336
570

Boxoft Image To PDF Demo. Purchase from
www.Boxoft.com to remove the watermark

М. А. БЛОХИН

МЕТОДЫ РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЭБ "Научное наследие России"

М. А. БЛОХИН

МЕТОДЫ РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1959

ЭБ "Научное наследие России"

13-5-4

АННОТАЦИЯ

Книга посвящена рентгеновской спектроскопии, которая приобретает все более широкое практическое применение в науке и технике. Книга может служить практическим руководством при выборе и освоении аппаратуры, при проведении рентгено-спектральных анализов и экспериментальных исследований тонкой структуры рентгеновских спектров испускания и поглощения, а также при обработке полученных результатов. Особое внимание уделено теории и практике рентгено-спектрального качественного и количественного анализа материалов сложного состава (сплавов, руд и минералов).

Книга рассчитана на научных работников, инженеров, техников и лаборантов, работающих в области различных рентгено-спектральных исследований и других видов рентгеновского анализа вещества, а также на аспирантов и студентов старших курсов вузов соответствующих специальностей.

ЭБ "Научное наследие России"

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 7

Введение 9

Глава I. **Возбуждение рентгеновских лучей** 11
1. Рентгеновские трубки для анализа по первичным спектрам . . . 11
2. Возбуждение рентгеновских лучей в газах 24
3. Возбуждение вторичных рентгеновских спектров 26

Глава II. **Вспомогательная аппаратура** 32
1. Источники питания рентгеновских трубок 32
2. Измерение высокого напряжения 46
3. Получение высокого вакуума и вакуумная канализация 49
4. Измерение высокого вакуума 53

Глава III. **Измерение интенсивности рентгеновских лучей** 56
1. Фотографическая регистрация 56
а) Общие сведения 56
б) Фотоплотность 57
в) Денситометрические характеристики 59
г) Определение относительной интенсивности линий 66
д) «Условная фотоплотность» 69
е) *P*-функция 71
ж) Выбор оптимальной экспозиции 72
з) Практические указания 79
2. Ионизационная регистрация 81
а) Общие сведения 81
б) Ионизационная камера 89
в) Пропорциональный усилитель 91
г) Пропорциональный счетчик 92
д) Счетчик Гейгера 98
3. Сцинтилляционный счетчик 110
4. Другие методы регистрации рентгеновских лучей 119
а) Непосредственная регистрация фотоэлектронным умножителем 119
б) Кристаллический счетчик 120
в) Фотоэлементы 122
г) Калориметрические методы 123
5. Статистические основы измерения интенсивностей 125
6. Применение мониторов 136

ЭБ "Научное наследие России"

Глава IV. Разложение рентгеновских лучей в спектр 146
1. Методы разложения рентгеновских лучей в спектр 146
а) Методы плоского кристалла 146
Метод Брэггов 146
Метод Соллера 148
б) Методы вертикальной фокусировки 150
Метод Гамоша 150
Метод Кунцля 151
в) Методы горизонтальной фокусировки 153
Метод Иоганна 154
Метод Иоганссона 159
Метод Кошуа 161
Метод Дю-Монда 165
г) Кристаллы для спектрографов 167
2. Конструкции рентгеновских спектрографов 175
а) Спектрографы с плоским кристаллом 175
Спектрограф Красникова 175
Спектрометр Фридмана и Бёркса 176
б) Фотографические спектрографы с горизонтальной фокусировкой 178
Коротковолновый спектрограф РСК-3 179
Коротковолновый спектрограф КРС 179
Длинноволновый спектрограф Борисова и Фогеля 181
Длинноволновый рентгеновский спектрограф ДРС 181
Длинноволновый рентгеновский спектрограф РСД-2 186
Длинноволновые фокусирующие тубус-спектрографы 188
Длинноволновый фокусирующий тубус-спектрограф Борисова 191
Длинноволновый спектрограф Морлѐ 192
в) Ионизационные спектрометры с горизонтальной фокусировкой 193
Коротковолновый рентгеновский универсальный спектрометр КРУС 193
Коротковолновый универсальный рентгеновский спектрометр РСК-4 196
Коротковолновый рентгеновский спектрометр Бёркса и Брукса 198
Спектрометр для крайней коротковолновой области рентгеновских лучей 199
Коротковолновый спектрометр Дю-Монда 200
Длинноволновый рентгеновский универсальный спектрометр ДРУС 203
Длинноволновый фокусирующий спектрометр Олина 208
Длинноволновый большой фокусирующий спектрометр Сандстрёма 210
г) Квантометры 212
д) Рентгеновские микроанализаторы 217

Глава V. Обработка результатов эксперимента 221

1. Построение формы эмиссионных спектров 221
а) Определение энергии фотонов 221
б) Определение относительной интенсивности 227
2. Построение формы спектров поглощения 228
3. Учет искажений формы спектров 230
а) Искажения, вносимые при непрерывной записи 230
б) Искажения, вносимые аппаратурой 236
Метод столбиков 238

ЭБ "Научное наследие России"

Метод тригонометрических рядов при симметричном искажении эмиссионных спектров 249
Метод тригонометрических рядов при симметричном искажении спектров поглощения 257
Нахождение формы искажения в общем случае 259
Исправление формы эмиссионного спектра в общем случае . 263
Исправление формы спектра поглощения в общем случае . . 267
в) Искажения, вносимые внутренним уровнем атома 268

Глава VI. **Качественный анализ** 271

1. Определение состава пробы 271
а) Чувствительность анализа и область его применения 271
б) Получение и расшифровка спектрограмм 275

2. Полуколичественный анализ 281

Глава VII. **Количественный анализ по первичным рентгеновским спектрам** 284

1. Метод внутреннего стандарта 284
а) Теория метода 284
б) Анализ руд неоднородного состава 289
в) Расчет необходимых навесок 291
г) Специальные случаи анализа 293
Оба соседних элемента присутствуют в пробе 293
Анализ проводится на все основные компоненты пробы . . . 294
Анализ малых примесей к основному компоненту 294

2. Метод внешнего стандарта 294

Глава VIII. **Количественный анализ по вторичным рентгеновским спектрам** 296

1. Мешающие элементы 297
а) Метод внешнего стандарта 297
б) Метод внутреннего стандарта 299

2. Анализ при отсутствии мешающих элементов 300
а) Теоретические основы анализа бинарных смесей 300
б) Анализ по методу внешнего стандарта 305
в) Анализ по методу внутреннего стандарта 307
г) Сравнение чувствительностей анализа по K- и L-сериям . . . 310

3. Анализ при наличии одного мешающего элемента 311
а) Случай избирательного поглощения 311
б) Случай избирательного возбуждения 318

4. Анализ при наличии нескольких мешающих элементов 323
а) Теоретические основы анализа многокомпонентной пробы . . 323
б) Пример анализа многокомпонентной пробы 326

5. Определение толщин покрытий 330

Глава IX. **Абсорбционный анализ** 333

1. Определение содержания элемента по скачку интенсивности вблизи края поглощения 333
а) Анализ по поглощению непрерывного спектра 333
б) Анализ по поглощению характеристического спектра 335

ЭБ "Научное наследие России"

2. Определение содержания элемента по изменению интенсивности при поглощении 339
а) Абсолютный метод 339
б) Относительный метод 343

Приложения

I. Значения $k\pi/2$ и $k \cdot \mathrm{si}\,(k\pi/2)$ 349
II. Четырехзначные таблицы $\sin k\varphi$ 350
III. Четырехзначные таблицы $\cos k\varphi$ 363
IV. Естественные ширины γ_0 линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ 369
V. Ширины K-уровня 370
VI. Ширины L_{II}- и L_{III}-уровней 370
Литература 371
Предметный указатель 383

ЭБ "Научное наследие России"

ПРЕДИСЛОВИЕ

С развитием техники регистрации рентгеновских лучей — разработкой и усовершенствованием счетчиков Гейгера, пропорциональных счетчиков, сцинтилляционных счетчиков и др., — появилась возможность быстрого и точного измерения слабого флуоресцентного рентгеновского излучения. В последнее десятилетие методы рентгеноспектрального анализа успешно внедряются в промышленность и геологическую службу.

Как известно, рентгеновская спектроскопия является одним из лучших методов исследования распределения электронных состояний по энергиям, главным образом в твердых телах. Однако для получения надежных результатов необходимо весьма тщательное проведение эксперимента и довольно сложная кропотливая обработка полученных результатов.

Между тем, обзорной литературы, в которой были бы систематически изложены современные методы рентгено-спектрального анализа и исследований тонкой структуры спектров испускания и поглощения, а также описана соответствующая аппаратура, — нет ни на русском, ни на иностранных языках. Изданные у нас книги И. Б. Боровского и М. А. Блохина «Рентгено-спектральный анализ» (1939 г.), Г. Хевеши «Рентгено-химический анализ и его применения» (1940 г., перевод с английского издания 1932 г.) и Г. Хевеши и Э. Александера «Применение рентгеновых лучей в химическом анализе» (1935 г.) совершенно устарели, а вышедшие в последние годы книги Э. Е. Вайнштейна «Методы количественного рентгено-спектрального анализа» (1956 г.) и «Светосильная аппаратура для рентгено-спектрального анализа» (1957 г.) — посвящены в основном методам анализа и описанию аппаратуры с использованием фотографической регистрации первичных рентгеновских спектров.

ЭБ "Научное наследие России"

Вследствие этого применение рентгено-спектрального анализа в промышленности, геологической службе, горном деле и других отраслях народного хозяйства нашей страны развивается недостаточно быстро, — в основном путем краткосрочного обучения сотрудников новых лабораторий в немногочисленных действующих рентгено-спектральных лабораториях, где накоплен достаточный опыт.

Настоящая книга имеет целью восполнить указанный пробел в литературе и познакомить научных работников, инженеров, лаборантов и студентов, специализирующихся в области рентгеновской спектроскопии, с современными методами исследований и аппаратурой. Значительная часть книги посвящена изложению работ автора и его сотрудников в этой области, которые частично публикуются впервые.

М. Блохин

ЭБ "Научное наследие России"

ВВЕДЕНИЕ

Основными направлениями рентгеновской спектроскопии являются определение содержания отдельных элементов в различных веществах (рентгено-спектральный анализ) и исследования распределения плотности электронных состояний по энергиям в твердом теле. По этим вопросам за последние годы появилось значительное количество работ. Рентгеновские спектры использовались также для изучения химической связи, определения валентности атомов в некоторых соединениях, исследования уровней энергии свободных атомов, молекул и ионов в растворах, измерения толщин покрытий металлов и т. д.

Важнейшими практическими применениями рентгено-спектрального элементарного анализа являются: в геологии — определение состава руд и минералов; в горном деле — контроль работы обогатительных фабрик; в металлургии — исследование состава легированных сталей, сплавов, различного сырья — руд, флюсов, а также отходов — шлаков и т. д.; в химии — контроль содержания редких элементов при разработке технологии извлечения их из руд. В связи с усовершенствованием методов анализа и выпуском современных рентгеновских флуоресцентных спектрометров с ионизационной регистрацией область практических применений рентгено-спектрального анализа значительно расширилась. Отдельные работы посвящены также определению примесей в продуктах перегонки нефти, анализу крови на гемоглобин (по содержащемуся в нем железу) и т. д.

Проведение элементарного анализа по рентгеновским спектрам возможно благодаря тому, что интенсивность спектральных линий или величина скачка поглощения определяемого элемента зависят от его содержания. Используя закон Мозли, согласно которому квадратный корень из частоты определенной линии рентгеновского спектра линейно растет с увеличением атомного номера, можно установить наличие некоторого элемента даже в том случае, если его спектр ранее не был изучен. Этим путем впервые были обнаружены элементы гафний (в 1923 г.) и рений (в 1925 г.), существование которых было предсказано на основе периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Вскоре после этого были развиты качественный и количественный рентгено-спектральные анализы по спектрам поглощения и испускания. Первые работы в этом направлении, проведенные в СССР, относятся к 1934—1935 гг., когда были созданы рентгено-спектральные лаборатории в Харькове — в Институте черной металлургии

ЭБ "Научное наследие России"

(Н. Д. Борисов и Я. М. Фогель) и в Москве — в Ломоносовском институте АН СССР (И. Б. Боровский и М. А. Блóхин). К концу 30-х гг. начали работать рентгено-спектральные лаборатории в Ленинграде — во Всесоюзном геологическом институте (В. Н. Протопопов) и в Москве — во Всесоюзном институте минерального сырья (Е. Л. Костров). После войны было создано много новых лабораторий; из них наиболее активно работает лаборатория в Институте геохимии и аналитической химии АН СССР (Э. Е. Вайнштейн). Во всех этих и в некоторых других лабораториях были проведены многочисленные работы по развитию методов анализа и разработке рентгено-спектральной аппаратуры. Производство аппаратуры было поставлено в 1940 г. М. А. Блохиным и И. Б. Боровским на Экспериментальном механическом заводе Института горючих ископаемых АН СССР, а в последние годы — М. А. Блохиным в эсперимента́льных мастерских Ростовского государственного университета, К. И. Нарбуттом и А. Б. Гильваргом — в Институте кристаллографии АН СССР.

Параллельно с развитием аналитических методов было выполнено много важных работ по исследованию тонкой структуры рентгеновских спектров. Изучение линий (или полос) испускания, связанных с заполнением вакансии одного из внутренних уровней атома электроном с внешнего заполненного уровня, позволяет судить о распределении по энергиям заполненных состояний. Исследование спектров поглощения, возникающих при передаче энергий фотона атому с выбрасыванием внутреннего электрона в область свободных состояний, позволяет установить распределение этих состояний по энергиям. К этим двум методам за последние годы прибавился метод изохромат линейчатого спектра, в котором внутренний электрон атома также выбрасывается за пределы заполненной электронами оболочки его, но необходимая для этого энергия передается атому электроном катодного пучка. Метод изохромат служит тем же целям, что и исследование спектров поглощения, но по своей разрешающей силе он вдвое превосходит метод спектров поглощения.

Большие успехи достигнуты за последнее время и в области измерения спектральной интенсивности рентгеновских лучей, для измерения которой используются пропорциональные и сцинтилляционные счетчики. Использование их совместно с одноканальным анализатором амплитуды импульсов позволило вести измерения без обычного разложения лучей в спектр с помощью кристалла. Этот метод измерения спектральной интенсивности обладает столь высокой чувствительностью, что в нем оказалось возможным применить для получения рентгеновских лучей весьма слабое излучение некоторых радиоактивных изотопов, т. е. обойтись без обычной рентгеновской трубки.

Все шире развивается применение рентгено-спектрального анализа в исследовании тонкой структуры спектров, играющей большую роль в современной физике твердого тела.

ЭБ "Научное наследие России"

ГЛАВА I

ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

1. Рентгеновские трубки для анализа по первичным спектрам

Основными частями рентгеновской трубки являются корпус, анод и катод. Корпус обеспечивает возможность создания внутри трубки высокого вакуума. Для рентгено-спектрального анализа применяются почти исключительно электронные трубки с накаленным катодом. Для нормальной работы таких трубок необходим вакуум $5 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-6} *торр*. Анализ по первичным спектрам испускания и исследование тонкой структуры этих спектров требуют нанесения исследуемого вещества на анод рентгеновской трубки. Для этих целей применяются разборные трубки с металлическим корпусом, работающие при непрерывной откачке паромасляным насосом. В них удается получить вакуум обычно не выше $5 \cdot 10^{-5}$ *торр*; более же высокого вакуума можно достичь, лишь применяя специальные меры и вымораживая конденсирующиеся пары ловушками. Для анализа по спектрам поглощения, исследования их тонкой структуры и возбуждения вторичных спектров (рентгеновской флуоресценции) применяются либо разборные, либо запаянные трубки с постоянным вакуумом.

Катод рентгеновской трубки должен обеспечивать анодные токи от 20 до 50 *ма* при устойчивой эмиссии электронов в течение длительного времени: от нескольких часов при давлении остаточных газов 10^{-4} *торр* до нескольких сот часов при давлении 10^{-6} *торр*. Нить накала катода изготовляется либо из вольфрамовой проволоки диаметром 0,2 — 0,25 *мм* и длиной 7 — 10 *см*, либо из платиновой проволоки диаметром 0,25—0,3 *мм* и длиной 8—12 *см*. В последнем случае платиновая нить покрывается тонким слоем оксидной пасты. Никелевая проволока, применяемая в электронных лампах в качестве керна оксидного катода, при сравнительно плохом вакууме разборных рентгеновских трубок не обеспечивает устойчивой эмиссии.

Расчет необходимых размеров нити накала основывается на формуле Дэшмана:

$$i_н = \frac{4\pi emk^2}{h^2} S T^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}}, \qquad (1,1)$$

ЭБ "Научное наследие России"

где e и m — заряд и масса электрона, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, S — поверхность нити, T — абсолютная температура нити, φ — работа выхода материала нити, e — основание натуральных логарифмов. Формула (1,1) определяет величину тока насыщения $i_н$.

При отсутствии напряжения на рентгеновской трубке испущенные накаленной нитью электроны образуют около нее пространственный заряд, который ведет к прекращению дальнейшей эмиссии. Небольшое напряжение, приложенное к трубке, вызывает небольшой так называемый «анодный» ток, несколько уменьшающий пространственный заряд. По мере роста напряжения этот ток будет расти до тех пор, пока пространственный заряд не исчезнет. При этом все электроны, испускаемые нитью, будут приходить на анод, и дальнейшее повышение напряжения не вызовет роста анодного тока. Этот предельный ток и называется током насыщения $i_н$. Как видно из формулы (1,1), ток насыщения растет с повышением температуры T нити и с уменьшением работы выхода φ. Одновременно растет и напряжение, при котором достигается насыщение. При расчете необходимой поверхности S нити следует знать предельную допустимую для данного материала температуру T, а также его работу выхода φ. Эти данные для некоторых наиболее употребительных материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные для расчета нитей накала

Материал	Температура плавления керна, абс. град.	Предельная рабочая температура, абс. град.	b, град.
Ni	1725	1100	34 000
Pt	2040	1400	60 000
W	3620	2300	53 000
Th на W	3620	1700	34 200
BaO на Pt . . .	2040	1400	21 000
SrO на Pt	2040	1400	25 000
CaO на Pt . . .	2040	1400	28 000

Для удобства расчета выразим S в $мм^2$, $i_н$ — в $ма$ и обозначим $b = \varphi/k$; b выражается в градусах. Тогда (1,1) примет вид

$$i_н = 602\, S T^2 e^{-\frac{b}{T}},$$

откуда следует:

$$S = 0{,}00166\, \frac{i_н}{T^2}\, e^{\frac{b}{T}}. \qquad (1{,}2)$$

ЭБ "Научное наследие России"

При расчете оксидированных нитей следует учитывать, что в вакууме 10^{-6} *торр* они обнаруживают эмиссию уже начиная с 1000° К, а в обычных разборных электронных трубках — при 1200° К. Кроме того, необходимо учитывать, что концы нити охлаждаются контактами катода, и потому в действительности работает лишь средний участок нити.

Оксидная паста изготовляется из смеси тщательно растертых углекислых солей бария, стронция и кальция в следующих весовых пропорциях: 55—60% $BaCO_3$, 30—40% $SrCO_3$, 5—10% $CaCO_3$. Затем одна весовая часть смеси разводится в двух частях амилацетата или этилового спирта. Для стабилизации эмульсии рекомендуется растворить в амилацетате небольшое количество целлулоида. При длительном хранении частицы оксидной пасты коагулируют, так что через несколько недель паста перестает хорошо работать. Паста наносится на нить тонкой кисточкой. Нить предварительно очищают травлением в соляной кислоте и затем тщательно промывают водой. После высушивания нити и нанесения пасты кисточка отряхивается и используется для снятия лишних капелек и сгущений пасты на нити. Когда слой пасты высохнет, можно нанести следующую порцию пасты, пока нить не будет покрыта равномерным белым налетом. Для этого обычно достаточно от одного до трех покрытий. Активируется оксидный слой либо тренировкой рентгеновской трубки под небольшим напряжением, либо предварительным прокаливанием нити в высоком вакууме в течение 10—15 мин. при температуре 1000—1100° С.

Платиновая оксидированная нить указанных выше размеров начинает работать при токе накала 1,8—2 *а*. Падение напряжения на ней составляет около 1,5 *в*. По мере распыления оксидного слоя накал приходится увеличивать. При токе выше 3,5 *а* и падении напряжения на нити около 3,5 *в* начинается заметное распыление платины. В этом случае работу следует приостановить и заново оксидировать нить.

Вольфрамовая нить указанных размеров начинает работать при токе 5—6 *а* и напряжении 10—12 *в*. С течением времени нить постепенно утончается, необходимый ток накала падает при одновременном росте напряжения накала до 16—20 *в*, и нить перегорает при токе около 2 *а*. Применение нитей из торированного вольфрама может дать существенный выигрыш в необходимой для питания нити мощности тока накала лишь при карбидировании такой нити. Однако сложность процесса карбидирования не позволяет проводить его в лабораторных условиях. Кроме того, карбидированные нити из торированного вольфрама теряют эмиссию при впуске воздуха в рентгеновскую трубку и потому неприменимы в разборных трубках.

Сравнивая работу платиновой оксидированной и вольфрамовой нитей, следует заметить, что при вакууме 10^{-5}—10^{-6} *торр* обе нити

ЭБ "Научное наследие России"

работают одинаково хорошо. При таком вакууме в некоторых случаях платиновый керн может быть заменен никелевым. Однако чаще всего разборные рентгеновские трубки для эмиссионного анализа работают при вакууме $5 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-5}$ *торр*. В этом случае вольфрамовая нить очень сильно распыляется, покрывает слоем вольфрама исследуемое вещество на аноде и алюминиевую фольгу окошка рентгеновской трубки, что приводит к резкому падению интенсивности спектра. При том же вакууме платиновая оксидированная нить работает не менее 10 часов. Достаточно устойчиво при плохом вакууме работает также нить из торированного молибдена (75% Mo, 25% Th) [1], дающая эмиссию при 1600° С.

Форма нити зависит от желаемой конфигурации и размеров фокусного пятна, а также от устройства фокусирующего колпачка катода. Наиболее распространенной формой является цилиндрическая спираль, изготовляемая навиванием нити на стальную проволоку диаметром 1—1,5 *мм*. При этом важно обеспечить постоянство шага спирали. Концы вольфрамовой нити загибаются и укрепляются винтами в соответствующих контактах катода. Концы платиновой нити привариваются к медным или никелевым проволочкам длиною 10—20 *мм* (в зависимости от длины фокусирующего колпачка). Приварка осуществляется либо в пламени стеклодувной газовой горелки (в случае медной проволоки), либо точечной контактной электросваркой. Проволочки укрепляются винтами в контактах катода и служат жесткой опорой нити. Применяются также нити в виде плоской зигзагообразной спирали или иной подходящей формы.

Фокусирующий колпачок имеет обычно форму цилиндра или корыта. В связи с тем что применение изогнутых кристаллов для разложения лучей в спектр требует обычно широкого фокусного пятна на аноде рентгеновской трубки, нить располагается чаще всего на уровне наружного отверстия колпачка или несколько внутри него. В случае необходимости получить более острый фокус, нить можно вдвинуть еще глубже в колпачок. Размер фокуса зависит также от расстояния катод—анод. В некоторых рентгеновских трубках предусматривается возможность регулировки как этого расстояния, так и расположения нити в фокусирующем колпачке.

Анодное напряжение, при котором при данной температуре достигается ток насыщения, будет тем больше, чем глубже находится нить внутри фокусирующего колпачка. В рентгеновских трубках, применяемых при различных рентгено-спектральных исследованиях, рабочее напряжение обычно недостаточно для достижения тока насыщения. При неизменной температуре нити и постоянной разности потенциалов между катодом и анодом можно значительно увеличить силу анодного тока (до величины тока насыщения) путем введения между катодом и анодом третьего электрода — сетки и подачи на нее потенциала, положительного относительного катода. В работе Эйзенштейна [2] описана трехэлектродная рентгеновская трубка

ЭБ "Научное наследие России"

с вольфрамовой плоской спиральной нитью внутри цилиндрического фокусирующего колпачка из нержавеющей стали. У выходного отверстия колпачка на расстоянии 3,2 *мм* от нити была укреплена сетка, состоящая из изолированной никелевой рамки с натянутыми на нее шестью параллельными молибденовыми проволочками диаметром 0,25 *мм*. Проволочки распределялись двумя группами по три в каждой. Расстояние между проволочками в каждой группе составляло 1,6 *мм*, между группами — 3,2 *мм*. Характеристики такой трубки при разных потенциалах на сетке и разных токах накала представлены на рис. 1.

Для некоторых специальных работ, например при снятии изохромат рентгеновского спектра, необходимо знать с высокой степенью

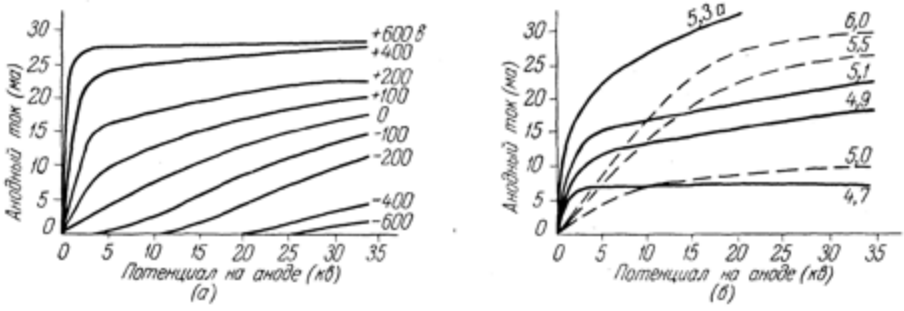

Рис. 1. Характеристики трехэлектродной рентгеновской трубки [2]. Катод заземлен.

а — при постоянном токе накала 5,1 *а* и различных потенциалах на сетке, *б* — пунктирные кривые при потенциале на сетке +200 *в* и различных токах накала.

точности разность потенциалов между катодом и анодом. При этом падение напряжения на нити катода прямого накала недопустимо. В таких случаях применяют подогревный катод, одна из конструкций [3] которого представлена на рис. 2. Разогрев никелевой оксидированной пластинки достигается электронной бомбардировкой верхней поверхности ее под действием разности потенциалов, приложенной между пластинкой и вольфрамовой нитью прямого накала. Рентгеновская трубка работает при давлениях не выше 10^{-6} *торр*, благодаря чему слой оксида на никелевом керне дает устойчивую эмиссию.

Анод рентгеновских трубок, предназначенных для анализа по первичным спектрам, должен обеспечить возможность расположения образцов на его рабочей поверхности в области фокусного пятна катодного пучка, а также быструю и удобную смену образцов. Этим условиям лучше всего удовлетворяет анод со сменным наконечником, обычно из красной меди, иногда — из алюминия. Способы нанесения образца на поверхность анода будут изложены в гл. VI.

В большинстве спектрографов весьма важно строгое фиксирование положения рабочей поверхности анода. Если наконечник анода

ЭБ "Научное наследие России"

соединяется на резьбе с его основанием, охлаждаемым проточной водой, то фиксирование поверхности наконечника достигается перемещением всего анода вдоль своей оси. Другой, более удобный способ описан К. И. Нарбуттом [4]. В построенной им рентгеновской трубке сменные наконечники имеют вид прямоугольных пластинок размером $40 \times 25 \times 4$ *мм*³. Пластинки поджимаются своей верхней рабочей поверхностью к зубцам анодного колпачка. Положение последнего по высоте регулируется один раз — при сборке рентгеновской трубки. Поджим пластинки и ее освобождение осуществляются вращением накатанной наружной муфты. Вращение этой муфты поднимает или опускает охлаждаемый проточной водой башмак, прижимающий пластинку к зубцам колпачка. Башмак отводит тепло от пластинки. Это устройство позволяет фиксировать рабочую поверхность пластинки вне зависимости от ее толщины.

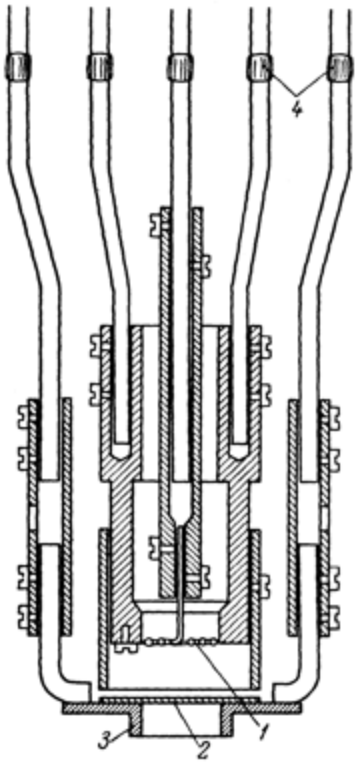

Рис. 2. Подогревный оксидированный катод [3].

1 — вольфрамовая нить прямого накала, *2* — никелевая пластинка, покрытая снизу оксидной пастой, *3* — фокусирующий колпачок, *4* — впаи электродов в стеклянную ножку катода.

Анод вводится обычно через изолятор, рассчитанный на необходимое высокое напряжение и обеспечивающий вакуумное уплотнение анода. Катод и корпус трубки заземляются. При таком устройстве практически исключается возможность рассеивания некоторой части катодного пучка на корпус трубки, что может иметь место при заземленном аноде и подаче высокого напряжения на катод. В последнем случае рассеянные электроны дают довольно большой рентгеновский фон, существенно снижающий контрастность линейчатого спектра анода. При заземленном катоде в значительной мере облегчается также стабилизация режима работы рентгеновской трубки.

На рис. 3 представлено устройство трубки В. А. Казанцева, использованной в коротковолновом рентгеновском спектрографе КРС конструкции М. А. Блохина [5]. Устройство анода, позволяющее перемещать его вдоль оси без нарушения вакуума, показано на рис. 3 внизу. Наружная трубка *6* анода перемещается внутри неподвижной детали *7*, в которой имеется шлиц для шпонки, припаянной к трубке *6*. Шпонка не позволяет трубке поворачиваться. Деталь *8* припаяна

ЭБ "Научное наследие России"

к этой трубке в нижней ее части и соединяется сильфоном *9* с деталью *7*. Сильфон припаян к деталям *7* и *8* и обеспечивает вакуумное соединение их. Осевые перемещения трубки *6* осуществляются с помощью стакана *10*, имеющего наружную накатку и навинчивающегося по резьбе на деталь *7*. Передача осевого перемещения стакана *10* детали *8* осуществляется тремя шпильками *11*, входящими в кольцевой паз, имеющийся в детали *8*.

Положение рабочей поверхности анода, после того как она была в первый раз правильно установлена, фиксируется следующим образом. Вынув катод из съемной части *4* корпуса трубки, опускают через верхнее отверстие этой части юстировочный деревянный цилиндрик со вбитым в центре нижнего его торца стальным острием. Цилиндрик вытачивается так, чтобы он входил почти плотно в съемную часть корпуса. Когда острие упрется в центр рабочей поверхности наконечника анода, на выступающей части цилиндрика делается метка на уровне верхнего конца детали *4*. По этой метке в дальнейшем рабочая поверхность анода всегда может быть правильно установлена, вне зависимости от конкретных размеров наконечника анода *1*.

Катод трубки в положении, показанном на рис. 3, дает фокусное пятно, удлиненное в направлении выхода лучей из трубки через окошко. При этом получается интенсивный пучок лучей в сравнительно узком интервале углов. Предусмотрена возможность поворота катода около вертикальной оси на угол 90°. В этом случае фокусное пятно получается удлиненным в направлении, перпендикулярном к плоскости рис. 3, и трубка дает широко расходящийся пучок лучей, интенсивность которого однако меньше, чем в первом случае. То или иное положение катода выбирается в зависимости от того, исследуется ли узкая часть спектра, или же необходимо получить одновременно возможно более широкий спектр.

Окошко трубки закрывается алюминиевой фольгой толщиной 15—20 *мк*. Фольга приклеивается к окошку вакуумной смазкой и

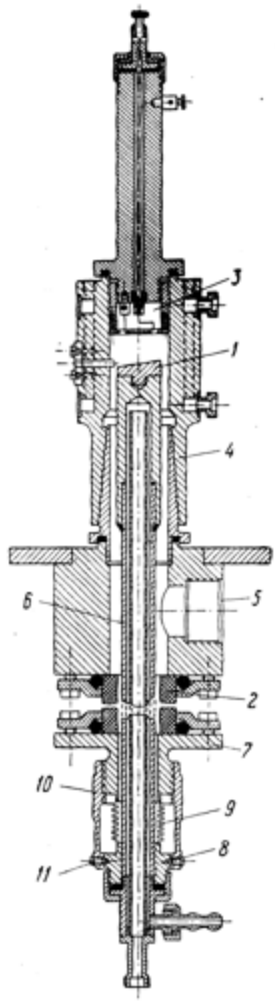

Рис. 3. Трубка Казанцева [5] для коротковолнового рентгеновского спектрографа.

1 — наконечник анода, *2* — фарфоровый изолятор анода (средняя часть изолятора на чертеже не показана), *3* — фокусирующий колпачок катода, *4* — съемная часть корпуса трубки, *5* — отверстие для откачки, *6* — анод, *7* — неподвижный фланец анода, *8* — подвижной фланец анода, *9* — сильфон, *10* — стакан с наружной накаткой, *11* — шпильки.

ЭБ "Научное наследие России"

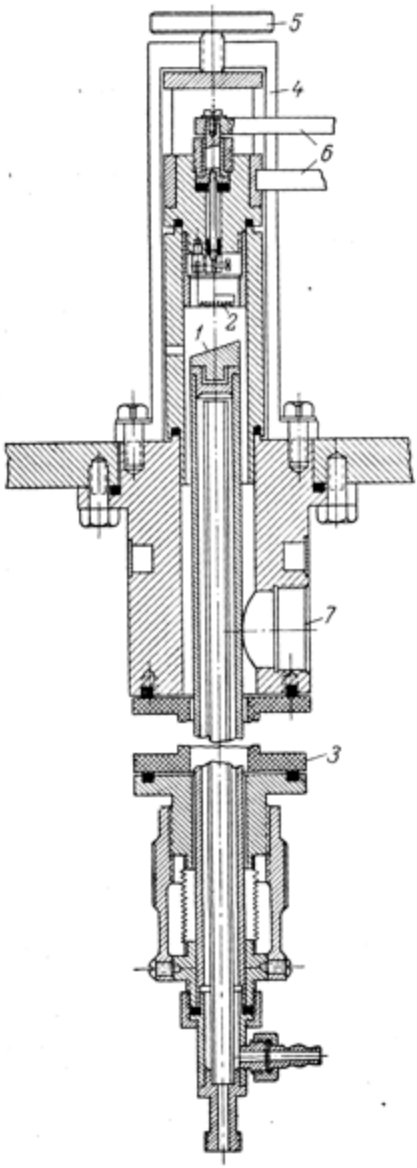

Рис. 4. Трубка Казанцева [5] для длинноволнового рентгеновского спектрографа.

1 — наконечник анода, *2* — нить накала катода, *3* — фарфоровый изолятор анода (средняя часть не показана), *4* — скоба, *5* — винт, сжимающий резиновые уплотнения катода и съемной части корпуса трубки, *6* — медные шины для охлаждения катода и питания нити накала током, *7* — отверстие для откачки.

прижимается рамкой через тонкую резину или картон с прорезанным по форме окошка отверстием для прохода лучей.

На рис. 4 представлена другая трубка В. А. Казанцева, использованная в длинноволновом рентгеновском спектрографе ДРС М. А. Блохина [5]. Эта трубка предназначена для работы внутри вакуумного барабана спектрографа. Все части трубки укреплены на плите основания спектрографа, благодаря чему имеется возможность полностью разделить вакуумные объемы трубки и барабана. Это позволяет работать либо при закрытой крышке барабана без фольги на окошке трубки, откачивая до высокого вакуума весь барабан, либо при открытой крышке с фольгой на окошке трубки. Анод и корпус трубки непосредственно охлаждаются проточной водой. Катод охлаждается медными шинами *6*, служащими одновременно и для питания током нити накала *2*. Нижняя шина отводит тепло на корпус трубки, верхняя — на охлаждаемый проточной водой палец, введенный изолированно через основание спектрографа. Для разборки трубки достаточно освободить винт *5*, снять скобу *4* и освободить шины *6*, после чего легко можно вынуть катод и верхнюю съемную часть корпуса трубки.

Предложенное И. Б. Старым [6] удобное устройство анода, обеспечивающее более низкую температуру исследуемого вещества, представлено на рис. 5. Наконечник анода *1*, который может быть сделан из меди или алюминия, завинчивается в трубку, через

ЭБ "Научное наследие России"

которую подается водяное охлаждение. Вакуумное уплотнение обеспечивается резиновой прокладкой 2. При смене наконечника вода из анода предварительно выпускается через предназначенный для этого

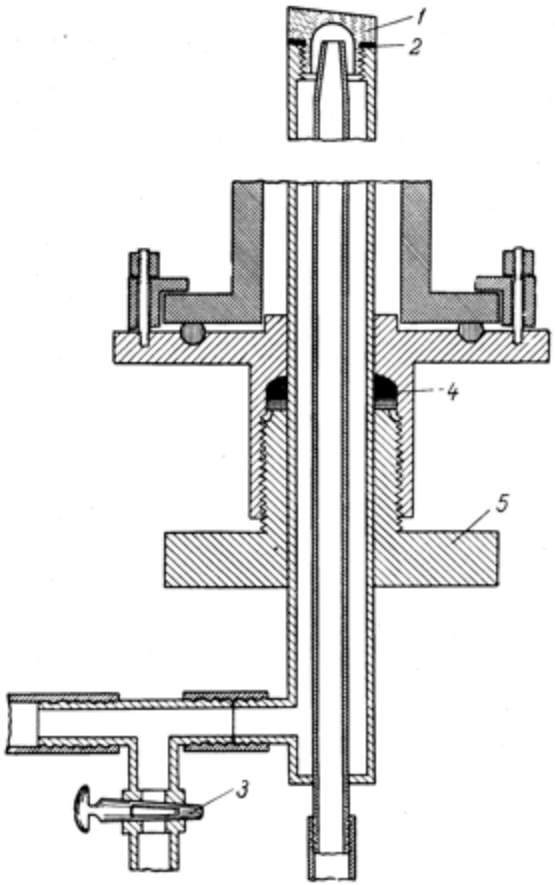

Рис. 5. Конструкция анода И. Б. Старого [6].

кран 3. Высота анода может легко регулироваться вручную. Вакуумное уплотнение достигается резиновым кольцом 4, которое сжимается при завинчивании гайки 5; давление на резину передается через стальную шайбу.

Для получения весьма интенсивных рентгеновских спектров с помощью изогнутого кристалла большого размера (длиной 40 *мм*) К. И. Нарбутт [7] построил разборную трубку, рассчитанную на нагрузку до 200 *ма* (рис. 6). Трубка была испытана при режиме 50 *кв*, 100 *ма*. Сама трубка и вакуумная система, состоящая из высоковакуумного вентиля, двух кранов и игольчатого вентиля,

ЭБ "Научное наследие России"

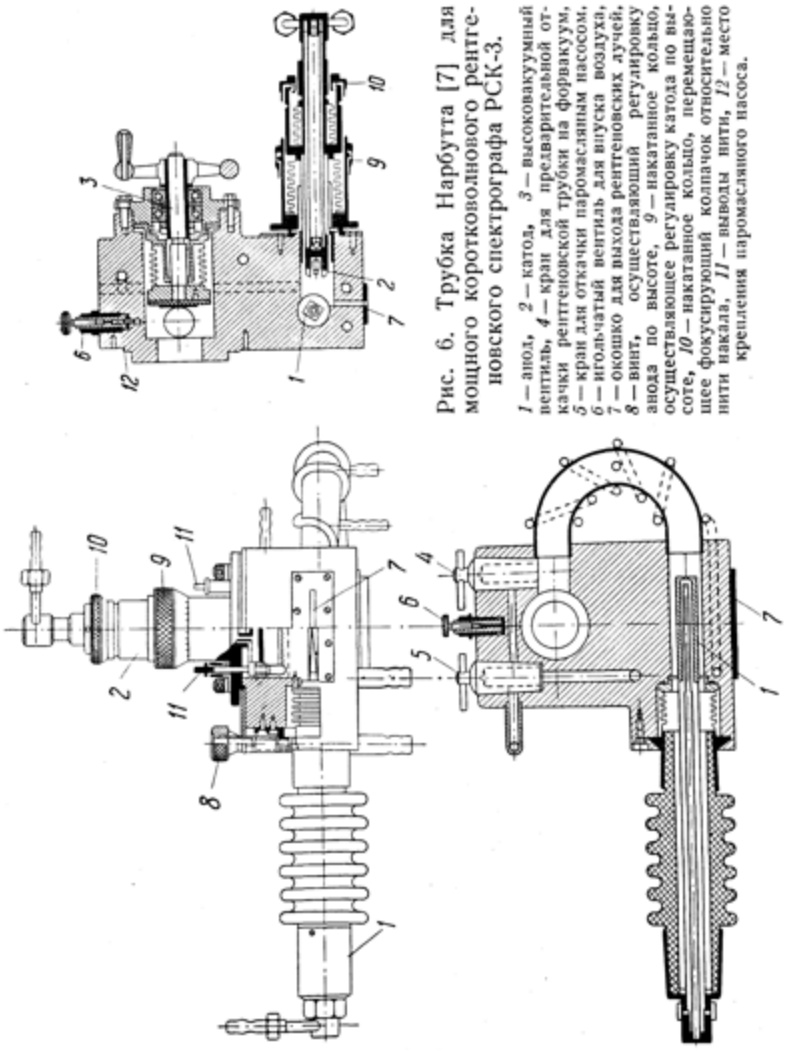

Рис. 6. Трубка Нарбутта [7] для мощного коротковолнового рентгеновского спектрографа РСК-3.

1 — анод, *2* — катод, *3* — высоковакуумный вентиль, *4* — кран для предварительной откачки рентгеновской трубки на форвакуум, *5* — кран для откачки паромасляным насосом, *6* — игольчатый вентиль для впуска воздуха, *7* — окошко для выхода рентгеновских лучей, *8* — винт, осуществляющий регулировку анода по высоте, *9* — накатанное кольцо, осуществляющее регулировку катода по высоте, *10* — накатанное кольцо, перемещающее фокусирующий колпачок относительно накала, *11* — выводы нити, *12* — место крепления паромасляного насоса.

ЭБ "Научное наследие России"

собраны в общем массивном стальном блоке. Устройство катода позволяет регулировать размеры фокусного пятна в широких пределах, допуская независимую установку под вакуумом расстояния нити от

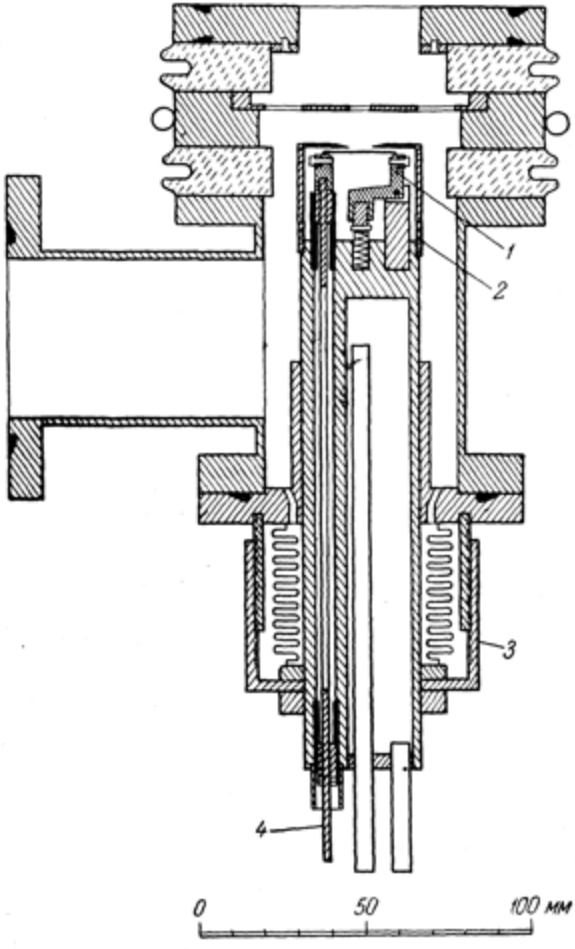

Рис. 7а. Рентгеновская трубка Нильсона и Олина [9]; катодная часть.

анода (в пределах от 10 до 30 *мм*) и расположения фокусирующего колпачка относительно нити. Анод трубки укреплен на фарфоровом изоляторе с помощью конического шлифа, допускающего изменение наклона рабочей поверхности анода по отношению к направлению выхода лучей через окошко. Изолятор смонтирован на салазках, позволяющих в небольших пределах изменять высоту анода.

ЭБ "Научное наследие России"

Рентгеновская трубка с подогревным катодом и магнитной фокусировкой катодного пучка, предназначенная для снятия изохромат рентгеновского спектра, построена Нильсоном и Олином [8, 9]. Устройство трубки представлено на рис. 7а и 7б. Катодная часть трубки содержит вольфрамовую нить, натягиваемую пружиной, действующей на подвижной контакт *1*. Нить находится внутри заземленного фокусирующего колпачка *2* с отверстием диаметром 6 *мм* в верхней его части. Положение катода можно регулировать по высоте поворотом стакана *3*. Вакуум обеспечивается сильфоном, расположенным внутри стакана. Подвижной контакт нити заземлен, другой контакт ее изолирован и выведен наружу с помощью стального стержня *4*, охлаждаемого снаружи водой. Над фокусирующим колпачком помещается анодная диафрагма *5* с центральным отверстием диаметром 6 *мм* и рядом отверстий, расположенных вокруг центрального и служащих для откачки верхней части трубки. Колпачок *2* и диафрагма *5* с регулируемым зазором между ними образуют электростатическую линзу и позволяют пропустить сфокусированный катодный пучок через центральное отверстие диафрагмы в трубку *6*, находящуюся под тем же потенциалом, что и диафрагма *5*. Проходя внутри этой трубки, катодный пучок дополнительно фокусируется магнитной линзой *7* и падает на мишень *8*. Верхняя часть этого устройства закреплена в изоляторе *9*. Магнитная линза центрируется тремя винтами *10*. Через металлическое кольцо *11* введены (в плоскости, перпендикулярной к рис. 7б) трубки *12* и *13* водяного охлаждения мишени. Отдельные части трубки изолированы друг от друга фарфоровыми кольцами *14*, *15*. Анодная диафрагма охлаждается проточной водой, текущей через припаянную снаружи трубку *16*. Лучи выходят через окошко *17*.

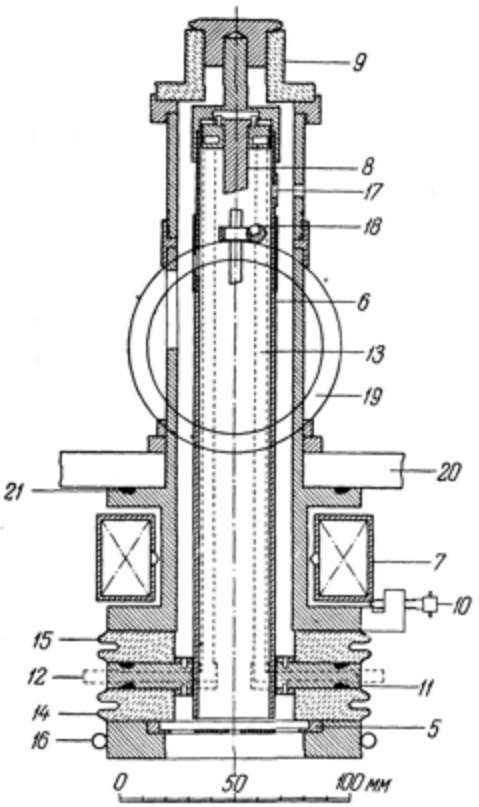

Рис. 7б. Рентгеновская трубка Нильсона и Олина; анодная часть.

ЭБ "Научное наследие России"

Для нанесения в высоком вакууме исследуемых веществ на поверхность мишени *8* служит молибденовый или вольфрамовый испаритель *18*, нагреваемый катодным пучком. Отклоняющие катушки (дефлекторы) *19* при прохождении через них тока отклоняют катодный пучок от середины трубки *6*, так что он попадает на испаритель. Трубка укрепляется в плите-основании *20* спектрографа с помощью уплотняющих резиновых колец *21*.

Другой вариант катода той же рентгеновской трубки представлен на рис. 8. Верхний плоский торец платинового колпачка *1* покрывается оксидной пастой. Цилиндр *2* с резьбой в нижней части может регулировать положение пластинки по высоте. В центре этой пластинки имеется круглое отверстие диаметром 6 *мм*. Высота цилиндра фиксируется контргайкой *4*. Внутри колпачка расположена вольфрамовая нить, один из концов которой выведен наружу с помощью стального стержня *5*. Тело катода *6* из красной меди охлаждается проточной водой, протекающей по трубкам *7*. Разрез держателя нити показан справа наверху рис. 8.

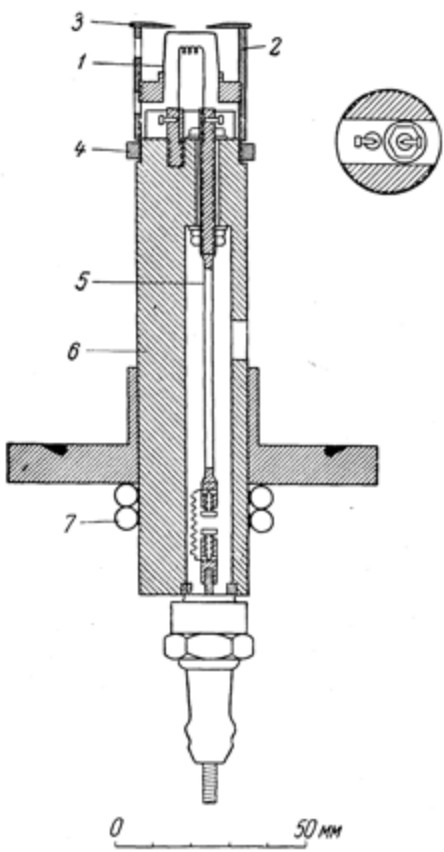

Рис. 8. Подогревный оксидированный катод [9] рентгеновской трубки, представленной на рис. 7.

При возбуждении спектров с помощью рентгеновских трубок описанных конструкций исследуемое вещество помещается на мишень (анод) внутри вакуумного объема. Значительно удобнее способ возбуждения спектров, использованный Борисовым и Фогелем [10]. Электроны катодного пучка выпускались из вакуумного объема через несколько отверстий в окошке трубки сквозь припаянную к этому окошку алюминиевую фольгу толщиной 12 *мк*. Вне трубки при напряжении 70 *кв* удавалось получить ток силой до 0,2 *ма* при энергии электронов 60,6 *кв*. Существенным условием более или менее длительной работы такой трубки является хорошее сглаживание пульсаций высокого напряжения. В противном случае в составе катодного пучка оказываются медленные электроны, которые прожигают фольгу. Недостатком описанной

ЭБ "Научное наследие России"

трубки является сравнительно малая интенсивность спектров и небольшой срок службы фольги — до 10 часов.

Некоторые специальные конструкции рентгеновских трубок будут описаны в гл. IV. Более подробные сведения о запаянных электронных трубках см. [30].

2. Возбуждение рентгеновских лучей в газах

Первые рентгеновские спектры паров жидких и твердых тел были получены [11, 12] при испарении в вакууме этих веществ из тигелька, закрытого крышкой с небольшим отверстием. Выходящая при нагреве тигелька из отверстия струйка пара улавливалась охлаждаемым жидким воздухом пальцем внутри вакуумного объема. Полученные таким образом атомные или молекулярные пучки бомбардировались катодным пучком, возбуждавшим рентгеновский спектр свободных атомов или молекул. Так были изучены спектры паров Hg, Na, K, S.

Рентгеновские спектры благородных газов Kr и Xe были получены [13, 14] при пропускании электронов катодного пучка в сосуд с газом сквозь тонкую алюминиевую фольгу, зажатую между двумя металлическими решетками.

K-спектр неона был получен и изучен Бачковским [15] и Кунцлем и Свободовой-Жоанелли [16]; ионная рентгеновская трубка наполнялась неоном до давления 0,05—1 *торр*. Спектры получались при постоянном напряжении 1,4—2 *кв* и токе 100—200 *ма* за 6—12 часов. При этом в спектрах обнаруживались даже весьма слабые линии — так называемые сателлиты. Детальный механизм возбуждения рентгеновского характеристического спектра при прохождении через газ разряда под постоянным напряжением до настоящего времени не выяснен.

В дальнейшем Гровен [17] возбуждал *K*-спектр серы, *L*-спектр иода и *M*-спектр ртути, пропуская через пары этих элементов высокочастотные стоячие волны. При давлении паров в несколько сотых долей *торр* была получена наибольшая интенсивность спектра, которая возрастала с повышением напряжения на разрядной трубке. Лучи выпускались из трубки через тонкое целлофановое окошко. При мощности высокочастотного генератора 50 *вт* было заметно свечение экрана вблизи окошка.

Наиболее интенсивные рентгеновские *K*-спектры паров 30 Zn, 31 Ga, 32 Ge, 33 As, 34 Se и 35 Br и *L*-спектр пара 80 Hg были получены Гровеном [18, 19] при пропускании через газ высокочастотных затухающих волн. Интенсивность излучения была столь велика, что позволяла просвечивать руку и видеть ее скелет на экране, расположенном на расстоянии 20 *см* от разрядной трубки. Основные линии спектров указанных выше элементов можно было снять за 1 час на спектрографе Кошуа с кристаллом слюды, изо-

ЭБ "Научное наследие России"

гнутым по радиусу 200 *мм*. Отсюда видно, что метод высокочастотных затухающих волн является в настоящее время наилучшим для

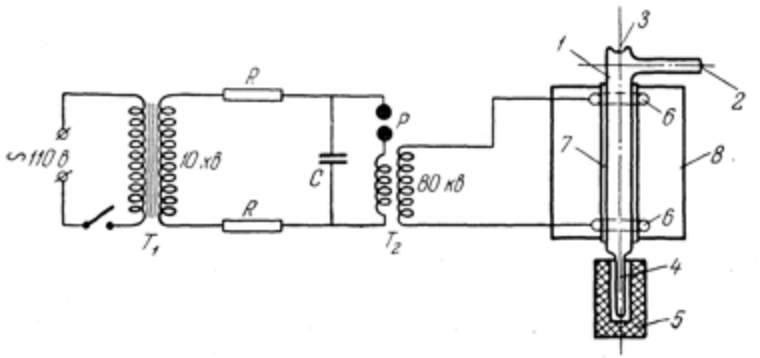

Рис. 9. Схема установки Гровена [18] для возбуждения газов высокочастотными затухающими волнами.

возбуждения рентгеновских характеристических спектров. Поэтому мы остановимся на этом методе более подробно.

Принципиальная схема установки Гровена [18] представлена на рис. 9. Разрядная трубка *1* диаметром 20 *мм* и длиной 30 *см* была изготовлена из тугоплавкого стекла «пирекс». Выходное окошко *3* делалось либо из того же тонко раздутого стекла, либо из алюминиевой фольги толщиной 20 *мк*, наклеенной на металлический фланец. Вакуумное уплотнение между фланцем и стеклом обеспечивалось пицеином. Откачка трубки производилась через отверстие 2. В нижней части трубки имелся узкий отросток *4*, в который закладывался кусочек исследуемого вещества. Отросток нагревался в печи *5*, температура которой регулировалась до тех пор, пока упругость паров вещества в разрядной трубке не достигала нескольких сотых долей *торр* и спектр получался наиболее ярким. Высокочастотное напряжение подводилось к двум металлическим кольцам *6*, удаленным на 15 *см* друг от друга. Во избежание пробоя разрядной трубки между нею и кольцами устанавливалась защитная пирексовая трубка *7*. Для

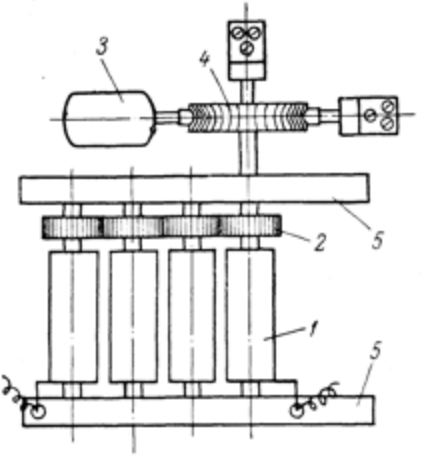

Рис. 10. Искровой разрядник [18], примененный в схеме рис. 9.

1 — массивные медные цилиндры; *2* — текстолитовые шестерни, *3* — электромотор, *4* — червячная передача, *5* — текстолитовые стойки.

ЭБ "Научное наследие России"

предупреждения же пробоя по поверхности трубки все устройство помещалось в баке *8* с трансформаторным маслом.

Источник высокочастотных затухающих волн (рис. 9) состоял из питающего трансформатора с железным сердечником T_1 на 100 *в*/10 *кв* мощностью 0,85 *квт*, емкости *C* 0,01 *мкф*, искрового разрядника *P* с защитными сопротивлениями *R* и трансформатора Тесла. Последний имел первичную обмотку из 32 витков, вторичную — из 240 витков и помещался в масле. Устройство разрядника *P* представлено на рис. 10. Искровой промежуток разбит на три промежутка между четырьмя непрерывно вращающимися массивными медными цилиндрами *1*. Это устройство обеспечивало в 10 раз бо́льшую мощность, чем шаровой разрядник с выдуваемой искрой. Кратчайшее расстояние между цилиндрами подобрано так, чтобы все три искровых промежутка одновременно пробивались при амплитудном напряжении 10 *кв*. Генератор давал высокочастотные затухающие колебания частотой $5 \cdot 10^5$ *гц* (длиной волны 600 *м*).

Как показали исследования Гровена, описанный метод возбуждения спектров обладает (в некоторых случаях) существенным недостатком: он дает спектры высокоионизованных атомов. При экспозициях от 10 до 50 часов выявлялось большое количество слабых недиаграммных линий — сателлитов.

3. Возбуждение вторичных рентгеновских спектров

Для возбуждения вторичных рентгеновских лучей (рентгеновской флуоресценции) было предложено много различных конструкций трубок. Одна из наиболее удачных конструкций принадлежит Александеру и Фэсслеру [20]; она была использована в целом ряде работ [21, 22]. Устройство этой трубки представлено на рис. 11. Исследуемое вещество наносится на вторичный излучатель *1*, который расположен рядом с катодом *2*; нить накала зажата в щипцах *3*. Анод *4* изолирован стеклянной трубкой *5*. Первичные рентгеновские лучи, возникающие на аноде под действием катодного пучка, действуют на вторичный излучатель. Последний испускает при этом характеристический спектр рентгеновской флуоресценции, выходящий из трубки через окошко *6*. Трубка откачивается через отверстие *7*. Особым достоинством этой трубки является близость вторичного излучателя к фокусному пятну анода, что обеспечивает значительную интенсивность флуоресценции. Недостатком является необходимость введения исследуемого вещества внутрь вакуумного объема. Кроме того, как показал опыт работы с трубкой, излучатель значительно нагревается за счет тепла нити катода; после работы на поверхности излучателя наблюдаются цвета побежалости — признак наличия тонкой пленки окислов. Таким образом, одно из основных преимуществ вторичных спектров — возможность возбуждения их без нагревания исследуемого вещества — теряется при использовании этой трубки.

ЭБ "Научное наследие России"

В некоторых работах [23, 24], а также в аппаратуре, выпускаемой некоторыми фирмами США [25], для возбуждения спектров флуоресценции применяются запаянные электронные рентгеновские трубки. Это освобождает от необходимости откачивать трубку во время работы, делает излишними насосы и всю вакуумную систему. Необходимо, однако, отметить, что эти рентгеновские трубки не позволяют поместить исследуемое вещество очень близко к источнику первичных лучей, что значительно снижает интенсивность флуоресценции.

Тем же недостатком страдают и разработанные Красниковым [26] разборные трубки, в которых применен цилиндрический вольфрамовый анод с коаксиально расположенной нитью катода. Лучи выходят вдоль оси анода. Несмотря на сравнительно большое расстояние от рабочей поверхности анода до вторичного излучателя, трубки Красникова дают интенсивное излучение флуоресценции, так как благодаря большой поверхности и интенсивному охлаждению анода они могут работать на очень больших мощностях — при напряжении до 90 *кв* и токе до 200 *ма*; предельная мощность их составляет 12,5 *квт*.

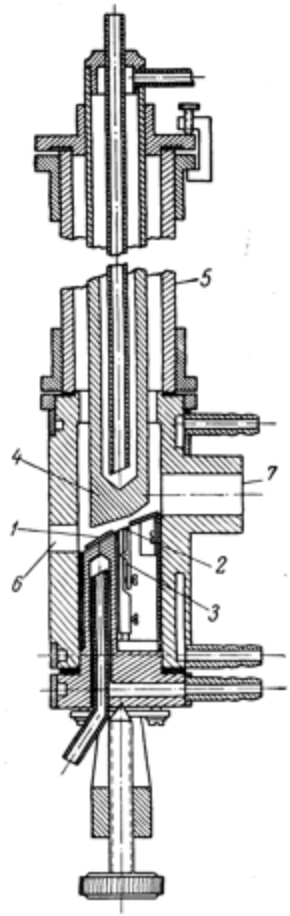

Рис. 11. Трубка Александера и Фэсслера [20] для возбуждения вторичных рентгеновских лучей.

Для коротковолнового рентгеновского флуоресцентного спектрометра Блохин [27, 5] построил разборную трубку, позволяющую поместить вторичный излучатель вне вакуумного объема трубки на расстоянии 8—10 *мм* от фокусного пятна. Это дает возможность получить достаточно интенсивные спектры флуоресценции и освобождает от необходимости разбирать трубку при каждом анализе. Устройство трубки показано на рис. 12. Трубка рассчитана на напряжения до 70 *кв* и токи до 30 *ма* при предельной мощности до 1 *квт*.

Длинноволновый рентгеновский спектрометр Блохина [28, 5] снабжен универсальной разборной трубкой, позволяющей исследовать как вторичные, так и первичные спектры. Вторичный излучатель находится в вакуумном объеме трубки на расстоянии 6—8 *мм* от фокусного пятна анода. Излучатель вводится внутрь трубки через шлюз без нарушения ее вакуума. Это позволяет не выключать ее при смене образцов. Трубка рассчитана на напряжения до 40 *кв* и токи до 30 *ма* при предельной мощности до 1 *квт*.

ЭБ "Научное наследие России"

Устройство трубки представлено на рис. 13. Анод вводится сверху через крышку вакуумного барабана спектрометра в корпус трубки *10* и имеет сменные наконечники *1* из различных металлов (меди, железа). В медные наконечники запрессовываются вольфрамовые или молибденовые пластинки; серебряный наконечник изготовляется наплавлением серебра на медь; никелевый и хромовый — электролитическим осаждением соответствующих металлов на медь. Анод вводится через фарфоровый изолятор *2* и имеет регулировку по высоте с помощью сильфона. Катод *3* введен сбоку также через крышку вакуумного барабана и служит для возбуждения первичных лучей при исследовании флуоресценции (шайба *11* при этом удаляется).

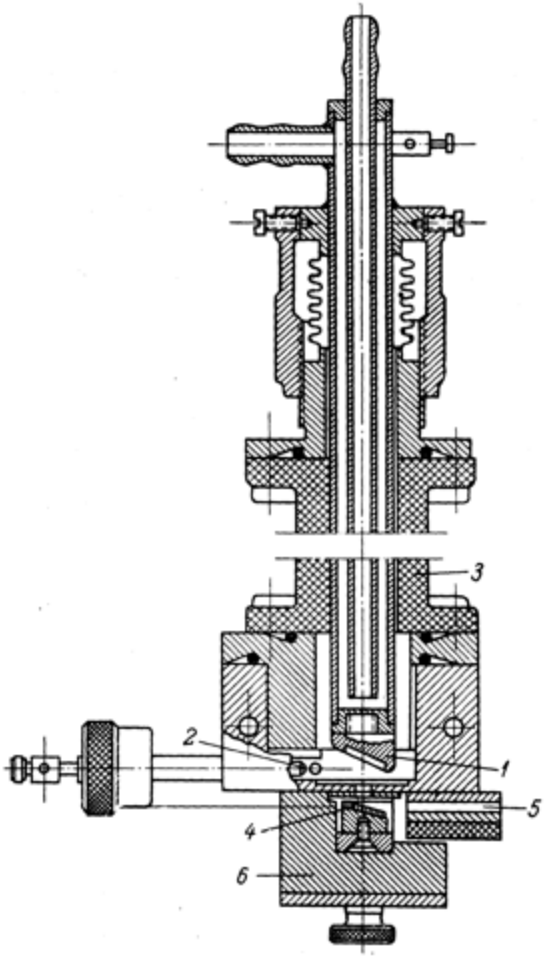

Рис. 12. Рентгеновская трубка Блохина [27,5] для коротковолновых вторичных спектров.

1 — наконечник анода, *2* — катод, *3* — изолятор анода, *4* — вторичный излучатель, *5* — многопластинчатая диафрагма, через которую лучи входят в спектрограф, *6* — защитная камера.

Образцы для исследования вторичных спектров вводятся через вакуумный шлюз *4*. Образец (вторичный излучатель) имеет форму диска диаметром 18—20 *мм* и толщиной 1—5 *мм*. Диск либо вытачивается из исследуемого металла или сплава, либо, если исследуемое вещество представляет собой порошок, наносится тем или иным способом (см. гл. VI) на поверхность алюминиевого диска. Поместив диск в углубление гнезда *5* подавателя образцов, вращением шлифа *6* поднимают его, пропуская через шлюз, до его рабочего положения в рентгеновской трубке. Шлиф связан с винтом, входящим внутрь трубки, верхняя часть которой несет гнездо для образца. Трубка имеет внутреннюю резьбу; снаружи к ней припаяна

ЭБ "Научное наследие России"

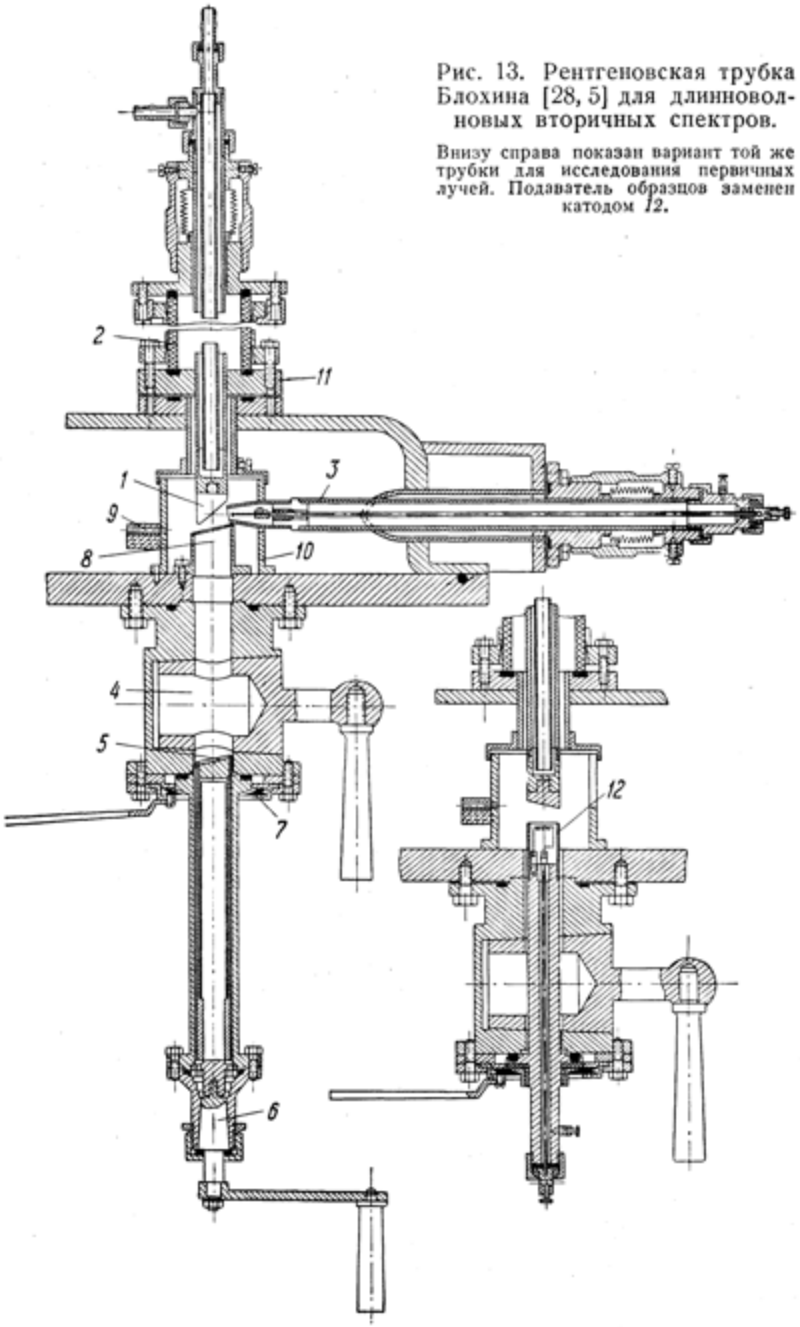

Рис. 13. Рентгеновская трубка Блохина [28, 5] для длинноволновых вторичных спектров.

Внизу справа показан вариант той же трубки для исследования первичных лучей. Подаватель образцов заменен катодом *12*.

ЭБ "Научное наследие России"

шпонка, скользящая в продольном пазу корпуса подавателя. При вращении шлифа и связанного с ним винта трубка с образцом движется поступательно вверх. Подаватель образцов укрепляется на нижней части шлюза ирисовым затвором *7*. Под анодом в основании барабана укреплен колпачок *8*, обеспечивающий установку рабочей поверхности образца всегда на одной и той же высоте, независимо от толщины образца: подъем последнего осуществляется до упора в колпачок. При этом давление передается не на шлиф, а воспринимается специальным упорным подшипником, расположенным в нижней части подавателя. Винт подавателя имеет в своей нижней части вилку, в которую входит соответствующий выступ шлифа. Винт имеет четырехзаходную трапецоидальную резьбу с шагом 20 *мм*, что позволяет, сделав 6 оборотов, поднять образец через шлюз на 120 *мм*. Для смены образца необходимо спустить его, вращая шлиф до упора, закрыть шлюз, повернув кран *4* на 90°, открыть ирисовый затвор, вынуть подаватель, сменить образец, приставить подаватель к шлюзу, закрыть ирисовый затвор, откачать подаватель образцов до форвакуума через специальный кран (не показанный на чертеже); откачка отнимает 15 сек. Далее необходимо открыть шлюз, при этом высокий вакуум в барабане спектрометра практически не нарушается. Наконец, образец может быть поднят до упора в колпачок. Смена образцов отнимает 1—2 мин. Лучи в спектрограф проходят через многопластинчатый коллиматор *9*.

Специальная мощная запаянная рентгеновская трубка (БФВ-70)[1]) для возбуждения коротковолновых спектров флуоресценции разработана Нарбуттом и Фридман [29]. Эта трубка рассчитана на напряжения до 70 *кв* и токи до 200 *ма* при мощности до 7 *квт*. Устройство ее представлено на рис. 14. В массивный медный корпус *1* впаян твердым припоем анод *2* с вольфрамовой мишенью прямоугольной формы. Поверхность мишени расположена под углом 30° к направлению выхода лучей из трубки через окошко *3*, закрытое вакуум-плотным бериллием (толщиной 1 *мм*). Размер фокусного пятна 38×5 *мм*^{2}. Большая мощность обеспечивается интенсивным охлаждением проточной водой, циркулирующей по каналам внутри медного корпуса со скоростью 6—7 *л/мин*. Широкий фокус может быть рационально использован в спектрографах с изогнутыми кристаллами достаточно большой длины (порядка 40—50 *мм*). Расстояние от фокуса до выходного окна — не более 11 *мм*.

Трубка БФВ-70 работает при заземленном аноде. Высокое напряжение подается кабелем на катод через контакты *9*, укрепленные на цоколе *8*. Соединение кабельного наконечника с катодом трубки осуществляется внутри толстостенного кожуха, заполненного трансформаторным маслом. Кожух крепится к фланцу *4* и служит также и для защиты от рентгеновского излучения. Снаружи кожух охлаждается проточной

[1]) Эта трубка в дальнейшем обозначена 5БХВ1.

ЭБ "Научное наследие России"

водой, текущей по спиральной трубке, припаянной к стенкам кожуха. Сильфонный маслорасширитель припаян под углом 45° к оси кожуха и позволяет использовать рентгеновскую трубку в двух взаимно перпендикулярных положениях: когда лучи идут вертикально вниз и когда лучи идут горизонтально. В первом случае трубка может быть применена для получения флуоресцентного излучения исследуемого вещества, а во втором — для исследования спектров поглощения, получаемых на фоне первичного излучения трубки.

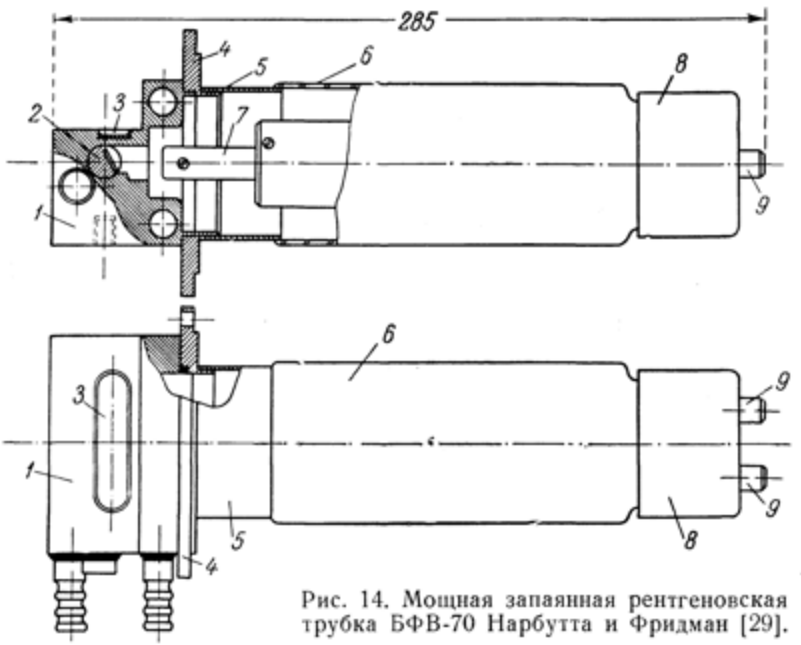

Рис. 14. Мощная запаянная рентгеновская трубка БФВ-70 Нарбутта и Фридман [29].

С фланцем *4* спаяно переходное кольцо *5* из ковара, которое в свою очередь спаяно со стеклянным изолятором *6*. В изолятор заварен катод *7* с линейной вольфрамовой спиралью и корытообразным фокусирующим колпачком. Необходимый ток накала — до 7,4 *а* при напряжении 13 *в*.

Существенным недостатком трубки является большая толщина бериллиевого окошка. Большая мощность, затрачиваемая на накал нити катода, затрудняет стабилизацию анодного тока трубки (см. гл. II) и приводит к значительному распылению вольфрама, тонкий слой которого покрывает бериллиевое окошко изнутри и резко снижает интенсивность излучения. Так как трубка запаяна, счистить этот слой невозможно. От этого недостатка свободна описанная выше трубка Красникова, бериллиевое окошко которой может быть всегда вынуто и очищено.

ЭБ "Научное наследие России"

ГЛАВА II

ВСПОМОГАТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА

1. Источники питания рентгеновских трубок

Современная рентгено-спектральная аппаратура может быть подразделена на четыре типа: спектрографы для жесткой области спектра (до 0,5 Å), коротковолновые и длинноволновые спектрографы с кристаллами-анализаторами и спектрографы для мягкой области спектра (более 20 Å) с дифракционными решетками. Наибольшее применение в рентгено-спектральном анализе имеют коротковолновые и длинноволновые рентгеновские спектрографы. Первые из них обычно предназначены для области спектра от 0,6 до 1,8 Å и требуют высоковольтной аппаратуры на напряжения до 50—70 *кв* и токи до 30—50 *ма* при полезной мощности до 1,5—2,5 *квт*. Длинноволновые спектрографы обычно служат для исследования области спектра от 1,5 до 5,5—8 Å. Эти спектрографы требуют напряжения до 30—40 *кв* и токи до 50 *ма* при полезной мощности до 1,5 *квт*. Таким образом, оба эти типа наиболее распространенных спектрографов могут обслуживаться одним и тем же высоковольтным аппаратом, рассчитанным на 50—70 *кв* и токи до 30—50 *ма* при полезной мощности до 1,5—2,5 *квт*.

Из выпускаемой нашей промышленностью высоковольтной аппаратуры для этих двух типов спектрографов лучше всего подходят следующие: 1) высоковольтная часть рентгено-структурной установки УРС-70-К1 и 2) высоковольтный стабилизированный аппарат ВС-50-50 (прежнее обозначение ЭАЯ-160). В установку УРС-70-К1 входит высоковольтный аппарат, рассчитанный на напряжения до 70 *кв* и токи до 30 *ма*. Аппарат собран по схеме полуволнового выпрямления и обеспечивает (путем несложных переключений) возможность заземления любого полюса. Для питания трубок, применяемых при рентгено-спектральных исследованиях, обычно заземляют катод.

Работа разборных рентгеновских трубок в первые несколько минут после включения отличается неустойчивостью, особенно при наличии на аноде исследуемого образца в виде порошка. Прогрев

ЭБ "Научное наследие России"

нити и анода вызывает выделение газа; при этом через трубку идет довольно значительный ток и наблюдается резкий скачок анодного напряжения вниз. После того как насосы удалят из объема трубки выделившуюся порцию газа, напряжение вновь поднимается до прежнего значения. Если применяется оксидированная нить, то при газовыделениях активность оксидного слоя резко падает — как говорят, имеет место «отравление» нити. Через некоторое время при прогреве нити в хорошем вакууме активность оксидного слоя восстанавливается. Все это приводит при тренировке трубки к значительным колебаниям силы тока и напряжения.

Существенного сглаживания режима питания трубки при ее тренировке можно достигнуть применением буферных сопротивлений как в низковольтной цепи питания повышающего трансформатора, так и в высоковольтной цепи. Низковольтный буфер при питании от сети 220 *в* обычно рассчитывается на токи до 10 *а* и имеет сопротивление порядка 2 *ом*. Высоковольтный буфер, через который подводится высокое напряжение к рентгеновской трубке, рассчитывается на токи до 50 *ма* и имеет сопротивление 100—200 *ком*.

Устройство простейшего буфера следующее. Используется проточное водяное охлаждение анода. Для изолирования анода от заземленных водопроводных труб между краном и анодом включают стеклянную спираль из трубки внутренним диаметром 5—6 *мм* и длиной 3—4 *м*. Такая же вторая спираль устанавливается на стоке воды из анода. Обе спирали резиновыми трубками соединяются с патрубками водяного охлаждения анода. Одна из этих трубок, со стороны стока, разрезается на расстоянии около 15 *см* от анода и вновь соединяется короткой металлической трубкой, через которую и подводится высокое напряжение. Буферное сопротивление состоит в этом случае из столба воды внутри резиновой трубки. Следует иметь в виду, что под действием выпрямленного высокого напряжения происходит довольно интенсивный электролиз воды. Ввод высокого напряжения не следует делать на подающей трубке, так как в этом случае поток воды будет переносить внутрь анода газообразные продукты разложения воды, что существенно ухудшит его охлаждение. Кроме того, время от времени (раз в 1—2 месяца) необходимо проверять патрубки водяного охлаждения анода, а также металлическую трубку, через которую подведено высокое напряжение: патрубки часто засоряются, а металлическая трубка при электролизе разъедается.

Аппарат ВС-50-50 рассчитан на напряжения до 50 *кв* и токи до 50 *ма*. Выпрямление — двухполупериодное по четырехкенотронной мостовой схеме. Имеется электронный стабилизатор, обеспечивающий стабильность напряжения до 2,5%. Пульсации выпрямленного напряжения сглажены до 5%. Аппарат не предусматривает питания нити накала катода рентгеновской трубки; это должно быть обеспечено особым устройством.

ЭБ "Научное наследие России"

Во многих рентгеновских лабораториях высоковольтный аппарат собирают из отдельных деталей. Простейшая принципиальная схема однокенотронного аппарата, дающего однополупериодное выпрямление, представлена на рис. 15. Трансформатор T_4 накала кенотрона имеет вторичную (понижающую) обмотку, изолированную от первичной и от железного сердечника на полное напряжение высоковольтного трансформатора T_1. Часто оба эти трансформатора и кенотрон K располагаются в общем баке с трансформаторным маслом. Вторичная обмотка высоковольтного трансформатора T_1 имеет несколько десятков тысяч витков тонкого эмалированного медного провода диаметром 0,1—0,2 *мм*. При нагрузке трансформатора на этой обмотке происходит значительное падение напряжения. Кроме того, дополнительное падение напряжения имеет место на кенотроне (1—2 *кв*) и на высоковольтном буферном сопротивлении. Поэтому падение напряжения V_a (анодное напряжение) на рентгеновской трубке при ее работе существенно меньше напряжения $V_т$ холостого хода трансформатора: при больших нагрузках иногда V_a почти вдвое меньше $V_т$. На рис. 16 представлены временны́е зависимости $V_т$, V_a, а также анодного тока i_a рентгеновской трубки. При малых значениях анодного напряжения ток i_a растет вместе с V_a до достижения величины тока насыщения, после чего i_a остается постоянным почти до конца соответствующей полуволны; при падении V_a к концу рабочей полуволны i_a убывает и, так же как и V_a, остается равным нулю до следующей рабочей полуволны.

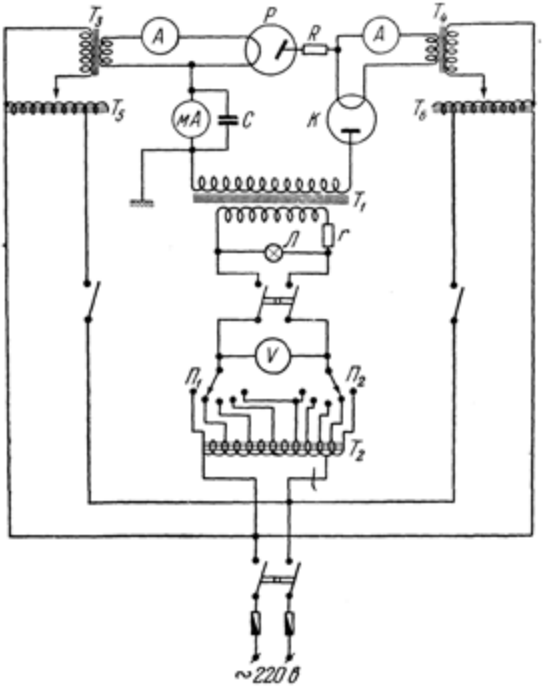

Рис. 15. Схема однокенотронного полуволнового высоковольтного рентгеновского аппарата.

P — рентгеновская трубка, K — высоковольтный кенотрон, T_1 — высоковольтный трансформатор, T_2 — автотрансформатор, $П_1$ — переключатель грубой регулировки, $П_2$ — переключатель тонкой регулировки, T_3 — трансформатор накала рентгеновской трубки, T_4 — трансформатор накала кенотрона, T_5 и T_6 — лабораторные автотрансформаторы с плавной регулировкой напряжения, R — высоковольтное буферное сопротивление, r — низковольтное буферное сопротивление, C — защитный конденсатор, $Л$ — контрольная красная лампочка.

ЭБ "Научное наследие России"

В связи со схемой однокенотронного аппарата (рис. 15) необходимо рассмотреть роль кенотрона. Рентгеновскую трубку в некоторых случаях питают переменным напряжением (без кенотрона): трубка может и сама выпрямлять ток высокого напряжения. В этом случае, однако, допустимая мощность работы трубки должна быть резко понижена. Действительно, при длительной работе трубки на полную расчетную мощность фокусное пятно на поверхности анода разогревается до весьма высоких температур. (Допустимая предельная температура нагрева медного анода достигает 950°, молибденового 1800°, вольфрамового 2200° С.) При таких температурах имеет

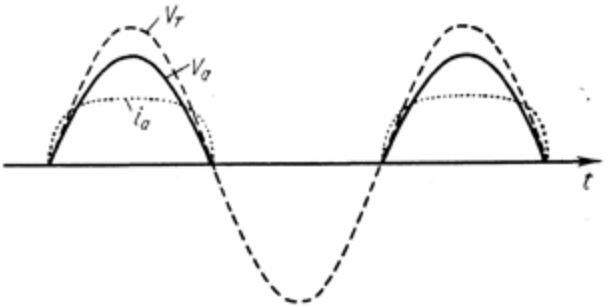

Рис. 16. Кривые напряжения $V_т$ холостого хода высоковольтного трансформатора, анодного напряжения V_a на рентгеновской трубке и анодного тока i_a при полуволновом выпрямлении (по схеме рис. 15).

место значительная термоэлектронная эмиссия, которая при невыпрямленном напряжении даст ток в обратном направлении. Устройство катода трубки не рассчитано на электронную бомбардировку: у катода нет водяного охлаждения. Отсюда ясно, что при питании рентгеновской трубки переменным напряжением на полную расчетную мощность катод ее будет быстро разрушен, и трубка выйдет из строя. Таким образом, для нормальной работы рентгеновской трубки необходимо питать ее выпрямленным высоким напряжением, включая ее последовательно с кенотроном.

Устройство рентгеновского кенотрона принципиально не отличается от устройства запаянной электронной рентгеновской трубки. Однако параметры питания катода и некоторые детали конструкции их существенно различны. Нить катода кенотрона делается из более толстой и длинной вольфрамовой проволоки; на накал ее затрачивается значительно большая мощность. Благодаря этому эмиссия нити кенотрона значительно больше эмиссии нити рентгеновской трубки: если ток насыщения рентгеновской трубки порядка 10—30 *ма*, то ток насыщения кенотрона порядка 0,5 *а*. Однако фактически через кенотрон длительно пропускать ток, превосходящий 30 *ма*, нельзя, так как анод его представляет вольфрамовую тарелочку,

ЭБ "Научное наследие России"

охлаждаемую только за счет лучеиспускания. Фокусирующий колпачок катода, расположенный вокруг нити накала, предназначен для направления электронов на всю поверхность анода, тогда как в электронных рентгеновских трубках обычно фокусное пятно анода во много десятков (а иногда и в сотни) раз меньше, чем у кенотрона. Следовательно, плотность анодного тока на аноде кенотрона существенно меньше, чем на аноде рентгеновской трубки.

На рис. 17 представлены вольтамперные характеристики рентгеновской трубки и кенотрона. При анодном напряжении V_a на трубке точка A представит рабочую точку характеристики трубки (кривая *1*). Поскольку кенотрон и рентгеновская трубка включены последовательно (рис. 15), через них идет одинаковый анодный ток i_a, определяемый рабочей точкой A. Это условие позволяет найти рабочую точку B характеристики кенотрона (кривая *2* — при нормальном накале). Как видно из кривой *2*, падение напряжения $V_к$ на кенотроне очень мало. Отсюда следует, что благодаря значительно большей термоэлектронной эмиссии с катода кенотрона условное «омическое сопротивление» его существенно меньше, чем у рентгеновской трубки.

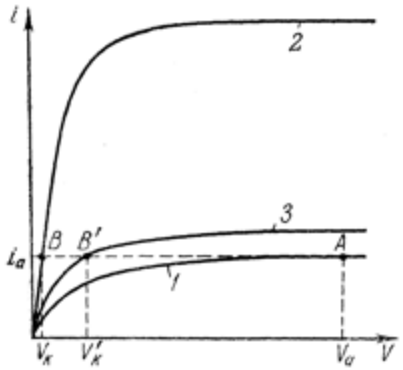

Рис. 17. Вольтамперные характеристики рентгеновской трубки и кенотрона.

Таким образом, не только плотность электронного тока на поверхности анода, но и скорости электронов в кенотроне значительно меньше, чем в рентгеновской трубке. Это и позволяет выпрямить кенотроном ток высокого напряжения при сравнительно малом падении напряжения на нем. Если кенотрон будет работать при недостаточном накале (кривая *3* на рис. 17), то рабочая точка его характеристики переместится в B', откуда видно, что падение напряжения на кенотроне существенно возрастет $(V'_к \gg V_к)$, кенотрон фактически превратится в рентгеновскую трубку и начнет испускать лучи. Так как устройство кенотрона не обеспечивает достаточной защиты от лучей, то может пострадать персонал, будут засвечены фотопленки. Кроме того, анод кенотрона, не имея достаточного охлаждения, раскалится добела, стеклянная ножка, на которой он укреплен, лопнет, и анод выйдет из строя.

С другой стороны, перекал нити кенотрона резко сокращает срок службы нити и приводит к преждевременному перегоранию ее. Если рентгеновская трубка работает на небольшом анодном токе, значительно меньшем i_a на кривой *1*, то рабочая точка характеристики кенотрона существенно снизится, и даже при малом накале нити

ЭБ "Научное наследие России"

кенотрона (кривая *3*) падение напряжения на нем не будет превосходить предельного допустимого значения (*2 кв*). Отсюда следует, что при малом анодном токе в целях увеличения срока службы кенотрона накал его следует устанавливать вблизи минимального значения, указанного в паспорте кенотрона. При анодных токах, близких к предельному значению их для данного типа кенотрона, следует устанавливать ток накала вблизи верхнего его значения. При тщательном соблюдении этих правил работа с кенотроном будет вполне безопасна, а срок службы его — достаточно велик.

Для определения мощности W, выделяемой в рентгеновской трубке, следует измерить приложенное к ней напряжение и анодный ток. При измерении напряжения шаровым разрядником (см. ниже) непосредственно находят амплитудное значение падения напряжения на трубке $V_{a\ макс}$. Магнитоэлектрический миллиамперметр постоянного тока определяет среднее значение анодного тока $\bar{i}_a$. Мощность W, потребляемая рентгеновской трубкой, может быть с достаточной точностью найдена по формуле:

$$W = 0{,}7 V_{a\ макс} \bar{i}_a. \qquad (2{,}1)$$

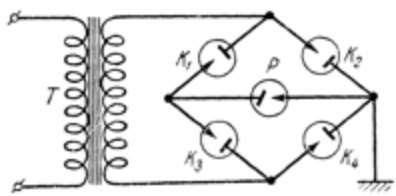

Рис. 18. Принципиальная схема четырехкенотронного двухполупериодного высоковольтного рентгеновского аппарата.

P — рентгеновская трубка, $K_1 - K_4$ — кенотроны (стрелкой обозначен катод), *T* — высоковольтный трансформатор.

Значительное распространение имеет также двухполупериодная четырехкенотронная схема питания рентгеновской трубки, показанная на рис. 18. Если в некоторый полупериод верхняя точка высоковольтного трансформатора T будет иметь более высокий потенциал, чем нижняя его точка, ток будет протекать через кенотрон K_1, рентгеновскую трубку P и кенотрон K_4. В следующий полупериод под более высоким потенциалом окажется нижняя точка трансформатора T, и ток пойдет через кенотрон K_3, трубку P и кенотрон K_2. В обе полуволны ток идет через трубку в одном и том же направлении. Отсюда ясно, что средний ток, текущий через рентгеновскую трубку, вдвое превышает средний ток, текущий через каждый отдельный кенотрон. Если, например, кенотроны рассчитаны на силу тока до 30 *ма*, то четырехкенотронная схема позволяет пропускать через рентгеновскую трубку ток до 60 *ма*. Временные зависимости анодного напряжения V_a, анодного тока i_a, а также напряжения $V_т$ холостого хода высоковольтного трансформатора представлены на рис. 19.

Принципиальная схема полуволнового рентгеновского аппарата со сглаживанием пульсаций высокого напряжения конденсатором приведена на рис. 20. На первый взгляд создается впечатление, что один из двух кенотронов — K_1 или K_2 — является лишним. Следует,

ЭБ "Научное наследие России"

однако, принять во внимание, что при отсутствии, скажем, кенотрона K_2 (т. е., если на рис. 20 заменить этот кенотрон прямым проводом)

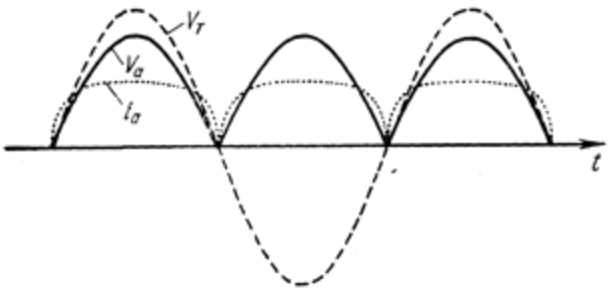

Рис. 19. Кривые напряжения $V_т$ холостого хода высоковольтного трансформатора, анодного напряжения V_a на рентгеновской трубке и анодного тока i_a при двухполупериодном выпрямлении (по схеме рис. 18).

в рабочую полуволну конденсатор C будет заряжен и бóльшую часть своего заряда удержит в течение холостой полуволны. В этот последний полупериод, как легко видеть, конденсатор C и вторичная обмотка трансформатора T окажутся включенными последовательно, и обратное напряжение на кенотроне K_1 будет почти вдвое больше напряжения, даваемого конденсатором. Если, например, кенотрон K_1 рассчитан на обратное напряжение 110 *кв*, то при отсутствии кенотрона K_2 напряжение трансформатора нельзя будет поднять выше 55 *кв*. Наличие кенотрона K_2 разрывает последовательное соединение конденсатора C и трансформатора T при обратной полуволне; все напряжение распределяется на оба кенотрона, и напряжение на рентгеновской трубке может быть поднято до 110 *кв*. Сглаживание пульсаций напряжения на трубке конденсатором можно проследить по кривым рис. 21. Анодное напряжение на рентгеновской трубке все время превышает напряжение, при котором достигается ток насыщения *). Поэтому анодный ток i_a остается все время практически постоянным.

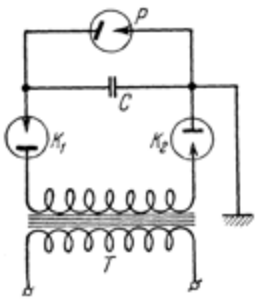

Рис. 20. Принципиальная схема полуволнового конденсаторного высоковольтного рентгеновского аппарата.

P — рентгеновская трубка, K_1, K_2 — кенотроны, C — конденсатор, T — высоковольтный трансформатор.

Амплитуда ΔV_a пульсаций напряжения на рентгеновской трубке определяется изменением разности потенциалов на конденсаторе C

*) Фактически анодный ток рентгеновской трубки, как видно из рис. 1, обычно не достигает насыщения.

ЭБ "Научное наследие России"

за промежуток времени Δt, лишь немногим меньший полного периода T. Для простоты расчета положим, что $\Delta t \approx T$. За время Δt после зарядки конденсатора накопленное им количество электричества Q

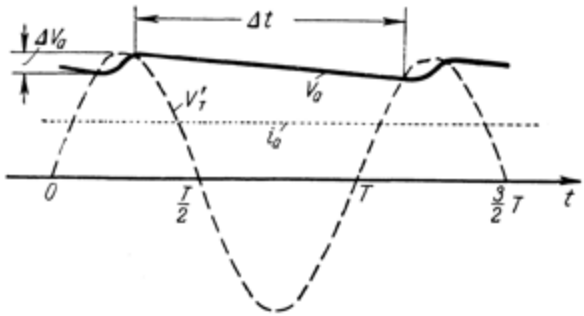

Рис. 21. Кривые напряжения $V'_т$ высоковольтного трансформатора, анодного напряжения V_a на рентгеновской трубке и анодного тока i_a при полуволновом выпрямлении со сглаживанием пульсаций конденсатором (по схеме рис. 19).

частично стекает через рентгеновскую трубку и уменьшается на ΔQ. Нетрудно видеть, что

$$\Delta Q = C\,\Delta V_a = i_a\,\Delta t \approx i_a T.$$

Отсюда можно найти емкость C конденсатора, обеспечивающую сглаживание пульсаций напряжения до величины ΔV_a при анодном токе i_a:

$$C \approx \frac{i_a T}{\Delta V_a}.$$

Обычно задаются не абсолютной величиной амплитуды пульсаций ΔV_a, а относительной, $\delta V_a = \Delta V_a / V_a$. В этом случае

$$C \approx \frac{i_a T}{V_a\,\delta V_a} = \frac{i_a}{f V_a\,\delta V_a}, \qquad (2,2)$$

где f — частота сети. При заданной δV_a (обычно в процентах) необходимая емкость C прямо пропорциональна анодному току и обратно пропорциональна частоте тока и анодному напряжению.

В качестве примера определим величину необходимой емкости C из следующих данных: $\delta V_a = 5\%$, $V_a = 30$ *кв*, $i_a = 30$ *ма*, $f = 50$ *гц*. По формуле (2,2), полагая $\delta V_a = 0{,}05$, получим $C = 0{,}4$ *мкф*. Конденсаторы столь большой емкости, рассчитанные на высокие напряжения, изготовляются обычно с диэлектриком из кабельной бумаги, помещаются в большие баки и заливаются трансформаторным маслом.

При необходимости получить сглаженное выпрямленное напряжение на рентгеновской трубке, в два раза более высокое, чем то,

ЭБ "Научное наследие России"

на которое рассчитаны высоковольтный трансформатор и конденсаторы, применяется схема удваивания, представленная на рис. 22. Высоковольтный аппарат, выполненный по такой схеме, иногда называют «стабиливольтом».

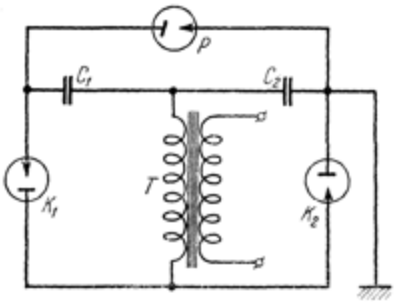

Рис. 22. Принципиальная схема удваивания напряжения.

T — высоковольтный трансформатор, P — рентгеновская трубка, K_1 и K_2 — кенотроны, C_1 и C_2 — конденсаторы.

Более подробные сведения о высоковольтных рентгеновских аппаратах, их схемы, расчет и устройство можно найти в имеющейся специальной литературе [1, 2].

Возбуждение жестких рентгеновских лучей осуществляется либо специальными рентгеновскими аппаратами, обычно рассчитанными на напряжения до 200—400 *кв* [1], либо высоковольтными электростатическими генераторами до 1—5 *мгв* [3—7], либо, при еще более высоких напряжениях, — бетатронами [6, 7]. Эти устройства при рентгено-спектральных исследованиях применяются лишь в исключительных случаях. Желающие ближе познакомиться с ними могут обратиться к указанной литературе.

При исследовании мягких рентгеновских эмиссионных спектров в области длин волн от 10 до 500 Å обычно пользуются напряжениями от нескольких сот вольт до 2—3 *кв*, при анодных токах до 200 *ма*. Необходимые в этом случае источники питания рентгеновских трубок представляют собой обычные выпрямители, широко распространенные в современной лабораторной практике.

Исследование спектров поглощения мягких рентгеновских лучей представляет особые трудности: интенсивность непрерывного спектра в этой области слишком мала, чтобы на его фоне можно было изучать зависимость коэффициента поглощения от длины волны. Для этой цели сплошной спектр приходится заменять густым линейчатым спектром вакуумной высоковольтной искры (см., например, [8], главы 9 и 10). Тот же спектр применяется и в качестве источника линий сравнения при исследовании мягких рентгеновских эмиссионных спектров.

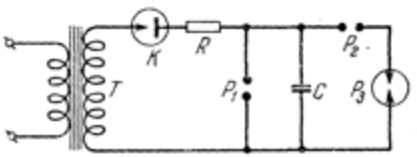

Рис. 23. Схема источника питания вакуумной высоковольтной конденсированной искры по Скиннеру и Джонстону [9].

Для вакуумной высоковольтной конденсированной искры необходим особый источник питания [9], схема которого представлена на рис. 23. Конденсатор C емкостью 0,2 *мкф* заряжается с приблизительно контролируемой скоростью от высоковольтного (до 50 *кв*)

ЭБ "Научное наследие России"

трансформатора T через кенотрон K и сопротивление R, равное 10^5 *ом*. Конденсатор защищен разрядником P_1, искровой промежуток которого установлен на 45 *кв*. Разряд конденсатора через вакуумный острийный разрядник P_3 происходит при одновременном пробое последовательно включенного разрядника P_2 с шарами диаметром 3 *см*; искровой промежуток последнего установлен на 35 *кв*. Оба разрядника P_2 и P_3 пробиваются при напряжении около 45 *кв*. Воздушный разрядник P_2 стабилизирует частоту искрения, обеспечивая достаточное постоянство средней интенсивности вакуумной конденсированной искры. Частота искрения в этой установке составляет около 100 в минуту. Сопротивление и самоиндукция искрового контура должны быть минимальными, чтобы обеспечить возможно больший ток в искре; он достигает величины около 10^4 *а*.

Выше были описаны источники питания рентгеновских трубок для различных типов спектрографов. Кроме проведенной в начале этой главы классификации рентгеновских спектрографов по области длин волн, их можно разбить на два класса еще и в зависимости от применяемого метода регистрации излучения. Если спектр регистрируется фотографически, то во время экспозиции все части спектра экспонируются одновременно. Относительные интенсивности различных частей спектра будут сравнительно мало зависеть от колебаний режима работы рентгеновской трубки. В этом случае точные результаты могут быть получены без специальной стабилизации питания рентгеновской трубки.

В настоящее время широкое распространение получили спектрографы с ионизационной регистрацией: ионизационными камерами, пропорциональными усилителями, счетчиками Гейгера и сцинтилляционными счетчиками *). Общей особенностью этих методов является последовательная во времени регистрация различных узких участков спектра, прошедших через входную щель регистрирующего прибора. Отсюда ясно, что точные значения относительной интенсивности различных участков спектра при ионизационной регистрации могут быть найдены лишь при хорошей стабилизации режима работы рентгеновской трубки. Если, например, измерение интенсивности производится с точностью до 2%, то режим работы рентгеновской трубки должен быть во всяком случае стабилен до 1%. При стабилизировании источника питания рентгеновской трубки отдельно стабилизируют анодный ток ее i_a и отдельно — анодное напряжение V_a. Интенсивность I линий характеристического спектра зависит от этих величин по формуле (см., например, [8], глава 2)

$$I = ki_a(V_a - V_0)^2, \qquad (2,3)$$

*) Регистрацию сцинтилляционными счетчиками мы будем условно относить к ионизационным методам, так как все эти методы обладают рядом общих свойств, которые определяют ряд специфических требований, предъявляемых к источникам питания рентгеновских трубок.

ЭБ "Научное наследие России"

где V_0 — потенциал возбуждения данной серии линий, k — коэффициент пропорциональности. Из этой формулы следует:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta i_a}{i_a} + \frac{2\frac{\Delta V_a}{V_a}}{1 - \frac{V_0}{V_a}}. \qquad (2,4)$$

Анодный ток практически легко стабилизировать с точностью до $0{,}5\%$, т. е. $\Delta i_a/i_a = 0{,}005$. Если необходимо, чтобы интенсивность была стабильна до 1%, то из (2,4) при $\Delta I/I = 0{,}01$ получим:

$$\frac{\Delta V_a}{V_a} = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta I}{I} - \frac{\Delta i_a}{i_a}\right)\left(1 - \frac{V_0}{V_a}\right) = 0{,}0025\left(1 - \frac{V_0}{V_a}\right).$$

Если V_a выбрано в пределах от $2V_0$ до $4V_0$, то необходимые значения $\Delta V_a/V_a$ окажутся в пределах от $0{,}1\%$ до $0{,}2\%$. Это предъявляет особенно жесткие требования к стабилизатору высокого напряжения.

Рассмотрим вопрос о влиянии нестабильности питающего напряжения. Анодное напряжение V_a с достаточной точностью можно принять пропорциональным напряжению питания. Следовательно, изменение питающего напряжения на $0{,}2\%$ приведет к такому же относительному изменению анодного напряжения. Так так рентгеновская трубка работает в режиме, близком к насыщению, то анодный ток i_a определяется формулой (1,1). В этой формуле температура T примерно пропорциональна квадрату тока накала, а следовательно, и квадрату питающего напряжения. Таким образом, при очень небольшом изменении питающего напряжения будет иметь место резкое изменение анодного тока. Кроме того, следует также учесть, что эмиссионная способность оксидированных нитей не является постоянной; особенно резко она изменяется в процессе тренировки трубки, при случайных газовыделениях или испарении некоторых веществ, находящихся в фокусном пятне анода. Отсюда следует, что стабилизация тока накала не может дать достаточной стабильности анодного тока разборной электронной трубки с оксидированной нитью.

При возрастании питающего напряжения анодный ток растет значительно больше, чем анодное напряжение. В результате этого существенно растут падения напряжения на буферном сопротивлении, кенотроне и вторичной обмотке высоковольтного трансформатора. Это в свою очередь приводит к уменьшению анодного напряжения на рентгеновской трубке. И наоборот, если питающее напряжение понижается, анодное напряжение растет. Все это указывает на особую важность непосредственной стабилизации анодного тока. Если последняя обеспечена, то стабилизация анодного напряжения может быть достигнута соответствующей стабилизацией напряжения, питающего высоковольтный аппарат.

ЭБ "Научное наследие России"

Стабилизатор анодного тока рентгеновской трубки, обеспечивающий постоянство этого тока до $\pm 0{,}5\%$ при изменениях сетевого напряжения на $\pm 10\%$, а также при изменениях эмиссионной способности нити накала катода трубки в десятки раз, разработан Фрейманом [10]. Схема этого стабилизатора, в том варианте, в котором он выпускается мастерскими Ростовского университета [11], представлена на рис. 24. Нить катода рентгеновской трубки P питается от трансформатора T_1, включенного в сеть последовательно с первичной обмоткой регулирующего трансформатора T_2. Анодный

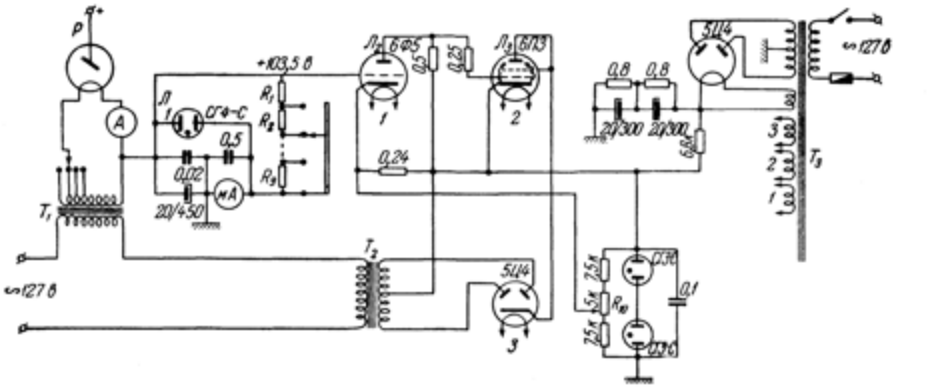

Рис. 24. Схема стабилизатора анодного тока по [7,8].

P — рентгеновская трубка, T_1 — трансформатор накала ее, T_2 — регулирующий трансформатор, T_3 — трансформатор питания, $R_1 = 3{,}44$ ком, $R_2 = 0{,}69$ ком, $R_3 = 1{,}04$ ком, $R_4 = 1{,}73$ ком, $R_5 = 3{,}45$ ком, $R_6 = 5{,}55$ ком, $R_7 = 9{,}90$ ком, $R_8 = 15{,}6$ ком, $R_9 = 27{,}6$ ком.

ток рентгеновской трубки создает постоянное (при всех значениях этого тока) падение напряжения 103,5 *в* на сопротивлениях $R_1 - R_9$ и заземляется через миллиамперметр. При случайных перенапряжениях и при выходе из режима стабилизации зажигается предохранительный газовый стабилизатор $Л_1$, который виден через окошко, расположенное на передней панели. Напряжение, падающее на сопротивлениях $R_1 - R_9$, подается на сетку лампы $Л_2$. Потенциал катода этой лампы поднят относительно земли на напряжение, близкое к 105 *в*, регулируемое в небольших пределах потенциометром R_{10}. Смещение сетки относительно катода составляет около $-1{,}5$ *в*, что обеспечивает работу лампы $Л_2$ в линейном участке ее характеристики при отсутствии сеточных токов. Изменение анодного тока рентгеновской трубки вызывает изменение потенциала на сетке лампы $Л_2$, в результате чего изменяется анодный ток усилителя мощности $Л_3$, регулирующего нагрузку трансформатора T_2, а следовательно, и активное сопротивление его первичной обмотки. Этот трансформатор рассчитан так, что его сердечник далек от магнитного насыщения. При возрастании анодного тока рентгеновской трубки активное

ЭБ "Научное наследие России"

сопротивление трансформатора T_2 растет, и ток накала трубки, даваемый трансформатором T_1, автоматически падает.

Если описанный стабилизатор анодного тока включен на рентгеновскую трубку с платиновой оксидированной нитью диаметром 0,3 *мм* и длиной 10 *см*, то стабилизатор автоматически устанавливает ток накала нити от 1,8 до 4 *а*, в зависимости от состояния оксидного слоя и положения переключателя сопротивлений $R_1 - R_9$. Последний позволяет установить одно из следующих девяти значений анодного тока рентгеновской трубки: 1,50; 2,50; 4,00; 6,50; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 и 30,0 *ма*. Стабилизатор не только обеспечивает постоянство анодного тока, но и автоматически тренирует рентгеновскую трубку после ее включения. Некоторым его недостатком является небольшая тепловая инерция нити накала. Описания других стабилизаторов анодного тока рентгеновской трубки можно найти в работах [12—15].

При подогревном оксидном катоде (рис. 2) описанный стабилизатор характеризуется значительной тепловой инерцией и стабильность анодного тока не достигается. В этом случае в работе [16] применена схема, в которой стабилизация обеспечивается воздействием на ускоряющий потенциал пучка электронов, бомбардирующих никелевую оксидированную пластинку.

Безынерционная стабилизация анодного тока может быть достигнута воздействием на потенциал дополнительным, третьим электродом рентгеновской трубки — сеткой. Такие трубки описаны в ряде работ [17—19]; распространения они не получили.

При стабилизированном анодном токе достаточная стабильность анодного напряжения может быть получена при соответствующей стабилизации питающего низковольтного напряжения. В некоторых случаях может быть использован высоковольтный стабилизированный аппарат ВС-50-50, который дает напряжение до 50 *кв*, стабильное до 2,5%; те же результаты можно получить и при питании любого другого высоковольтного аппарата от стабилизатора напряжения СН-2. Оба эти прибора имеют электронную схему, воздействующую на положение ползуна вариатора (автотрансформатора с плавной регулировкой). Стабилизация анодного напряжения может быть также достигнута питанием высоковольтного аппарата от феррорезонансного стабилизатора СТ-3 мощностью 3 *ква*. Этот прибор дает напряжение 220 *в*, стабильное до 1% при обычных изменениях питающего напряжения. Недостатком его является значительная зависимость выходного напряжения от частоты сети: до 3% на 1 *гц*. Все эти стабилизаторы могут быть применены при ионизационной регистрации интенсивности рентгеновских лучей в случаях, когда не требуется высокая точность измерений.

Как уже указывалось, при точных измерениях питание рентгеновской трубки должно осуществляться анодным напряжением, стабильным до 0,1—0,2%. Для этих целей больше подходит стабилизатор

ЭБ "Научное наследие России"

напряжения СН-1 мощностью до 1—1,2 *квт*, дающий эффективное напряжение 127 *в*, стабильное до 0,25% при изменениях напряжения сети в пределах от +5 до —15%, нагрузки от нуля до предельной мощности и частоты в пределах от 48 до 52 *гц*. Этот стабилизатор разработан в НИКФИ для рентгеновской структурной установки УРС-50-И. Он имеет два дросселя насыщения, включенных по дифференциальной схеме. Управляющие обмотки их питаются специальной электронной приставкой. Недостатком стабилизатора СН-1 является существенная зависимость амплитудного значения напряжения (до $\pm 1{,}5\%$) при изменениях нагрузки от нуля до предельной мощности (1—1,2 *квт*). Другой стабилизатор питания высоковольтного трансформатора описан в работе [14].

Для получения более высокой стабильности анодного напряжения необходимо использовать мощные электронные схемы с датчиком, непосредственно включенным в цепь высокого напряжения. Такие установки описаны в ряде работ [12, 16, 20—24]. О стабильности их можно судить по следующим данным. В работе [16] описаны две установки; одна из них на 12 *кв*, 50 *ма*, другая — на 100 *кв*, 50 *ма*. Эти напряжения были стабильны до $0{,}008\%$ при изменениях напряжения сети на $\pm 10\%$. Пульсации напряжения не превосходили 0,07 *в* в первой из этих установок и 0,175 *в* — во второй. При обычных ионизационных измерениях относительной интенсивности отдельных участков спектра стабильность этих источников высокого напряжения является даже избыточной.

Имеется, однако, ряд факторов, влияющих на интенсивность спектра даже при идеальной стабилизации режима питания рентгеновской трубки. Во время работы разборной трубки происходит распыление и испарение вещества, нанесенного на анод для съемки спектра испускания; имеет место покрытие рабочей поверхности анода веществом, перенесенным с нити накала; фольга, закрывающая окошко трубки, с течением времени покрывается распыленным веществом; положение фокусного пятна на аноде и распределение плотности потока электронов катодного пучка в пределах этого пятна подвержены некоторым, в ряде случаев существенным, изменениям. В результате совместного действия всех этих факторов наблюдаются значительные колебания интенсивности различных участков спектра.

Из сказанного видно, что стабилизация режима питания рентгеновской трубки может дать хорошие результаты лишь при работе на запаянных трубках, либо на разборных трубках, в которых обеспечен высокий вакуум — порядка 10^{-5} — 10^{-6} *торр*. Чем больше времени занимает в данной работе процесс измерения относительных интенсивностей, тем более высокий вакуум должен быть в рентгеновской трубке. Для получения надежных результатов таких измерений могут быть применены вспомогательные (контрольные) счетчики Гейгера [25], сцинтилляционные счетчики или ионизационные камеры — так называемые «мониторы». В качестве одного из методов

ЭБ "Научное наследие России"

применения монитора возможно использование его в качестве «датчика интенсивности» для автоматической стабилизации интенсивности излучения рентгеновской трубки. Стабилизация может быть достигнута воздействием на ток накала трубки, например тем же способом, который применен в стабилизаторе анодного тока Фроймана [10] (рис. 24). В этом случае по цепочке сопротивлений $R_1 — R_9$ вместо анодного тока может быть пропущен ионизационный ток. Если в качестве монитора применяется счетчик, то импульсы его предварительно усиливаются и интегрируются. Ток ионизационной камеры требует предварительного усиления с использованием электрометрической лампы в качестве первого каскада усиления. Наилучшие результаты может дать монитор, воздействующий на потенциал сетки, введенной в рентгеновскую трубку. Другие способы использования мониторов для прецизионных измерений интенсивности будут рассмотрены в гл. III.

2. Измерение высокого напряжения

Наиболее распространенным прибором для измерения высокого напряжения является шаровой разрядник. Он состоит из двух шаров равного диаметра, один из которых — неподвижный, изолированный — присоединяется к высокому напряжению через сопротивление в несколько сот *ком* (обычно — водяное), а другой — подвижный — заземляется. Разрядник имеет устройство, позволяющее медленно придвигать подвижный шар к неподвижному. В момент пробоя высокое напряжение выключают, либо быстро отодвигают подвижный шар до прекращения разряда. Шаровой разрядник, например типа ЭИ-85 с шарами диаметром 125 *мм*, имеет подвижную шкалу для отсчета расстояния между ближайшими точками обоих шаров. При сближении шаров шкала движется вместе с подвижным шаром; отсчет производится по неподвижному указателю. При быстром раздвигании шаров в момент пробоя шкала остается на месте. Это позволяет сделать отсчет после прекращения разряда и определить расстояние между шарами в момент пробоя, не выключая высокого напряжения.

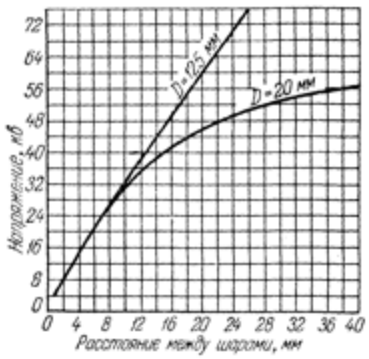

Рис. 25. Градуировочные кривые для двух шаровых разрядников при заземлении одного шара.

На рис. 25 даны графики, позволяющие по величине пробивного промежутка определить напряжение. Приведенные кривые относятся к пробою воздуха при нормальных условиях: давлении 760 *торр* и температуре 20° С. При других условиях отсчитанное по рис. 25

ЭБ "Научное наследие России"

напряжение должно быть умножено на поправочный коэффициент, величина которого может быть найдена по номограмме рис. 26.

Из сказанного ясно, что при любой форме кривой высокого напряжения измерения шаровым разрядником дают правильную величину *амплитудного* значения напряжения. Поскольку коротковолновая граница спектра определяется как раз этим значением напряжения, шаровой разрядник оказывается весьма удобным прибором при различных физических исследованиях с использованием рентгеновских лучей. Другим его достоинством является возможность абсолютных измерений напряжения. Благодаря этому шаровой разрядник применяется для градуировки прочих приборов, служащих для измерения высокого напряжения. Тщательные измерения шаровым разрядником могут иметь относительную точность до 2—3%.

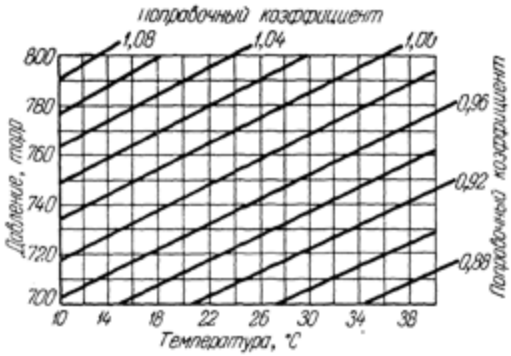

Рис. 26. Поправочный коэффициент к напряжению, измеренному шаровым разрядником.

Необходимо, однако, следить за правильным включением разрядника. Если, например, включить его параллельно высоковольтной обмотке трансформатора T_1 (рис. 15) *до* кенотрона K, то пробой искрового промежутка произойдет на расстоянии, соответствующем амплитудному значению напряжения *холостой* полуволны. Между тем, представляет интерес *рабочая* полуволна, амплитуда которой всегда меньше. Отсюда видно, что правильное измерение амплитуды рабочей полуволны возможно лишь при включении разрядника *после* кенотрона K, лучше всего — параллельно самой рентгеновской трубке P.

Существенным недостатком шарового разрядника является невозможность *непрерывного* контроля напряжения. Поэтому наряду с разрядниками в последние годы получили широкое распространение и другие киловольтметры, обеспечивающие непрерывность измерений. Более подробные сведения о шаровых разрядниках можно найти в [2, 26].

Принцип работы электростатических киловольтметров основан на механической силе электростатического взаимодействия находящихся под напряжением частей прибора. Поскольку эта сила определяется эффективным значением напряжения, киловольтметры такого типа показывают *эффективное* напряжение, вне зависимости от его формы. Градуировка электростатических киловольтметров шаровым разрядником производится на хорошо сглаженном выпрямленном постоянном

ЭБ "Научное наследие России"

напряжении. При напряжениях до 30 *кв* могут быть использованы киловольтметры типа С-96 с тремя пределами измерений: 7,5, 15 и 30 *кв* (класс точности прибора 1,5). Высоковольтный электрод этого прибора неподвижен. Заземленная подвижная часть прибора может поворачиваться под действием электрического поля. Растяжки, на которых укреплена подвижная часть, создают противодействующий момент. Укрепленное на этой части зеркальце отражает световой луч встроенной в прибор лампочки. Это устройство обеспечивает возможность отсчета по шкале, нанесенной на матовом стекле. При более высоких напряжениях может быть применен электростатический киловольтметр С-100, рассчитанный на напряжения до 75 *кв*. Существенным достоинством таких киловольтметров является чрезвычайно малая потребляемая ими мощность (только за счет утечек через изоляцию).

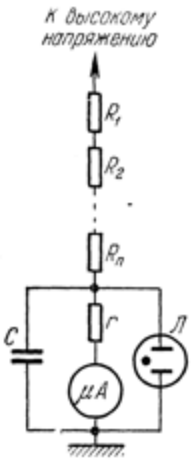

Рис. 27. Прибор для измерения среднего значения выпрямленного высокого напряжения.

Весьма удобным киловольтметром, обеспечивающим непрерывный отсчет высокого напряжения, является прибор, схема которого представлена на рис. 27. Этот прибор легко может быть изготовлен в любой лаборатории; габариты его значительно меньше габаритов других киловольтметров, рассмотренных выше. Потребляемая им мощность (несколько *вт*) достаточна мала. Поскольку в этом киловольтметре используется для измерений магнитоэлектрический микроамперметр, прибор показывает *среднее* значение высокого напряжения. Проходя по цепочке высокоомных сопротивлений R_1—R_n (рис. 27), через сравнительно малое сопротивление r и микроамперметр, ток высокого напряжения заземляется. Шкала микроамперметра может быть проградуирована так, чтобы был возможен непосредственный отсчет напряжений. Микроамперметр защищен от случайных перенапряжений газовым стабилизатором *Л*. Для этого сопротивление r подбирают таким, чтобы падение напряжения на нем при предельном напряжении, на которое рассчитан киловольтметр, немного превышало половину потенциала зажигания газового стабилизатора. Конденсатор C служит для того, чтобы при пульсирующем высоком напряжении стабилизатор *Л* не зажигался вблизи амплитудного значения напряжения. Непосредственное заземление микроамперметра делает этот прибор безопасным и позволяет встроить его, например, в пульт управления высоковольтным аппаратом.

Приведем примерный расчет киловольтметра, собранного по схеме рис. 27. Пусть прибор должен быть рассчитан на предельное амплитудное значение напряжения $V_0 = 50$ *кв*. Предположим, что схема выпрямления — полуволновая, без сглаживания пульсаций высоковольтным конденсатором. Если форма кривой напряжения синусоидальна, то предельное среднее напряжение $\overline{V}$,

ЭБ "Научное наследие России"

на которое должен быть рассчитан прибор, равно

$$\overline{V} = \frac{V_0}{\pi} \approx 16 \text{ кв}.$$

Если применяется магнитоэлектрический микроамперметр со шкалой на 100 *мка* ($\overline{i} = 0{,}1$ *ма*), то сопротивление всей цепочки $R_1 - R_n$ равно (малым сопротивлением r пренебрегаем)

$$\Sigma R = \frac{\overline{V}}{\overline{i}} = \frac{16 \cdot 10^3}{10^{-4}} = 160 \text{ Мом}.$$

Для подсчета суммарной мощности ΣW, на которую должны быть рассчитаны эти сопротивления, найдем эффективные значения силы тока и напряжения на сопротивлениях $R_1 - R_n$:

$$V_{эфф} = \frac{V_0}{2} = 25 \text{ кв};$$

$$i_{эфф} = \frac{\pi}{2}\overline{i} \approx 0{,}16 \text{ ма}.$$

Отсюда получим:

$$\Sigma W = V_{эфф} i_{эфф} = 4 \text{ вт}.$$

Следовательно, для цепочки $R_1 - R_n$ можно взять, например, 10 сопротивлений по 16 *Мом*, 0,5 *вт* каждое.

Если в качестве защитного газового стабилизатора $Л$ выбрать лампу СГЗС (потенциал зажигания 135 *в*), то предельный ток $\overline{i} = 0{,}1$ *ма* должен вызвать на сопротивлении r падение напряжения $V_1 \approx 70$ *в*. При таком выборе r лампа $Л$ вспыхнет лишь при удвоенном перенапряжении. Отсюда следует:

$$r = \frac{V_1}{\overline{i}} = \frac{70}{10^{-4}} = 0{,}7 \text{ Мом}.$$

Остается определить емкость C. Примем, что амплитуда пульсаций падения напряжения (на сопротивлении r) не должна превосходить величины $\Delta V_1 = 10$ *в*. Тогда получим:

$$C = \frac{\overline{i}\,T}{\Delta V_1} = \frac{10^{-4} \cdot 0{,}02}{10} = 0{,}2 \text{ мкф},$$

где T — период переменного тока. Конденсатор C должен быть рассчитан на напряжение 150 *в*.

3. Получение высокого вакуума и вакуумная канализация

Для откачки разборных рентгеновских трубок и вакуумных спектрографов обычно применяются два насоса, включенных последовательно: форвакуумный насос, например типа РВН-20 или ВН-461 М, и паромасляный насос, например типа ЦВЛ-100 или ММ-40 А. Описание этих (и других) насосов и основные параметры их можно найти в соответствующей литературе [27, 28].

Вакуумная установка рентгеновской трубки должна последовательно выполнить следующие операции: 1) откачать трубку форвакуумным насосом; 2) откачать трубку паромасляным насосом; 3) продолжать

ЭБ "Научное наследие России"

откачку трубки паромасляным насосом в течение нескольких часов без форвакуумного насоса; давление в трубке за все это время во всяком случае не должно подниматься выше $5 \cdot 10^{-4}$ *торр*; 4) отключить трубку от насоса и пустить в нее воздух; 5) без нарушения вакуума в паромасляном насосе откачать трубку форвакуумным насосом; 6) откачать трубку паромасляным насосом. Последние три операции позволяют быстро открыть и вновь откачать трубку, не затрачивая времени на охлаждение и повторный нагрев паромасляного насоса. Здесь следует учесть, что попадание воздуха в этот насос при кипении масла приводит к осмаливанию последнего, после чего необходимо тщательно вычистить насос и вновь залить в него масло. Наконец, вакуумная установка должна позволить пустить воздух в форвакуумный насос после его остановки.

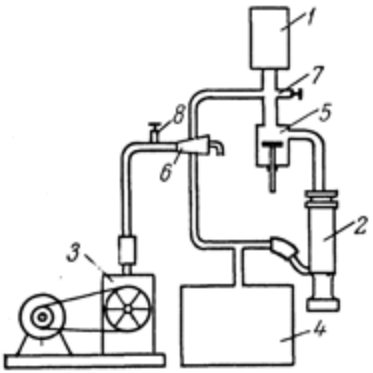

Рис. 28. Схема вакуумной установки.

1 — рентгеновская трубка, *2* — паромасляный насос, *3* — форвакуумный насос, *4* — форвакуумный баллон, *5* — высоковакуумный запорный вентиль, *6* — трехходовой кран, *7*, *8* — игольчатые вентили для пуска воздуха.

На рис. 28 представлена схема одной из указанных вакуумных установок. При конструировании ее необходимо обеспечить достаточно большую пропускную способность всей вакуумной канализации. Расчет последней может быть сделан по следующей приближенной формуле для скорости откачки S данного объема (реципиента) насосом через ряд последовательно соединенных труб:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_н} + 0{,}11\left(\frac{3}{4}\sum_i \frac{L_i}{D_i^3} + \sum_k \frac{1}{d_k^2}\right), \qquad (2{,}5)$$

где $S_н$ — производительность насоса (S и $S_н$ предполагаются выраженными в *л/сек*); L и D — длина и диаметр трубы в *см*; d — диаметр (в *см*) диафрагмы, т. е. отверстия, разделяющего две трубы разного диаметра. Диафрагма учитывается лишь в случае, если она представляет сопротивление для откачки, т. е. если при откачке поток газа движется через диафрагму из широкой трубы в более узкую.

Приведем пример расчета скорости откачки реципиента через трубу диаметром $D = 1$ *см* и длиной $L = 10$ *см*. Пусть производительность насоса (по его паспортным данным) $S_н = 40$ *л/сек*. По формуле (2,5) получим: $S = 1{,}05$ *л/сек*, т. е. труба уменьшила скорость откачки насоса в 38 раз. Если в этом примере изменить только диаметр трубы, взяв $D = 4$ *см*, то получим: $S = 26{,}4$ *л/сек*.

Из этого примера видно, насколько важно применение труб большого диаметра в той части вакуумной канализации, которая нахо-

ЭБ "Научное наследие России"

дится между паромасляным насосом и реципиентом. Если, например, форвакуумный насос обеспечивает вакуум $5 \cdot 10^{-3}$ *торр*, а паромасляный — $5 \cdot 10^{-5}$ *торр*, то объем газа, выкачиваемый этим последним насосом, сжимается в 100 раз, и скорость откачки форвакуумным насосом может быть соответственно в 100 раз меньше. Отсюда видно, что диаметры трубопроводов в форвакуумной части установки могут быть значительно меньше, чем в высоковакуумной части, без существенного сокращения общей скорости откачки.

Продолжительность t откачки реципиента до давления p_t может быть рассчитана по формуле

$$t = 2{,}30 \frac{v}{S} \lg \frac{p_0 - p_\infty}{p_t - p_\infty}, \qquad (2{,}6)$$

где v — объем реципиента в *л*, S — скорость откачки установки в *л/сек*, p_0 — начальное давление, p_∞ — предельное давление, достигаемое в реципиенте при весьма длительной откачке (t выражено в *сек*).

Пусть, например, необходимо откачать реципиент объемом $v = 5$ *л* от атмосферного давления (760 *торр*) до давления 10^{-2} *торр* при предельном обеспечиваемом форвакуумным насосом давлении 10^{-3} *торр*. Если скорость откачки $S = 0{,}2$ *л/сек*, то по формуле (2,6) получим $t = 4{,}7$ мин. Отсюда видно, что в форвакуумной части установки нет надобности применять трубы большого диаметра: даже при небольшой скорости откачки для получения форвакуума, достаточного для работы паромасляного насоса, требуется менее 5 минут.

Сделаем теперь примерный расчет продолжительности откачки паромасляным насосом реципиента объемом $v = 5$ *л* от форвакуума $p_0 = 10^{-2}$ *торр* до высокого вакуума $p_t = 5 \cdot 10^{-5}$ *торр* при предельном давлении $p_\infty = 4 \cdot 10^{-5}$ *торр*. Пусть скорость откачки $S = 10$ *л/сек*. По формуле (2,6) найдем: $t = 3{,}5$ *сек*. В действительности время, необходимое для откачки реципиента до давления $5 \cdot 10^{-5}$ *торр*, будет значительно больше, так как всегда имеет место более или менее значительное натекание реципиента извне через различные неплотности и изнутри вследствие газовыделений со всех внутренних поверхностей. Для уменьшения натекания извне необходима возможно более тщательная сборка откачиваемого прибора, а для прекращения газовыделения внутренними поверхностями следует обеспечить чистоту этих поверхностей и провести длительное прогревание всего прибора (при непрерывной откачке), что, однако, в разборных металлических рентгеновских трубках и спектрографах полностью осуществить невозможно. Поэтому высокая пропускная способность (скорость откачки) высоковакуумной части установки является необходимым условием получения высокого вакуума.

Определим предельную допустимую скорость натекания P_l реципиента, при которой вакуумная установка может еще поддерживать

ЭБ "Научное наследие России"

в нем требуемый высокий вакуум, характеризуемый давлением p. Скорость натекания P может быть измерена каким-либо вакуумметром после отключения реципиента от вакуумной установки. Наблюдая показания вакуумметра в течение примерно 10—20 мин., определяют среднюю скорость натекания P в *торр/сек*. Если скорость откачки S, рассчитанная по формуле (2,5), выражена в *л/сек*, требуемое давление p — в *торр*, то для предельной допустимой скорости натекания P_l получим:

$$P_l = \frac{S}{v} p, \tag{2,7}$$

где v — объем реципиента в *л*.

Приведем пример расчета предельной допустимой скорости натекания. Пусть объем откачиваемого спектрографа $v = 20$ *л*, скорость откачки $S = 20$ *л/сек*, необходимое давление $p = 5 \cdot 10^{-5}$ *торр*. Тогда по (2,7) найдем $P_l = 5 \cdot 10^{-5}$ *торр/сек* $= 0{,}18$ *торр/час* $= 4{,}3$ *торр/сутки*. Отсюда видно, что если по истечении суток после прекращения откачки вакуумметр покажет давление в спектрографе менее 4,3 *торр*, требуемый вакуум может быть достигнут. Если же по истечении суток давление окажется выше 4,3 *торр*, следует сразу принять меры для устранения имеющегося натекания.

Невозможность получить требуемый высокий вакуум вызвана какой-либо одной или всеми следующими причинами: 1) неисправностью насоса, 2) натеканием извне и 3) газовыделениями изнутри. Прежде всего необходимо выяснить, какая из этих трех причин имеет место. При одной лишь неисправности насоса достигнутый в реципиенте вакуум не будет существенно ухудшаться с течением времени после отключения реципиента от насосов. В этом случае нужно выяснить, какой из двух насосов неисправен — форвакуумный или паромасляный: если достигнутое в реципиенте давление выше 0,05 *торр*, неисправен форвакуумный насос, если давление ниже 0,05 *торр* — неисправен паромасляный.

При наличии значительного натекания (после отключения реципиента от насосов) нужно проследить за характером этого натекания: если скорость его (изменение давления в единицу времени) более или менее постоянна, то имеет место натекание извне. Если же скорость натекания с течением времени уменьшается и стремится к определенному пределу, то происходит газовыделение изнутри. Причиной последнего иногда является наличие пленки тяжелых фракций нефти, содержавшихся в неочищенном бензине, которым были промыты внутренние поверхности реципиента, либо наличие другого загрязнения. Указанное выше предельное давление равно в этом случае упругости пара этой пленки. Убрать ее можно тщательной промывкой хорошо очищенным бензином или другим чистым растворителем, после чего необходима длительная откачка реципиента.

Известно много способов обнаружения неплотностей, являющихся причиной течи извне. Наилучшим из них можно считать применение

ЭБ "Научное наследие России"

гелиевого течеискателя ПТИ-4А, описанного в [28]. При отсутствии этого прибора могут быть использованы другие методы. Одним из них является погружение реципиента в воду и накачивание его компрессором (или ручным поршневым насосом) до давления в несколько атмосфер. Течи могут быть обнаружены по появлению пузырьков. При другом способе наблюдают за свечением газового разрядника, питаемого катушкой Румкорфа и присоединенного к реципиенту. Прикладывая к различным местам течей тряпку, смоченную спиртом, следят за цветом свечения. Если в соответствующем месте имеется течь, пары спирта втягиваются внутрь, и разряд становится серым. Этим способом можно обнаружить течь лишь в сравнительно небольших реципиентах.

Если этими способами обнаружить течь не удается, можно попытаться обмазать все подозрительные места пластилином, каждый раз измеряя вакуум. Как только будет замазано действительное место течи, вакуум улучшится. После этого пластилин следует снять и принять меры для надежного устранения течи. Вместо пластилина может быть с успехом применен спиртовый раствор шеллака, который наносится кисточкой на подозрительные места.

Конструкции и расчет различных частей и устройств вакуумных установок, а также более подробные сведения по вакуумной технике можно найти в литературе [11, 28—37].

4. Измерение высокого вакуума

Наряду с различными вакуумметрами промышленного типа для грубых измерений вакуума часто используется стеклянный разрядник, питаемый катушкой Румкорфа. Он состоит из пробирки длиной

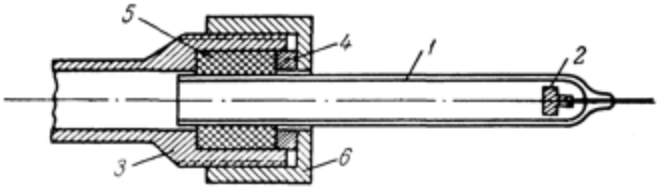

Рис. 29. Муфта для присоединения разрядника к реципиенту.

1 — стеклянная трубка разрядника, *2* — электрод, *3* — чашка, припаянная к реципиенту, *4* — шайба, *5* — толстостенная резиновая трубка, *6* — гайка с наружной накаткой.

около 12 *см* и диаметром 14—18 *мм* с впаянным в донышко электродом. Последний представляет собой алюминиевую тарелочку диаметром 10—14 *мм*, укрепленную на впаянной в пробирку проволочке. Разрядник присоединяется к реципиенту при помощи устройства, показанного на рис. 29.

ЭБ "Научное наследие России"

По характеру разряда можно ориентировочно судить о достигнутом вакууме примерно до давления $10^{-3}—5 \cdot 10^{-4}$ *торр*. При давлении порядка нескольких *торр* вдоль оси разрядника появляется сравнительно тонкий светящийся шнур. По мере улучшения вакуума шнур расширяется; при давлении 0,1 *торр* свечение заполняет все сечение разрядника и разбивается на слои, называемые стратами. Расстояние между соседними стратами зависит от длины свободного пробега молекул газа и может служить для суждения о степени разрежения. При давлении p около 0,1 *торр* длина свободного пробега l молекул воздуха равна около 1 *мм*, при $p = 0{,}01$ *торр* $l \approx 1$ *см*. С дальнейшим снижением давления расстояние между стратами становится сравнимым с длиной разрядника, а затем и больше этой длины. При давлении около 0,005 *торр* страты исчезают, остается слабое свечение (зеленоватого или голубоватого оттенка) стекла разрядника, которое усиливается при давлении около 0,002 *торр*. Свечение газа внутри разрядника при этом давлении прекращается. Свечение стекла исчезает при давлении $10^{-3}—8 \cdot 10^{-4}$ *торр*. Такой вакуум принято называть «черным вакуумом»; для нормальной работы рентгеновской трубки необходим более высокий вакуум. Свечение стекла далеко не всегда прекращается при указанном выше давлении. В зависимости от сорта стекла разрядника, чистоты его поверхности, частоты колебаний и величины приложенного к нему напряжения «черный вакуум» может наступать и при более низких давлениях, иногда до $5 \cdot 10^{-4}$ *торр*.

Из сказанного следует, что, несмотря на всю простоту изготовления и удобство пользования разрядником для измерения давления, точность таких определений очень невелика. Более точные данные можно получить с помощью термоэлектрических вакуумметров, например, типа ВТ-2 с датчиком ЛТ-2 в стеклянном баллоне или ЛТ-4М — в металлическом баллоне. Этот прибор позволяет проводить точные измерения вакуума при давлениях от 1 до 10^{-3} *торр* и ориентировочные — до 10^{-4} *торр*. Для нормальной работы рентгеновской трубки необходим более высокий вакуум; поэтому применение прибора ВТ-2 для измерения вакуума в разборной рентгеновской трубке не может быть рекомендовано. Ионизационный вакуумметр ВИ-3 с датчиком ЛМ-2 позволяет измерить давление в пределах от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-8}$ *торр*, однако срок службы датчика при давлении выше 10^{-4} *торр* настолько мал, что фактически верхним пределом этого вакуумметра следует считать 10^{-4} *торр*. Вакуумметр ВИ-3 обладает тем неудобством, что не позволяет судить о том, когда именно достигается безопасное для его датчика давление. В этом отношении более удобным является комбинированный ионизационный и термоэлектрический вакуумметр ВИТ-1 с двумя датчиками ЛМ-2 и ЛТ-2. Из этих датчиков первый (ионизационный)

ЭБ "Научное наследие России"

включается лишь тогда, когда второй (термоэлектрический) покажет предельный для него вакуум 10^{-4} *торр*. ВИТ-1 рассчитан на давления в области от 1 до $5 \cdot 10^{-8}$ *торр*.

Наиболее удобным для измерения давления в рентгеновской трубке является магнитный электроразрядный вакуумметр типа ВМБ-1 с металлическим датчиком ММ-5. Этот прибор позволяет измерять давления в пределах от $8 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ *торр*, а также позволяет осуществить блокировку при давлениях от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ *торр*. Датчик его не портится при попадании в него воздуха.

Более подробные сведения об измерениях вакуума и описание вакуумметров можно найти в имеющейся литературе [27, 28, 32, 33].

ЭБ "Научное наследие России"

ГЛАВА III

ИЗМЕРЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Наиболее распространенным методом регистрации рентгеновских лучей еще несколько лет назад являлся фотографический; ионизационная камера применялась лишь в некоторых специальных случаях. Однако за последние годы значительное распространение получила регистрация рентгеновских лучей счетчиками Гейгера и сцинтилляционными счетчиками. Эти приборы отличаются по сравнению с фотографической пленкой значительно более высокой чувствительностью и с успехом применяются для регистрации узких участков спектра (например, отдельных линий). При регистрации широких участков спектра во многих случаях более удобной оказывается все же съемка на фотопленку. Таким образом, в зависимости от конкретных условий данного исследования необходимо выбрать тот или иной метод регистрации лучей с учетом специфических особенностей этого метода.

1. Фотографическая регистрация

а) Общие сведения

Для фотографической регистрации рентгеновских лучей применяются специальные рентгеновские пленки, обычно двуслойные. Значительная чувствительность этих пленок к рентгеновским лучам обеспечивается существенно бóльшим содержанием бромистого серебра на единице площади слоя эмульсии, чем в обычных фотоматериалах. Слой такой эмульсии поглощает около 30% энергии лучей при длине волны 1 Å и только около 1% при длине волны 0,4 Å. Повышение чувствительности пленки к жесткому рентгеновскому излучению может быть достигнуто применением усиливающих экранов, плотно прижимаемых к слою эмульсии. Однако использование таких экранов при рентгено-спектральном анализе во многих случаях не может быть рекомендовано, так как приводит к расширению линий, снижению разрешающей силы и к искажению относительной интенсивности линий.

ЭБ "Научное наследие России"

В тех случаях, когда лучи падают на пленку по нормали к ней или под небольшими углами к нормали, выгоднее применять двуслойную пленку; если же лучи падают на двуслойную пленку под значительным углом к нормали, наблюдается заметное расширение линий и даже удвоение их. В таких случаях более удобной является однослойная пленка.

Чувствительность рентгеновских пленок определяется указанием доли рентгена (см. [1], стр. 70), вызывающей определенное почернение пленки (при стандартных условиях проявления), и измеряется в обратных рентгенах. В области сравнительно мягких рентгеновских лучей (при $\lambda > 2{,}5$ Å) возможно также применение кинопленки, которая при значительно меньшей чувствительности по сравнению с рентгеновскими пленками отличается от последних мелкозернистостью. Это качество кинопленки выгодно при фотометрировании. Средние размеры зерен бромистого серебра рентгеновских пленок — порядка 1,5 — 2 *мк*, т. е. в несколько раз превосходят размеры зерен кинопленки.

б) Фотоплотность

Применение фоторегистрации как точного метода нахождения относительных интенсивностей двух участков спектра основано на измерении прозрачности соответствующих участков проявленной пленки. При этом необходимо учитывать, что всякая пленка приобретает некоторую вуаль, возрастающую со сроком ее хранения. Дополнительная вуаль может также появиться в процессе проявления пленки; эта вуаль возрастает со временем проявления и в значительной мере зависит от состава проявителя и срока его хранения. При определении прозрачности отдельных участков проявленной пленки необходимо учитывать только ту часть ее почернения, которая вызвана действием регистрируемых рентгеновских лучей.

Чтобы исключить влияние общей вуали пленки, поступают следующим образом. При съемке рентгенограммы края пленки надежно предохраняются от действия рентгеновских лучей толстой металлической кассетой; изучаемый спектр выходит только на средней части рентгенограммы. Пропуская узкий луч света через необлученную часть проявленной рентгенограммы, измеряют интенсивность I_0 этого луча в произвольных единицах. Пропуская затем тот же луч света через изучаемый участок рентгенограммы, снова измеряют его интенсивность I в тех же единицах.

Интенсивность луча света, прошедшего через рентгенограмму, измеряется с помощью микрофотометра [2, 3], одна из возможных принципиальных схем которого представлена на рис. 30. Перед началом измерений фотоэлемент закрывают шторкой (на схеме не показана) и устанавливают зайчик, отраженный зеркальцем электрометра, на нулевое деление отсчетной шкалы. Открыв шторку,

ЭБ "Научное наследие России"

измеряют интенсивность i_0 света, прошедшего через необлученное место рентгенограммы. Соответствующий отсчет по шкале обозначим l_0. Затем передвигают пленку так, чтобы луч света проходил через исследуемый участок рентгенограммы. Для этого следят за изображением пленки, отброшенным объективом *4* на экран *6*, добиваясь совпадения нужного участка снимка со щелью в этом экране. Соответствующий отсчет l по шкале характеризует интенсивность i.

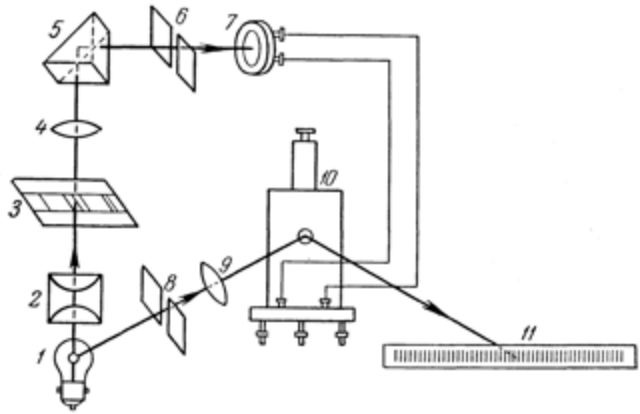

Рис. 30. Схема микрофотометра.

1 — лампа, *2* — конденсор, *3* — рентгенограмма, *4* — объектив, *5* — призма, *6* — экран со щелью, *7* — фотоэлемент, *8* — щель, *9* — объектив, *10* — электрометр, *11* — отсчетная шкала.

Конструкция микрофотометра обеспечивает с достаточной точностью пропорциональность между отбросом зайчика по отсчетной шкале и интенсивностью измеряемого света. Таким образом, $i/i_0 = l/l_0$; эти отношения определяют коэффициент прозрачности пленки и зависят только от того числа зерен бромистого серебра, которое распалось под действием исследуемого рентгеновского излучения (наличие вуали автоматически исключается).

Почернение пленки под действием рентгеновских лучей принято характеризовать величиной *логарифмической фотоплотности* (или просто *фотоплотностью*) s, которая по определению равна

$$s = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{l_0}{l}. \qquad (3,1)$$

Для нахождения относительной интенсивности различных участков рентгенограммы необходимо знать зависимость фотоплотности s от интенсивности I. Экспериментально было показано, что в рентгеновской области спектра при уменьшении интенсивности I в k раз и одновременном увеличении времени t экспозиции тоже в k раз получаются равные фотоплотности. Таким образом, фотоплотность s является функцией произведения It, которое мы будем называть *действием* H рентгеновских лучей.

ЭБ "Научное наследие России"

в) Денситометрические характеристики

Кривая, представляющая зависимость s от $H = It$, называется *денситометрической характеристикой* фотопленки. Такая кривая показана на рис. 31. В области фотоплотностей до s_0' наблюдается прямая пропорциональность между фотоплотностью s и действием H. Однако этот участок кривой расположен в области малых фотоплотностей: обычно $s_0' \approx 0{,}5$; при $s > 0{,}7$ наблюдаются уже значительные отступления от закона прямой пропорциональности. С дальнейшим возрастанием действия, при очень больших его значениях, фотоплотность достигает предельного значения s_m, после чего наступает так называемая *соляризация*, когда с возрастанием H фотоплотность s падает (эта часть кривой на рис. 31 не показана).

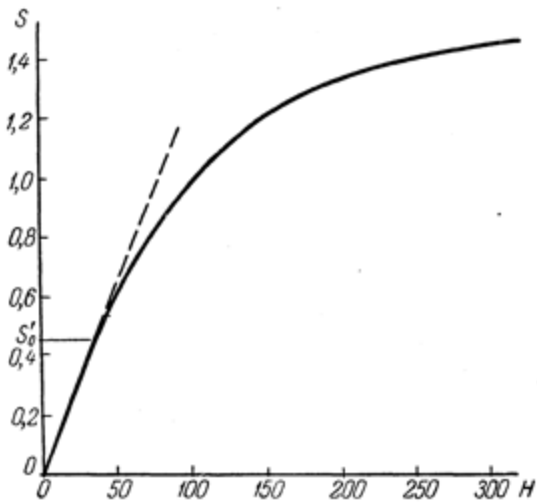

Рис. 31. Денситометрическая характеристика фотопленки.

Масштаб по оси абсцисс произволен.

На рис. 32 представлены фотометрические кривые спектральной линии, снятой при разных экспозициях. Нижней кривой *1* соответствует наименьшая экспозиция — максимум ее лишь ненамного выходит за предел s_0' прямой пропорциональности между s и H. Так как все точки линии сняты при одной экспозиции t, то соответствующие этим точкам (вдоль спектра) фотоплотности s практически пропорциональны интенсивности I. Таким образом, форма кривой *1* почти не искажена. При возрастании экспозиции фотоплотности нижней части кривой (до уровня s_0') растут пропорционально экспозиции, тогда как фотоплотности верхней части кривой увеличиваются медленнее, что следует из рис. 31. Наступает искажение формы кривой: верхняя половина ее оказывается короче нижней. Дальнейшее увеличение экспозиции приводит ко все возрастающим искажениям. Когда вершина кривой доходит до s_m, она становится плоской, а затем, при наступлении соляризации, проваливается вниз, линия кажется удвоенной (кривая *5* на рис. 32). Из этого примера видно, какое большое значение имеет восстановление истинной формы спектра по его фотометрической кривой. Между тем, как будет показано

ЭБ "Научное наследие России"

ниже, точные измерения фотоплотности при $s < 0{,}3$ не могут быть проведены, а при $s > 0{,}5$ теряется пропорциональность между s и H. Отсюда видно, что денситометрическая характеристика, представленная на рис. 31, может быть использована лишь в небольшом интервале фотоплотностей, а потому во многих практических случаях неудобна.

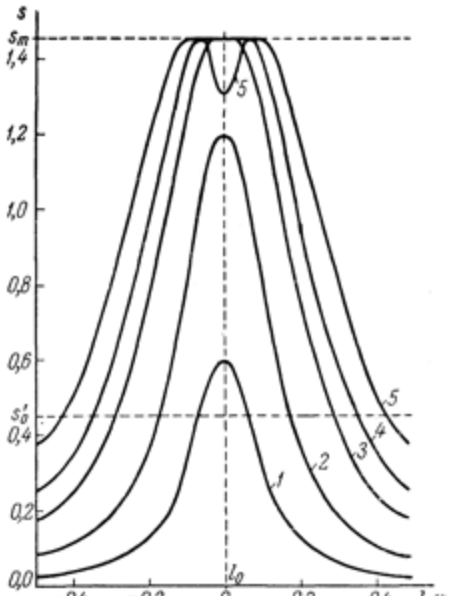

Рис. 32. Фотометрические кривые спектральной линии при различных экспозициях.

l — расстояние вдоль рентгенограммы; l_0 — положение максимума интенсивности линии. Экспозиции возрастают в порядке поставленных номеров.

На рис. 33 представлена другая денситометрическая характеристика, которую мы будем называть *полулогарифмической*. Эта характеристика представляет собой график зависимости фотоплотности s от $\lg H$. Соответствующая кривая отличается линейным участком в более удобном и более широком интервале фотоплотностей: от $s' \approx 0{,}4 - 0{,}5$ до $s'' \approx 1{,}2 - 1{,}8$. Действия, соответствующие этим фотоплотностям, обозначим H' и H''; отношение H''/H' обычно достигает 4—6. Таким образом, если интенсивности отдельных точек исследуемого спектра отличаются не более чем в 4—6 раз, а соответствующие им фотоплотности не вышли за пределы интервала $s' - s''$, то полулогарифмическая денситометрическая характеристика (рис. 33) позволяет найти правильное распределение относительной интенсивности спектра вдоль рентгенограммы.

Часть кривой на рис. 33 до начала линейного участка соответствует *области недодержек*, а часть, расположенная за линейным участком, соответствует *области передержек*. Полулогарифмическую характеристику удается точнее всего построить по экспериментальным данным в области линейного участка. При соблюдении стандартных условий проявления (состав и температура проявителя, продолжительность проявления) для данного сорта пленки наилучшую воспроизводимость обнаруживает именно линейный участок этой характеристики. Поэтому, если фотоплотность s исследуемого участка спектра находится в пределах от 0,4—0,5 до s'', то пользуются полулогарифмической характеристикой. Если же $s < 0{,}5$, то предпочитают характеристику типа рис. 31. Сочетание обеих кривых позволяет расширить рабочий интервал интенсивностей и фотоплотностей, хотя по-

ЭБ "Научное наследие России"

строение двух кривых и пользование разными кривыми для различных точек одного спектра представляет существенное неудобство метода фотоплотностей.

Линейный участок полулогарифмической денситометрической характеристики может быть представлен уравнением

$$s = \gamma \lg H - a, \qquad (3,2)$$

где γ и a — параметры, зависящие от условий проявления и сорта пленки. Чем больше разность Δs (рис. 33) фотоплотностей двух участков спектра с постоянным отношением интенсивностей (т. е. постоянной длиной отрезка $\Delta \lg H$), тем больше контрастность пленки. Поэтому параметр γ называется *коэффициентом контрастности* пленки. Он обнаруживает небольшую зависимость от длины волны, вследствие чего построение денситометрической характеристики по данным эксперимента необходимо проводить по какой-либо линии, расположенной сравнительно близко к исследуемому участку спектра.

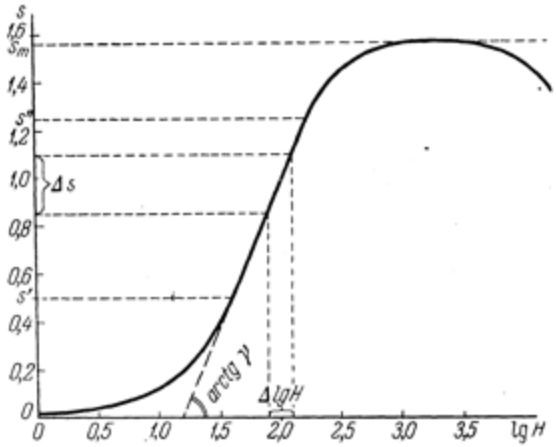

Рис. 33. Полулогарифмическая денситометрическая характеристика фотопленки.

Один из способов построения денситометрической характеристики состоит в следующем. Рентгеновские лучи пропускают через узкое окошко в свинцовом экране на расположенную за ним фотопленку. Пленка представляет собой узкую полоску шириной 20 *мм* и длиной 120 *мм*. Окошко в экране делают прямоугольной формы шириной 4 *мм* и высотой 10 *мм*. Режим работы рентгеновской трубки подбирается таким, чтобы за 4 сек. фотоплотность s получалась около 0,02—0,04. Затем при неизменном режиме работы трубки, т. е. при постоянной интенсивности I, снимают 9—10 снимков с удваивающимися экспозициями, начиная от 4 сек., и, наконец, для контроля повторяют несколько первых экспозиций. При этом каждый раз передвигают пленку на 8 *мм* так, чтобы между соседними снимками оказывался необлученный участок пленки шириной 4 *мм*. После проявления пленки ее фотометрируют, определяя фотоплотности s для каждой экспозиции t, и строят зависимость s от $\lg t$. Полученный таким образом график отличается от полулогарифмической денситометрической характеристики только тем, что он

ЭБ "Научное наследие России"

сдвинут по оси абсцисс на постоянный для всех его точек отрезок, равный $\lg I$; при измерениях относительных интенсивностей это несущественно.

Изложенный простой метод обладает, однако, тем существенным недостатком, что малые экспозиции трудно выдержать с достаточной точностью, а суммарная продолжительность всех экспозиций (более часа при десятикратном удваивании) столь велика, что строгое постоянство интенсивности излучения трудно обеспечить. Поэтому были разработаны также и другие экспериментальные приемы построения денситометрических характеристик, свободные от указанных недостатков. Один из таких приемов — «метод двух экспозиций» [4, 5] — состоит в том, что через окошко в свинцовом экране последовательно снимают на соседние участки пленки одну и ту же яркую линию спектра. В отличие от описанного выше метода, таких снимков делают только два, с экспозициями, отличающимися в k раз (при постоянном режиме работы трубки). Из этих двух экспозиций бóльшую подбирают так, чтобы максимум интенсивности линии имел фотоплотность, во всяком случае не меньшую всех фотоплотностей, встречающихся на исследуемых рентгенограммах. После проявления пленки обе снятые линии фотометрируют. Зависимость фотоплотности от расстояния L вдоль пленки (в направлении дисперсии) строят для обеих линий на общем графике так, чтобы максимумы двух кривых были расположены на одной ординате. Пример такого графика приведен на рис. 34, где максимумы линий совмещены с осью ординат (показаны только правые половины кривых). Верхняя кривая соответствует большему значению действия H. Фотоплотность максимума этой кривой обозначим s_0. Соответствующему этой точке действию припишем произвольное значение H_0. Фотоплотность максимума нижней кривой обозначим s_1. Соответствующее этой фотоплотности действие $H_1 = H_0/k$. Через максимум нижней кривой проведем горизонтальную линию до пересечения с верхней кривой в точке a_1. Из этой точки опустим вертикальную линию до пересечения с нижней кривой в точке b_1. Очевидно, что фотоплотность точки a_1 равна s_1, а соответствующее ей действие — H_1. Фотоплотность точки b_1 обозначим s_2. Соответствующее этой фотоплотности действие $H_2 = H_1/k = H_0/k^2$.

Переходя аналогичными построениями к точкам a_2, b_2, a_3, b_3, ... (рис. 34), мы будем каждый раз получать соответствующие друг другу значения фотоплотности s_n и действия $H_n = H_0/k^n$. По этим пáрам значений могут быть построены денситометрические характеристики $s(H)$ или $s(\lg H)$. Именно таким образом по данным рис. 34 были получены кривые рис. 31 и 33. При этом было положено $H_0 = 300$. Очевидно, что построенные денситометрические характеристики будут тем точнее, чем шире снимаемая линия. Следует заметить, что метод двух экспозиций не требует использования симметричных линий. Поэтому при работе на спектрографах с изогнутыми

ЭБ "Научное наследие России"

кристаллами можно рекомендовать делать внефокальные снимки линий так, чтобы ширина их на середине максимума была не менее 0,4 *мм*.

Другой метод, предложенный Протопоповым [6—8], может быть назван «методом дублетов». Для построения денситометрической кривой по этому методу необходимо снять на одну пленку дублет $K\alpha$ какого-либо элемента с несколькими различными (произвольными)

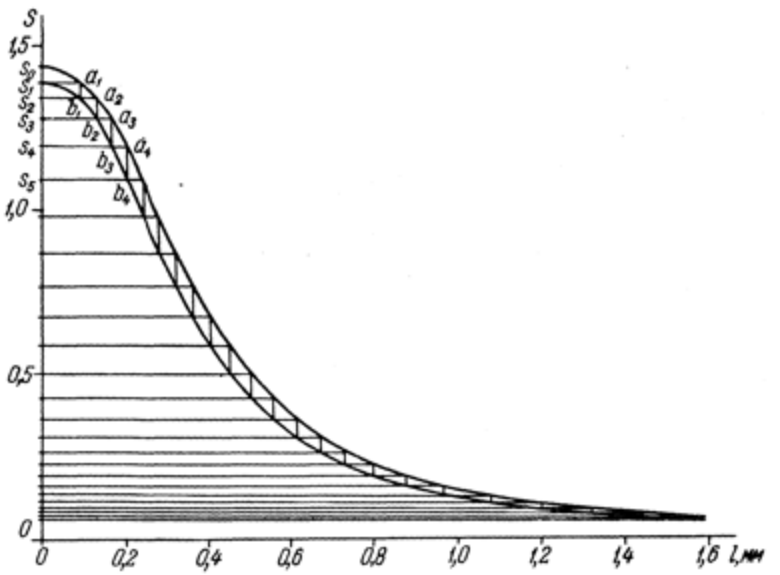

Рис. 34. Вспомогательный график к методу двух экспозиций.
Отношение экспозиций $k=1{,}2$.

экспозициями. Отношение интенсивностей (в максимуме) двух линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ обозначим $\varkappa$. Поскольку каждая из этих линий выходит на фоне сплошного и рассеянного излучений, $\varkappa$ будет несколько меньше истинного отношения интенсивностей линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$*). Фотометрируя пленку, находят соответствующие им фотоплотности

*) Излагаемый здесь метод дублетов несколько отличается от описанного в [6—8] метода. При определении фотоплотности Протопопов предлагал вместо измерения интенсивности I_0 пучка света, прошедшего через вуаль на необлученном участке рентгенограммы, измерять эту интенсивность при прохождении света через участок фона сплошного спектра и рассеянного излучения рядом с фотометрируемой линией. В этом случае Протопопов считал возможным не учитывать интенсивности фона, на котором выходит дублет, и значение $\varkappa$ брать из таблиц относительных интенсивностей линий (см., например, [1], стр. 491). Нетрудно, однако, видеть, что определенная указанным способом «фотоплотность» отличается от общепринятой. Отличие это будет тем больше, чем больше относительная интенсивность фона.

ЭБ "Научное наследие России"

s_1 и s_2 для каждого из снятых дублетов. Отношение s_1/s_2 убывает с возрастанием экспозиции. Одновременно возрастает фотоплотность s_2 линии $K\alpha_2$. Поэтому можно рассматривать отношение s_1/s_2 как функцию от s_2:

$$\frac{s_1}{s_2} = f(s_2). \tag{3,3}$$

Как показал Протопопов [6], график этой функции практически представляет собой прямую (см. рис. 35).

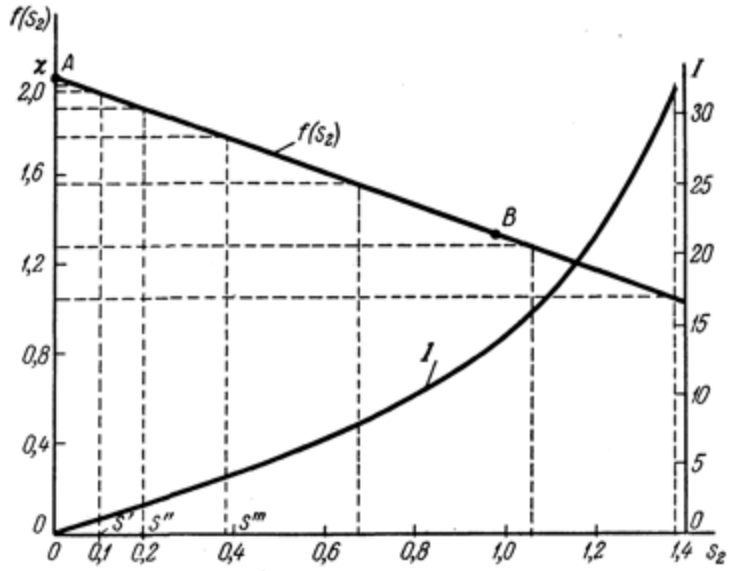

Рис. 35. Вспомогательный график к методу дублетов.

Как указывалось выше, в области малых фотоплотностей последние пропорциональны действию H (рис. 31). Отсюда следует, что чем меньше s, тем точнее равенство $f(s_2) \approx \varkappa$. Точка A (рис. 35) пересечения прямой $f(s_2)$ с осью ординат соответствует точному значению $\varkappa$, которое может быть таким образом найдено *для данных условий эксперимента* ($\varkappa$ зависит от относительной интенсивности фона, т. е. напряжения на трубке, и от защиты пленки от рассеянного излучения). Если в дальнейшем не менять условия эксперимента, влияющие на величину $\varkappa$, то график функции $f(s_2)$ может быть построен по *одному* снимку выбранного дублета $K\alpha$, т. е. по одной точке B (рис. 35), поскольку точка A фиксирована и уже известна.

После того как построена прямая $f(s_2)$, денситометрическая характеристика может быть найдена следующим образом. Выбираем на оси абсцисс (рис. 35) фотоплотность s' в области малых значений s_2; удобно, например, положить $s' = 0{,}1$. Находим соответствующее

ЭБ "Научное наследие России"

значение $f(s')$. Если принять, что s' представляет фотоплотность линии $K\alpha_2$ некоторого фиктивного дублета $K\alpha_{1,2}$, то фотоплотность s'' линии $K\alpha_1$ того же дублета согласно (3,3) будет равна

$$s'' = s' f(s').$$

Найдя s'', откладываем ее по оси абсцисс и определяем $f(s'')$. Приняв теперь, что s'' представляет фотоплотность линии $K\alpha_2$ другого фиктивного дублета $K\alpha_{1,2}$, найдем фотоплотность s''' линии $K\alpha_1$ этого дублета:

$$s''' = s'' f(s'').$$

Продолжая аналогичные построения и расчеты далее, получим набор значений фотоплотностей s', s'', s''', ... фиктивных линий, интенсивности I которых возрастают в геометрической прогрессии:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{I_2}{I_3} = \ldots = \varkappa.$$

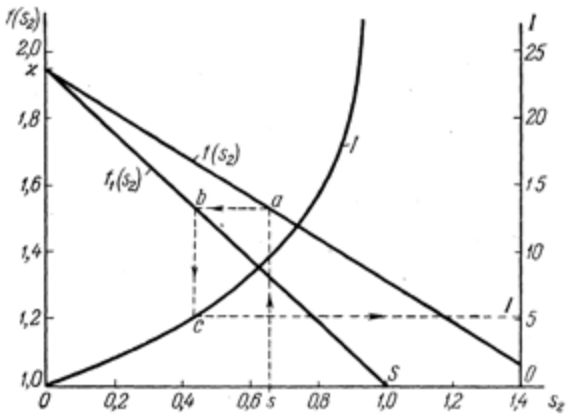

Рис. 36. Рабочий график к методу дублетов.

Если условно принять, что фотоплотности s' соответствует интенсивность $I_1 = 1$, то фотоплотности s'' соответствует интенсивность $\varkappa$, s''' — интенсивность $\varkappa^2$ и т. д. Таким образом, мы получаем пары соответствующих значений фотоплотности s и интенсивности I, по которым теперь может быть построена либо денситометрическая кривая $I(s)$ (рис. 35), либо кривая $s(H)$ (рис. 31), либо, наконец, кривая $s(\lg H)$ (рис. 33).

Метод дублетов особенно удобен в том отношении, что после определения $\varkappa$ все построение может быть выполнено по *одному* снимку дублета с *произвольной* экспозицией. Такой дублет может быть всегда снят на *каждой* рентгенограмме. Это позволяет исключить ошибки, связанные с неоднородностью различных участков пленки, из которой вырезается небольшой кусок для снятия спектра; исключаются также и ошибки, связанные с нестандартностью состава проявителя и условий проявления.

Как показал Протопопов [8], построения особой денситометрической кривой $I(s)$ для каждой рентгенограммы не требуется. Такую кривую можно построить один раз для некоторой условной прямой $f_1(s_2)$, соединяющей точку $\varkappa$ на ординате с точкой S, определяемой координатами $f(s_2) = s_2 = 1{,}0$ (рис. 36). Для каждой рентгенограммы строится своя (истинная) прямая $f(s_2)$, однако не на том же графике, а на кальке, наложенной на этот график. Интенсивность, соответ-

ЭБ "Научное наследие России"

ствующая каждой измеренной фотоплотности s, определяется следующим простым построением. Из точки s (рис. 36) проводится вертикальная прямая до точки a на прямой $f(s_2)$, из точки a — горизонтальная прямая до точки b на условной прямой $f_1(s_2)$, а затем — снова вертикальная прямая до точки c на кривой I; наконец, горизонтальная прямая из точки c до оси I позволяет отсчитать требуемую интенсивность I.

г) Определение относительной интенсивности линий

При определении относительной интенсивности I_1/I_2 двух линий необходимо учесть фон, на котором они выходят, и исключить его влияние. Фотометрирование пленки может проводиться на микрофотометре типа МФ-2 [2] или МФ-4 с непосредственным отсчетом фотоплотностей по шкале. При закрытом шторкой фотоэлементе фототок отсутствует. Это соответствует «бесконечно большой фотоплотности». Отраженное от зеркальца гальванометра изображение шкалы устанавливается меткой ∞ на неподвижную отсчетную риску. Открыв шторку и наведя на щель фотоэлемента (рис. 30) изображение необлученного участка рентгенограммы, подбирают силу пучка света, проходящего через пленку, так, чтобы нуль шкалы фотоплотностей оказался против отсчетной риски. Для регулирования силы света служат ступенчатый фильтр и «серый оптический клин», обеспечивающий плавное изменение интенсивности света. Если теперь наводить на щель фотоэлемента различные участки рентгенограммы, то по шкале может быть непосредственно произведен отсчет фотоплотности s этих участков.

Фотометрирование может быть также произведено на регистрирующем микрофотометре типа МФ-4 или описанном в работе [3]. В этих микрофотометрах каретка с рентгенограммой движется от мотора в направлении, перпендикулярном к щели. Одновременно и синхронно с нею движется и регистрирующая фотопластинка (или вращается барабан с лентой осциллографической фотобумаги); скорость движения последней в k раз превосходит скорость движения рентгенограммы. Величина k характеризует увеличение микрофотограммы по сравнению с рентгенограммой и может меняться в широких пределах. При изменении освещенности фотоэлемента световой зайчик, отраженный от зеркальца гальванометра (или электрометра), перемещается вдоль фотопластинки в направлении, перпендикулярном к ее движению. Оптическая система осветителя гальванометра дает на фотопластинке тонкую световую линию (изображение узкой щели), параллельную направлению движения пластинки. Перед самой пластинкой помещается цилиндрическая линза, ось которой перпендикулярна к направлению движения пластинки. Линза фокусирует световую линию в точку на поверхности пластинки. При синхронном движении рентгенограммы и фотопластинки на последней будет за-

ЭБ "Научное наследие России"

фиксирована зависимость отклонения l гальванометра от длины вдоль рентгенограммы (в направлении дисперсии).

Для определения фотоплотности на регистрирующем микрофотометре необходимо получить на фотопластинке (или осциллографической ленте) три записи: 1) темновую линию — при закрытой шторке (или погашенной лампе осветителя пленки), 2) линию вуали — при фотометрировании необлученного участка рентгенограммы и 3) основную кривую — при фотометрировании участка исследуемого спектра. Схема такой микрофотограммы представлена на рис. 37. Основная кривая *3* состоит из линии фона (сплошной спектр и рассеянное излучение) и пиков, соответствующих спектральным линиям.

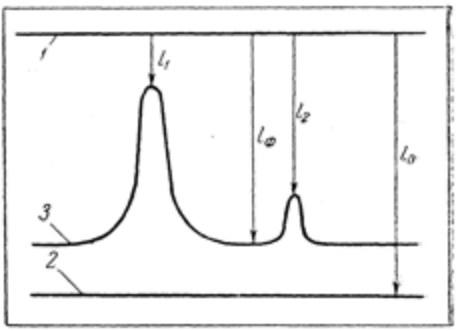

Рис. 37. Схема микрофотограммы, получаемой на регистрирующем микрофотометре.

1 — темновая линия, *2* — линия вуали, *3* — основная кривая.

Если наибольшая фотоплотность исследуемого участка рентгенограммы не превосходит предела s_0' пропорциональности между фотоплотностью s и действием H (рис. 31), то определение относительных интенсивностей линий с учетом фона производится следующим образом. По микрофотограмме измеряются отбросы гальванометра l_1 и l_2 в максимумах интенсивности линий, l_Φ — для фона и l_0 — для вуали (рис. 37). Если линия фона имеет некоторый наклон, то для каждой линии l_Φ будет иметь свое значение, которое получают, усредняя отсчеты на фоне по обе стороны от линии. Затем определяют по (3,1) фотоплотности s_1 и s_2, соответствующие максимумам интенсивности линий, и s_Φ — для фона:

$$s_1 = \lg \frac{l_0}{l_1}; \quad s_2 = \lg \frac{l_0}{l_2}; \quad s_\Phi = \lg \frac{l_0}{l_\Phi}.$$

На нерегистрирующем микрофотометре МФ-2 (или МФ-4) эти фотоплотности могут быть измерены непосредственно. Отношение интенсивностей I_1 и I_2 линий вычисляют по формуле

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{s_1 - s_\Phi}{s_2 - s_\Phi}. \qquad (3,4)$$

Если же наибольшая фотоплотность исследуемого участка рентгенограммы превосходит предел пропорциональности s_0', то для обработки результатов фотометрирования необходимо предварительно

ЭБ "Научное наследие России"

построить денситометрическую характеристику $s(\lg H)$ фотопленки (рис. 33). При этом для H условно выбирается произвольная единица измерения. Начальный участок денситометрической характеристики (нелинейную область до s') удобнее построить отдельно в координатах $s(H)$ (рис. 31), измеряя H в тех же единицах.

Определив s_1, s_2 и s_ϕ, как указано выше, для каждой из этих фотоплотностей по денситометрическим характеристикам находят соответствующие им значения интенсивностей I_1', I_2', I_ϕ (поскольку все части рентгенограммы снимаются одновременно, интенсивность I для всех ее частей пропорциональна действию H). Отношение интенсивностей I_1 и I_2 линий может быть найдено по формуле:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{I_1' - I_\phi}{I_2' - I_\phi}. \tag{3,5}$$

При отсутствии микрофотометра отношение I_1/I_2 с достаточной в некоторых случаях точностью может быть найдено по так называемому *методу клина* [9—11], заключающемуся в следующем. В спектрографе непосредственно перед пленкой помещают алюминиевый клин, ребро которого параллельно направлению дисперсии. Толщина клина в основании — от 0,5 до 2 *мм* (в зависимости от области длин волн), высота — от 10 до 35 *мм* (в зависимости от длины линий на спектрограмме). Участок линий, закрываемый клином, должен иметь одинаковую интенсивность по всей его длине. Толщина клина возле ребра должна быть возможно меньше.

Линии спектра, снятые через клин, у самого его ребра имеют на спектрограмме большую фотоплотность; последняя убывает вдоль длины линии, и на некотором расстоянии h от ребра линия исчезает: фотоплотность s_l ее в этом месте зависит от конкретных условий эксперимента, а также от особенностей зрения экспериментатора. Это предельное значение фотоплотности, а следовательно, и соответствующие ему предельные действие H_l и интенсивность I_l, можно считать постоянными для всех линий спектрограммы.

Пусть необходимо найти отношение интенсивностей I_1 и I_2 двух очень близких линий спектрограммы, снятой через клин. Предположим, что обе линии сняты в одном порядке отражения, а следовательно, длины волн их λ_1 и λ_2 и коэффициенты ослабления μ_1 и μ_2 также очень близки; положим $\mu_1 = \mu_2 = \mu$. По закону ослабления (см. [1], стр. 148) равенство предельных интенсивностей обеих линий может быть записано в следующем виде:

$$I_1 e^{-\mu x_1} = I_2 e^{-\mu x_2},$$

где x_1 и x_2 — толщины клина в тех его местах, где кончаются соответствующие линии, т. е. где интенсивность их равна I_l. Отсюда следует:

$$\frac{I_1}{I_2} = e^{\mu (x_1 - x_2)}.$$

ЭБ "Научное наследие России"

Если одна сторона клина при проведении экспозиции была установлена параллельно пленке, то x_1 и x_2 связаны с соответствующими длинами h_1 и h_2 линий соотношениями

$$x_1 = h_1 \operatorname{tg} \alpha,$$
$$x_2 = h_2 \operatorname{tg} \alpha,$$

где α — угол клина. Таким образом,

$$x_1 - x_2 = (h_1 - h_2) \operatorname{tg} \alpha = \Delta h \operatorname{tg} \alpha.$$

Отсюда получаем:

$$\frac{I_1}{I_2} = e^{\mu \operatorname{tg} \alpha \cdot \Delta h},$$

или в более удобной форме:

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = k \Delta h, \tag{3,6}$$

где

$$k = 0{,}43 \mu \operatorname{tg} \alpha.^4 \tag{3,7}$$

Постоянная (для данной пары линий) k может быть вычислена по (3,7), либо определена экспериментально в случаях, когда отношение интенсивностей I_1/I_2 известно. Относительная погрешность метода, как показал Демьяников [11], имеет порядок 10%.

При пользовании фотографическим методом для нахождения отношения интенсивностей двух линий следует учитывать, что относительная погрешность результата измерений будет тем меньше, чем ближе определяемое отношение к единице. Чем больше отличаются друг от друга сравниваемые интенсивности, тем больше вероятная ошибка найденного отношения.

д) «Условная фотоплотность»

При построении денситометрической характеристики $s(\lg H)$ наилучшая воспроизводимость получается в линейной ее области (рис. 33), которой соответствует интервал значений $\lg H$ порядка 0,6—0,8. Отсюда видно, что в пределах линейного участка могут быть измерены интенсивности, отличающиеся не более чем в 4—6 раз. Для того чтобы определение относительной интенсивности таких линий могло быть выполнено в пределах линейного участка характеристики, необходимо весьма тщательно подобрать экспозицию: фотоплотность более слабой линии должна оказаться в самом начале этого участка, а фотоплотность наиболее интенсивной — в его конце. Это создает значительные неудобства при пользовании фотографическим методом регистрации и существенно ограничивает область его применения.

ЭБ "Научное наследие России"

Как показали Сэмпсон и Бэйкер [12, 13] для оптической области спектра и Блохин [14] — для рентгеновской области, денситометрическую характеристику можно спрямить, значительно расширив линейный ее участок, если заменить фотоплотность s, определенную по (3,1), так называемой «условной фотоплотностью» w:

$$w = \lg\left(\frac{I_0}{I} - 1\right). \tag{3,8}$$

Денситометрическая характеристика $w(\lg H)$ изображена на рис. 38. Она полностью соответствует кривой $s(\lg H)$ рис. 33, так как обе кривые построены по одному ряду измерений. На рис. 38 на левой оси ординат отмечены начало w' и конец w'' линейного участка характеристики $w(\lg H)$. Для сравнения на правой оси ординат отмечены начало s' и конец s'' характеристики $s(\lg H)$ по рис. 33. Можно заметить, что верхние концы линейных участков заканчиваются при одинаковых значениях фотоплотности s'', тогда как нижняя граница линейного участка характеристики $w(\lg H)$ соответствует значительно меньшему значению фотоплотности, чем в случае характеристики $s(\lg H)$.

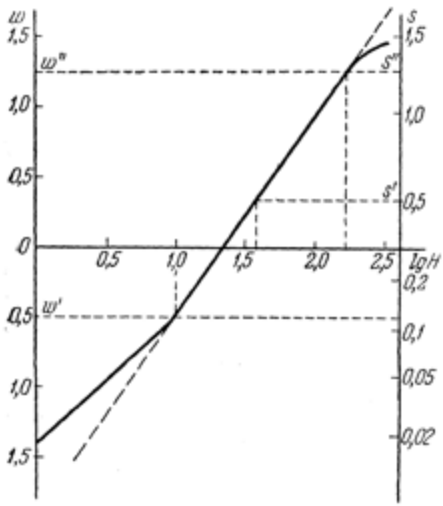

Рис. 38. Денситометрическая характеристика «условной фотоплотности» w.

Интервал значений действия H в пределах линейного участка характеристики $w(\lg H)$ превосходит соответствующий интервал характеристики $s(\lg H)$ почти в 4 раза и позволяет найти отношение интенсивностей линий, из которых одна ярче другой более чем в 16 раз. Благодаря этому «условная фотоплотность» w оказывается во многих случаях значительно более удобной характеристикой почернения пленки, чем фотоплотность s. Связь между w и s устанавливается формулами (3,1) и (3,8). Таблицы значений w для известных значений s можно найти в имеющейся литературе (см. [15], стр. 316—318, а также [16], стр. 62—64).

Линейный участок характеристики $w(\lg H)$ можно представить уравнением

$$w = \gamma' \lg H - a', \tag{3,9}$$

аналогичным уравнению (3,2). Параметр γ' также характеризует контрастность пленки.

ЭБ "Научное наследие России"

е) P-функция

Как видно из рис. 38, в области малых фотоплотностей функция $w(\lg H)$ отступает от линейного закона. Сравнивая выражения (3,1) и (3,8), мы видим, что при больших значениях фотоплотности s (когда $l_0/l \gg 1$) функция $w \approx s$, но всегда $w < s$. В ряде работ (в области оптических спектров) [17, 18] были предприняты поиски функции $P(s, w)$, зависимость которой от $\lg H$ была бы линейной вплоть до самых малых фотоплотностей s. Рис. 38 показывает, что для дальнейшего спрямления характеристики $w(\lg H)$ необходимо уменьшить значения w в области малых фотоплотностей, не изменяя существенно хода этой кривой в области больших фотоплотностей. Этому условию, в частности, удовлетворяет так называемая «P-функция»:

$$P = w - q(s - w), \tag{3,10}$$

где обычно параметр $q > 0$. Действительно, как было показано выше, разность $s - w$ всегда положительна и в области больших фотоплотностей очень мала. Применимость этой функции в области рентгеновских лучей была показана Вайнштейном [19—21] (см. также [16], стр. 65—72).

Параметр q учитывает особенности фотопленки и процесса проявления. Чтобы определить его, на абсциссе денситометрической характеристики $s(\lg H)$ (рис. 33) выбирают два отрезка $\Delta_1(\lg H)$ и $\Delta_2(\lg H)$ равной длины (порядка 0,2), из них один — в области начального изгиба кривой, а другой — в линейной области. Для этих отрезков по кривой $s(\lg H)$ определяют соответствующие им интервалы значений $\Delta_1 s$ и $\Delta_2 s$. Пересчитав их на «условные фотоплотности» w, находят соответствующие интервалы $\Delta_1 w$ и $\Delta_2 w$. Для интервала $\Delta_1(\lg H)$ по (3,10) получим:

$$\Delta_1 P = \Delta_1 w - q(\Delta_1 s - \Delta_1 w);$$

для интервала $\Delta_2(\lg H)$ аналогично найдем:

$$\Delta_2 P = \Delta_2 w - q(\Delta_2 s - \Delta_2 w).$$

Если функция (3,10) дает линейную зависимость $P(\lg H)$ в широкой области значений $\lg H$, то из равенства интервалов $\Delta_1(\lg H)$ и $\Delta_2(\lg H)$ вытекает равенство интервалов $\Delta_1 P$ и $\Delta_2 P$, откуда следует:

$$q = \frac{\Delta_2 w - \Delta_1 w}{(\Delta_2 s - \Delta_1 s) - (\Delta_2 w - \Delta_1 w)}. \tag{3,11}$$

Из равенства указанных интервалов также следует, что отношения действий H, соответствующих концам этих интервалов, должны быть равны. Если сделать снимок какого-либо дублета $K\alpha_{1,2}$, закрыв половину его (по длине линий) специально подобранным поглотителем,

ЭБ "Научное наследие России"

то на одной рентгенограмме окажутся два снимка дублетов с одинаковым отношением интенсивностей, а следовательно, и действий H. Экспозицию и поглотитель подбирают так, чтобы фотоплотности линий одного из этих снимков были расположены в области недодержек, а фотоплотности другого — в линейной области характеристики $s(\lg H)$. Определяют фотоплотности s и «условные фотоплотности» w для максимумов почернения каждой линии обоих дублетов. Разности значений s и w для более слабого дублета обозначают $\Delta_1 s$ и $\Delta_1 w$, а для более яркого дублета — $\Delta_2 s$ и $\Delta_2 w$. Тогда по формуле (3,11) может быть найдена величина параметра q. Этот метод был предложен в [19].

Поскольку P-функция спрямляет денситометрическую характеристику в широком интервале фотоплотностей, зависимость P от $\lg H$ может быть представлена уравнением:

$$P = \gamma'' \lg H - a'', \tag{3,12}$$

аналогичным (3,2) и (3,9). Контрастность γ'' может быть найдена по угловому коэффициенту характеристики $P(\lg H)$.

Величину P по известным s и q можно определить «механическим P-преобразователем», описанным в [21] (см. также [16], стр. 72—75).

ж) Выбор оптимальной экспозиции

Вопрос о выборе оптимальной экспозиции для получения наибольшей контрастности спектра был рассмотрен Блохиным теоретически [14] и проверен экспериментально [22]. Поскольку «условная фотоплотность» w спрямляет денситометрическую характеристику в достаточно широкой области фотоплотностей, будем исходить из уравнения (3,9), положив

$$a' = \gamma' \lg h.$$

Введенный таким образом новый параметр h позволяет записать уравнение (3,9) в виде

$$w = \lg (H')^{\gamma'}, \tag{3,13}$$

где $H' = H/h$ также является действием, измеренным лишь в новых, в h раз бóльших единицах. Поскольку в относительных измерениях интенсивностей выбор единиц измерения произволен, в дальнейшем мы заменим (3,9) уравнением (3,13).

Сравнивая (3,13) с (3,8), получим:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + (H')^{\gamma'}}. \tag{3,14}$$

Приравнивая вторую производную от I/I_0 по $\lg H'$ нулю,

$$\frac{d^2\left(\frac{I}{I_0}\right)}{d(\lg H')^2} = -(\gamma')^2 \frac{(H')^{\gamma'}}{[1 + (H')^{\gamma'}]^2} \left[1 - \frac{2(H')^{\gamma'}}{1 + (H')^{\gamma'}}\right] = 0,$$

ЭБ "Научное наследие России"

найдем условие для точки перегиба кривой $l/l_0 = f(\lg H')$:

$$(H')^{\gamma'} = 1,$$

откуда по (3,14) находим:

$$\frac{l}{l_0} = \frac{1}{2}, \qquad (3,15)$$

что по (3,1) соответствует значению фотоплотности s

$$s = \lg 2 \approx 0{,}30. \qquad (3,16)$$

Кривая (3,14) зависимости l/l_0 от $\lg H'$ представлена на рис. 39. Эта кривая позволяет определить оптимальную экспозицию t_0, при которой обеспечивается наибольшая контрастность спектра, т. е. *наибольшая разность непосредственно измеряемых величин*. В случае фотографической регистрации спектра такой величиной является отброс гальванометра l (рис. 37). Следует, однако, принять во внимание, что l зависит не только от почернения данного участка пленки, но также и от электрических и геометрических параметров микрофотометра. Чтобы исключить влияние последних, лучше принять за непосредственно измеряемую величину отношение l/l_0, однозначно связанное формулой (3,1) с фотоплотностью s.

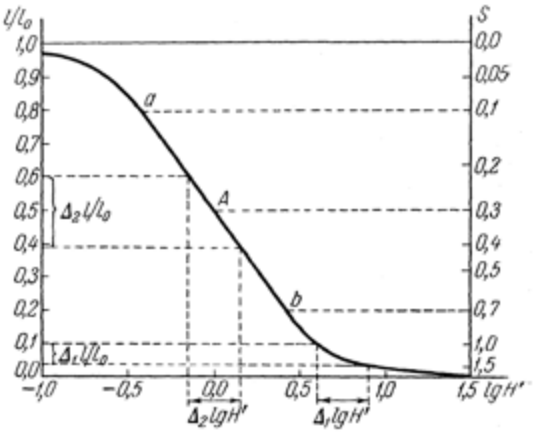

Рис. 39. Зависимость l/l_0 от $\lg H'$ при $\gamma' = 1{,}5$.

A — точка перегиба, ab — линейный участок кривой.

Пусть при фотометрировании рентгенограммы два участка ее дали относительные отбросы гальванометра l_1/l_0 и l_2/l_0. Контрастность рентгенограммы определяется разностью этих величин

$$\frac{|l_2 - l_1|}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}.$$

Интенсивности соответствующих участков спектра обозначим через I_1 и I_2, соответствующие им действия — через $H_1' = I_1 t$ и $H_2' = I_2 t$. Для решения поставленной задачи необходимо найти экспозицию t_0, при которой $\Delta l/l_0$ имеет максимум. При изменении экспозиции t отношение интенсивностей I_1/I_2 не меняется, остается также постоянным отношение H_1'/H_2', а следовательно, и логарифм этого отношения

$$\lg(H_1'/H_2') = \lg H_1' - \lg H_2' = \Delta \lg H' = \text{const}(t). \qquad (3,17)$$

ЭБ "Научное наследие России"

Но при этом меняются величины $\lg H_1'$ и $\lg H_2'$ и соответствующие им точки перемещаются по оси абсцисс (рис. 39). Однако по условию (3,17) отрезок $\Delta \lg H'$ скользит вдоль этой оси *без изменения своей длины*. Каждому из его положений соответствует определенная экспозиция t. Одно из таких положений показано на рис. 39 стрелкой $\Delta_1 \lg H'$; также отмечена соответствующая этой экспозиции контрастность $\Delta_1 l/l_0$. Очевидно, контрастность тем больше, чем круче уклон кривой на данном ее участке. Наибольшей контрастности соответствует такая экспозиция t_0, при которой середина отрезка $\Delta_2 \lg H'$ совпадает с абсциссой точки перегиба: в этой точке абсолютная величина первой производной $|d(l/l_0)/d(\lg H')|$ имеет максимум.

Из (3,15) и (3,16) следует, что точке перегиба кривой на рис. 39 соответствует середина микрофотограммы, или фотоплотность $s = 0{,}30$. При данной экспозиции наибольший контраст обеспечивается для участков микрофотометрической кривой, расположенных симметрично по обе стороны от средней линии микрофотограммы. Если, например, исследуется линия на фоне сплошного спектра и рассеянного излучения, то наибольшая амплитуда пика линии будет обеспечена при такой экспозиции, при которой середина пика (по высоте его) окажется на середине микрофотограммы. Если исследуются относительные интенсивности двух линий, то наибольшее расстояние по вертикали (рис. 37) между их максимумами будет получено при такой экспозиции, когда оба максимума расположены симметрично по обе стороны от средней линии микрофотограммы. Аналогично может быть определена и оптимальная экспозиция при съемке края поглощения: середина скачка поглощения должна совпадать со средней линией микрофотограммы.

Особое значение имеет выбор оптимальной экспозиции при исследовании очень слабых эмиссионных линий или тонкой структуры спектра поглощения. При этом важно обеспечить наибольший контраст малых флуктуаций фона рентгенограммы. Из сказанного выше ясно, что эта цель будет достигнута при фотоплотности фона $s = 0{,}30$. Если первый пробный снимок, сделанный при экспозиции t, показал, что средняя фотоплотность $\bar{s}$ исследуемого участка спектра отличается от оптимальной ($s = 0{,}30$), то оптимальная экспозиция t_0 может быть найдена по формуле

$$t_0 \approx \frac{0{,}30}{\bar{s}}\, t. \tag{3,18}$$

Формула эта перестает быть справедливой лишь в случаях, когда наибольшая фотоплотность исследуемого участка спектра выходит за пределы линейной зависимости $s(H)$ (рис. 31).

Кривая рис. 39 имеет значительный линейный участок в следующих пределах фотоплотностей:

$$0{,}1 < s < 0{,}7. \tag{3,19}$$

ЭБ "Научное наследие России"

На этом участке наклон кривой остается практически постоянным. Отсюда следует, что при изменении экспозиции контрастность спектра будет фактически оставаться постоянной до тех пор, пока фотоплотности некоторых частей спектра не выйдут за пределы (3,19). Эти пределы зависят главным образом от коэффициента контрастности γ' и потому в каждом случае должны быть уточнены по экспериментальным данным, получаемым при снятии денситометрической характеристики. Для случая, представленного на рис. 39 ($\gamma' = 1{,}5$), линейному участку кривой соответствует отрезок абсциссы длиной 0,84, в пределах которого интенсивность изменяется в 7 раз. Таким образом, если отношение сравниваемых интенсивностей $I_1/I_2 \geqslant 7$, то наибольший контраст может быть достигнут лишь при строго определенной экспозиции, когда точно обеспечиваются сформулированные выше оптимальные условия. Если $I_1/I_2 < 7$, то оптимальные условия могут быть получены в некотором интервале экспозиций, тем большем, чем меньше отношение I_1/I_2. При исследовании малых флуктуаций интенсивности фона изменение экспозиции в 2,5 раза в ту или иную сторону от значения t_0, определенного по (3,18), не вызовет заметного изменения контраста. В этом случае с точки зрения экономии времени наиболее выгодной являлась бы экспозиция, при которой достигается наименьшая фотоплотность $s = 0{,}1$ в (3,19). Однако для окончательного выбора оптимальной экспозиции необходимо еще учесть роль зернистости эмульсии фотопленки.

Точность измерения интенсивности при фотографической регистрации зависит от флуктуаций фотоплотности, возникающих вследствие статистических флуктуаций числа зерен эмульсии на площади S_0, увеличенное изображение которой проходит мимо щели фотоэлемента (рис. 30). Этот вопрос был рассмотрен в работе Блохина [14]. Зерна металлического серебра образуются в эмульсии рентгеновской пленки при проявлении, в результате предварительного воздействия рентгеновских лучей. Это воздействие состоит в активировании фотонами молекул бромистого серебра. Однако проявитель восстанавливает серебро лишь в тех зернах, в которых активные центры находятся в поверхностном слое зерен. Каждое такое зерно уменьшает силу света, проходящего на фотоэлемент через площадь S_0 пленки. В дальнейшем под словом «зерно» мы условимся понимать «зерно, активированное в поверхностном слое», т. е. зерно, которое может быть проявлено.

В микрофотометре свет проходит через пленку перпендикулярно к ее плоскости. Рассмотрим проекцию участка S_0 пленки на плоскость, параллельную пленке. На этой проекции часть площади S_0 закрыта зернами и потому непрозрачна для света; свободную от проекции зерен часть площади обозначим через S. Пусть S соответствует времени экспозиции t. Вероятность появления нового зерна на свободной части проекции пленки равна отношению S/S_0.

ЭБ "Научное наследие России"

Число зерен на площади S_0 пленки в момент времени t обозначим N; среднюю площадь проекции зерна обозначим σ. При изменении t на dt общее число зерен N изменится на dN, однако свободная от зерен часть S площади проекции пленки уменьшится на величину dS, меньшую $\sigma\, dN$, а именно:

$$dS = -\frac{S}{S_0}\sigma\, dN.$$

Условное число проекций зерен, покрывающих всю площадь S_0, обозначим M. Очевидно, $M = S_0/\sigma$. Тогда

$$\frac{dS}{S} = -\frac{dN}{M}. \tag{3,20}$$

Площадь и число зерен на необлученном участке пленки обозначим соответственно $S_в$ и $N_в$; эти величины характеризуют вуаль пленки.

Интегрирование (3,20) дает:

$$\int_{S_в}^{S}\frac{dS}{S} = -\frac{1}{M}\int_{N_в}^{N} dN;$$

$$\frac{S}{S_в} = e^{-\frac{N-N_в}{M}}. \tag{3,21}$$

Фотоплотность s, определяемая по (3,1), очевидно, равна

$$s = \lg\frac{I_0}{I} = \lg\frac{S_в}{S},$$

откуда по (3,21) получим:

$$s = 0{,}434\,\frac{N-N_в}{M}. \tag{3,22}$$

При фотометрировании различных участков равномерно облученной рентгеновской пленки возможны статистические флуктуации числа зерен N на площади S_0, а следовательно, и флуктуации величины S свободной части этой площади, что в свою очередь вызовет флуктуации фотоплотности s. Обозначим среднюю квадратичную флуктуацию числа зерен через ΔN. Тогда соответствующая флуктуация фотоплотности Δs по (3,22) будет равна

$$\Delta s = 0{,}434\,\frac{\Delta N}{M}. \tag{3,23}$$

Случайные распределения величин, которые могут быть выражены только целым числом, подчиняются статистике Пуассона. Из этой статистики следует, что $\Delta N = \sqrt{N}$ (см., например, [23], стр. 130—133). При этом (3,23) принимает вид

$$\Delta s = 0{,}434\,\frac{\sqrt{N}}{M}. \tag{3,24}$$

ЭБ "Научное наследие России"

По (3,22) и (3,23) получаем относительную флуктуацию фотоплотности:

$$\frac{\Delta s}{s} = \frac{\sqrt{N}}{N - N_в} = \frac{0{,}434}{Ms}\sqrt{N_в + 2{,}30Ms}. \qquad (3{,}25)$$

Отсюда следует, что относительная точность определения фотоплотности возрастает с увеличением фотоплотности.

Найдем теперь величину Δl флуктуаций фотометрической кривой, т. е. отбросов l зайчика гальванометра. По (3,1) и (3,22) получим:

$$l = l_0 e^{-\frac{N - N_в}{M}},$$

откуда следует:

$$|\Delta l| = \frac{l_0}{M} e^{-\frac{N - N_в}{M}} \Delta N = \frac{l_0}{M} e^{-\frac{N - N_в}{M}} \sqrt{N}.$$

Воспользовавшись зависимостью (3,22) N от s, найдем

$$|\Delta l| = \frac{l_0}{M} e^{-2{,}30s}\sqrt{N_в + 2{,}30Ms}. \qquad (3{,}26)$$

Это выражение имеет максимум при фотоплотности $s_{макс}$, равной

$$s_{макс} = 0{,}434\left(\frac{1}{2} - \frac{N_в}{M}\right).$$

Если, как это обычно имеет место, $N_в \ll M$, то

$$s_{макс} \approx 0{,}22. \qquad (3{,}27)$$

По статистике Пуассона относительные флуктуации фотоплотности $\Delta s/s$ и микрофотометрической кривой $\Delta l/l_0$ в 31,7% случаев будут превосходить средние квадратичные значения их, определяемые по (3,25) и (3,26); в 4,5% случаев флуктуации будут превосходить это значение более чем в 2 раза, а в 0,3% случаев — более чем в 3 раза. Эти соображения необходимо принимать во внимание при рассмотрении рис. 40, на котором представлены относительные флуктуации $\Delta s/s$ и $\Delta l/l_0$ (в процентах) по (3,25) и (3,26) как функции фотоплотности s. В действительности, как показал эксперимент [14], флуктуации оказываются несколько больше теоретических на величину, почти не зависящую от фотоплотности. Эта поправка,

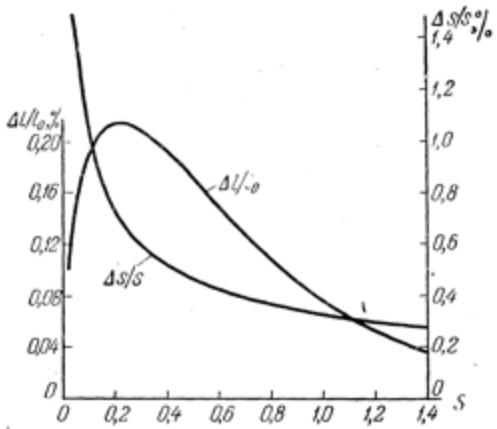

Рис. 40. Зависимости относительных флуктуаций микрофотометрической записи $\Delta l/l_0$ и фотоплотности $\Delta s/s$ от фотоплотности s.

$N_в = 0$; $S_0 = 1{,}12$ *мм*²; $\sigma = 3\mu^2$; $M = 4 \cdot 10^4$.

ЭБ "Научное наследие России"

по-видимому, обусловлена имеющейся на пленке фрикционной вуалью, образующейся при трении пленки об упаковочную бумагу.

Флуктуации фотоплотности вызывают соответствующую погрешность в определении интенсивности I (или действия H'). Из (3,1) и (3,14) имеем:

$$s = \lg\left[1 + (H')^{\gamma'}\right]. \tag{3,28}$$

Это уравнение определяет следующую связь между $\Delta H'/H'$ и $\Delta s/s$:

$$\frac{\Delta H'}{H'} = \frac{2{,}30s}{\gamma'\left(1 - e^{-2{,}30s}\right)} \frac{\Delta s}{s},$$

что по (3,25) дает:

$$\frac{\Delta H'}{H'} = \frac{\sqrt{N_в + 2{,}30Ms}}{\gamma' M\left(1 - e^{-2{,}30s}\right)}. \tag{3,29}$$

Минимум этой функции имеет место при $s \approx 0{,}55$. Зависимость (3,29) $\Delta H'/H'$ от s представлена на рис. 41. Как видно из графика, учет зернистости пленки приводит к тому, что погрешность в измерении интенсивности (или действия) при малых фотоплотностях s быстро падает с возрастанием s примерно до 0,3, а с дальнейшим ростом s меняется мало.

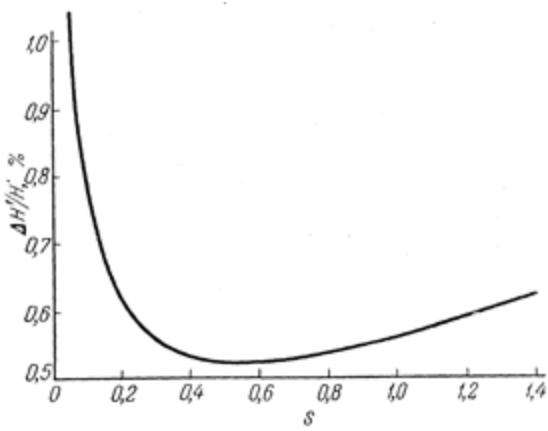

Рис. 41. Зависимость относительной флуктуации действия $\Delta H'/H'$ от фотоплотности s.

При тех же данных, что на рис. 39 и 40.

Интенсивность линии спектра определяется по разности двух отсчетов: в максимуме линии и на фоне рядом с линией. Для слабых линий оба отсчета имеют почти одинаковое значение. Поэтому, учитывая роль зернистости эмульсии пленки, необходимо подбирать экспозицию так, чтобы фотоплотность s фона была во всяком случае не менее 0,3. Это требование не противоречит условию (3,19), но повышает его нижний предел. Таким образом, *оптимальной экспозицией следует считать такую, при которой фотоплотности s на всем исследуемом участке рентгенограммы будут ограничены пределами*

$$0{,}3 < s < 0{,}7. \tag{3,30}$$

Если на рентгенограмме наряду со слабыми по интенсивности участками спектра имеются и очень яркие линии, условие (3,30) не может быть

ЭБ "Научное наследие России"

выполнено для всего исследуемого участка спектра. В этом случае приходится либо отказаться от оптимальных условий съемки для некоторых частей спектра, либо подбирать экспозиции не для всего спектра, а для отдельных его частей.

з) Практические указания

При работе с рентгеновскими пленками следует учитывать, что эти пленки, особенно типа X и XX, вуалируются даже темно-красным светом; поэтому рекомендуется отрезать нужный кусок пленки в полной темноте на специальном резаке или по шаблону. Менее чувствительны к темно-красному свету рентгеновские пленки Агфа; из них лучшими для рентгено-спектрального анализа являются пленки типа «Лауэ-фильм».

Проявление и фиксирование следует проводить в вертикальных пробирках, помещенных в специальный термостат (см., например, [16], стр. 137—139), при 18° С. Температуру масла, наполняющего термостат, можно понизить, пропуская воду из водопровода через змеевик, находящийся внутри термостата. Повышение температуры масла достигается пропусканием тока через нагреватель, помещенный на дне термостата. Температура регулируется электронной схемой и реле, выключающим ток при замыкании контактов термостата, помещенного в масле. В жаркое время года, а при отсутствии термостата — и при любой температуре воздуха в помещении, пробирки с проявителем следует поместить в сосуд с водой (емкостью не менее 1 *л*) и перед началом проявления довести температуру воды до 18° С.

Рецепты проявителей, рекомендуемые для каждого сорта пленок, обычно прилагаются к каждой коробке пленок. Хорошие результаты дают, в частности, следующие проявители:

Проявитель № 1 [24]

Метол	2 *г*
Сульфит натрия кристаллический	177 *г*
Гидрохинон	8 *г*
Сода кристаллическая	118 *г*
Бромистый калий	5 *г*
Вода — до объема раствора	1 *л*

Время проявления — около 7 минут.

Проявитель № 2 [25]

Вода	0,8 *л*
Метол	3,5 *г*
Сульфит натрия кристаллический	120 *г*
Гидрохинон	9 *г*
Сода кристаллическая	108 *г*
Бромистый калий	3,5 *г*
Вода — до объема раствора	1 *л*

Время проявления — около 6 минут.

ЭБ "Научное наследие России"

Проявитель № 3

Вода	0,4 *л*
Сульфит натрия кристаллический	60 *г*
Гидрохинон	8 *г*
20%-й водный раствор едкого кали	10 *мл*
Бромистый калий	1 *г*

Время проявления — около 7 минут. Проявитель № 3 обеспечивает хорошую контрастность рентгенограммы.

При составлении проявителя необходимо пользоваться только дистиллированной водой, нагретой до 30—45° С. Растворение всех веществ проводится в порядке, указанном в рецептах. Если после растворения в проявителе наблюдается муть или остались нерастворенные крупинки, раствор следует профильтровать. Пользоваться проявителем рекомендуется по истечении 12 часов после его изготовления. Свойства проявителя, в частности необходимая продолжительность проявления, существенно зависят от качества использованных реактивов. Поэтому время проявления необходимо подобрать экспериментально, учитывая, что с его возрастанием контрастность снимка повышается. Однако при чрезмерной выдержке в проявителе на пленке появляется общая вуаль (часто называемая «химической вуалью»), плотность которой быстро увеличивается во времени. При этом контрастность снимка падает. Оптимальным временем проявления следует считать время, обеспечивающее максимальную контрастность снимка до появления заметной вуали на необлученных частях рентгенограммы. При смене реактивов это время следует определить вновь.

Для быстрого окончания проявления пленка погружается на 20—30 сек. в 1%-й водный раствор уксусной кислоты, а затем фиксируется в закрепителе, составляемом по одному из следующих рецептов:

Фиксаж № 1 [24]

Гипосульфит кристаллический	250 *г*
Метабисульфит калия	50 *г*
Вода — до объема раствора	1 *л*

Фиксаж № 2 [25]

Вода	0,7 *л*
Гипосульфит кристаллический	400 *г*
Концентрированный раствор бисульфита натрия	0,1 *л*
Вода — до объема раствора	1 *л*

Время фиксирования 6 минут.

Фиксаж № 3 [25]

Вода	0,8 *л*
Гипосульфит кристаллический	200 *г*
Нашатырь	50 *г*
Метабисульфит калия	20 *г*
Вода — до объема раствора	1 *л*

Время фиксирования 4 минуты.

ЭБ "Научное наследие России"

В жаркое время года рекомендуется следующий рецепт:

Фиксаж № 4 [24]

Гипосульфит кристаллический	250 *г*
Квасцы хромовые	12 *г*
Сульфит натрия кристаллический	12 *г*
28%-й водный раствор уксусной кислоты	35 *мл*
Вода — до объема	1 *л*

Время фиксирования 4 минуты.

Если указанные в приведенных выше рецептах кристаллические реактивы отсутствуют, они могут быть заменены безводными по следующим соотношениям:

1 *г* соды безводной = 2,7 *г* соды кристаллической;
1 *г* сульфита натрия безводного = 2 *г* сульфита натрия кристаллического;
1 *г* гипосульфита безводного = 1,56 *г* гипосульфита кристаллического.

Для определения необходимой продолжительности фиксирования пленки замечают время, по истечении которого вся пленка становится прозрачной. Пленку вынимают из фиксажа лишь по истечении удвоенного промежутка времени, после чего промывают в проточной воде в течение 30 минут. Промытую пленку необходимо сушить в специальном ящике, закрытом от пыли.

2. Ионизационная регистрация

а) Общие сведения

Все известные методы регистрации рентгеновских лучей основаны на ионизации ими атомов вещества. Это относится, в частности, и к фотографической пленке и к сцинтилляционному счетчику; однако под «ионизационной регистрацией» принято понимать обнаружение рентгеновских лучей и измерение их интенсивностей при помощи следующих приборов: а) ионизационной камеры, б) пропорционального усилителя, в) пропорционального счетчика и г) счетчика Гейгера. Действие последних основано на ионизации атомов наполняющих их газов. Эти приборы позволяют проводить измерения в интервале интенсивностей, в сотни раз превосходящем интервал при фотографической регистрации. Чувствительность пропорционального усилителя и счетчиков значительно выше чувствительности фотопленки. Это позволяет значительно увеличить скорость измерений. Запись углового или спектрального распределения интенсивностей может быть получена с минимальными искажениями во время самого измерения, тогда как при фотографической регистрации необходимы последующее фотометрирование и пересчет отбросов гальванометра на фотоплотности и интенсивности.

Наряду с указанными преимуществами ионизационная регистрация обладает и рядом недостатков. Питание ионизационных приборов и регистрация их импульсов требуют применения довольно сложных электронных приборов (правда, при фоторегистрации необходим не менее сложный прибор — микрофотометр). Последовательная во

ЭБ "Научное наследие России"

времени регистрация отдельных участков спектра требует высокой стабильности источника рентгеновских лучей. Это заставляет применять сравнительно сложные устройства либо для стабилизации режима работы рентгеновских трубок, либо для непрерывного контроля интенсивности их излучения с помощью так называемых *мониторов* (контролирующих счетчиков или ионизационных камер). При длительной регистрации следует также считаться с распылением вещества на электродах трубки, что приводит к появлению пленки на поверхности анода (и на вторичном излучателе — при регистрации длинноволнового флуоресцентного излучения). Толщина пленки со временем растет, а количество исследуемого вещества, втертого в анод (при регистрации спектров испускания первичных лучей), — убывает. Это вызывает прогрессирующее убывание интенсивности регистрируемого излучения. Устранить влияние этого фактора довольно трудно; для этого необходимо поддерживать в рентгеновской трубке давление ниже 10^{-5} *торр*. В некоторых случаях применение монитора может почти исключить ошибки, связанные с распылением вещества в трубке.

Перечисленные выше четыре ионизационных прибора могут иметь одинаковое устройство. Обычно наружный электрод их — катод — представляет собой цилиндр, чаще всего заземляемый. Внутренний электрод — анод — делается обычно в виде нити, располагаемой по оси катода (в ионизационных камерах иногда применяется плоский внутренний электрод). Различные типы ионизационных приборов отличаются лишь режимом питания их, характером ионизационных токов и способом их регистрации.

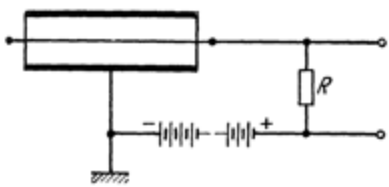

Рис. 42. Принципиальная схема включения ионизационного прибора.

Пусть ионизационный прибор включен, как показано на рис. 42. Источник постоянного напряжения создает между электродами прибора разность потенциалов V. Если ионизация газа, наполняющего прибор, отсутствует, то при малом значении V (ниже пробойного напряжения) ток через газ не идет. Если теперь в прибор попадет фотон рентгеновских лучей и вызовет фотоэффект на одном из атомов газа, то вырванный из атома быстрый фотоэлектрон будет ионизировать на своем пути другие атомы газа.

Если, например, прибор наполнен аргоном при давлении 450 *торр* и длина волны фотона $\lambda = 1{,}54$ Å (энергия ≈ 8 *кэв*), то средняя длина пробега электрона $l \approx 1{,}3$ *мм*. Средняя энергия, затрачиваемая фотоэлектроном на ионизацию одного атома аргона, $\varepsilon \approx 25$ *эв*. Отсюда следует, что число N ионов каждого знака, созданных в аргоне при пробеге фотоэлектрона с энергией 8 *кэв*, равно примерно 320. Величина заряда каждого иона равна заряду электрона $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ *к*. Таким образом, в результате попадания в ионизационный прибор одного рентгеновского фотона указанной длины

ЭБ "Научное наследие России"

волны внутри прибора возникают ионы, общий заряд которых равен $Q = Ne = 5{,}1 \cdot 10^{-17}$ *к* (ионов каждого знака).

Под действием приложенной к прибору разности потенциалов V положительные ионы аргона будут двигаться по направлению к цилиндрическому катоду, а отрицательные — к центральному аноду. При малом V (несколько десятков вольт) ионы движутся сравнительно медленно, и значительная часть их успевает рекомбинировать до достижения электродов. С повышением V скорости ионов также растут, вероятность указанной рекомбинации убывает, и заряд, собираемый нитью, увеличивается. При некоторой разности потенциалов V_1 наступает «насыщение» — все ионы, образовавшиеся в газе прибора, доходят до электродов; рекомбинация при этом практически отсутствует. Таким образом, при $V > V_1$ заряд, собранный нитью, будет равен заряду Q отрицательных ионов, т. е., в рассмотренном выше примере, $5{,}1 \cdot 10^{-17}$ *к*.

Если емкость прибора (вместе с кабелем, который соединяет нить с прибором, измеряющим ее потенциал) равна $C = 45$ *см* $\approx 5{,}0 \cdot 10^{-11}$ *ф*, то изменение потенциала нити под действием заряда Q составит $\Delta V = Q/C \approx 10^{-6}$ *в*. Проходя по сопротивлению R (рис. 42), заряд Q дает импульс тока и убывает в e раз за время RC. При $R = 10^{10}$ *ом* $RC = 0{,}5$ *сек*. Отсюда следует, что средний ток $\overline{I}$, протекающий за 1 *сек* через сопротивление R, равен

$$\overline{I} = \left(1 - e^{-\frac{1}{RC}}\right) Q \approx 4{,}4 \cdot 10^{-17}\ a.$$

Для непрерывного поддержания тока такой величины необходимо, чтобы в ионизационный прибор попадал в среднем один фотон в секунду.

Для усиления ионизационных токов применяются различные электронные схемы [26—28] с входной электрометрической лампой. Такие схемы позволяют сравнительно легко регистрировать токи порядка 10^{-13}—10^{-12} *а*. Отсюда следует, что ионизационная камера может быть применена для регистрации и измерения интенсивности излучения, обеспечивающего попадание в ионизационный прибор не менее $2{,}3 \cdot 10^3$—$2{,}2 \cdot 10^4$ фотонов в секунду или $1{,}4 \cdot 10^5$—$1{,}4 \cdot 10^6$ фотонов в минуту (при условии, что *каждый* фотон образует фотоэлектрон внутри ионизационного прибора, т. е. что эффективность прибора равна 100%).

Попадание отдельного фотона в ионизационный прибор вызывает на сопротивлении R импульсы тока и напряжения, весьма быстро нарастающие и сравнительно медленно спадающие.

Наибольшее значение тока i_0 в рассматриваемом примере может быть оценено по формуле

$$i_0 = \frac{Q}{RC} \approx 1{,}0 \cdot 10^{-16}\ a.$$

Этой величине соответствует амплитудное значение импульса напряжения ΔV:

$$\Delta V = i_0 R \approx 1{,}0 \cdot 10^{-6}\ в.$$

ЭБ "Научное наследие России"

Зависимость амплитуды импульса, вызванного отдельным фотоном, от разности потенциалов V представлена на рис. 43. Кривая *1* относится к фотонам с энергией, соответствующей рассмотренному выше примеру ($\lambda = 1{,}54$ Å), кривая *2* — к фотонам с энергией, в 10 раз большей ($\lambda = 0{,}154$ Å). Начальные участки обеих кривых (при $V < V_1$) соответствуют малым скоростям ионов; в этой области потенциалов V существенное значение имеет рекомбинация ионов; импульс потенциала ΔV и средний ток $\bar{i}$ растут с возрастанием V.

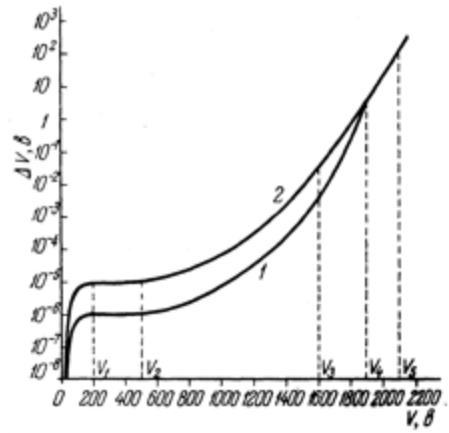

Рис. 43. Зависимость амплитуды ΔV импульса ионизационного прибора от приложенной к нему разности потенциалов V.

В этом режиме работы ионизационный прибор нельзя использовать для измерения интенсивности рентгеновских лучей.

При $V_1 < V < V_2$ наступает насыщение; заряд, выделяющийся на нити, равен суммарному заряду всех ионов одного знака, созданных всеми фотоэлектронами, вырванными за 1 *сек* из атомов газа рентгеновскими лучами. Этот заряд мы будем называть *начальной ионизацией*. Прибор, работающий в области насыщения, называется *ионизационной камерой*. Как видно из приведенного расчета, ионизационная камера может служить лишь для регистрации сравнительно больших интенсивностей, вызывающих 10^5—10^6 импульсов в минуту. Амплитуда каждого импульса столь мала (10^{-6} *в*), что применять ионизационную камеру для регистрации отдельных импульсов нецелесообразно.

При дальнейшем возрастании разности потенциалов V кинетическая энергия ионов в конце свободного пробега оказывается достаточной для ударной ионизации молекул газа; заряд общего числа ионов, образовавшихся в объеме камеры, начинает быстро возрастать, значительно превышая начальную ионизацию. Ударная ионизация становится возможной вначале в областях камеры с наибольшим градиентом потенциала, т. е. вблизи нити.

Зависимость градиента потенциала от радиуса ρ определяется для цилиндрической камеры формулой

$$\frac{\partial V}{\partial \rho} = \frac{V}{\rho \ln \frac{R}{r}},$$

ЭБ "Научное наследие России"

где R — радиус катода, r — радиус нити. Если, например, $R = 10$ *мм*, $r = 0{,}05$ *мм*, то на поверхности нити

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \rho}\right)_{\rho=r} = 38V.$$

В рассмотренном выше примере средняя длина свободного пробега медленного электрона $\overline{l_e} \approx 1{,}3 \cdot 10^{-3}$ *см*, откуда средняя энергия, накопленная им к концу своего пробега, равна $38\overline{l_e}eV$. Как уже указывалось, средняя энергия, необходимая для создания в аргоне одной пары ионов, $\varepsilon \approx 25$ *эв*. Приравнивая эти энергии, получим:

$$38\overline{l_e}eV_2 = \varepsilon,$$

откуда находим потенциал V_2, при котором впервые наступает ударная ионизация:

$$V_2 = \frac{\varepsilon}{38\overline{l_e}e}.$$

Если ε выражено в *эв*, то полагаем $e = 1$ и находим $V_2 \approx 500$ *в*.

При этом напряжении вторичные электроны, образовавшиеся в результате соударения атома с первичным электроном, не могут в свою очередь вызвать ионизацию, так как они образуются у самой нити и не успевают набрать необходимую кинетическую энергию. Однако при дальнейшем возрастании V вторичные электроны начнут образовываться все дальше от нити и, наконец, сами смогут вызывать ударную ионизацию. При достаточно высоком напряжении наблюдается многократная последовательная ударная ионизация атомов газа, количество ионов каждый раз удваивается, возрастая лавинообразно до весьма больших величин.

В результате этого в области потенциалов $V_2 < V < V_3$ наступает так называемое «газовое усиление» ионизационного тока. Отношение общего заряда образовавшихся в камере ионов одного знака к начальной ионизации называется *коэффициентом газового усиления*. Этот коэффициент, как показывает опыт, в значительном интервале напряжений $V_2 — V_3$ не зависит от начальной ионизации и быстро возрастает с повышением напряжения V, достигая к концу этого интервала нескольких тысяч. Ионизационный прибор, работающий в указанном режиме при постоянном V, называется *пропорциональным усилителем*. Ток, протекающий в этом приборе через сопротивление R (рис. 42), превосходит ток насыщения (в области $V_1 — V_2$) в k раз, где k — коэффициент газового усиления. Для монохроматического излучения ток насыщения пропорционален его интенсивности; отсюда следует, что при значительном газовом усилении относительные измерения могут быть выполнены в широком интервале интенсивностей.

При $k > 1000$ этот коэффициент возрастает с повышением напряжения V столь быстро, что становится трудным обеспечить устойчивую работу пропорционального усилителя, т. е. строгое

ЭБ "Научное наследие России"

постоянство коэффициента k. Поэтому обычно подбирают напряжение V так, чтобы $k \approx 1000$. При этом токи порядка 10^{-13}—10^{-12} a, которые сравнительно легко измерить ламповым электрометром, получаются при интенсивностях в 1000 раз меньших, чем в случае ионизационной камеры. Этому соответствует попадание в пропорциональный усилитель не менее 140—1400 фотонов в минуту (также условно, считая эффективность прибора равной 100%).

Скачок потенциала ΔV, вызываемый попаданием в прибор одного фотона ($\lambda = 1{,}54$ Å), быстро возрастает с повышением напряжения V (рис. 43) и при $k = 1000$ достигает величины $\Delta V \approx 10^{-3}$ $в$. Этот скачок меняется строго пропорционально энергии фотона. В области длин волн, обычно используемых в рентгеновской спектроскопии, $\Delta V \approx 10^{-4}$—10^{-2} $в$. Такие импульсы могут быть измерены с помощью специальных ламповых усилителей импульсов [26—28], что позволяет по величине импульса найти энергию фотонов. Скорость счета фотонов определенной энергии характеризует интенсивность лучей соответствующей длины волны. Таким образом, распределение скорости счета по амплитудам импульсов характеризует спектральное распределение интенсивности рентгеновских лучей. Ионизационный прибор, работающий в области напряжений V_2—V_3 и используемый для регистрации *отдельных* импульсов, а также скорости счета импульсов *определенной* амплитуды, называется *пропорциональным счетчиком*. Таким образом, пропорциональный счетчик и пропорциональный усилитель работают в одной области напряжений и отличаются лишь по своему назначению. Если необходимо измерять *средний* ток прибора и для этого применяется ламповый усилитель постоянного тока (с входной электрометрической лампой), прибор явится пропорциональным усилителем. При измерении же отдельных импульсов и применении усилителя импульсов потенциала прибор будет пропорциональным счетчиком.

В области напряжений $V_3 < V < V_4$ (рис. 43) коэффициент газового усиления уже зависит от начальной ионизации. Если отношение двух импульсов ΔV_{II} и ΔV_I в области насыщения (при $V_1 < V < V_2$) равно n, то после газового усиления в области V_3—V_4 это отношение будет ближе к единице и с возрастанием V стремится к единице. При $V = V_4$ все импульсы, независимо от начальной ионизации, оказываются равными. Эта область напряжений называется *областью ограниченной пропорциональности*. В интервале напряжений V_3—V_4 ионизационные приборы не используются. В конце этого интервала амплитуда импульсов может достигать нескольких вольт.

В области напряжений V_4—V_5 (рис. 43) попадание в счетчик фотона любой энергии вызывает многокаскадную лавину ударной ионизации. Ток, проходящий при этом через счетчик, уже не зави-

ЭБ "Научное наследие России"

сит от начальной ионизации и определяется только параметрами самого счетчика и приложенной к нему разностью потенциалов V, т. е. имеет место «самостоятельный разряд». Этот разряд не наступает при отсутствии начальной ионизации. Стоит, однако, хотя бы одному фотону попасть в счетчик и вырвать из атома газа фотоэлектрон, как счетчик «сработает», — в нем произойдет разряд, который вызовет импульс напряжения на сопротивлении R (рис. 42). Эта область напряжений $V_4 - V_5$ называется *гейгеровской областью*, а ионизационный прибор, работающий в этом режиме, — *счетчиком Гейгера*. Измерение скорости счета фотонов данной длины волны счетчиком Гейгера позволяет определить интенсивность соответствующего участка спектра. В этой области потенциалов импульс ΔV достигает нескольких десятков вольт.

При $V > V_5$ появляются отдельные самопроизвольные разряды — «ложные импульсы». Число их растет с возрастанием напряжения V, и, наконец, наступает *пробой газа*, даже при отсутствии начальной ионизации. В области напряжений $V > V_5$ ионизационные приборы не используются.

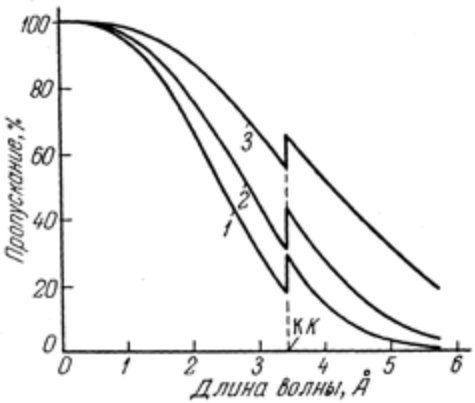

Рис. 44. Зависимость пропускной способности слюды (мусковита) от длины волны при различных толщинах.

1 — 15 *мк*; *2* — 10 *мк*; *3* — 5 *мк*. На абсциссе отмечено положение *K*-края поглощения 19 K.

При расчете эффективности ионизационного прибора необходимо принять во внимание следующие факторы. 1) Поглощение некоторой части излучения во входном окошке прибора; пропускная способность слюдяного окошка может быть найдена по кривым рис. 44, рассчитанным для мусковита ($KAl_3Si_3O_{12}H_2$). 2) Поглощение части излучения в «мертвом пространстве» прибора, расположенном в непосредственной близости от входного окошка. Наличие такого пространства связано с краевым эффектом — неоднородностью электрического поля вблизи концов катода. Вследствие этого чувствительный объем ионизационного прибора сокращается на 5—10 *мм* с каждого из концов катода. Пропускная способность мертвого пространства толщиной 1 *см* может быть найдена по кривым рис. 45, рассчитанным для ряда наполняющих прибор благородных газов. 3) Неполное поглощение излучения в чувствительном объеме ионизационного прибора. Вследствие конечных размеров прибора часть излучения выходит из его чувствительного объема, не растратив свою энергию. Доля энергии излучения, поглощенная в чувствительном объеме толщиной 10 *см*, может быть найдена по кривым рис. 46,

ЭБ "Научное наследие России"

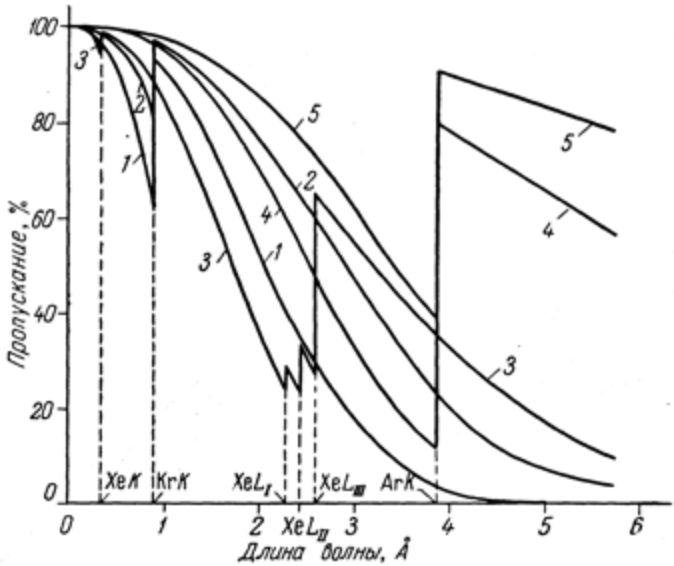

Рис. 45. Зависимость пропускной способности слоя благородного газа толщиной 1 *см* от длины волны.

1 — криптон, 700 *торр*; *2* — криптон, 300 *торр*; *3* — ксенон, 200 *торр*; *4* — аргон, 700 *торр*; *5* — аргон, 300 *торр*. На абсциссе отмечены положения *K*-краев поглощения 54 Xe, 36 Kr и 18 Ar, а также L_I, L_{II} и L_{III}-края поглощения 54 Xe.

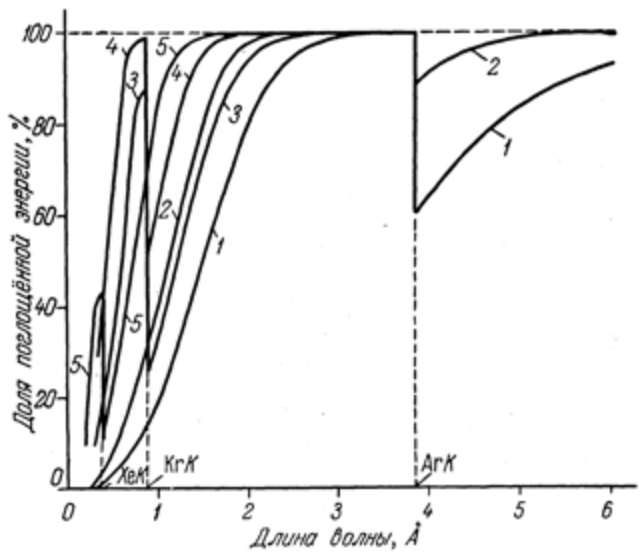

Рис. 46. Зависимость от длины волны доли энергии рентгеновских лучей, поглощенной в объеме газа толщиной 10 *см*.

1 — аргон, 300 *торр*; *2* — аргон, 700 *торр*, *3* — криптон, 300 *торр*; *4* — криптон, 700 *торр*; *5* — ксенон, 200 *торр*. На абсциссе отмечены *K*-края поглощения 54 Xe, 36 Kr и 18 Ar.

ЭБ "Научное наследие России"

рассчитанным для наполнения прибора аргоном, криптоном или ксеноном.

Учет всех трех факторов позволяет определить эффективность ионизационного прибора в зависимости от длины волны. Соответствующие кривые для двух конкретных случаев представлены на рис. 47. Кривая *1* относится к прибору для измерения коротковолновых спектров, кривая *2* — для длинноволновых спектров. В обоих случаях обнаруживается существенная зависимость от длины волны. Монотонный ход этой зависимости нарушается при длинах волн, которые соответствуют краям поглощения элементов, входящих в состав материала входного окошка и газа в приборе. Более полные сведения о расчете эффективности ионизационных приборов см. в [29].

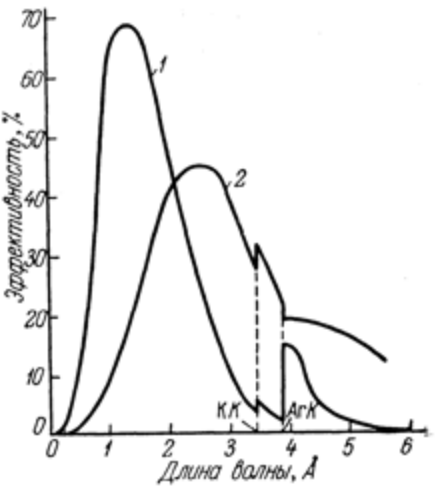

Рис. 47. Зависимость эффективности ионизационного прибора от длины волны.

1 — входное окно — слюда 15 *мк*, рабочий газ — аргон при давлении 700 *торр*, мертвое пространство — 1 *см*, длина рабочей части катода — 20 *см*; *2* — входное окно — слюда 5 *мк*, рабочий газ — аргон при давлении 300 *торр*, мертвое пространство — 1 *см*, длина рабочей части катода — 5 *см*. На абсциссе отмечены *K*-края поглощения 18 Ar и 19 K.

б) Ионизационная камера [30, 31, 33, 34]

Ионизационная камера, как было указано выше, может быть использована в рентгеновской спектроскопии для измерения относительных интенсивностей не очень слабых излучений. Последнее обстоятельство в значительной мере ограничивает эту область применения ионизационной камеры. Однако камера может быть использована в качестве монитора (контролирующего счетчика); этот вопрос будет рассмотрен в конце настоящей главы.

В предыдущем разделе указывалось, что все ионизационные приборы в принципе устроены одинаково. Однако при работе с ионизационной камерой необходимо считаться с чрезвычайно малыми токами, которые возникают в этом приборе. При регистрации таких токов электрометром той или иной конструкции измеряют падение напряжения на очень большом сопротивлении R (рис. 42). Если R имеет порядок 10^{10}—10^{11} *ом*, то сопротивление утечки вывода анода из камеры должно быть не менее 10^{12}—10^{13} *ом*; это требует особых мер для тщательной изоляции анода камеры и его вывода. Стекло или фарфор, которые можно применять в счетчике Гейгера, в случае ионизационной камеры недопустимы. В ней могут быть использованы

ЭБ "Научное наследие России"

янтарь, полистирол, а иногда — плавленый кварц. Изолятор должен быть окружен заземленным охранным кольцом, препятствующим проникновению зарядов на измерительный электрод (нить камеры) по поверхности изолятора.

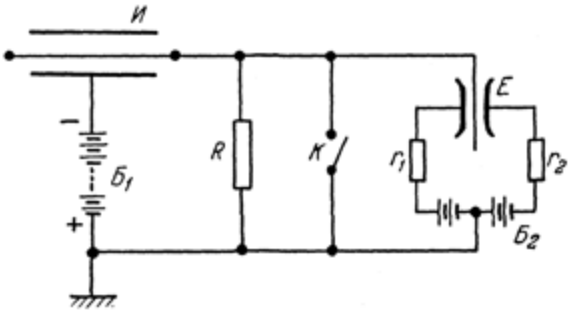

Рис. 48. Измерение ионизационного тока по методу постоянного отклонения.

И — ионизационная камера, *E* — электрометр, *R* — высокоомное сопротивление ($10^9 - 10^{11}$ *ом*), *K* — ключ, $Б_1$ и $Б_2$ — сухие батареи, r_1 и r_2 — защитные сопротивления (порядка *Мом*), предохраняющие нить электрометра при случайном прилипании ее к ножу.

Известен ряд методов измерения весьма малых ионизационных токов (до 10^{-15} *а*) [26, 30—32]. Из них основными являются: 1) метод

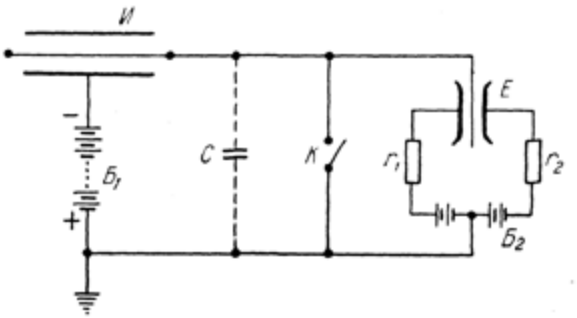

Рис. 49. Измерение ионизационного тока по методу зарядки.

Обозначения те же, что и на рис. 48. *C* — условная «приведенная» емкость ионизационной камеры, электрометра и соединяющего их экранированного провода.

постоянного отклонения, 2) метод зарядки и 3) метод разряда. Принципиальная схема измерений по методу постоянного отклонения представлена на рис. 48. Ионизационный ток, протекая по сопротивлению *R*, создает на нем падение напряжения, измеряемое электрометром (струнным или квадрантным). Эта схема менее чувствительна, чем указанные выше две другие, но позволяет все же измерять токи до 10^{-12}—10^{-13} *а*

ЭБ "Научное наследие России"

и обладает тем преимуществом, что легко может быть использована для автоматической регистрации ионизационного тока. Для этого обычный электрометр заменяется ламповым (на электрометрической лампе) с последующим усилением и самописцем, например типа ЭПП-09 (однозаписным).

Схема измерений по методу зарядки изображена на рис. 49. Перед началом измерений ключ K замкнут. После его размыкания емкость C заряжается ионизационным током. По секундомеру замечают время t, за которое подвижная система электрометра прошла стандартное число делений. Ионизационный ток обратно пропорционален времени t; при относительных измерениях интенсивность может быть условно положена равной $1/t$ *сек*$^{-1}$.

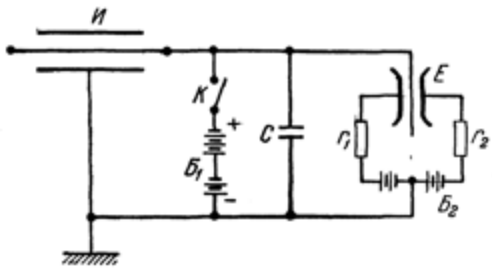

Рис. 50. Измерение ионизационного тока по методу разряда.

Обозначения те же, что и на рис. 48. C — небольшая емкость с очень большим сопротивлением утечки.

Схема измерений по методу разряда показана на рис. 50. Перед началом измерений ключ K замыкают и емкость C заряжают до потенциала батареи $Б_1$. После размыкания ключа ионизационный ток поддерживается в камере за счет разности потенциалов на емкости C. Этот ток будет постепенно разряжать емкость C. По секундомеру замечают время t, за которое подвижная система электрометра прошла стандартное число делений. Так же, как и в предыдущем методе, интенсивность I условно измеряют в обратных секундах.

в) Пропорциональный усилитель [33, 34]

Основным преимуществом пропорционального усилителя по сравнению с ионизационной камерой является его более высокая чувствительность к слабым излучениям. Устойчивая работа этого прибора может быть получена при газовом усилении до 10^3. Для измерения интенсивностей пропорциональным усилителем могут быть применены те же схемы, что и в случае ионизационной камеры (рис. 48—50). Автоматическую регистрацию ионизационного тока самописцем можно легко осуществить по методу постоянного отклонения (рис. 48), заменив электрометр E электрометрической ламповой схемой с последующим усилением. Благодаря значительно большей силе тока сопротивление R может быть соответственно уменьшено; это снижает постоянную времени (RC) схемы и ускоряет процедуру регистрации распределения интенсивностей по спектру.

Значительная зависимость коэффициента усиления от напряжения, приложенного к этому прибору, заставляет применять только высоко-

ЭБ "Научное наследие России"

стабильные хорошо сглаженные источники питания. Но даже при этом коэффициент усиления зависит от интенсивности (в области больших ее значений) в методе постоянного отклонения. Действительно, чем больше ионизационный ток i, идущий по сопротивлению R, тем значительнее падение напряжения iR на нем, а следовательно, меньше разность потенциалов $V - iR$ на самом приборе. В результате коэффициент усиления несколько снижается и пропорциональность между измеряемым током и интенсивностью нарушается. Указанный недостаток, однако, проявляется заметно только в области больших интенсивностей и вообще не имеет места при работе по методу зарядки или по методу разряда.

Пропорциональный усилитель для рентгено-структурного анализа был успешно применен Исаевым и Ступниковым [35] и для рентгеноспектрального анализа — Боровским и Блохиным [36].

г) Пропорциональный счетчик [33, 50]

Пропорциональный счетчик при попадании в него фотонов рентгеновских лучей дает импульсы порядка 10^{-4}—10^{-1} *в*; амплитуда их зависит от энергии фотонов. Это позволяет, в частности, изучать спектральное распределение интенсивности рентгеновского излучения, исследуя распределение скорости счета импульсов в зависимости от их амплитуды. Спектральная разрешающая сила такого метода, однако, значительно меньше, чем для кристалл-дифракционного спектрометра, и в значительной мере определяется конструкцией счетчика.

Если последний регистрирует строго монохроматическое излучение, то амплитуда импульса будет зависеть от того места, в котором произошло поглощение фотона. Если фотоэлектрон вырван в газе счетчика вблизи от одного из его концов, часть созданных ионов не попадет на нить счетчика. Возникающий при этом импульс будет меньше импульса, образующегося при поглощении фотона в средней части счетчика. Как уже указывалось выше, такой пониженной чувствительностью обладают концевые участки счетчика длиною около 5—10 *мм*.

Чтобы исключить этот краевой эффект и этим повысить разрешающую силу счетчика, применяются два приема: 1) входное окошко располагают в средней части счетчика и лучи пропускают в направлении, перпендикулярном к его оси; 2) входное окошко располагают в торцовой части счетчика и лучи пропускают по его длине; при этом концы нити экранируют так, что если фотоэлектрон вызовет ионизацию вблизи концов счетчика, то электроны не смогут попасть на нить. Первый из этих приемов значительно проще второго, но обладает теми недостатками, что чувствительность такого счетчика быстро падает с уменьшением длины волны излучения, поскольку оно уже не полностью поглощается в газе из-за недостаточной длины счетчика; кроме того, чувствительность счетчика имеет максимум при образовании фотоэлектрона вблизи нити, т. е. в области

ЭБ "Научное наследие России"

высокого градиента потенциала, и уменьшается по мере приближения места образования фотоэлектрона к катоду. Таким образом, амплитуда импульса несколько зависит от расстояния следа фотоэлектрона до оси счетчика. Тем не менее, пропорциональные счетчики с боковым окошком успешно применялись в ряде работ (см., например, [37—39]). Разрешающая сила такого счетчика определена Миллером [39] для разных длин волн излучения и разных газовых смесей, наполняющих счетчик. Наилучшие результаты были получены при наполнении счетчика аргоном с добавлением 10% метана. Разрешающая сила (в процентах от энергии фотона) была равна 19,5% при энергии фотонов 5,9 *кэв* и 14,1% — при энергии 24,1 *кэв*; минимум разрешающей силы оказался равным 27,4% при энергии фотонов 8,0 *кэв*.

Лучшие результаты удалось получить при расположении входного окошка в торцовой части счетчика [40—42]. Чтобы исключить в этом случае краевой эффект и обеспечить постоянство коэффициента газового усиления и чувствительности счетчика по всей его длине, применяется устройство, показанное на рис. 51. Для исключения областей

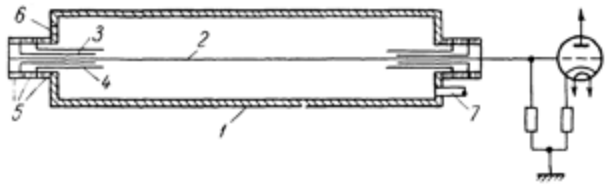

Рис. 51. Устройство пропорционального счетчика [40, 41].

1 — катод, *2* — нить анода, *3* — защитный электрод, *4* — выравнивающий электрод, *5* — кварцевые изоляторы, *6* — входное окно, закрытое алюминиевой фольгой, *7* — патрубок для откачки и наполнения счетчика газом.

с аномально высоким градиентом потенциала вблизи концов нити (анода) служат защитные электроды, которые находятся при том же потенциале, что и нить. Благодаря большему диаметру их по сравнению с нитью градиент потенциала на их поверхности значительно меньше, чем возле нити. Защитные электроды в свою очередь окружаются выравнивающими электродами, на которые подается потенциал, промежуточный между потенциалом нити и катода. Этот потенциал подбирается так, чтобы он был равен потенциалу во внутренней части счетчика на расстоянии от нити, равном радиусу выравнивающего электрода. Длина этого электрода внутри счетчика должна быть не менее радиуса катода; защитный электрод не должен доходить до внутреннего конца выравнивающего электрода на расстояние, по крайней мере равное радиусу последнего.

При правильном подборе потенциала на выравнивающем электроде амплитуда импульса при регистрации монохроматического излучения мало зависит от расстояния точки образования фотоэлектрона до внут-

ЭБ "Научное наследие России"

реннего конца выравнивающего электрода. Если же эта точка оказывается в области этого электрода, импульс не возникает. Все же пропорциональный счетчик (по сравнению с обычным спектрографом с кристаллом-анализатором) дает значительный разброс импульсов по амплитуде. Зависимость скорости счета от амплитуды импульсов при регистрации узкой спектральной линии представлена на рис. 52. Кривую можно легко разделить на участки *1* и *2*. Первый из них — основной — хорошо аппроксимируется гауссовой кривой, а второй — «длинноволновый хвост» очень малой интенсивности — максвелловским распределением. Если пренебречь последним, то разрешающая сила такого счетчика при энергиях фотонов 6 *кэв* составляет около $10^0/_0$, при энергиях 24 *кэв* — около $5^0/_0$, т. е. в 2—3 раза выше, чем в случае пропорционального счетчика с окошком в боковой стенке катода.

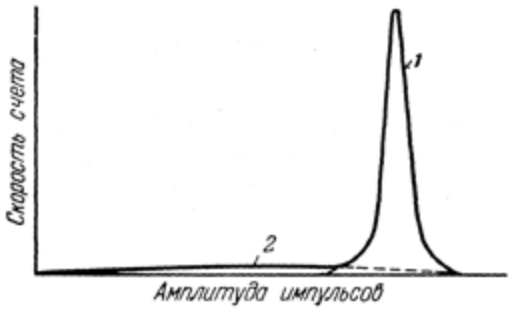

Рис. 52. Распределение скорости счета по амплитудам импульсов пропорционального счетчика при регистрации монохроматического излучения (по [41]).

Пунктиром показано разложение кривой на основной пик *1* и «длинноволновый хвост» *2*.

Как показал Амрен [42], хорошая разрешающая сила торцового счетчика в области сравнительно мягкого излучения может быть достигнута введением двух дополнительных выравнивающих электродов под тем же потенциалом, что и первый выравнивающий электрод. Построенный в этой работе пропорциональный счетчик имел со стороны входного окошка три коаксиально расположенных цилиндрических выравнивающих электрода, существенно снижавших краевой эффект и хорошо выравнивавших амплитуды импульсов вблизи конца счетчика. В результате оказалось возможным сократить длину этих электродов, а следовательно, уменьшить размеры мертвого пространства счетчика, что позволило применять его в области длин волн до 2 Å.

Как показано во многих работах (см., например, [41]), амплитуда импульсов пропорционального счетчика (соответствующая максимуму кривой на рис. 52) строго пропорциональна энергии фотона в широком интервале этих энергий. Однако при энергиях фотонов, достаточных для ионизации K-уровня атомов газа, наполняющего счетчик, наряду с основным пиком, соответствующим данной энергии фотонов, появляется еще один пик, — так называемый «пик потери» (рис. 53), который иногда оказывается даже больше основного. Аналогичная ситуация наблюдается и в области энергий фотонов, достаточных для ионизации L-уровней атомов газа счетчика, однако интенсивность таких пиков очень мала. Происхождение их связано с двумя воз-

ЭБ "Научное наследие России"

можными случаями образования начальной ионизации в газе, которая затем пропорционально усиливается за счет лавинной ударной ионизации. Так, после поглощения рентгеновского фотона, атом, испустивший фотоэлектрон с внутренней оболочки, через очень короткий промежуток времени уменьшает свою энергию, испуская фотон флуоресценции газа, либо выбрасывая оже-электрон (см., например, [1]). Этот промежуток времени значительно меньше длительности импульса счетчика; поэтому начальная ионизация, вызванная вторичным фотоэлектроном, который выбит в газе фотоном флуоресцентного излучения либо оже-электроном, складывается с начальной ионизацией, созданной первичным фотоэлектроном. Эта суммарная ионизация пропорционально усиливается в счетчике. Однако имеется известная вероятность того, что фотон флуоресцентного излучения выйдет из счетчика без поглощения. В этом случае начальная ионизация вторичного фотоэлектрона теряется, и положение пика (на кривой распределения скорости счета по амплитудам импульсов) смещается в сторону меньших амплитуд.

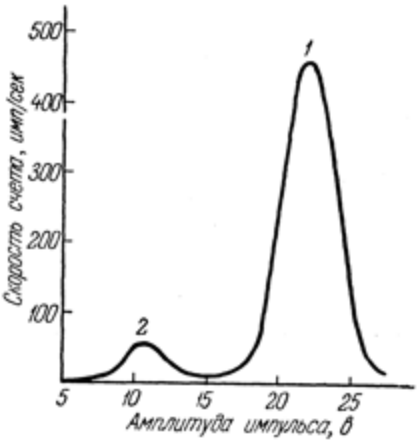

Рис. 53. Зависимость скорости счета пропорционального счетчика (наполненного аргоном) от амплитуды импульса [48].

1 — неразрешенный дублет Mn $K\alpha$; *2* — «пик потери» для того же дублета. Амплитуды импульсов усилены электронной схемой в 200 раз.

Если проградуировать амплитуды пиков основных импульсов по энергиям фотонов и построить кривую зависимости скорости счета от энергии фотонов (т. е. кривую спектрального распределения интенсивности), то «пик потери» оказывается смещенным в длинноволновую сторону на величину энергии фотона наиболее яркой линии флуоресцентного излучения атомов газа. Обозначим p_q вероятность поглощения первичного фотона в чувствительном объеме счетчика с выбрасыванием фотоэлектрона q-уровня атома газа, ω_q — выход флуоресценции для того же уровня и ε_q — среднюю (по объему счетчика) вероятность выхода фотона q-серии флуоресцентного излучения газа за пределы чувствительного объема счетчика. Тогда вероятность f_q появления «пика потери» в случае K-уровня будет равна

$$f_K = p_K \omega_K \varepsilon_K. \tag{3,31}$$

Так как после K-ионизации подавляющее большинство переходов атома переводит его в состояние L-ионизации, то для L-уровней можно положить:

$$f_L = (p_K + p_L)\,\omega_L \varepsilon_L. \tag{3,32}$$

ЭБ "Научное наследие России"

Эта величина очень мала, так как малы оба множителя ω_L и ε_L. Для более высоких уровней f_M, f_N, ... еще значительно меньше. Отсюда следует, что отношение интенсивностей основного пика и «пика потери» практически равно:

$$\frac{p_K - f_K}{f_K} = \frac{1}{\omega_K \varepsilon_K} - 1.$$

«Пик потери» в основном определяется потерей K-флуоресценции. Расстояние между ним и основным пиком соответствует энергии фотонов $K\alpha$-излучения атомов газа.

Величины, входящие в (3,31) и (3,32), а также энергии $K\alpha$-фотонов для некоторых благородных газов, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Вероятности появления K- и L-«пиков потерь» в счетчике диаметром 50 *мм*, наполненном газом при давлении 380 *торр* [43]

Газ	p_K, %	ω_K, %	ω_L, %	ε_K, %	ε_L, %	f_K, %	f_L %	Энергия фотона $K\alpha$, *кэв*
18 Ar	90	11	1	64	5	6,3	0,04	2,96
36 Kr	87	67	8	87	16	51	1	12,63
54 Xe	82	85	21	93	23	65	5	29,66

Для снятия кривой распределения скорости счета по амплитудам импульсов последние предварительно усиливаются электронными схемами (см., например, [23, 27, 28]). Общий коэффициент усиления имеет порядок $10^3 - 10^4$. После этого амплитуды импульсов оказываются обычно в пределах до 100 *в*. Это позволяет применить *одноканальный анализатор амплитуд импульсов* [27], работа которого основана на следующем принципе. Усиленный импульс проходит через два включенных параллельно дискриминатора, пропускающих только импульсы, амплитуды которых превосходят некоторую пороговую величину. Параметры обоих дискриминаторов подобраны так, что соответствующие им пороговые величины амплитуд отличаются друг от друга на небольшую величину порядка 1 *в*. Оба дискриминатора включены по схеме антисовпадений, и регистрирующий прибор отмечает импульсы только в том случае, если импульс пропущен лишь одним из дискриминаторов. Таким образом, импульс будет зарегистрирован только, когда его амплитуда заключена в узких пределах, — так называемом «канале» — между порогами обоих дискриминаторов. Поворотом ручки потенциометра можно

ЭБ "Научное наследие России"

смещать канал по всему интервалу амплитуд (от 0 до 100 *в*), сохраняя неизменной его ширину.

Одноканальный анализатор амплитуд импульсов дополняется на выходе пересчетной схемой, работающей по двоичной системе, т. е. сокращающей число сосчитанных импульсов в 2^n раз, где n — целое число (см., например, [27, 28]). За последние годы разработаны более совершенные декадные пересчетные схемы, сокращающие число сосчитанных импульсов в 10^n раз. Такие приборы строились вначале на основе вакуумных электронных ламп; впоследствии для той же цели были применены специальные лампы с газовым наполнением — так называемые «декатроны» (см., например, [43, 44]). Счет импульсов после пересчетной схемы производится либо электромеханическим счетчиком импульсов, либо по положению светящейся точки на круговой шкале декатронов.

Описанное устройство позволяет снять по точкам кривую спектрального распределения интенсивности. Для этого на обычном спектрометре с кристаллом-анализатором производится предварительная градуировка пропорционального счетчика, — снимается зависимость амплитуды импульсов от энергии фотонов. В некоторых работах [39, 45, 46] применен самописец, редуктор которого вращается синхронно с движком потенциометра, смещающего канал по амплитудам. В этих работах пересчетная схема заменена схемой, интегрирующей импульсы на выходе одноканального анализатора. Ток схемы интегрирования после соответствующего усиления регистрируется самописцем. Это устройство позволяет автоматически записывать спектральное распределение интенсивности излучения.

Изложенные выше методы снятия спектров с использованием пропорционального счетчика могут быть названы «методами бескристальной спектрометрии». Как уже указывалось, по своей разрешающей силе они значительно уступают обычным методам рентгеновской спектрометрии с использованием кристаллов-анализаторов. Однако, более выгодные геометрические условия получения спектра при бескристальной спектрометрии позволяют исследовать значительно более слабые излучения, чем это возможно после разложения в спектр кристаллами. Последнее обстоятельство оказалось решающим в ряде работ, в которых было необходимо исследовать рентгеновские спектры чрезвычайно малой интенсивности, в частности, рентгеновское излучение некоторых радиоактивных изотопов (см., например, [37, 38, 41]).

В некоторых работах [47, 48] пропорциональный усилитель был применен для регистрации рентгеновского излучения, предварительно разложенного в спектр кристаллом-анализатором. Специфические особенности пропорционального счетчика были использованы в этих работах для дискриминации излучений, отраженных от кристалла в высших или низших порядках (по отношению к исследуемой области спектра). Этот прием позволяет, при

ЭБ "Научное наследие России"

сохранении высокой разрешающей силы обычного спектрометра, достичь весьма значительной чувствительности анализа; действительно, мешающий фон остается слабым даже при очень высоких напряжениях на рентгеновской трубке, что во много раз повышает контрастность исследуемого участка спектра.

В диффрактометре XRD-5 [49] также применен пропорциональный счетчик для регистрации флуоресцентного излучения, разложенного в спектр кристаллом-анализатором. Это позволило получить временну́ю разрешающую способность менее 1 *мксек*. При этом показания регистрирующего прибора прямо пропорциональны интенсивности в области, превосходящей в 20 раз соответствующую область интенсивностей при регистрации счетчиком Гейгера.

д) Счетчик Гейгера [33, 61].

Первые счетчики, предложенные Гейгером [51], имели анод в виде острия, вставленного через торцовую изолирующую пробку в короткий цилиндрический катод. Эти счетчики обладали очень малым чувствительным объемом — лишь вблизи острия. В дальнейшем Гейгер и Мюллер [52] создали счетчик с длинным цилиндрическим катодом и аксиально расположенной нитью — анодом. Эта конструкция отличается значительной величиной чувствительного объема, благодаря чему она широко применяется в настоящее время *).

В гейгеровской области напряжений $V_4 - V_5$ (рис. 42) вблизи нити сосредоточена область высокого градиента потенциала, достаточного для ударной ионизации. Число ионов начальной ионизации нарастает в этой области лавинообразно. Длина полного пробега первичного фотоэлектрона l зависит от длины волны регистрируемого рентгеновского излучения, состава и давления газа, наполняющего счетчик. Для специальных рентгеновских счетчиков типа МСТР-3, МСТР-4 или МСТР-5 **) в обычной области спектра, используемой для рентгеновского анализа, l составляет от 0,5 до нескольких *мм*. Для случая, рассмотренного выше (в разделе 2,*а* настоящей главы) $l \approx 1{,}3$ *мм*. Если фотоэлектрон вырван из атома газа далеко от нити, то его пробег будет происходить в области градиентов потенциала, недостаточных для ударной ионизации. В этом случае ионная лавина не развивается, и импульс не возникает. По мере удаления точки возникновения фотоэлектрона от нити

*) Такие счетчики часто называют «счетчиками Гейгера — Мюллера», или коротко «счетчиками Гейгера».

**) «МСТР» означает: медный катод, самогасящийся (см. ниже), торцовое окошко, рентгеновский. Номер означает: 3 — для рентгено-спектрального анализа в длинноволновой области спектра (1,5—5,5 Å); 5 — то же для коротковолновой области спектра (0,5—2 Å); 4 — для рентгено-структурного анализа (1,3—2,5 Å).

ЭБ "Научное наследие России"

число «просчетов» постепенно растет. Были поставлены специальные опыты по исследованию радиального распределения чувствительности счетчика к фотонам рентгеновской области спектра. Для этого применялся торцовый счетчик, через окошко которого пропускался тщательно коллимированный «игольчатый» луч, распространявшийся внутри счетчика параллельно его оси. При постоянной интенсивности луча снималась зависимость скорости N счета импульсов от расстояния ρ луча от нити [53, 54]. Полученные результаты представлены на рис. 54 для счетчиков, наполненных аргоном с небольшой добавкой бромистого метилена или хлора. В последнем случае чувствительный объем счетчика оказался значительно бóльшим, чем в случае добавки бромистого метилена или другого негалоидного газа. Это обстоятельство весьма существенно при регистрации торцовым счетчиком линии спектра, длина которой превосходит диаметр чувствительного объема счетчика вблизи нити. В этом случае счетчик с небольшой добавкой хлора позволяет получить бóльшую скорость счета, а следовательно, и более высокую чувствительность.

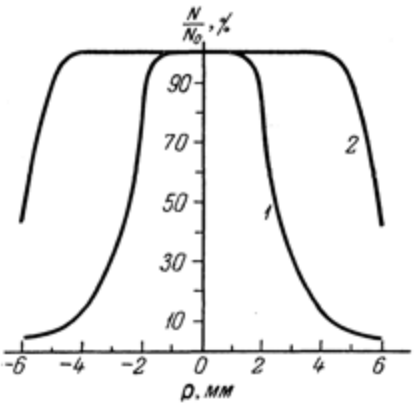

Рис. 54. Зависимость скорости счета N (в процентах от максимальной скорости счета N_0) от расстояния ρ между игольчатым лучом и нитью счетчика.

Диаметр счетчика 28 *мм*, наполнение — аргон с добавкой бромистого метилена (кривая *1*) или небольшого количества хлора (кривая *2*) [53, 54].

Аналогичные опыты с игольчатым лучом были проведены также и для выяснения распределения чувствительности счетчика вдоль его длины. При этом оказалось, что в зависимости от диаметра и конструкции счетчика значительное снижение его чувствительности происходит на расстояниях до 5—15 *мм* от его концов. Нечувствительная часть торцового счетчика вблизи его окошка — «мертвое пространство» — особенно резко снижает эффективность счетчика в области сравнительно мягких рентгеновских лучей. Для этой области спектра сокращение длины счетчика за счет увеличения давления газа в нем невыгодно, так как при этом растут потери в мертвом пространстве.

На рис. 55 и 56 представлены конструкции выпускаемых в СССР рентгеновских счетчиков МСТР-3 и МСТР-5 соответственно для длинноволновой и коротковолновой областей спектра [55, 56]. Медный катод их осаждается внутри стеклянного корпуса на участке $k — k$. Анод представляет собой вольфрамовую проволоку диаметром 0,05—0,1 *мм*. Столь малый диаметр нити позволяет

ЭБ "Научное наследие России"

получить требуемый высокий градиент потенциала возле ее поверхности при сравнительно невысокой разности потенциалов между нитью и катодом. Счетчики наполняются аргоном с добавкой 15% метилаля*) до общего давления 300 *торр* (МСТР-3) или 700 *торр* (МСТР-5). Входное окошко счетчиков закрыто слюдой (мусковитом) толщиной 5—10 *мк* (МСТР-3) или 15—20 *мк* (МСТР-5). Слюда приварена к стеклу специальной эмалью, коэффициент температурного расширения которой близок к соответствующему коэффициенту

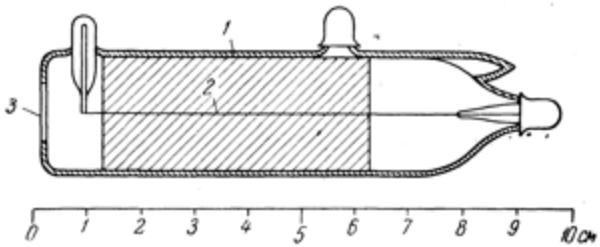

Рис. 55. Счетчик Гейгера типа МСТР-3 для длинноволновой области спектра (1,5—5,5 Å).

1 — катод, *2* — анод, *3* — входное окошко.

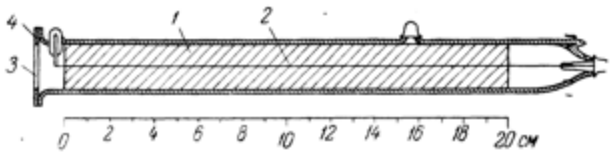

Рис. 56. Счетчик Гейгера типа МСТР-5 для коротковолновой области спектра (0,5 — 2 Å).

1 — катод, *2* — анод, *3* — входное окошко, *4* — защитное кольцо.

стекла. Счетчики работают при разности потенциалов между анодом и катодом порядка 1200—1500 *в* (МСТР-3) или 1600—1900 *в* (МСТР-5).

Конструкция счетчика Гейгера для рентгеновских лучей, применяемого в США [57], показана на рис. 57. В этой конструкции катод представляет собой полый цилиндр из хромистой стали, к которому приварен стеклянный изолятор. К последнему приварен также держатель анода. В качестве анода применен жесткий вольфрамовый прут диаметром 0,8 *мм*, укрепленный только одним своим концом. Другой свободный конец подведен почти вплотную к входному окошку, закрытому слюдой толщиной 12 *мк*. Слюда приварена к торцу катода. Счетчик наполняется аргоном (для длинноволновой области спектра) или криптоном (для коротковолновой области)

*) Метилаль — $CH_2(OCH_3)_2$ — жидкость, кипящая при 42° С.

ЭБ "Научное наследие России"

с добавкой бромистого метилена до общего давления 300 *торр*. Преимуществом этой конструкции является почти полное отсутствие мертвого пространства; это увеличивает эффективность счетчика. Однако применение сравнительно толстого прута в качестве анода снижает градиент потенциала возле его поверхности, что требует увеличения рабочего напряжения на несколько сот вольт (по сравнению со счетчиком МСТР-3, наполненным до такого же давления).

Счетчик Гейгера для очень коротковолнового рентгеновского и γ-излучений описан Дюмондом [58]. Счетчики обычного типа с тонкими стенками катода в области γ-лучей обладают очень малой

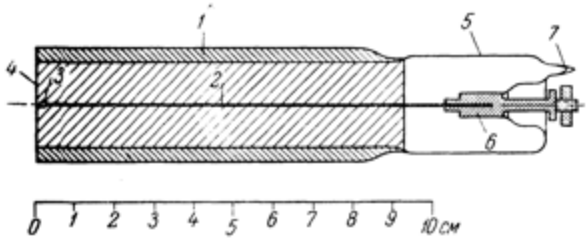

Рис. 57. Счетчик Гейгера для рентгеновских лучей, применяемый в США.

1 — катод, *2* — анод, *3* — стеклянная бусинка, *4* — входное окошко, *5* — стеклянный изолятор, *6* — держатель анода, *7* — штенгель для откачки и наполнения счетчика.

эффективностью (порядка $10^{-2}\%$). В этой области спектра фотоэффект на молекулах наполняющего счетчик газа ничтожен, так как поглощение лучей в газе весьма мало́. Регистрация γ-квантов происходит в основном лишь в результате фотоэффекта на стенках катода. Для повышения количества фотоэлектронов, выбиваемых γ-квантами из катода, а также для значительного увеличения чувствительного объема счетчика, Дюмонд построил многокамерный счетчик (рис. 58). В общем цилиндрическом корпусе катод собран из нескольких свинцовых пластин толщиной 0,4 *мм* с отверстиями в центральной утолщенной части. Пластины отливались под давлением, после чего покрывались слоем серебра толщиной 25 *мк* для задерживания вылетающих из свинца α-частиц. Внутренняя утолщенная часть пластин образовывала тороид, что позволяло избежать острых краев вблизи центрального стержня анода. Пространство между двумя соседними пластинами образует одну камеру счетчика. В каждой камере укреплены 4 прутка из вольфрамовой проволоки диаметром 0,25 *мм* в качестве анода. Они приварены к трубочке, укрепленной на центральном стержне анода, который сделан из стальной проволоки диаметром 1 *мм* и изолирован от катода. Счетчик наполнялся аргоном с добавкой паров спирта и работал при напряжении выше 900 *в*. Лучи пропускались в направлении, параллельном оси счетчика. Эффективность каждой камеры для γ-лучей радия составила около $0{,}9\%$.

ЭБ "Научное наследие России"

Дюмонд считает, что с увеличением числа камер эффективность счетчика можно довести до 10%. Интересно отметить, что чувствительность такого счетчика оказалась постоянной по всей поверхности пластин катода.

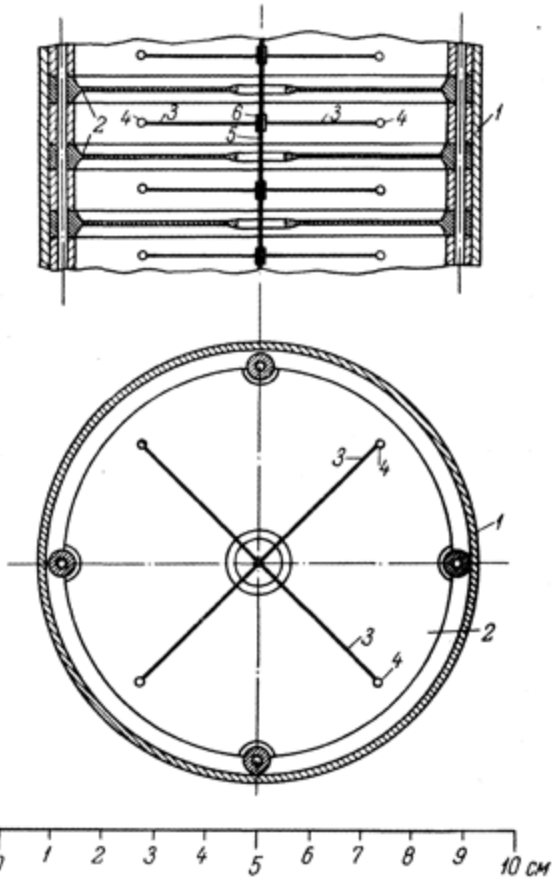

Рис. 58. Счетчик Гейгера для жестких рентгеновских и γ-лучей.

1 — корпус, *2* — свинцовые пластины катода, *3* — прутки анода, *4* — стеклянные бусинки, *5* — центральный стержень анода; *6* — трубчатые держатели прутков анода.

Счетчик Гейгера для весьма мягкой области рентгеновских лучей описан в работах Роджерса и Чалклина [59, 60]. Катод счетчика диаметром 1 *см* имел длину 2 *см*. Анод представлял собой вольфрамовую нить диаметром 0,1 *мм*. Входное окошко было расположено параллельно его оси и имело размеры $5 \times 0{,}25$ *мм*^{2}. Оно было закрыто двумя пленками нитрата целлюлозы толщиной 0,05 *мк* каж-

ЭБ "Научное наследие России"

дая. Пропускание этих пленок показано на рис. 59. Описанный счетчик работал внутри вакуумного барабана спектрографа, рассчитанного на область длин волн от 20 до 200 Å. Счетчик наполнялся чистым криптоном при давлении 60 *торр*. Таким образом, пленки противостояли в вакууме давлению всего 60 *торр*, тогда как при наполнении спектрографа воздухом противодавление составляло около 700 *торр*; такого давления пленки не могли выдержать. Кроме того, находясь внутри откачанного спектрографа, пленки давали небольшую течь — менее 10^{-4} *торр/сек* на объем 1 *л*. Все эти причины не позволяли пользоваться отпаянным счетчиком и заставляли каждый раз при откачке спектрографа одновременно параллельно откачивать и счетчик и лишь затем наполнять его криптоном.

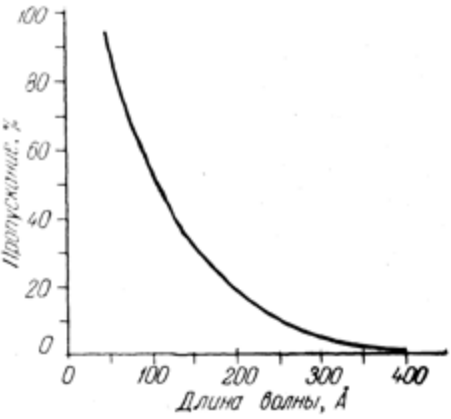

Рис. 59. Зависимость пропускания двух пленок нитрата целлюлозы общей толщиной 0,1 *мк* от длины волны.

Основной характеристикой счетчика является зависимость скорости счета импульсов от разности потенциалов V между его анодом и катодом (рис. 60) при постоянной интенсивности регистрируемого излучения. Последнее условие легче всего выполняется при замене рентгеновской трубки каким-либо радиоактивным источником излучения. При снятии этой характеристики импульсы потенциала, возникающие на аноде счетчика, усиливаются ламповой схемой и проходят через дискриминатор; последний не пропускает случайных («ложных») импульсов малой амплитуды. Вследствие дискриминации не регистрируются также импульсы малой амплитуды, возникающие в пропорциональной области $V_2 — V_3$ (рис. 43). Импульсы с большей амплитудой, возникающие в области ограниченной пропорциональности $V_3 — V_4$, регистрируются частично. Доля их растет с повышением напряжения V на счетчике (рис. 60) и достигает некоторой почти постоянной величины в гейгеровской области $V_4 — V_5$. Этот

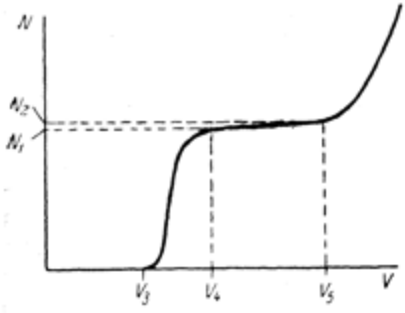

Рис. 60. Зависимость скорости N счета импульсов при постоянной интенсивности излучения от напряжения V на счетчике.

V_3 — начало области ограниченной пропорциональности, V_4 — порог гейгеровской области, V_5 — начало области самостоятельного разряда (см. рис. 43).

ЭБ "Научное наследие России"

участок характеристики называется *плато*. При дальнейшем возрастании напряжения появляются ложные импульсы значительной амплитуды, число их быстро возрастает, и в счетчике начинается непрерывный самостоятельный разряд.

Чем длиннее плато и чем меньше его наклон, тем лучше работает счетчик: небольшие колебания питающего напряжения не сказываются сколько-нибудь заметно на величине регистрируемой скорости счета. Между тем, необходимость повышения чувствительности счетчика к рентгеновским лучам заставляет наполнять их газом до возможно более высокого давления. При этом, однако, напряжения V_4 и V_5 сдвигаются в область более высоких значений. Одновременно длина плато $(V_5 - V_4)$ сокращается, а наклон его растет. Если начало плато соответствует скорости счета N_1, а конец — N_2, то средняя скорость счета $\overline{N}$ на этом участке будет равна:

$$\overline{N} = \frac{N_2 + N_1}{2}.$$

Наклон γ плато обычно характеризуют изменением скорости счета при возрастании V на 1 *в*; эту величину выражают в процентах от $\overline{N}$:

$$\gamma = \left[\frac{N_2 - N_1}{\overline{N}\,(V_5 - V_4)} \cdot 10^2\right]\%. \qquad (3{,}33)$$

Наличие значительного наклона плато и небольшая его длина заставляют резко повысить требования к стабильности источника напряжения для рентгеновских счетчиков. Эти источники должны обеспечивать напряжения до 2000 *в* с хорошо сглаженными пульсациями и стабильностью до $\pm 0{,}5\%$ при обычных возможных колебаниях напряжения сети $(+5, -15\%)$.

Выше уже были рассмотрены процессы, в результате которых попавший в чувствительный объем счетчика фотон вызывает в непосредственной близости от нити появление значительного количества ионов. Рассмотрим теперь причины, приводящие к прекращению лавинообразного нарастания числа ионов и гашению разряда. Как только в объеме счетчика возникает сильная ионизация, через него начинает идти ток, вызывающий на сопротивлении R (рис. 42) значительное падение напряжения. При этом напряжение батареи, питающей счетчик (или высоковольтного выпрямителя), делится между счетчиком и сопротивлением R. В результате приложенная к счетчику разность потенциалов падает. Сопротивление R подбирается столь большим, чтобы оставшееся на счетчике напряжение оказалось недостаточным для поддержания разряда. Однако при слишком большой величине сопротивления R восстановление нормального напряжения на счетчике затягивается, так как сам счетчик обладает известной емкостью.

Необходимо также учесть существенное различие в подвижностях положительных ионов и электронов. Благодаря своей малой массе

ЭБ "Научное наследие России"

электроны за $10^{-7}-10^{-8}$ *сек* достигают нити, тогда как положительные ионы за это время практически не успевают заметно сдвинуться. Как уже указывалось, область их образования находится в непосредственной близости к нити. В результате вокруг нити образуется как бы облако положительных ионов, что вызывает возрастание «эффективного» диаметра нити. При этом градиент потенциала на поверхности нити падает и ударная ионизация прекращается. В этом состоит вторая причина обрывания разряда.

При образовании ионной лавины в той весьма малой области счетчика, где первичный фотоэлектрон вызвал начальную ионизацию, наряду с ударной ионизацией молекул газа имеет место также и их возбуждение. Возвращаясь в нормальное состояние, молекулы газа высвечиваются, испуская спустя $\sim 10^{-8}$ *сек* фотоны ультрафиолетового излучения. Последние в свою очередь вызывают фотоэффект на атомах катода, в результате чего новые фотоэлектроны появляются одновременно во многих точках счетчика, и весь его объем мгновенно охватывается разрядом.

После прекращения разряда из-за падения напряжения на сопротивлении R в объеме счетчика остаются положительные ионы в виде облака, окружающего нить. Они доходят до катода примерно через 10^{-4} *сек*. Подойдя к катоду на расстояние порядка 10^{-7} *см*, положительные ионы притягивают к себе электроны из металла катода и рекомбинируют с ними, испуская фотоны ультрафиолетового излучения. Вырванные этими фотонами из атомов катода электроны вызывают появление новых ионов, диффундирующих затем к электродам счетчика; при этом вблизи нити возникает новая лавина. Чтобы такой повторный разряд не мог иметь места, очевидно, необходимо, чтобы разность потенциалов на счетчике оставалась ниже порога гейгеровской области (V_4 на рис. 43 и 60) до тех пор, пока положительные ионы не нейтрализуются на катоде, т. е. на время не менее 10^{-4} *сек*. Это означает, что при емкости счетчика (и подводимых к нему проводников) порядка 30 *см* сопротивление R должно быть во всяком случае не менее 3 *Мом*. В действительности, однако, приходится применять более высокие сопротивления, порядка 100 *Мом*.

Время после разряда, в течение которого напряжение на счетчике остается ниже порога гейгеровской области, называется *мертвым временем* счетчика. В этот промежуток времени создание в чувствительном объеме счетчика начальной ионизации не приводит к возникновению лавины и образованию импульса напряжения. Если начальная ионизация возникает сейчас же по истечении мертвого времени, амплитуда импульса оказывается значительно меньшей амплитуды первого импульса. Лишь по истечении некоторого времени, называемого *временем восстановления* счетчика (оно отсчитывается от момента предыдущего разряда), появление в счетчике начальной ионизации вызовет импульс нормальной амплитуды.

ЭБ "Научное наследие России"

Существуют различные ламповые схемы *внешнего гашения* разряда, позволяющие искусственным путем быстро снизить потенциал на нити, как только начнется разряд (см., например, [23, 61]). Эти схемы, однако, не могут устранить основную причину, затягивающую разряд, — наличие положительных ионов в объеме счетчика, вызывающих при своей нейтрализации на катоде интенсивное ультрафиолетовое излучение. Для устранения вредного действия этого излучения к основному газу (обычно — аргону или криптону), наполняющему счетчик, добавляется некоторое количество паров специально подобранных органических жидкостей либо галоидов. Энергия ионизации молекул этих паров должна быть меньше энергии фотонов указанного ультрафиолетового излучения. В этом случае имеет место *внутреннее гашение* в результате поглощения ультрафиолетового излучения молекулами паров. Другим весьма важным свойством паров должно быть отсутствие фотоэффекта при поглощении этого излучения: энергия поглощенного фотона должна вызывать лишь диссоциацию молекул паров на две нейтральные молекулы.

В процессе диссоциации повышается давление в счетчике, а следовательно, меняются его электрические характеристики. Кроме того, когда значительная часть молекул паров распадется, гасящее действие их прекратится. Это обстоятельство ограничивает срок службы счетчика. Отсюда ясно, что для внутреннего гашения особенно пригодны многоатомные органические молекулы, которые диссоциируют на части, в свою очередь обладающие гасящим действием. В качестве «гасителей» разряда применяются пары этилового спирта (CH_3CH_2OH), бромистого метилена (CH_2Br_2), метилаля ($CH_2(OCH_3)_2$) и др., а также галоиды, главным образом хлор. Свободные атомы хлора, образующиеся после диссоциации молекул Cl_2 при поглощении ультрафиолетового фотона, вновь соединяются в молекулу и, таким образом, срок жизни счетчика оказывается неограниченным. Высокая химическая активность хлора заставляет применять в качестве материала для катода нержавеющую сталь. Как уже указывалось выше, применение хлора в качестве гасящего газа также существенно увеличивает чувствительный объем счетчика (рис. 54).

Добавка гасящего пара или газа существенно сокращает мертвое время счетчика и позволяет либо значительно уменьшить гасящее сопротивление R, либо полностью использовать все преимущества схем внешнего гашения. Если мертвое время счетчика без внутреннего гашения имеет порядок $3 \cdot 10^{-3} — 10^{-2}$ *сек*, то мертвое время самогасящегося счетчика может быть доведено до 10^{-4} *сек*. Другим важным преимуществом добавки гасящего пара является значительное повышение (до некоторого оптимального содержания этих паров) длины плато основной характеристики счетчика, сопровождаемое, однако, нежелательным увеличением его наклона. Напряжения, соответствующие началу и концу плато, также растут с возрастанием

ЭБ "Научное наследие России"

парциального давления гасящих паров. Методы измерения мертвого времени счетчика будут изложены в разделе 5 настоящей главы. Блок-схема питания и регистрации импульсов счетчика Гейгера показана на рис. 61. Импульсы высокоомного сопротивления R нельзя подавать на длинный коаксиальный кабель, так как емкость кабеля приведет к существенному их затягиванию и снижению временной разрешающей силы счетчика. Поэтому обычно экранная коробка

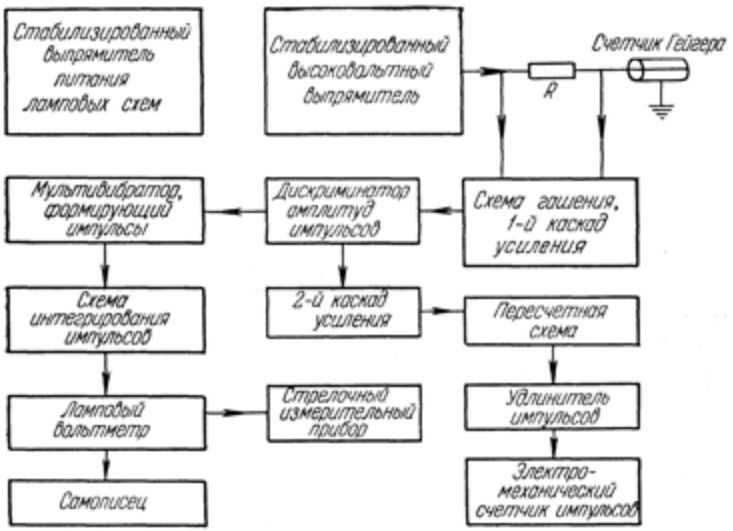

Рис. 61. Блок-схема питания и регистрации импульсов счетчика Гейгера.

счетчика непосредственно соединяется со схемой гашения и первым каскадом усиления, которые вместе со счетчиком перемещаются вдоль исследуемого спектра. Первый каскад усиления соединяется бронированным кабелем со всей остальной схемой питания и регистрации импульсов.

После дискриминации слабых ложных импульсов, возникающих время от времени в счетчике, импульсы могут идти по двум цепям. Одна из них служит для счета импульсов, например электромеханическим счетчиком, другая — для определения скорости счета с использованием схемы интегрирования импульсов. В первом из этих методов после дополнительного усиления импульсы поступают в пересчетную схему; различные современные приемы сокращения числа сосчитанных импульсов уже были описаны в разделе 2, *г*. При выходе из пересчетной схемы импульсы искусственно затягиваются так, чтобы успевало срабатывать реле электромеханического счетчика. Другие приемы счета импульсов с помощью индикаторов также были уже описаны в разделе 2, *г*.

ЭБ "Научное наследие России"

При измерении относительных интенсивностей различных участков спектра по числу сосчитанных импульсов можно пользоваться одним из следующих двух приемов. Пусть за некоторый промежуток времени t измерен фон счетчика, определяемый космическими излучениями и радиоактивными загрязнениями в его стенках. Обычно этот фон составляет 1—2 *имп/мин* на 1 $см^2$ поверхности катода счетчика. Если сравниваются интенсивности двух линий спектра, то к этому числу импульсов необходимо еще добавить фон, создаваемый рассеянными рентгеновскими лучами, спектрами, отраженными в других порядках, а также сплошным спектром. Общее число импульсов, зарегистрированное за время t и соответствующее суммарному фону, обозначим N_Φ. Число импульсов, зарегистрированное за равные промежутки времени t, когда счетчик был наведен на каждую из двух сравниваемых линий, обозначим N_1 и N_2. Отношение интенсивностей I_1 и I_2 сравниваемых линий будет равно

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{N_1 - N_\Phi}{N_2 - N_\Phi}. \tag{3,34}$$

Таким образом, для нахождения относительной интенсивности двух линий спектра необходимо сделать три измерения числа импульсов счетчика за равные промежутки времени t. Эти промежутки времени либо отсчитываются по секундомеру, либо задаются специальным устройством, называемым *таймером*, автоматически выключающим пересчетную схему спустя заданное время после ее включения. Поскольку точность измерения интенсивности зависит от числа сосчитанных импульсов (см. раздел 5 настоящей главы), таймер описанного типа не дает одинаково точных измерений интенсивностей, существенно отличающихся друг от друга по величине.

Если требуется произвести одинаково точные измерения интенсивностей двух линий, применяется следующий прием. По секундомеру отсчитывается промежуток времени t_Φ, в течение которого число сосчитанных импульсов на фоне будет равно некоторому заданному числу N. Далее измеряют промежутки времени t_1 и t_2, в течение которых число импульсов, сосчитанных порознь на обеих линиях, будет равно тому же числу N. Очевидно, что скорость счета, а следовательно, и интенсивность соответствующего участка спектра, будет обратно пропорциональна этим промежуткам времени. Отношение интенсивностей I_1 и I_2 для двух линий, будет, очевидно, равно

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_\Phi}}{\frac{1}{t_2} - \frac{1}{t_\Phi}}. \tag{3,35}$$

Здесь все интенсивности измерены в $сек^{-1}$.

Если $I_1 \gg I_\Phi$ и $I_2 \gg I_\Phi$, то $t_1 \ll t_\Phi$ и $t_2 \ll t_\Phi$. В этом случае ошибка в измерении t_Φ значительно меньше скажется на ошибке

ЭБ "Научное наследие России"

определения отношения I_1/I_2, чем ошибки при измерениях t_1 и t_2. Кроме того, t_Φ может оказаться чрезмерно большим. Отсюда видно, что измерение фона может быть, без существенного ущерба для точности окончательного результата, проведено за значительно меньший промежуток времени. Если t_1 и t_2 относятся к числу N сосчитанных импульсов, то на фоне достаточно определить время t'_Φ, за которое будет сосчитано N'_Φ импульсов, где $N'_\Phi = N_\Phi/q$. Здесь $q > 1$ и может быть в отдельных случаях равно, например, 4, 8, или 16, в зависимости от отношений I_1/I_Φ и I_2/I_Φ. После определения t'_Φ находят $t_\Phi = qt'_\Phi$, а затем уже подставляют t_Φ в (3,35).

Существуют специальные таймеры, в которых секундомер запускается одновременно с включением пересчетной схемы и автоматически останавливается после отсчета заданного числа импульсов. Шкала такого секундомера градуируется в обратных секундах и позволяет непосредственно отсчитывать величину $1/t$.

Если для измерения интенсивностей используется схема интегрирования, то после амплитудного дискриминатора производится формирование прямоугольных импульсов (см. рис. 61), постоянных по длительности и амплитуде. Затем импульсы поступают в схему интегрирования, где заряды, переносимые каждым импульсом, накапливаются на емкости C и стекают с нее через сопротивление R. В результате при постоянной скорости счета емкость C постепенно заряжается до некоторого равновесного потенциала V_0. Если в некоторый момент времени t_0 скорость счета изменится скачком и в дальнейшем снова останется постоянной, то потенциал конденсатора начнет меняться, стремясь к новому равновесному значению V. При этом в момент $t_1 = t_0 + RC$, т. е. через RC секунд (где R в *ом*, C в *ф*), потенциал V_1 конденсатора станет равен

$$V_1 = V - \frac{\Delta V}{e},$$

где $\Delta V = V - V_0$. Таким образом, к моменту t_1 потенциал V_1 конденсатора не дойдет до нового равновесного значения V на величину, в e раз меньшую ΔV.

В момент времени $t_n = t_0 + nRC$ потенциал V_n конденсатора будет равен

$$V_n = V - \frac{\Delta V}{e^n}. \qquad (3,36)$$

Если $n = 1$, то потенциал не дойдет до нового равновесного значения на величину, составляющую 37% от ΔV. При $n = 2$ эта величина сократится до $13{,}5\%$, при $n = 3$ — до $5{,}0\%$, при $n = 4$ — до $1{,}8\%$, при $n = 5$ — до $0{,}7\%$ от ΔV.

Если соответствующую долю ΔV в процентах обозначить k, то из условия

$$k = \frac{V - V_n}{\Delta V} \cdot 10^2 = 10^2\, e^{-n}$$

ЭБ "Научное наследие России"

получим:

$$n = \frac{t_n - t_0}{RC} = \frac{\Delta t}{RC} = 2{,}30\,(2 - \lg k). \qquad (3{,}37)$$

Эта формула позволяет определить время выжидания для получения результата заданной точности. Соответствующие численные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость времени Δt выжидания (в единицах RC) от требуемой точности k измерения скорости счета при пользовании схемой интегрирования импульсов

k, %	0,5	1	2	4	7	10	20	30	50
$\Delta t/RC$	5,30	4,61	3,92	3,22	2,66	2,30	1,61	1,21	0,69

Потенциал, до которого заряжается конденсатор C схемы интегрирования, измеряется (после усиления ламповым вольтметром) стрелочным электроизмерительным прибором. При непрерывном плавном перемещении счетчика вдоль исследуемого спектра зависимость потенциала конденсатора от положения счетчика может быть зарегистрирована самописцем, лента которого движется синхронно со счетчиком. Отношение линейных скоростей перемещения ленты и счетчика задается соответствующим редуктором в зависимости от необходимого увеличения масштаба записи.

Более подробные сведения о схемах питания и регистрации импульсов счетчика можно найти в [27, 28, 62].

3. Сцинтилляционный счетчик

Сцинтилляционный счетчик является в настоящее время одним из наиболее совершенных приборов для измерения интенсивности слабых рентгеновских излучений. Он состоит из сцинтиллирующего кристалла и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). В качестве сцинтилляторов для регистрации рентгеновского излучения обычно применяются кристаллы иодистого натрия, а также иодистого калия и цезия, активированные небольшой примесью таллия. В соответствии с установившимися символическими обозначениями такие кристаллы принято обозначать NaI (Tl), KI (Tl), CsI (Tl). Фотон рентгеновского излучения, попадая в кристалл и поглощаясь одним из его атомов, вырывает из него быстрый фотоэлектрон. Последний, двигаясь в кристалле, ионизирует и возбуждает его атомы на протяжении всего своего пути до почти полной потери энергии. Через очень короткий промежуток времени, порядка 10^{-8} *сек*, возбужденные атомы высвечиваются, испуская фотоны видимого или ультрафиолетового излучения. Вспышка такого излучения, называемая сцинтилляцией, состоит

ЭБ "Научное наследие России"

из нескольких десятков или сот световых фотонов (на один фотон рентгеновского излучения).

Кристалл находится в тесном контакте с наружной торцовой плоской стенкой стеклянного корпуса ФЭУ, возле которой расположен фотокатод. Чтобы улучшить собирание и пропускание света на фотокатод, сторона кристалла, прижимаемая к торцовой стенке ФЭУ, смазывается прозрачным маслом. Остальные грани кристалла покрываются каким-либо хорошо отражающим свет веществом, например белой окисью магния. Если кристалл гигроскопичен, как например NaI(Tl), его следует покрыть либо слоем масла, либо пленкой какого-либо лака, либо поместить в атмосферу сухого азота [63].

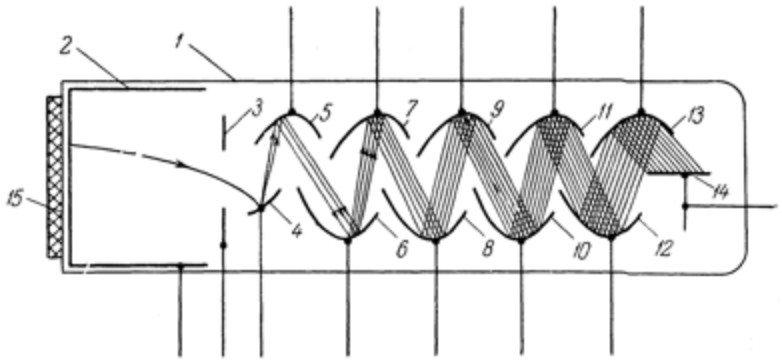

Рис. 62. Устройство сцинтилляционного счетчика.

1 — стеклянный корпус ФЭУ, *2* — фотокатод, *3* — фокусирующая диафрагма, *4* — *13* — диноды, *14* — анод, *15* — люминесцирующий кристалл.

Подробности изготовления и монтажа кристаллов на торцовой поверхности ФЭУ можно найти в работах [64, 65].

Обычно перед счетчиком располагается щель, через которую регистрируемая линия спектра попадает на кристалл. При достаточно большой длине линии (перпендикулярно к дисперсии) выгодно иметь кристалл длиной 20—25 *мм* — лишь немного меньше диаметра ФЭУ. Кристалл может быть лишь несколько шире щели; удобная ширина его лежит в пределах 2—4 *мм*. Толщина кристалла должна быть достаточной для почти полного поглощения наиболее коротковолнового излучения той области рентгеновского спектра, для которой предназначается сцинтилляционный счетчик; для этой цели пригодна пластинка толщиной 1—2 *мм*. При увеличении ширины или толщины кристалла чувствительность его к рентгеновскому излучению не увеличится, но космический и радиоактивный фон возрастет. Благодаря малым размерам кристалла этот фон в сцинтилляционном счетчике во много раз меньше, чем в счетчике Гейгера.

Устройство ФЭУ показано на рис. 62. Фотокатод чаще всего представляет собой полупрозрачный сурьмяно-цезиевый слой, нанесенный

ЭБ "Научное наследие России"

на внутреннюю поверхность торцового окошка баллона ФЭУ. Выбрасываемые из него под действием света фотоэлектроны ускоряются электрическим полем по направлению к фокусирующей диафрагме. Схема включения ФЭУ показана на рис. 63. Все сопротивления делителя напряжения $r_1 - r_8$ одинаковы, на каждом из них падение напряжения составляет от 100 до 200 *в*. Вместо батареи *Б* обычно используют высоковольтный стабилизированный выпрямитель. Более полные схемы включения ФЭУ можно найти в имеющейся литературе (см., например, [32, 66, 67]).

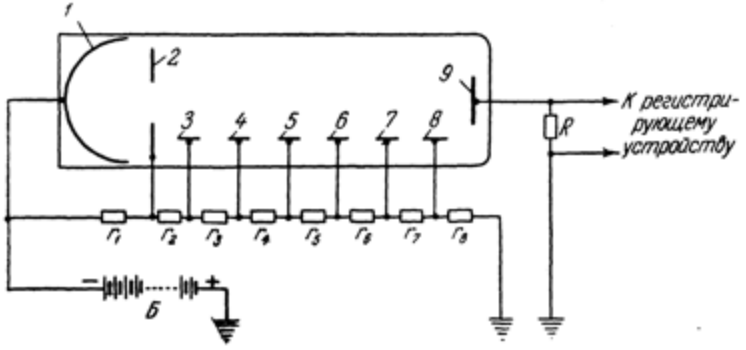

Рис. 63. Принципиальная схема включения ФЭУ.

1 — фотокатод, *2* — фокусирующая диафрагма, *3* — *8* — диноды, *9* — анод, *Б* — высоковольтная батарея, $r_1 - r_8$ — делитель напряжения, *R* — сопротивление нагрузки.

Пройдя фокусирующую диафрагму, фотоэлектроны попадают на первый *динод* (эмиттер), обычно представляющий никелевую пластинку, также покрытую сурьмяно-цезиевым слоем. На поверхности динода каждый первичный электрон вызывает вторичную эмиссию 4—6 вторичных электронов. Эти электроны в свою очередь ускоряются электрическим полем в направлении следующего динода, где число электронов снова возрастает в 4—6 раз. Общее число динодов зависит от типа ФЭУ и составляет обычно от 9 до 13, так что полное усиление фототока доходит до $10^5 - 10^6$. Поток электронов с последнего динода попадает на анод и вызывает импульс напряжения на нагрузочном сопротивлении *R*; этот импульс может быть измерен соответствующим электронным устройством.

ФЭУ обладает сравнительно большим темновым током, главным образом за счет термоэлектронной эмиссии фотокатода и первых динодов. Как известно [68] (см. также [66], стр. 158), 1 $см^2$ поверхности сурьмяно-цезиевого фотокатода при комнатной температуре дает $10^4 - 10^5$ термоэлектронов в секунду. Из нескольких экземпляров ФЭУ можно отобрать такой, который даст термоэлектронную эмиссию со всей поверхности катода не более 10^5 термоэлектронов в секунду. Амплитуда импульса на выходе ФЭУ пропорциональна

ЭБ "Научное наследие России"

числу одновременно освободившихся из катода электронов. ФЭУ и провода, связывающие его с первым каскадом усиления, обладают емкостью C, шунтированной некоторым сопротивлением R. Поэтому под «одновременно» освободившимися электронами следует понимать выделившиеся за время порядка RC. Действительно, после освобождения первого электрона разность потенциалов на емкости C несколько повысится, а затем начнет уменьшаться, причем упадет в e раз лишь за время RC. Если за это время емкость C опять зарядится благодаря освобождению второго электрона из фотокатода, разность потенциалов на емкости C окажется большей, чем при освобождении только одного электрона. Отсюда ясно, что если выбрать RC достаточно малым (порядка 10^{-6} *сек*), то вероятность выделения двух термоэлектронов за это время будет очень невелика. В результате амплитуда импульсов, вызванных термоэлектронной эмиссией, будет (за редкими исключениями) соответствовать *одному* начальному термоэлектрону с фотокатода. Между тем, рентгеновские фотоны вызывают в сцинтиллирующем кристалле вспышку света, дающую с фотокатода ФЭУ *одновременно несколько* фотоэлектронов. После первого каскада усиления может быть поставлен дискриминатор амплитуд импульсов, настроенный так, чтобы он мог пропускать лишь импульсы, вызванные одновременным выделением не менее двух электронов с фотокатода. Этот метод [68, 69] (см. также [66], стр. 325) позволяет резко сократить термоэлектронный фон, но вместе с тем ставит верхнюю границу для области длин волн, регистрируемых сцинтилляционным счетчиком.

В ряде работ [70—72] изучалась зависимость амплитуды импульсов от энергии фотонов в рентгеновской области спектра. Зависимость эта оказалась близкой к линейной. В [63, 73] было показано, что на 1 *кэв* энергии фотона приходится от 1 до 3,5 электронов с катода фотоумножителя, причем верхняя цифра может быть достигнута лишь при весьма тщательной установке кристалла, описанной в [63], обычно же это число не превышает 1—1,5. Отсюда следует, что при обычных условиях описанная выше дискриминация термоэлектронного фона приведет одновременно и к полной потере чувствительности установки для излучений с энергиями фотонов менее 1 *кэв*.

Более или менее уверенная регистрация фотонов и выделение их из термоэлектронного фона начнется при одновременном выделении не менее двух фотоэлектронов с катода ФЭУ. Таким образом, верхняя граница области длин волн, регистрируемых сцинтилляционным счетчиком, оказывается около 6 Å. Чем выше энергия фотонов, тем легче отделить вызываемые ими импульсы от фона. Описанный выше способ подавления термоэлектронного фона неприменим в области более мягкого излучения, которое приходится регистрировать на значительном фоне, что резко снижает эффективность регистрации такого излучения.

ЭБ "Научное наследие России" Блохин

Существует и другой способ подавления фона ФЭУ, основанный на применении по схеме совпадений двух ФЭУ, приставленных к одному сцинтиллирующему кристаллу с двух противоположных его сторон [66, 69]; регистрируемое излучение падает на кристалл с третьей его стороны. Если собственное время каждого ФЭУ $RC < 10^{-5}$ *сек*, то вероятность одновременного выделения термоэлектронов в обоих ФЭУ ничтожно мала. С другой стороны, сцинтилляция, возникающая в результате попадания в кристалл рентгеновского фотона, дает несколько разлетающихся во все стороны световых фотонов, *одновременно* вырывающих фотоэлектроны из катодов обоих ФЭУ. При этом схема совпадений пропускает импульс.

В случае длинноволнового рентгеновского излучения, когда при попадании на кристалл одного рентгеновского фотона на катоде одновременно возникают *в среднем* 1—2 фотоэлектрона, метод, основанный на совпадении, начинает давать просчеты. Действительно, если вероятность регистрации (т. е. появления фотоэлектрона) для одного ФЭУ равна p, то при использовании схемы совпадений вероятность регистрации будет равна p^2, т. е. значительно снизится при малом среднем числе фотоэлектронов. Это ставит предел применимости данного метода, не позволяя регистрировать излучения с длиной волны более 6—10 Å.

Благодаря весьма малому мертвому времени сцинтилляционного счетчика (оно определяется в основном самой регистрирующей схемой и может иметь порядок 10^{-6} *сек*) зависимость скорости счета импульсов от интенсивности оказывается линейной вплоть до весьма высоких значений — порядка 10^6 *имп/сек*, что значительно выше, чем для счетчика Гейгера. Эффективность регистрации рентгеновских фотонов при использовании кристалла NaI(Tl) достигает 100% в области длин волн ниже 3,5 Å и уменьшается до 80% с увеличением длины волны до 12 Å [74]. При сравнении чувствительностей сцинтилляционного счетчика и счетчика Гейгера следует учесть, во-первых, бо́льшую эффективность первого, а во-вторых, сравнительно небольшую длину поперечного сечения чувствительного объема счетчика Гейгера. Вследствие этого спектральная линия длиной 25 *мм* регистрируется счетчиком Гейгера лишь на небольшом (несколько *мм*) участке, тогда как сцинтилляционный счетчик эффективно использует всю длину линии. Это объясняет значительно более высокую скорость счета на одной и той же линии сцинтилляционным счетчиком по сравнению со счетчиком Гейгера [75], что позволяет при равной точности значительно быстрее проводить измерения сцинтилляционным счетчиком, нежели счетчиком Гейгера. Однако все эти преимущества сцинтилляционного счетчика могут быть получены лишь при эффективной дискриминации фона.

Из сказанного следует также, что сцинтилляционный счетчик может быть использован для непосредственного исследования кривой

ЭБ "Научное наследие России"

спектрального распределения интенсивностей: амплитуда импульсов этого счетчика прямо пропорциональна энергии фотона. Некоторые отступления от линейного закона этой зависимости (доходящие до 20% [72]) заставляют в необходимых случаях проводить специальную градуировку амплитуд импульсов по линиям спектра с известной длиной волны.

В соответствии с [68, 73] примем, что на 1 *кэв* энергии фотона приходится (в среднем) около 1 фотоэлектрона с катода ФЭУ. Тогда при коэффициенте усиления $\varkappa = 10^5$ каждый *кэв* энергии фотона даст на выходе ФЭУ заряд $q = \varkappa e \approx 1{,}60 \cdot 10^{-14} к$. При емкости C анода ФЭУ (с подводимыми проводами) порядка 10 *см* ≈ 11,1 *пф* заряд q даст импульс напряжения ΔV на этой емкости

$$\Delta V = \frac{q}{C} = \frac{1{,}60 \cdot 10^{-14}\, к}{1{,}11 \cdot 10^{-11}\, ф} \approx 1{,}44 \cdot 10^{-3}\ в.$$

Отсюда, например, следует, что фотоны дублета $K\alpha$ меди, обладающие энергией около 8 *кэв*, дадут на выходе ФЭУ импульс порядка 0,01 *в*. Это соответствует результатам, полученным в ряде экспериментальных работ [72, 73].

Примерная зависимость амплитуды импульсов от энергии фотонов и длины волны рентгеновского излучения показана на рис. 64. Как видно из графика, амплитуды импульсов сцинтилляционного счетчика в рентгеновской области спектра имеют тот же порядок величины, что и в случае пропорционального счетчика.

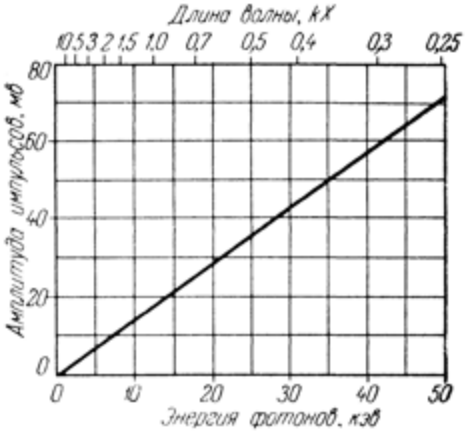

Рис. 64. Примерная зависимость амплитуды импульсов сцинтилляционного счетчика от энергии фотонов и длины волны рентгеновского излучения.

Для подавления термоэлектронного фона импульсы необходимо прежде всего усилить в несколько сот (до 1000) раз; для этого нужна электронная схема, не увеличивающая длительности импульса. Затем может быть использован либо амплитудный дискриминатор, либо схема совпадений (при двух ФЭУ, работающих от одного кристалла). Блок-схема первого из этих методов представлена на рис. 65. Ее можно применить для регистрации интенсивности излучения после предварительного разложения его в спектр кристаллом-анализатором обычного рентгеновского спектрометра.

При исследовании спектрального распределения интенсивности непосредственно по амплитудам импульсов удобнее всего воспользоваться одноканальным амплитудным анализатором импульсов, который

ЭБ "Научное наследие России"

позволяет, не меняя ширины канала, перемещать его по всему «спектру амплитуд». Если перемещение канала производится ступенчато (вручную), то для определения скорости счета на каждой ступени

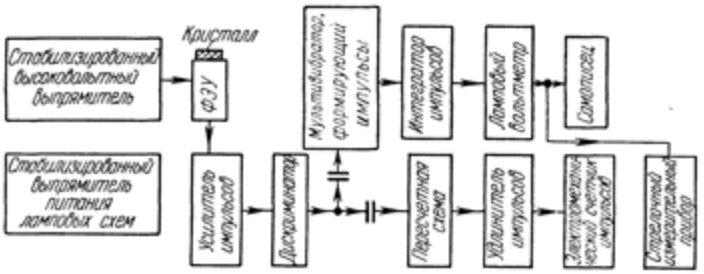

Рис 65. Блок-схема питания и регистрации импульсов сцинтилляционного счетчика.

может быть использована пересчетная схема с электромеханическим счетчиком импульсов. Во многих случаях более удобно непрерывное перемещение канала путем вращения потенциометра мотором через соответствующий редуктор. От того же редуктора осуществляется

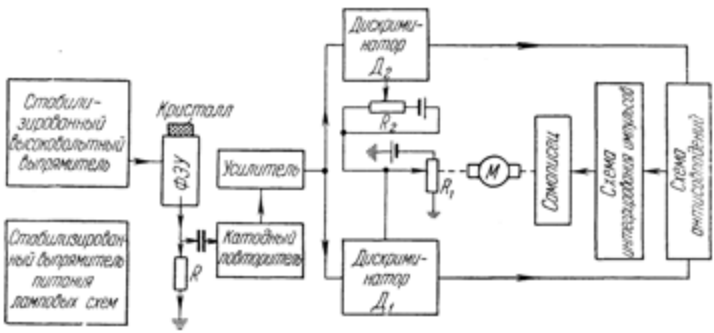

Рис. 66. Блок-схема автоматической регистрации импульсов сцинтилляционного счетчика с применением одноканального анализатора амплитуд импульсов.

R — сопротивление анодной нагрузки ФЭУ, R_1 — потенциометр смещения нижнего порога канала, R_2 — потенциометр установки ширины канала, M — мотор с редуктором скоростей, $Д_1$ и $Д_2$ — дискриминаторы, соответствующие нижнему и верхнему порогам канала.

и привод лентопротяжного механизма самописца. Блок-схема такого устройства [45, 46] показана на рис. 66. Импульсы ФЭУ после предварительного двухкаскадного усиления проходят параллельно через два амплитудных дискриминатора $Д_1$ и $Д_2$. Из них первый пропускает только импульсы, бóльшие некоторой величины $\Delta_1 V$, задаваемой потенциометром R_1. Второй дискриминатор пропускает только им-

ЭБ "Научное наследие России"

пульсы, бо́льшие величины $\Delta_2 V = \Delta_1 V + \delta V$, где δV — ширина канала, задаваемая потенциометром R_2. Пройдя оба дискриминатора, импульсы поступают на схему антисовпадений, пропускающую импульс только в том случае, если дискриминатор $Д_1$ пропустил его, а дискриминатор $Д_2$ — не пропустил, т. е. если амплитуда ΔV импульса была как раз в пределах канала:

$$\Delta_1 V < \Delta V < \Delta_2 V.$$

Если амплитуды импульсов в исследуемой области спектра после предварительного усиления доведены до нескольких десятков вольт, то ширину канала выбирают порядка 1 *в*.

Разрешающая сила сцинтилляционного счетчика, используемого для непосредственной регистрации спектрального распределения интенсивности, зависит в основном от среднего числа $\overline{n}$ фотоэлектронов, возникающих на катоде ФЭУ при попадании одного рентгеновского фотона в сцинтиллирующий кристалл. Число n фотоэлектронов, возникающих в каждом отдельном случае, следует распределению Пуассона и определяет величину амплитуды ΔV импульса ФЭУ. Распределение числа зарегистрированных импульсов по амплитудам изучалось экспериментально [76]; оно следует гауссову распределению. Ширина $(\Delta V)_{1/2}$ этого распределения на середине ординаты максимума является мерой разрешающей силы w счетчика

$$w = \frac{(\Delta V)_{1/2}}{\overline{\Delta V}},$$

где $\overline{\Delta V}$ — средняя амплитуда импульса. Если σ — среднее квадратичное отклонение амплитуды ΔV импульса от значения $\overline{\Delta V}$, то, как известно, для гауссова распределения

$$(\Delta V)_{1/2} = 2\sigma\sqrt{\ln 4} \approx 2{,}36\sigma,$$

откуда следует:

$$w \approx 2{,}36\,\frac{\sigma}{\overline{\Delta V}}.$$

Здесь отношение $\sigma/\overline{\Delta V}$ представляет собой среднюю относительную квадратичную флуктуацию амплитуды импульса. Поскольку эта величина определяется статистическими флуктуациями числа n выделившихся на катоде ФЭУ фотоэлектронов, то средняя относительная квадратичная флуктуация числа n должна быть равна величине $\sigma/\overline{\Delta V}$. Из закона распределения Пуассона, справедливого для n, имеем:

$$\frac{\sigma}{\overline{\Delta V}} = \frac{1}{\sqrt{\overline{n}}}.$$

Отсюда следует, что разрешающая сила w сцинтилляционного счетчика определяется формулой

$$w \approx \frac{2{,}36}{\sqrt{\overline{n}}}. \qquad (3{,}38)$$

ЭБ "Научное наследие России"

Если принять, что $\overline{n}$ численно равно ε — энергии рентгеновского фотона, выраженной в *кэв*, то

$$w \approx \frac{2{,}36}{\sqrt{\varepsilon}}. \qquad (3{,}39)$$

Из этой формулы, например, следует, что для фотонов с энергией $\varepsilon = 6$ *кэв* $w \approx 96\%$, для фотонов с энергией $\varepsilon = 24$ *кэв* $w \approx 48\%$ и т. д. Здесь, однако, необходимо принять во внимание, что в процессе умножения электронов на динодах ФЭУ также имеет место некоторый статистический разброс значений коэффициента усиления (см. [77], стр. 46—47), что приводит к дополнительному снижению разрешающей силы сцинтилляционного счетчика. Согласно [78] разрешающая сила такого счетчика для фотонов с энергиями 6 и 24 *кэв* оказалась равной соответственно 120% и 60%. Отсюда следует, что численный коэффициент в формуле (3,39) должен быть увеличен на 25%:

$$w \approx \frac{3}{\sqrt{\varepsilon}}. \qquad (3{,}40)$$

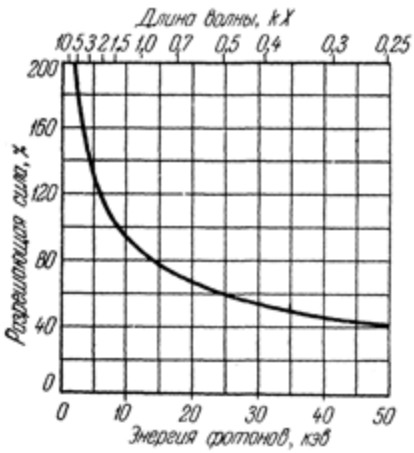

Рис. 67. Примерная зависимость разрешающей силы сцинтилляционного счетчика от энергии фотонов и длины волны рентгеновского излучения.

Примерная зависимость w от ε и λ представлена на рис. 67.

Величина w характеризует ширину $\Delta\varepsilon$ спектральной линии на середине ординаты максимума кривой спектрального распределения интенсивности (полученной с помощью одноканального анализатора импульсов). Если ε — энергия фотонов, соответствующих этой линии, истинная ширина которой очень мала, то $w = \Delta\varepsilon/\varepsilon$. Эта величина для сцинтилляционного счетчика в несколько раз больше, чем для пропорционального счетчика.

При снятии сцинтилляционным счетчиком кривой распределения скорости счета по амплитудам импульсов, рядом с основным максимумом некоторых линий обнаруживается второй максимум со стороны меньших амплитуд. Это — так называемый «пик потери», о котором уже говорилось выше. В случае сцинтилляционного счетчика он вызван следующими причинами. Пусть энергия фотонов первичного рентгеновского излучения, падающего на сцинтилляционный кристалл, превосходит 33,4 *кэв* — энергию K-края поглощения атомов иода, входящих в состав этого кристалла. Тогда после поглощения фотона K-уровнем атома иода последний выбрасывает первичный фотоэлектрон; затем могут иметь место два процесса: атом иода может испу-

ЭБ "Научное наследие России"

стить либо оже-электрон (см., например, [1]), либо вторичный фотон рентгеновского флуоресцентного излучения. В последнем случае вторичный фотон может, поглотившись внутри кристалла, выбросить вторичный фотоэлектрон, но может и выйти за пределы кристалла, — тогда его энергия теряется.

Таким образом, возможны несколько процессов преобразования энергии первичного фотона в энергию электронов, движущихся в кристалле и вызывающих возбуждение и ионизацию его атомов, но лишь один из них связан с потерей части энергии, выходящей за пределы кристалла. Расстояние между максимумами основного пика и «пика потери» определяется энергией $K\alpha$-фотонов иода (29 *кэв*). «Пик потери», соответствующий потере $K\beta$-фотона иода, не обнаруживается раздельно, ввиду малой разрешающей силы сцинтилляционного счетчика. Эти пики были исследованы в ряде работ [73, 79]. С возрастанием энергии первичных фотонов (при $\varepsilon > 33{,}4$ *кэв*) относительная интенсивность пика потери быстро падает. На рис. 68 представлены основной пик и «пик потери» для первичного излучения с энергией фотона 44 *кэв* [73].

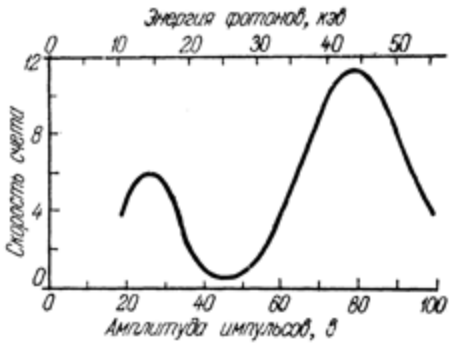

Рис. 68. Распределение скорости счета (в условных единицах) по амлитудам импульсов (после дополнительного усиления в 1000 раз) при регистрации сцинтилляционным счетчиком фотонов с энергией 44 *кэв*.

Правый пик — основной, левый — «пик потери».

Более подробные сведения о некоторых особенностях сцинтилляционных счетчиков можно найти в обзорах [32, 66, 77, 80, 81].

4. Другие методы регистрации рентгеновских лучей

а) Непосредственная регистрация фотоэлектронным умножителем

Как уже указывалось в предыдущем разделе, сцинтилляционный счетчик обладает весьма значительным фоном, дискриминация которого возможна лишь для излучений с длиной волны не более 6—10 Å. В области более мягких рентгеновских лучей (десятки и сотни Å) сцинтилляционный счетчик уже неприменим. В этой области длин волн возможна непосредственная регистрация излучения специальными фотоэлектронными умножителями (ФЭУ), катод и диноды которых обладают значительной работой выхода при достаточно высоком коэффициенте вторичноэлектронной эмиссии. Такими свойствами обладают некоторые металлы и сплавы, подвергнутые особой

ЭБ "Научное наследие России"

поверхностной термообработке — так называемой «активации». Первый ФЭУ такого типа был описан Алленом [82] и использован в рентгеновской области спектра Эйзенштейном и Гингрихом [83]. Фотокатод этого ФЭУ состоял из танталовой пластинки, а диноды — из никелевых пластинок, покрытых напыленным Be. Общее число динодов было равно 10. Наилучшие результаты были получены при разности потенциалов 325 *в* между двумя последовательными динодами; ФЭУ работал при 3,3 *кв*. Проведенное в [83] сравнение этого ФЭУ со счетчиком Гейгера при длинах волн 1,54 и 0,71 *kX* показало, что счетчик Гейгера обладает в этой области длин волн значительно большей — в 5—10 раз — чувствительностью.

Аллен [82, 84] разработал также ФЭУ с катодом и динодами из сплава Cu-Be. После активирования поверхности динодов коэффициент вторичноэлектронной эмиссии их достиг 5—6. Работа выхода для этого сплава равна 4,2 *эв*, так что количество термоэлектронов с 1 $см^2$ поверхности электродов не превышает 5—10 в минуту. Это позволяет без существенного увеличения фона поднять напряжение питания ФЭУ до 4,5—5 *кв* и получить коэффициент усиления до 10^8—10^{10}. ФЭУ такого типа с 16 динодами был с успехом применен Джиорджи и Кингстоном [85—87] для регистрации мягких лучей в спектрометре с диффракционной решеткой. В этих работах была достигнута чувствительность регистрации спектра примерно в 1000 раз выше, чем при фоторегистрации. Это позволило, с одной стороны, повысить разрешающую силу спектрометра, установив более узкую входную щель перед катодом ФЭУ, а с другой стороны, более чем в 20 раз сократить время снятия спектра.

В спектрометре Ефремова и Тютикова [88], предназначенном для области длин волн от 20 до 300 Å, также применена непосредственная регистрация ФЭУ с 13—15 динодами из сплава Cu-Mg-Al. Этот сплав, также как и сплав Cu-Be, дает весьма малый термоэлектронный фон; оба сплава обладают тем достоинством, что активированная поверхность их почти не уменьшает своего коэффициента вторичноэлектронной эмиссии после непродолжительного пребывания на воздухе. Это позволяет изготовлять ФЭУ с открытым окошком, что представляет очень большое преимущество по сравнению со счетчиком Гейгера: любая пленка, закрывающая входное окошко, в области мягких рентгеновских лучей вызывает существенное снижение их интенсивности.

б) Кристаллический счетчик

Некоторые полупроводниковые монокристаллы, как, например, CdS [89—91], Ge [92], обнаруживают при освещении их рентгеновскими лучами значительную фотопроводимость. Механизм этого явления был исследован в [88, 93]. При попадании в такой монокристалл отдельного фотона рентгеновских лучей он поглощается одним из атомов

ЭБ "Научное наследие России"

с выбрасыванием быстрого фотоэлектрона. Движение последнего в решетке кристалла сопровождается возбуждением многих атомов, в результате чего внешние электроны их забрасываются в полосу проводимости. Происходит резкое кратковременное локальное изменение концентрации электронов в полосе проводимости, и общее сопротивление кристалла меняется.

Если на две противоположные стороны кристалла нанесены проводящие слои и на них подана разность потенциалов от источника постоянного напряжения, то в результате поглощения одного фотона ток через кристалл возрастает импульсом. Количество перенесенного в импульсе электричества может при некоторых условиях значительно превосходить общий заряд начальной ионизации, возникший в результате пробега фотоэлектрона [93]. Принципиальная схема включения кристалла показана на рис. 69. На высокоомном сопротивлении возникает импульс напряжения, который может быть измерен после многокаскадного усиления. Описанный прибор называется *кристаллическим* счетчиком.

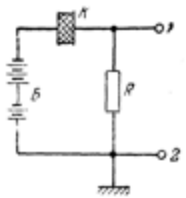

Рис. 69. Принципиальная схема кристаллического счетчика [89].
К — кристалл CdS, *Б* — батарея на 21 *в*, $R = 10^9$ *ом*, *1*, *2* — выход к усилителю, собранному на электрометрической лампе.

Циццо и Платт [90] использовали плоский монокристалл CdS толщиной 70 *мк* и площадью 1 *мм*^{2}. Обе поверхности его были покрыты слоями аквадага (коллоидального графита) с присоединенными к ним тонкими медными проволочками. Кристалл помещался внутри металлической трубочки непосредственно у выходного ее отверстия, закрытого серебряной фольгой толщиной 5 *мк*. Через это отверстие рентгеновские лучи с длиной волны около 0,5 Å падали на кристалл. Другой конец трубочки присоединялся ко входу предварительного двухкаскадного усилителя, первая ступень которого собрана на электрометрической лампе с входным сопротивлением 10^9 *ом*, а вторая представляет собой катодный повторитель. Емкость C первой ступени и самого кристалла составляла 8 *пф*. Дальнейшее усиление достигалось обычными усилителями промышленного типа. При отсутствии лучей наблюдался фон около 2 *имп/мин* с амплитудой более 20 *мкв*. Амплитуда импульсов, вызванных рентгеновскими лучами, зависела от их энергии и составила $\Delta V = 68$ *мкв* при $h\nu = 45$ *кэв*. При 10^5 *имп/мин* через кристалл шел ток $6 \cdot 10^{-11}$ *а*.

Количество электричества Δq в импульсе было равно

$$\Delta q = C\Delta V = (8 \cdot 10^{-12}\ ф) \cdot (6{,}8 \cdot 10^{-15}\ в) = 5{,}44 \cdot 10^{-16}\ к.$$

Разделив Δq на заряд электрона e, найдем число n электронов, переброшенных в зону проводимости:

$$n = \frac{\Delta q}{e} = \frac{5{,}44 \cdot 10^{-16}\ к}{1{,}60 \cdot 10^{-19}\ к} = 3{,}4 \cdot 10^3.$$

ЭБ "Научное наследие России"

Отсюда следует, что энергия ε, затрачиваемая на образование одного электрона проводимости, равна

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{n} = \frac{4{,}5 \cdot 10^4\ эв}{3{,}4 \cdot 10^3} \approx 13\ эв.$$

Однако согласно [92] следует ожидать, что в действительности ε меньше приведенного значения, так как заряд в импульсе превосходит заряд начальной ионизации, непосредственно созданной фотоэлектроном.

В дальнейшем счетчики с монокристаллами CdS были применены в рентгеновских дозиметрах. В них использовались кристаллы длиной 5—15 *мм*, шириной 1—2 *мм* и толщиной 10—50 *мк* при разности потенциалов на них 30 *в*. При этом стабильности показаний дозиметров получить не удалось. Однако помещение кристалла CdS в вакуум [94] обеспечивает хорошую воспроизводимость фототока. Это позволило построить надежный дозиметр с кристаллом CdS в качестве датчика.

Таким образом, кристаллические счетчики могут быть использованы как для счета фотонов по отдельным импульсам напряжения, так и для измерения интенсивности лучей по току, идущему через кристалл. Первый из этих приемов с успехом использовался в рентгеновском спектрометре Роте и Крамера [120]. В области длин волн 0,5—2,3 Å CdS-элемент показал столь же хорошие качества, как и счетчик Гейгера. Однако CdS-элемент не требует применения стабилизированного высоковольтного выпрямителя: для питания его достаточно всего нескольких десятков вольт и, кроме того, он имеет более простую схему усиления импульсов. Это делает применение CdS-элемента весьма перспективным.

в) Фотоэлементы

Непосредственное использование селеновых фотоэлементов для регистрации рентгеновских лучей показало весьма малую чувствительность таких фотоэлементов — примерно в 10^3 раз меньшую, чем для видимой области спектра (на единицу энергии падающего излучения) [95, 96]. Однако, покрывая поверхности фотоэлемента светосоставом, люминесцирующим под действием рентгеновских лучей зеленым светом, либо накладывая на него диск, вырезанный из рентгеновского экрана, Комовский, Никольский и Воскресенская [97] смогли увеличить чувствительность селенового фотоэлемента к рентгеновским лучам приблизительно в 40 раз. Это дало возможность применить такой фотоэлемент для экспрессного анализа растворов и порошков по методу поглощения. Изменение фототока проводилось зеркальным гальванометром чувствительностью 10^{-9} *а/мм · м*, при расстоянии от шкалы до гальванометра 2,5 *м*. Рентгеновская трубка работала при 50 *кв* и 10 *ма*. Под действием лучей гальванометр давал отклонение

ЭБ "Научное наследие России"

по шкале в несколько сот *мм*. Таким образом, вполне возможно измерение интенсивности достаточно сильного прямого пучка первичных рентгеновских лучей селеновым фотоэлементом с флуоресцирующим экраном.

г) Калориметрические методы

Для измерения полной энергии рентгеновских лучей в абсолютных единицах применяются специальные калориметры. Первый такой калориметр, построенный Румпом [98] (см. также [1], стр. 67), позволил определить коэффициент полезного действия рентгеновской трубки, т. е. отношение мощности рентгеновских лучей к мощности возбуждающего их катодного пучка. Оказалось, что этот коэффициент меняется в пределах от 0,5 до 1,6% в области напряжений от 43 до 150 *кв*. Для более высоких напряжений калориметр Румпа не приспособлен. В дальнейшем были разработаны [99] более совершенные калориметры для жестких рентгеновских излучений, возникающих при торможении электронов с энергией 400 *кэв*, а также для γ-лучей, возбужденных электронами с энергией 22,5 *Мэв*. В этих калориметрах рентгеновские или γ-лучи падали на специальное калориметрическое тело (рис. 70), по нагреванию которого можно было судить о поглощенной энергии. Это тело состояло из двух свинцовых цилиндров, спаянных легкоплавким припоем. Между ними в спиральной канавке одного из этих цилиндров был уложен нагреватель из эмалированной константановой проволоки. После спайки обоих цилиндров нагреватель оказывался на глубине, равной толщине слоя половинного поглощения (для лучей данной жесткости).

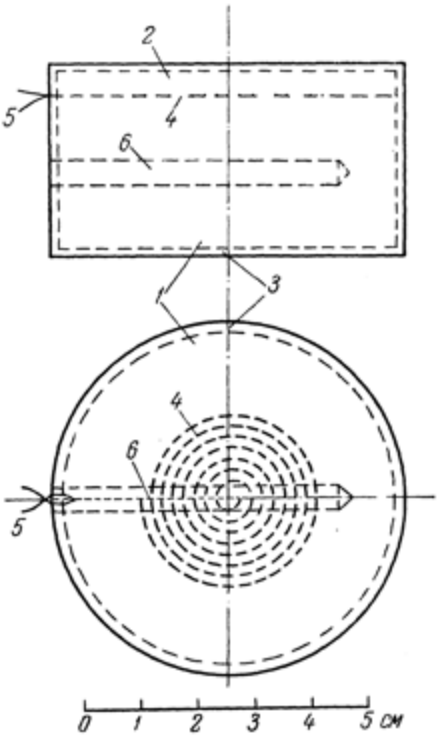

Рис. 70. Поглощающее калориметрическое тело для жесткого рентгеновского излучения.

1 и *2* — нижняя и верхняя части свинцового цилиндра, *3* — посеребренная латунная оболочка, *4* — константановый нагреватель, *5* — медные выводы, *6* — отверстие для термистора.

Температура калориметрического тела измерялась с помощью термистора, помещенного в отверстии, высверленном в теле. Термистор, спеченный из смеси окислов марганца, никеля и кобальта, имел

ЭБ "Научное наследие России"

форму стержня длиной 40 *мм* и диаметром 3 *мм*. Температурный коэффициент сопротивления такого стержня отрицателен и равен $-3{,}9\%$ на градус.

Устройство калориметра показано на рис. 71. Два одинаковых калориметрических тела *3* и *4* подвешивались против окошек откачанного калориметрического ящика и были разделены свинцовым

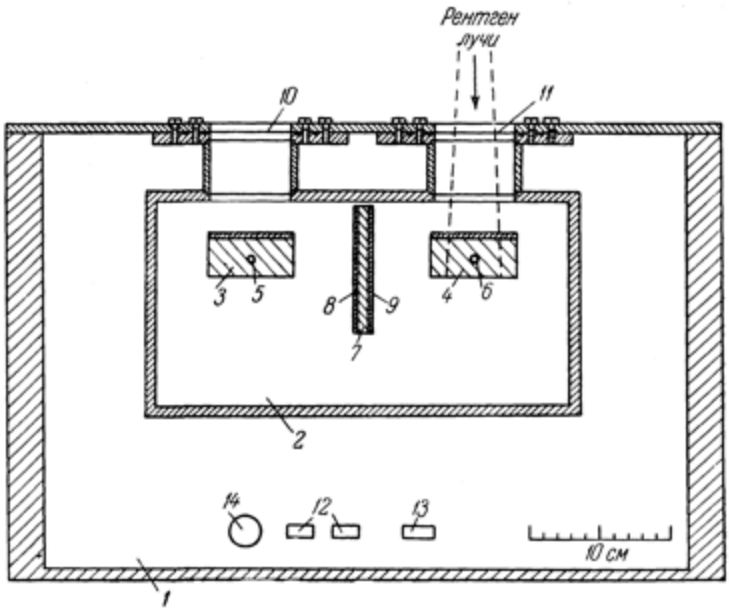

Рис. 71. Калориметр для жесткого рентгеновского излучения.

1 — масляная баня; *2* — откачанный латунный калориметрический ящик, посеребренный внутри; *3* и *4* — калориметрические тела; *5* и *6* — термисторы; *7* — свинцовый экран, покрытый алюминиевыми пластинами *8* и *9*; *10* и *11* — окошки, закрытые прозрачной вакуум-плотной пластмассой (пластаценом); *12* — нагреватели; *13* — термостат; *14* — мешалка.

экраном, препятствовавшим обмену тепловым и рентгеновским (рассеянным и флуоресцентным) излучениями. Алюминиевые накладки *8* и *9* служили для поглощения фотоэлектронов, вырванных этим рентгеновским излучением из свинцовой пластины экрана. Калориметрический ящик помещался внутри масляной бани, температура которой поддерживалась автоматически термостатом, нагревателями и мешалкой с точностью до $0{,}1°$. Измеряемые рентгеновские лучи проходили через одно из окошек калориметра и действовали на калориметрическое тело, расположенное против этого окошка. Другое тело являлось контрольным.

Сравнение температур обоих калориметрических тел осуществлялось путем определения отношения сопротивлений термисторов.

ЭБ "Научное наследие России"

Примененная для этого мостовая схема представлена на рис. 72. Уравновешивание моста достигалось подбором сопротивления R магазина. За время опыта (10 мин.) температура калориметрического тела изменялась лишь на небольшую долю градуса (до 0,01°). Поэтому можно было с большой точностью считать зависимость сопротивления R от количества тепла, поглощенного рабочим телом,

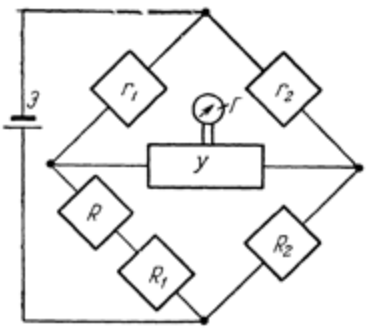

Рис. 72. Мостовая схема для измерения отношения сопротивлений r_2 — термистора рабочего калориметрического тела и r_1 — термистора контрольного тела.

$R_1 = 9526$ ом; $R_2 = 10000$ ом; R — магазин сопротивлений; $У$ — усилитель постоянного тока; $Г$ — гальванометр (нуль-индикатор); $Э$ — элемент (1,5 в).

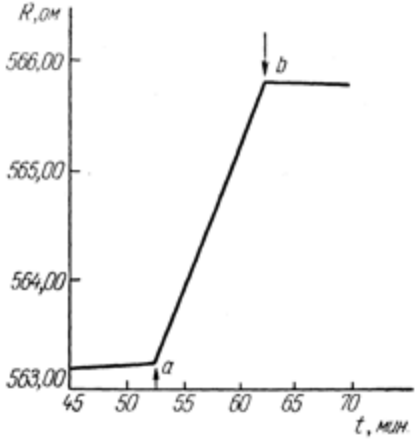

Рис. 73. Зависимость сопротивления R магазина (рис. 72) от времени облучения рабочего калориметрического тела.

a и b — моменты начала и конца облучения.

линейной. Это позволило при проведении измерений ограничиться построением графика зависимости R от времени (рис. 73). Опыт начинался за несколько минут до начала облучения и заканчивался спустя несколько минут по его прекращении. Это позволяло применить обычный метод введения поправки на тепловой обмен с окружающим пространством (см., например, [100], стр. 124).

Градуировка калориметра проводилась пропусканием тока через нагреватель, находящийся внутри рабочего калориметрического тела (рис. 70). Выделяющаяся при этом тепловая энергия может быть точно определена, что позволяло найти изменение сопротивления R на единицу энергии, поглощенной калориметрическим телом.

5. Статистические основы измерения интенсивностей

Квантовая природа рентгеновского излучения оказывает существенное влияние на точность измерений его интенсивности. Пусть для регистрации рентгеновских лучей неизменной интенсивности используется счетчик. При многократном измерении числа N импульсов,

ЭБ "Научное наследие России"

сосчитываемых счетчиком за одинаковые промежутки времени t, будет получен ряд сравнительно близких целых чисел $N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots, N_n$. Если таких отдельных измерений каждой интенсивности сделано большое количество, то средние числа $\overline{N}$ каждого ряда измерений с достаточной степенью точности будут пропорциональны соответствующим интенсивностям. Отдельные же измерения N_i будут отличаться от $\overline{N}$ на $\Delta N_i = N_i - \overline{N}$. Поскольку все N_i — целые числа, распределение их подчиняется статистике Пуассона. Как известно (см., например, [101], стр. 181), среднее квадратичное отклонение отдельного измерения равно

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\Delta N_i)^2}{n-1}}. \tag{3,41}$$

Из статистики Пуассона следует (см., например, [23], стр. 130—133):

$$\sigma = \sqrt{\overline{N}}. \tag{3,42}$$

Если $\overline{N} \gg 1$, то результат отдельного измерения $N \approx \overline{N}$; поэтому обычно принимают:

$$\sigma \approx \sqrt{N}. \tag{3,43}$$

Вероятное отклонение r отдельного измерения меньше среднего квадратичного отклонения (см., например, [101], стр. 183)

$$r \approx \frac{2}{3}\sigma \approx \frac{2}{3}\sqrt{N}. \tag{3,44}$$

Отдельные отклонения ΔN_i могут превышать σ в 31,7% случаев, 2σ — в 4,5% случаев, 3σ — в 0,3% случаев. Поэтому обычно принимают в качестве предельного возможного отклонения μ отдельного измерения утроенное среднее квадратичное отклонение:

$$\mu \approx 3\sigma \approx 4{,}5r. \tag{3,45}$$

С увеличением интенсивности I или времени счета t число N сосчитанных импульсов растет. При этом согласно (3,43) растет и среднее квадратичное отклонение σ. Одновременно относительное среднее квадратичное отклонение σ/N убывает:

$$\frac{\sigma}{N} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{3,46}$$

При определении интенсивности некоторой линии рентгеновского спектра необходимо учитывать интенсивность сплошного спектра, рассеянного излучения, а также космического и радиоактивного излучений, на фоне которых наблюдается исследуемая линия. Если щель счетчика наведена как раз на максимум интенсивности линии, то за время t будет зарегистрировано N импульсов, обусловленных

ЭБ "Научное наследие России"

совместным действием линии и фона. За то же время t рядом с линией будет зарегистрировано $N_ф$ импульсов, обусловленных только фоном. Обычно $N_ф$ определяют как среднее значение по обе стороны от линии. Число импульсов $N_л$, соответствующее самой линии, будет равно

$$N_л = N - N_ф. \tag{3,47}$$

Если средние квадратичные ошибки чисел N и $N_ф$ обозначить соответственно σ и $\sigma_ф$, то средняя квадратичная ошибка $\sigma_л$ числа $N_л$ будет равна

$$\sigma_л = \sqrt{\sigma^2 + \sigma_ф^2} = \sqrt{N + N_ф}, \tag{3,48}$$

где использовано (3,43). Относительная средняя квадратичная ошибка определения $N_л$ согласно (3,47) и (3,48) равна

$$\frac{\sigma_л}{N_л} = \frac{\sqrt{N + N_ф}}{N - N_ф}. \tag{3,49}$$

Относительная вероятная ошибка определения $N_л$ по (3,44) и (3,49) равна

$$\frac{r_л}{N_л} = \frac{2}{3}\frac{\sqrt{N + N_ф}}{N - N_ф}. \tag{3,50}$$

Найдем среднюю квадратичную ошибку $\sigma_{1,2}$ отношения I_1/I_2 интенсивностей двух линий. Пусть интенсивность одной из них измерена с относительной средней квадратичной ошибкой $(\sigma_л/N_л)_1$, а другой — $(\sigma_л/N_л)_2$; тогда относительная средняя квадратичная ошибка отношения интенсивностей равна

$$\frac{\sigma_{1,2}}{\frac{I_1}{I_2}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_л}{N_л}\right)_1^2 + \left(\frac{\sigma_л}{N_л}\right)_2^2}.$$

На основе полученных формул решим следующую задачу. Необходимо измерить интенсивность линии, превышающую интенсивность фона в m раз. Скорость счета на фоне $M_ф = N_ф/t$ (*имп/мин*) может быть всегда предварительно измерена и считается известной. Предполагается, что счет импульсов на линии и на фоне проводится в течение одинаковых промежутков времени. Найдем время t (в минутах), необходимое для определения интенсивности линии с относительной вероятной ошибкой $k\%$.

Из условия задачи следует:

$$\frac{r_л}{N_л} = \frac{k}{10^2}. \tag{3,51}$$

Кроме того,

$$N_л = mN_ф = mM_ф t, \tag{3,52}$$

ЭБ "Научное наследие России"

откуда по (3,47) находим:

$$N = N_л + \boldsymbol{N_ф} = (m+1)\,N_ф = (m+1)\,M_ф t. \qquad (3,53)$$

Подставляя (3,53) в (3,50) и используя (3,51), получим:

$$\frac{k}{10^2} = \frac{2}{3}\frac{\sqrt{(m+2)M_ф t}}{mM_ф t} = \frac{2}{3m}\sqrt{\frac{m+2}{M_ф t}}. \qquad (3,54)$$

Решая (3,54) относительно t, найдем искомую формулу

$$t = \frac{4}{9}\frac{m+2}{m^2k^2}\cdot\frac{10^4}{M_ф}. \qquad (3,55)$$

Рассмотрим несколько примеров применения полученной формулы. Пусть необходимая точность измерения равна 5%, т. е. $k = 5$, а скорость счета на фоне $M_ф = 100$ *имп/мин*. При этих условиях для линии, превышающей фон по интенсивности в $m = 10$ раз, по (3,55) получим $t \approx 0{,}21$ *мин* ≈ 13 *сек*. При тех же условиях для линии, равной по интенсивности фону ($m = 1$), получим $t \approx 5{,}3$ *мин*, а для линии, которая слабее фона в 10 раз ($m = 0{,}1$), найдем $t \approx 373$ *мин* $= 6$ *час* 13 *мин*.

Приведенные результаты показывают, что если линия значительно слабее фона, интенсивность ее практически не может быть измерена с точностью, достаточной для количественного анализа.

Однако если в последнем из рассмотренных случаев ($m = 0{,}1$) ограничиться точностью 50% ($k = 50$), что достаточно для качественного анализа, то по (3,55) $t \approx 3{,}7$ мин.

Рассмотрим еще пример расчета чувствительности эмиссионного рентгено-спектрального анализа. Здесь под чувствительностью принято понимать предельно малое содержание $C_{пр}$% элемента, при котором еще можно обнаружить наиболее яркую его линию. Для решения необходимо найти скорость счета $M_ф$ на фоне, а также скорость счета M на аналитической линии определяемого элемента для некоторой пробы с известным содержанием C% этого элемента. Если эти величины измерены, то скорость счета, соответствующая самой линии, будет равна $M_л = M - M_ф$. Обозначим M_1 скорость счета, соответствующую содержанию 1% определяемого элемента. Считая $M_л$ пропорциональной C, найдем M_1 по формуле

$$M_1 = \frac{M_л}{C} = \frac{M - M_ф}{C}. \qquad (3,56)$$

При счете числа импульсов счетчика каждый раз за время t общее число сосчитанных на фоне импульсов равно $N_ф = M_ф t$. Средняя квадратичная флуктуация этого числа по (3,43) равна

$$\sigma_ф = \sqrt{M_ф t}.$$

Если содержание определяемого элемента в исследуемой пробе столь мало, что число импульсов самой яркой линии этого элемента, сосчитанное за время t, оказывается по величине не более $\sigma_ф$, то обнаружение линии оказывается невозможным. Выше уже отмечалось, что статистические флуктуации величины $N_ф$ в 31,7% случаев превышают $\sigma_ф$. Примем, что более или менее уверенное обнаружение линии возможно лишь в том случае, если

ЭБ "Научное наследие России"

соответствующее ей число импульсов не менее предельной величины $N_{пр}$, равной

$$N_{пр} = 2\sigma_{\Phi} = 2\sqrt{M_{\Phi}t}.$$

Такое число импульсов дает проба с содержанием определяемого элемента, равным искомой чувствительности $C_{пр}$. Соответствующая скорость счета $M_{пр}$ равна

$$M_{пр} = \frac{N_{пр}}{t} = 2\sqrt{\frac{N_{\Phi}}{t}}. \qquad (3,57)$$

Разделив эту величину на скорость счета M_1, соответствующую содержанию 1% определяемого элемента, найдем искомое предельное содержание $C_{пр}$:

$$C_{пр} = \frac{M_{пр}}{M_1} = \frac{2}{M_1}\sqrt{\frac{M_{\Phi}}{t}}. \qquad (3,58)$$

Отсюда следует, что для получения желаемой чувствительности $C_{пр}$ необходимо считать импульсы каждый раз в течение следующего времени t:

$$t = \frac{4M_{\Phi}}{M_1^2 C_{пр}^2}. \qquad (3,59)$$

Если, например, $M_{\Phi} = 100$ *имп/мин* и $M_1 = 500$ *имп/мин*, то для обеспечения чувствительности определения данного элемента $C_{пр} = 0{,}1\%$ необходимо вести счет каждый раз за время $t = 0{,}16$ *мин* ≈ 10 *сек*; при $C_{пр} = 0{,}01\%$, $t = 16$ *мин*. Бóльшую чувствительность при заданных M_{Φ} и M_1 получить трудно.

Во всех приведенных расчетах предполагалось, что число импульсов счетчика либо равно числу влетевших в него фотонов либо, во всяком случае, пропорционально этому числу. Между тем, наличие мертвого времени τ счетчика нарушает указанную пропорциональность; это особенно значительно сказывается в случае регистрации счетчиком Гейгера при высоких скоростях счета.

Обозначим M_0 число фотонов, попавших в счетчик за 1 *сек* и поглощенных в чувствительном объеме наполняющего его газа. Условимся называть M_0 «истинной скоростью счета». Если попавший в счетчик фотон вырывает фотоэлектрон из атома газа, находящегося в пределах указанного объема, то счетчик «срабатывает». Однако если после возникновения предыдущего импульса прошло время меньше τ, импульс не возникнет. Такие случаи будут повторяться тем чаще, чем выше скорость счета и чем больше τ. Для рентгеновских счетчиков Гейгера $\tau \sim 10^{-4}$ *сек*. Таким образом, при больших скоростях счета «измеренная скорость счета» M будет меньше «истинной» M_0.

Если счетчик за единицу времени «сработал» M раз, то каждый раз он как бы выключался на τ секунд; таким образом, за единицу времени накопилось всего $M\tau$ секунд мертвого времени. Дело обстоит так, как если бы счетчик за каждую единицу времени включался

ЭБ "Научное наследие России"

только на $(1 - M\tau)$ секунд и за это время был способен регистрировать все фотоны, поглощенные в его чувствительном объеме, с истинной скоростью счета M_0. Таким образом,

$$M = M_0(1 - M\tau).$$

Зная мертвое время τ и определив экспериментально M, найдем «истинную скорость счета» по формуле

$$M_0 = \frac{M}{1 - M\tau}. \tag{3,60}$$

Из этой формулы следует, что при экспериментальном определении скорости счета имеет место относительная ошибка, равная

$$\frac{M_0 - M}{M_0} = M\tau. \tag{3,61}$$

Если пренебрегать ошибками до 2%, то предельная скорость счета M_2, удовлетворяющая этому условию, будет по (3,61) равна

$$M_2 = \frac{0{,}02}{\tau},$$

откуда, например, при $\tau = 3 \cdot 10^{-4}$ *сек* получим $M_2 \approx 67$ *имп/сек* $\approx$ $\approx 4 \cdot 10^3$ *имп/мин*. Таким образом, если $n \leqslant 4000$ *имп/мин*, то можно не вводить поправок по формуле (3,60) и считать $M \approx M_0$. При $M > 4000$ введение соответствующей поправки необходимо; однако, как показано в ряде работ, формулой (3,60) можно пользоваться лишь при относительных ошибках $(M_0 - M)/M_0 < 10\%$ (иногда этот предел снижают даже до 6%). Это объясняется тем, что формула (3,60) выведена в предположении, что попадание в счетчик фотона в течение мертвого времени не затягивает этого состояния счетчика. В действительности же попадание в счетчик нового фотона даже в течение мертвого времени вызывает некоторую дополнительную ионизацию газа и несколько затягивает это время.

Если считать, что формула (3,60) справедлива при относительных отклонениях M от M_0 до 10% и принять по-прежнему $\tau = 3 \cdot 10^{-4}$ *сек*, то по (3,61) найдем, что поправка к измеренному значению M может быть введена по формуле (3,60) при значениях M, не превосходящих величины M_{10}:

$$M_{10} = \frac{0{,}1}{\tau} = 333 \text{ имп/сек} = 20 \cdot 10^3 \text{ имп/мин},$$

т. е. при истинной скорости счета M_0 не более $22 \cdot 10^3$ *имп/мин*. При таких скоростях счета весьма важно знать параметр τ. Тогда по (3,60) всегда может быть найдена требуемая поправка.

Наилучший способ определения мертвого времени — отсчет длительности импульса на экране осциллографа либо по «методу ждущей развертки» (см., например, [28], стр. 487), либо по «методу двух источников». Последний состоит в том, что, закрепив неподвижно

ЭБ "Научное наследие России"

исследуемый счетчик, на некотором расстоянии от него (обычно — с противоположных сторон) помещают два источника радиоактивных излучений. Пусть при этом счетчик даст $M_{1,2}$ импульсов за 1 *мин*. Убрав один из источников, регистрируют число импульсов M_2, которое даст счетчик за то же время под действием одного только второго источника. Установив первый источник точно на прежнее место, убирают второй источник и регистрируют за 1 *мин* число импульсов M_1, которое счетчик даст под действием одного первого источника. Если M_1 и M_2 значительно превосходят число импульсов от космического излучения, то последним можно пренебречь. В этом случае между истинными числами импульсов $M_{0,1}$ и $M_{0,2}$ при раздельном действии источников и $M_{0,1,2}$ при их совместном действии имеет место следующая очевидная зависимость:

$$M_{0,1,2} = M_{0,1} + M_{0,2}. \tag{3,62}$$

По формуле (3,60) получим для $M_{0,1,2}$, $M_{0,1}$ и $M_{0,2}$ следующие выражения:

$$M_{0,1,2} = \frac{M_{1,2}}{1 - M_{1,2}\tau}; \quad M_{0,1} = \frac{M_1}{1 - M_1\tau}; \quad M_{0,2} = \frac{M_2}{1 - M_2\tau}.$$

Подставляя эти выражения в (3,62) и пренебрегая членами, содержащими τ^2, получим:

$$\tau = \frac{M_1 + M_2 - M_{1,2}}{2M_1M_2}. \tag{3,63}$$

Очевидно, что $M_1 + M_2 > M_{1,2}$, так как с возрастанием скорости счета количество просчетов растет.

Формула (3,60) была получена в предположении, что вероятность возникновения импульса счетчика постоянна во времени, т. е. что импульсы распределены по времени «статистически равномерно». Это действительно имеет место при питании рентгеновской трубки постоянным сглаженным напряжением. Однако если трубка питается выпрямленным пульсирующим напряжением, то интенсивность излучения периодически пульсирует, и формула (3,60) уже неприменима.

Как известно, интенсивность I характеристического рентгеновского спектра зависит от напряжения V на рентгеновской трубке по формуле

$$I \infty (V - V_0)^2, \tag{3,64}$$

где V_0 — потенциал возбуждения данной линии. Если $V \leqslant V_0$, то $I = 0$. Рассмотрим случай, когда напряжение V пульсирует по закону

$$V = V_{\text{макс}} \sin \frac{2\pi}{T} t, \tag{3,65}$$

где T — период пульсаций при однополупериодном выпрямлении (рис. 74, *а*). Возбуждение линии имеет место лишь на участках кривой напряжения выше уровня $V = V_0$. Если, однако, учесть зависимость (3,64), то станет очевидным, что вблизи границ этих участков

ЭБ "Научное наследие России"

(т. е. при малых значениях избытка напряжения $V - V_0$) интенсивность I линии будет очень мала. Отсюда следует, что испускание линии происходит практически на более узких участках t_1t_2, t_3t_4, ... вблизи максимумов напряжения (на рис. 74, *а* заштрихованы). Между участками t_1t_2, t_3t_4, ... испускания фотонов не происходит (либо число их пренебрежимо мало), а внутри них фотоны испускаются, — однако неравномерно; большая часть их концентрируется вблизи моментов времени, соответствующих максимумам кривой напряжения.

Если измерять интенсивность I такого рентгеновского излучения счетчиком, то скорость счета импульсов (за вычетом фона космического и радиоактивного излучений) будет отличаться от нуля лишь на участках t_1t_2, t_3t_4, ... При этом скорость счета будет достигать максимума одновременно с напряжением V на рентгеновской трубке. Обозначим Δt длительность интервалов t_1t_2, t_3t_4, ...:

$$\Delta t = t_2 - t_1 = t_4 - t_3 = \ldots$$

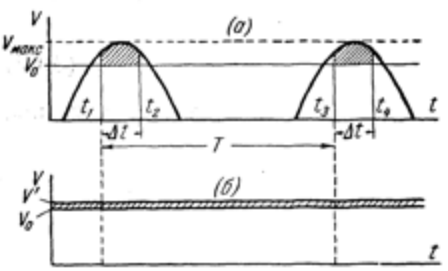

Рис. 74. Сравнение условий возбуждения характеристического спектра в случае пульсирующего напряжения при однополупериодном выпрямлении (*а*) и при постоянном напряжении (*б*).

Отношение ΔT к периоду T пульсаций называется *скважностью* s:

$$s = \frac{\Delta t}{T}. \qquad (3,66)$$

Если счет импульсов проводится за промежуток времени $t \gg T$ (как это обычно имеет место), то найденное число N импульсов позволяет определить *среднюю измеренную скорость счета* $\overline{M}$:

$$\overline{M} = \frac{N}{t}.$$

Очевидно, что *истинная скорость счета* M_0 при скважности $s \ll 1$ не постоянна во времени и вблизи максимумов значительно превосходит $\overline{M}$:

$$(M_0)_{макс} \gg \overline{M}.$$

Если $\overline{M}$ соответствует такой скорости счета, при которой согласно (3,60) еще можно было бы пренебречь просчетами импульсов, то $(M_0)_{макс}$ может быть настолько большой, что введение поправки на просчеты окажется совершенно необходимым.

С этой точки зрения питание рентгеновской трубки постоянным хорошо сглаженным напряжением V' (рис. 74, *б*) имеет существенное преимущество по сравнению с питанием напряжением, пульсирующим по закону (3,65). Пусть, например, постоянное напряжение V' выбрано таким, что $V' < V_{макс}$ и обеспечивает такую же среднюю

ЭБ "Научное наследие России"

интенсивность I', как и в случае пульсирующего напряжения, т. е. $I' = I$. При постоянном сглаженном напряжении V' импульсы счетчика распределены по времени «статистически равномерно», и, как легко видеть, истинная скорость счета M_0' значительно меньше $(M_0)_{\text{макс}}$:

$$\frac{M_0'}{(M_0)_{\text{макс}}} < s.$$

Было показано [103], что возрастание просчетов с уменьшением скважности s не меняет вида формулы (3,60), но эквивалентно замене мертвого времени τ некоторым параметром $\tau' = k\tau$, где $k \geqslant 1$. При пульсирующем напряжении интенсивность пропорциональна средней истинной скорости счета $\overline{M}_0$, которая может быть найдена по формуле

$$\overline{M}_0 = \frac{\overline{M}}{1 - \overline{M}\tau'}. \qquad (3,67)$$

Если, например, $V_{\text{макс}} = 4V_0$, то $k \approx 3{,}4$, т. е. параметр τ' значительно превосходит мертвое время τ. С уменьшением $V_{\text{макс}}$ параметр τ' еще больше возрастает.

Отсюда следует, что при пульсирующем напряжении весьма важное значение имеет определение параметра τ', либо непосредственное построение графика зависимости $\overline{M}_0$ от $\overline{M}$, так как формула (3,67) справедлива лишь при условии

$$\frac{\overline{M}_0 - \overline{M}}{\overline{M}_0} < 6\text{—}10\%. \qquad (3,68)$$

Один из способов, позволяющих экспериментально решить поставленную задачу, называется *методом многих фольг*. При пропускании рентгеновских лучей через n фольг одного и того же материала, имеющих одинаковую толщину d, интенсивность I_n лучей убывает по экспоненциальному закону:

$$I_n = I\,e^{-\mu dn},$$

где I — начальная интенсивность лучей, а μ — линейный коэффициент ослабления (см., например, [1], стр. 148). Аналогичное выражение связывает и средние истинные скорости счета после поглощения $\overline{M}_{0,n}$ и до поглощения $\overline{M}_0$:

$$\overline{M}_{0,n} = \overline{M}_0\,e^{-\mu dn},$$

откуда получаем линейную зависимость $\lg \overline{M}_{0,n}$ от числа фольг n:

$$\lg \overline{M}_{0,n} = \lg \overline{M}_0 - 0{,}434\mu\, dn. \qquad (3,69)$$

По данным эксперимента известна, однако, не истинная скорость счета $\overline{M}_{0,n}$, а соответствующая ей измеренная скорость счета $\overline{M}_n$.

ЭБ "Научное наследие России"

При малых интенсивностях (т. е. после прохождения большого числа n фольг), когда просчетами можно пренебречь, $\overline{M}_n$ практически равна $\overline{M}_{0,n}$ и согласно (3,69) будет справедливо равенство

$$\lg \overline{M}_n \approx \lg \overline{M}_0 - 0{,}434\mu\, dn.$$

Измерив $\overline{M}_n$ при $n = 1, 2, 3, \ldots$, строят график зависимости $\lg \overline{M}_n$ от n. Такой график представлен на рис. 75, *а* сплошной линией. Как и следовало ожидать, линейная зависимость $\lg \overline{M}_n$ от n нарушается при малых n, так как скорость счета, а следовательно, и число просчетов возрастают. Экстраполируя линейную часть кривой в область малых n, получаем показанную на рис. 75, *а* пунктирную линию, представляющую зависимость (3,69) для логарифма *истинной* средней скорости счета $\overline{M}_{0,n}$. Проведя прямую, параллельную ординате, получаем в точках пересечения этой прямой со сплошной и пунктирной линиями пару соответствующих значений $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_{0,n}$. На рис. 75, *а* показана система таких прямых. Полученные пары значений $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_{0,n}$ позволяют построить градуировочную кривую, показанную на рис. 75, *б*; при этом индексы n могут быть опущены.

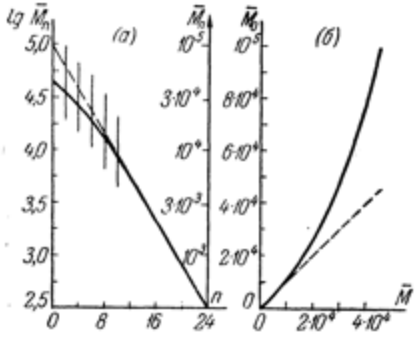

Рис. 75. *а* — зависимость $\lg \overline{M}_n$ от n по методу многих фольг (сплошная кривая); линейная экстраполяция нижней части кривой показана пунктиром; *б* — зависимость истинной средней скорости счета $\overline{M}_0$ от измеренной $\overline{M}$; пунктиром показана для сравнения зависимость $\overline{M}_0 = \overline{M}$.

Другой способ построения градуировочной кривой основан на снятии зависимости измеренной скорости счета $\overline{M}$ от анодного тока i (рис. 76). При этом важно все время поддерживать напряжение, питающее рентгеновскую трубку, по возможности стабильным. При отсутствии специального стабилизатора необходимо следить за постоянством напряжения по какому-либо прибору, подключенному непосредственно к рентгеновской трубке (см. гл. II, раздел 4). Если стабильность напряжения обеспечена, то истинную скорость счета $\overline{M}_0$ можно считать пропорциональной анодному току i. При малых значениях i скорость счета мала, и просчетами можно пренебречь. Поэтому начальный участок кривой прямолинеен. На рис. 76 экстраполяция этого участка показана пунктирной линией. Эта линия, очевидно, представляет зависимость истинной средней скорости счета $\overline{M}_0$ от анодного тока i. Поэтому, пересекая обе линии (сплошную и пунктирную) системой прямых, параллельных ординате, получим в точках пересечения этих прямых со сплошной и пунктирной ли-

ЭБ "Научное наследие России"

ниями пары соответствующих значений $\overline{M}$ и $\overline{M}_0$. Это позволяет построить градуировочную кривую, представляющую зависимость $\overline{M}_0$ от $\overline{M}$ (подобно представленной на рис. 75, *б*). Изложенный метод неприменим, когда форма кривой напряжения зависит от анодного тока (например, при наличии высоковольтного кабеля).

Если на градуировочной кривой выбрать точку, в которой $\overline{M}_0$ отличается от $\overline{M}$ не более чем на 6—10%, то по паре таких значений $\overline{M}_0$ и $\overline{M}$ можно найти параметр τ'. По формуле (3,67) получим:

$$\tau' = \frac{\overline{M}_0 - \overline{M}}{\overline{M}_0 \overline{M}}. \qquad (3,70)$$

Это значение τ' позволяет найти $\overline{M}_0$ по известному $\overline{M}$, пользуясь формулой (3,67) [в пределах ее применимости согласно (3,68)].

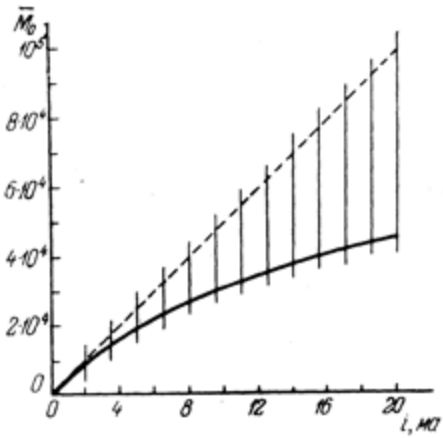

Рис. 76. Зависимость измеренной средней скорости счета $\overline{M}$ от анодного тока i (сплошная кривая).

Пунктиром показана экстраполяция начального линейного участка кривой.

Питание рентгеновской трубки пульсирующим напряжением было использовано в ряде работ [104, 105] для существенного уменьшения фона мягкой составляющей рентгеновского излучения. Для этой цели были применены рентгеновские трубки с сеткой (см. гл. I, раздел 1), на которую подавалось модулированное пульсирующее напряжение в виде периодически повторяющихся импульсов прямоугольной формы. Потенциал сетки при отсутствии импульсов подбирался таким, чтобы трубка была заперта. Импульсы отпирали трубку только на те части периода, в которые действительно испускается исследуемое излучение (см. рис. 74, *а*).

Более совершенный способ, не требующий введения сетки в рентгеновскую трубку, был применен Пепинским и Лонгом [105]. Они ввели в счетную схему дискриминатор, пропускавший импульсы счетчика только в те части периода, в которые испускается исследуемое излучение. Этот способ позволяет не только сократить фон мягкого тормозного рентгеновского излучения, но и существенно снизить космический фон, особенно при малой скважности s.

С целью значительного искусственного уменьшения скважности оба описанных выше способа были применены [105] совместно. На сетку рентгеновской трубки подавались очень узкие импульсы, отпиравшие ее на краткие промежутки времени вблизи моментов, когда напряжение достигало максимума. Нагрев анода, как известно, определяется эффективными значениями анодного тока и напряжения.

ЭБ "Научное наследие России"

При импульсном питании трубки анодный ток в импульсе может достигать весьма больших значений. Следует еще учесть, что при обычном пульсирующем синусоидальном напряжении на трубке нагрев анода имеет место и в те части периода, в которые исследуемое излучение не испускается ($V < V_0$). Отсюда ясно, что при периодическом импульсном питании рентгеновской трубки легко может быть получена бóльшая интенсивность исследуемого излучения, чем при обычном пульсирующем питании ее. При этом фон космического и мягкого рентгеновского излучения будет резко снижен. Пепинскому и Лонгу [105] удалось достичь 100-кратного уменьшения относительной интенсивности фона. В другой работе Пепинского [106] указано, что рентгеновская трубка питалась высокочастотным напряжением (при частоте 50—100 *кгц*). Продолжительность импульсов составляла около 10^{-7} *сек*. Отсюда по (3,66) получаем скважность $s \approx 0{,}01—0{,}005$.

6. Применение мониторов

При последовательной во времени регистрации интенсивностей одним из ионизационных методов или сцинтилляционным счетчиком требуется весьма высокая стабильность источника излучения. Поддержание постоянства анодного тока с точностью до 0,5% и высокого напряжения с точностью до 0,1—0,2% может дать удовлетворительный результат лишь при использовании запаянной рентгеновской трубки. Необходимо, однако, учитывать, что обеспечение столь высокой стабильности высокого напряжения при сравнительно большой мощности, потребляемой трубкой, является довольно сложной задачей. Эта задача особенно усложняется, если в процессе работы необходимо изменять анодный ток во много раз, например при измерениях двух линий, отличающихся во много раз по интенсивности.

Если для работы применяется разборная рентгеновская трубка на непрерывной откачке, то в ней обычно достигается вакуум порядка $(2 \div 8) \cdot 10^{-5}$ *торр*. При таком вакууме имеет место заметное распыление вещества с нити накала на аноде; если возбуждается вторичный спектр и излучатель находится в общем вакууме с рентгеновской трубкой, то на поверхности последнего образуется нарастающая во времени пленка вещества, распыленного не только с нити накала, но и из фокусного пятна анода. В этом случае даже идеальная стабилизация режима питания рентгеновской трубки не приведет к постоянству интенсивности ее излучения.

Изложенные причины привели к разработке методов, при которых точные измерения относительных интенсивностей могут быть произведены либо при стабилизации непосредственно *интенсивности* излучения, либо при отсутствии всякой стабилизации источника излучения. Для этой цели применяются контрольные ионизационные камеры или счетчики Гейгера — так называемые *мониторы*. Последние нашли

ЭБ "Научное наследие России"

применение при рентгено-структурных исследованиях [107—115] в случаях, когда используется монохроматическое характеристическое излучение анода. За последние годы появились также работы по применению мониторов и при рентгено-спектральных исследованиях [88, 115, 116].

Простейший метод использования монитора состоит в том, что из рентгеновской трубки через два разных окошка выпускаются два луча. Один из них поступает в спектрометр и разлагается в спектр кристаллом. Распределение интенсивности вдоль спектра измеряется счетчиком, который мы условимся называть в дальнейшем *рабочим счетчиком*. Другой луч действует непосредственно на монитор, что позволяет следить за интегральной интенсивностью излучения рентгеновской трубки в процессе измерений рабочим счетчиком. Легко видеть, однако, что такой метод не может обеспечить точных результатов при изменениях напряжения, питающего рентгеновскую трубку. Действительно, интегральная интенсивность I_i пропорциональна квадрату напряжения V на рентгеновской трубке (см., например, [1], стр. 83):

$$I_i \infty V^2,$$

тогда как интенсивность $I_л$ линии характеристического спектра примерно пропорциональна квадрату избытка напряжения V над потенциалом V_q возбуждения данной серии:

$$I_л \infty (V - V_q)^2.$$

Если измеряется спектральная интенсивность I_λ сплошного спектра рентгеновских лучей (например, при исследовании спектра поглощения на фоне сплошного спектра), то она пропорциональна первой степени избытка напряжения V над потенциалом V_0 квантовой границы возбуждения излучения данной длины волны:

$$I_\lambda \infty V - V_0.$$

Таким образом, отношение скоростей счета рабочего счетчика и монитора будет зависеть от напряжения.

Чтобы исключить влияние напряжения V на отношение скоростей счета рабочего счетчика и монитора, необходимо, чтобы второй луч предварительно был разложен в спектр и чтобы в монитор попадала линия характеристического спектра (или узкий участок сплошного спектра), имеющая тот же потенциал возбуждения, что и исследуемая линия (или исследуемый участок сплошного спектра). Непрерывное выполнение этого условия в процессе записи спектра в широком интервале длин волн встречает значительные трудности и потому пока не было осуществлено. Однако это условие можно сравнительно легко выполнить в следующих случаях:

1) при исследовании формы отдельной линии спектра испускания, либо группы близких линий одной серии;

ЭБ "Научное наследие России"

2) при исследовании узкого участка спектра поглощения вблизи его главного края;

3) при количественном флуоресцентном анализе большой партии образцов на один определенный элемент.

В первом из этих случаев монитор должен быть наведен на ту же линию спектра, что и рабочий счетчик. Щель перед монитором может пропускать линию по всей ее ширине или только часть ее вблизи максимума интенсивности. В таком положении монитор закрепляется и остается неподвижным во все время снятия кривой спектрального распределения интенсивности по ширине линии. Эта кривая снимается рабочим счетчиком, входная щель которого должна быть во много раз уже исследуемой линии спектра. Рабочий счетчик перемещается вдоль избранного участка спектра; скорость счета его при этом регистрируется тем или иным способом.

Второй случай отличается от первого только тем, что монитор должен быть наведен на участок сплошного спектра в области длин волн, соответствующих исследуемому участку спектра поглощения.

В третьем из рассмотренных случаев — при количественном флуоресцентном анализе на определенный элемент — первичные рентгеновские лучи, выходящие из фокусного пятна анода, действуют одновременно на два расположенных рядом образца. Из них один — исследуемый образец — посылает вторичный луч рентгеновской флуоресценции в спектрометр, где он разлагается в спектр кристаллом и регистрируется рабочим счетчиком. Последний наводится на аналитическую линию определяемого элемента и закрепляется неподвижно. Второй образец — стандарт — представляет собой пластинку из того же чистого элемента. Вторичное его излучение состоит только из характеристического флуоресцентного излучения этого элемента и некоторого количества рассеянного излучения. Избавиться от большей части рассеянного излучения можно тщательным коллимированием пучка вторичных лучей стандартного образца (последовательно пропуская этот пучок через два круглых отверстия диаметром менее 0,5 *мм* каждое в свинцовых экранах; расстояние между экранами должно быть не менее 60—70 *мм*). Полученный пучок может быть (без дополнительного разложения в спектр) непосредственно пропущен в неподвижный монитор.

Как показал опыт, отношение интенсивностей, измеренных рабочим счетчиком и монитором, остается при описанных выше условиях постоянным с точностью до $4^0/_0$, даже если абсолютная интенсивность излучения искусственно изменяется *в несколько десятков раз*. Если оба образца — исследуемый и стандарт — находятся рядом и примерно на одинаковых расстояниях от фокусного пятна анода и нити накала катода, то распыленное вещество откладывается на обоих образцах приблизительно в одинаковой мере. Однако при смене исследуемых образцов необходимо (хоть и не каждый раз) чистить поверхность стандарта.

ЭБ "Научное наследие России"

В любом из рассмотренных выше случаев возможны различные способы использования монитора. Один из этих способов [107, 108] состоит в том, что пересчетные схемы обоих счетчиков — рабочего и монитора — пускаются одновременно нажатием кнопки и работают до тех пор, пока пересчетная схема монитора не зарегистрирует заданного числа импульсов (порядка 5000 — 10 000). В этот момент специальное релейное устройство автоматически останавливает обе пересчетные схемы. После записи показаний обеих схем нажатием второй кнопки устанавливают их снова в нулевое положение. Если это требуется (при снятии формы спектра), одновременно мотор со ступенчатым редуктором автоматически перемещает рабочий счетчик в новое положение на заранее заданный небольшой угловой интервал. Далее снова нажимают на первую кнопку и повторяют весь процесс измерения. Легко видеть, что при правильной установке монитора зарегистрированное число импульсов рабочего счетчика не будет зависеть от режима работы рентгеновской трубки.

Изложенный метод ступенчатой регистрации позволяет снимать форму спектра по точкам, но не позволяет применять самописец для непрерывной записи кривой распределения интенсивности по спектру. В последнем случае имеют место искажения, связанные главным образом с собственным временем RC интегрирующей ячейки (инерционностью самописца обычно можно пренебречь). Это заставляет либо очень медленно записывать, — так, чтобы за время $4RC$ (см. табл. 3) счетчик перемещался по спектру на ширину входной щели, либо отказаться от получения точной кривой, т. е. пойти на искажения с тем, чтобы их затем исправить (см. гл. V, раздел 3, *а*). Эти неудобства исключаются в методе ступенчатой регистрации, где на каждой ступени возможен счет в течение промежутка времени, достаточного для обеспечения требуемой точности (см. предыдущий раздел).

Если проводится качественный анализ на много элементов с обычной полуколичественной (грубой) оценкой их содержания, то необходимо провести измерения интенсивности спектра в широком интервале длин волн. Это можно осуществить либо при непрерывной записи, либо при ступенчатом перемещении счетчика, но с очень малым шагом, — в несколько раз меньшим ширины линий. Как уже указывалось выше, монитор не может обеспечить высокой точности измерений в широком интервале длин волн, но при качественном анализе такая точность и не требуется. Это позволяет при проведении анализа по флуоресцентному излучению выбрать в качестве стандартного образца элемент, характеристический спектр которого расположен в средней части исследуемого интервала длин волн. При анализе по первичному излучению монитор можно навести на прямой пучок, выпущенный через второе окошко рентгеновской трубки. Этот пучок может быть коллимирован и ослаблен алюминиевым

ЭБ "Научное наследие России"

фильтром до такой интенсивности, которую монитор способен зарегистрировать без существенных искажений.

Если в рассматриваемом случае проводить регистрацию с такой скоростью, чтобы измеренные отношения интенсивностей линий в максимуме были по возможности близки к истинным их отношениям, то время, необходимое для проведения всего анализа, окажется чрезмерно большим — много часов. Для значительного сокращения этого времени при непрерывной записи спектра было разработано [117, 118] специальное устройство, использованное в дальнейшем и при ступенчатой регистрации с монитором [112]. Устройство это в последнем случае состоит в следующем. Реверсивный мотор со ступенчатым редуктором передвигает рабочий счетчик большими скачками, при которых форма линии не может быть зарегистрирована, но вместе с тем исключается пропуск линий. Импульсы этого счетчика формируются и поступают в схему интегрирования, на выходе которой поставлен регулируемый дискриминатор. Последний устанавливают на желаемый порог чувствительности, выбираемый из следующих соображений: при регистрации фона (сплошного спектра и рассеянного излучения) дискриминатор заперт; при повышении интенсивности регистрируемого излучения выше уровня статистических флуктуаций фона дискриминатор отпирается. При запертом дискриминаторе монитор отключен, и автоматическая регистрация не производится. Отпирание дискриминатора дает необходимый сигнал, в результате которого мотор реверсируется, рабочий счетчик делает два больших скачка в обратном направлении, после чего мотор снова реверсируется, счетчик переходит на прямое движение, но теперь ступенчатый редуктор дает малые скачки — в десять раз меньше предыдущих. Одновременно автоматически включается пересчетная схема монитора, которая управляет редуктором: скачок осуществляется каждый раз лишь после того, как монитор даст заданное число импульсов. Такое движение спектрометра происходит до тех пор, пока дискриминатор снова не окажется запертым. После этого рабочий счетчик делает еще десять малых скачков; затем монитор отключается, рабочий счетчик переходит на большие скачки, и автоматическая регистрация прекращается.

Автоматическая ступенчатая регистрация, описанная в [112], обеспечивалась применением для рабочего счетчика пересчетной схемы на декатронах. Круговые шкалы последних автоматически фотографировались на кадр кинопленки в момент, когда пересчетная схема монитора отсчитывала заданное стандартное число импульсов. На тот же кадр одновременно фотографировалось и отсчетное устройство углового перемещения счетчика. Таким образом фиксировались две координаты, служившие затем для построения соответствующей точки кривой спектрального распределения интенсивности. При очередном скачке кинопленка передвигалась на следующий кадр, а показания обеих пересчетных схем автоматически сбрасывались.

ЭБ "Научное наследие России"

В этой же работе [112] применена еще одна (третья) пересчетная схема, также регистрирующая импульсы рабочего счетчика с момента перехода его на прямое движение малыми скачками, т. е. при прохождении щели счетчика по ширине линии. Показания этой пересчетной схемы не сбрасываются в начале каждого малого скачка. Отсчет, зарегистрированный схемой по окончании прохождения линии, пропорционален интегральной интенсивности линии. Этот отсчет также фотографируется — в момент, когда дискриминатор, включенный после схемы интегрирования импульсов рабочего счетчика, будет заперт.

Описанное устройство применено в [112] для регистрации дифракционной картины поликристаллических веществ. Если его применить для полуколичественного флуоресцентного рентгено-спектрального анализа в интервале углов Вульфа — Брэгга около 6° (например, от 5 до 11°), то большие скачки можно выбрать около 0,01°, а малые — около 0,001°. Первые должны следовать друг за другом через промежутки времени, равные $4RC$, где RC — постоянная времени схемы интегрирования импульсов рабочего счетчика. Если $RC = 1{,}25$ *сек*, то большие скачки могут следовать через каждые 5 *сек*; в этом случае на снятие всего участка спектра потребуется около 1 часа, т. е. немногим более, чем это необходимо для фотографической регистрации первичного спектра. Между тем, как известно, последний во много раз интенсивнее спектра флуоресценции.

Описанная ступенчатая регистрация спектра с ведущим монитором основана на счете импульсов рабочего счетчика за время, в течение которого монитор даст заданное стандартное число импульсов. Если в качестве монитора используется счетчик Гейгера, мертвое время которого отличается от мертвого времени рабочего счетчика, то возникнет дополнительная ошибка, связанная с различным количеством просчетов обоих счетчиков (даже при равных скоростях счета). Эта ошибка возрастает с ростом скорости счета и становится особенно большой при существенно различных скоростях счета. Для ее исключения была разработана особая схема [111], примененная затем в [112]. В ней пересчетные схемы регистрируют импульсы каждого счетчика (рабочего и монитора) только в том случае, если ни один из них не находится в «мертвом» состоянии. Кроме того, для уменьшения космического и радиоактивного фона, эта же схема не позволяет регистрировать импульсы счетчиков в те промежутки времени, когда рентгеновская трубка, питаемая пульсирующим напряжением, не испускает исследуемого излучения (рис. 74). Такое устройство требует, правда, несколько большего времени для накопления необходимого (при заданной точности) количества импульсов, но зато обеспечивает высокую точность результатов при любой скорости счета каждого из счетчиков.

Во многих случаях желательно, чтобы спектральное распределение интенсивности было записано самописцем в виде сплошной

ЭБ "Научное наследие России"

кривой. Такая запись не может быть осуществлена при ступенчатой регистрации спектров. Один из возможных способов использования монитора для устранения колебаний интенсивности излучения в процессе непрерывной записи состоит в следующем. В качестве монитора может быть использована ионизационная камера или пропорциональный усилитель с последующим ламповым усилением, либо счетчик Гейгера со схемой интегрирования импульсов. Для определенности предположим, что в качестве монитора выбран счетчик. Импульсы рабочего счетчика регистрируются второй схемой интегрирования. Применением так называемой «схемы лагометра» можно получить на выходе этой схемы ток, пропорциональный отношению сил токов обеих схем интегрирования. Выходной ток схемы лагометра записывается самописцем.

Вместо схемы лагометра можно на выходе каждой из интегрирующих схем поставить по «схеме логарифмирования тока», а затем, направив эти токи навстречу друг другу, получить ток, пропорциональный логарифму отношения скоростей счета рабочим счетчиком и монитором. Запись такого тока дает искомое спектральное распределение интенсивности в логарифмическом масштабе; это часто бывает очень удобным, в особенности при наличии линий спектра, различающихся по интенсивности на несколько порядков.

В работах [88, 113] в качестве монитора была использована ионизационная камера, ток которой (после необходимого усиления) воздействовал на сетку лампы схемы интегрирования импульсов рабочего счетчика. Путем соответствующего подбора параметров схемы можно было автоматически регулировать чувствительность схемы интегрирования так, чтобы она была обратно пропорциональна интенсивности излучения, регистрируемой монитором. Этот метод также позволяет осуществить точную непрерывную запись интенсивности спектра.

Последние три метода регистрации спектров позволяют применить монитор для непрерывной записи кривой; однако если требуется более высокая точность измерений, то необходим все же непосредственный счет импульсов в течение достаточно большого промежутка времени. Для этой цели нужно параллельно со схемой интегрирования импульсов рабочего счетчика иметь пересчетную схему. Очевидно, однако, что при использовании любого из трех указанных методов результаты измерений с помощью пересчетной схемы будут зависеть от колебаний интенсивности источника излучения, так как монитор при этом вообще не будет работать.

Джонс [119] в качестве монитора применил ионизационную камеру, ток которой (после соответствующего лампового усиления) использовался для регулирования тока накала нити катода рентгеновской трубки. Эта схема обеспечивает постоянство интенсивности излучения рентгеновской трубки, что позволяет с равным успехом производить как автоматическую запись тока схемы интегрирования

ЭБ "Научное наследие России"

импульсов рабочего счетчика, так и непосредственный счет этих импульсов с помощью пересчетной схемы.

Несмотря на все преимущества стабилизации интенсивности излучения путем воздействия тока монитора на ток накала рентгеновской трубки, этот метод встречает ряд принципиальных трудностей. Одна из них состоит в следующем. Электронная схема, управляющая током накала, должна быть рассчитана так, чтобы при уменьшении интенсивности излучения ток накала, а следовательно, и анодный ток возрастали, и наоборот. Однако возрастанию анодного тока не всегда соответствует возрастание интенсивности.

Действительно, интенсивность I характеристического спектра зависит от анодного тока i_a, анодного напряжения V_a на рентгеновской трубке и потенциала V_q возбуждения данной серии:

$$I \infty i_a (V_a - V_q)^2. \tag{3,71}$$

Примем, что схема, питающая накал трубки, стабилизирована и при колебаниях напряжения питающей сети ток накала, а следовательно, и анодный ток остаются постоянными, изменяется лишь анодное напряжение. Последнее обычно значительно меньше напряжения $V_т$ холостого хода трансформатора:

$$V_a = V_т - i_a R, \tag{3,72}$$

где R означает «внутреннее сопротивление» источника высокого напряжения, состоящее из сопротивлений кенотрона, вторичной обмотки трансформатора, а также буферного водяного или силитового сопротивления, обычно включаемого последовательно с разборной трубкой для сглаживания ее работы. Подставив (3,72) в (3,71), получим:

$$I \infty i_a [V_т - (i_a R + V_q)]^2. \tag{3,73}$$

Изменение напряжения сети в свою очередь вызовет пропорциональное изменение напряжения трансформатора, что приведет к некоторому изменению интенсивности. В рассматриваемой задаче стабилизация интенсивности основана на компенсации этого изменения соответствующим регулированием анодного тока; совместное изменение $V_т$ на $\pm \Delta V_т$ и i_a на $\mp \Delta i_a$ должно дать $\Delta I = 0$. Выразим ΔI через Δi_a и $\Delta V_т$ и приравняем его нулю:

$$\Delta I = \frac{\partial I}{\partial i_a} \Delta i_a + \frac{\partial I}{\partial V_т} \Delta V_т = 0. \tag{3,74}$$

Вычислим производные $\partial I/\partial i_a$ и $\partial I/\partial V_т$ по (3,73), подставим их в (3,74) и сократим полученное выражение на $V_a - V_q$. Это даст:

$$\Delta i_a = - \frac{2 i_a}{V_a - V_q - 2 i_a R} \Delta V_т. \tag{3,75}$$

Исследуем формулу (3,75). Если $V_a - V_q > 2 i_a R$, то знаки Δi_a и $\Delta V_т$ противоположны. Если $V_a - V_q < 2 i_a R$, то знаки Δi_a и $\Delta V_т$

ЭБ "Научное наследие России"

одинаковы. В последнем случае падение напряжения на внутреннем сопротивлении оказывается столь большим, что возрастание анодного тока приводит к значительному уменьшению анодного напряжения, и интенсивность излучения убывает. Допустим, что сетевое напряжение выросло. Для компенсации увеличившегося при этом анодного напряжения в первом случае необходимо уменьшить анодный ток, во втором случае — увеличить его.

Из сказанного выше следует, что существует некоторый критический режим работы трубки, определяемый условием:

$$(V_a)_{кр} = V_q + 2\,(i_a)_{кр}\,R. \qquad (3{,}76)$$

Если $V_a > (V_a)_{кр}$, то электронная схема может осуществлять регулирование, изменяя анодный ток в сторону, противоположную случайному изменению анодного напряжения. Если теперь увеличить анодный ток до критического, то произойдет срыв стабилизации и опрокидывание режима работы трубки. Для обеспечения нормальной работы при увеличенном анодном токе придется одновременно увеличить и анодное напряжение.

В качестве примера приведем следующий расчет. Пусть внутреннее сопротивление рентгеновской трубки $R = 500$ *ком* и трубка работает при $i_a = 20$ *ма*. Тогда $i_a R = 10$ *кв*. Если измеряется интенсивность K-серии никеля ($V_q = 8$ *кв*), то критический режим будет достигнут при $V_a = 28$ *кв*. Уменьшение анодного тока до 10 *ма* приведет к падению критического напряжения до $V_a = 18$ *кв*.

Трудности, связанные с критическим режимом, можно устранить, если существенно снизить внутреннее сопротивление источника высокого напряжения. Этого, в частности, можно достигнуть, включив параллельно с рентгеновской трубкой высоковольтный масляный конденсатор емкостью не менее 0,5 *мкф* (оставив небольшое буферное сопротивление включенным последовательно с трубкой).

При воздействии тока монитора на накал рентгеновской трубки возникает еще одна трудность, связанная с тепловой инерцией нити накала. Так, например, платиновая оксидированная нить диаметром 0,3 *мм*, длиной 10 *см* обладает тепловой инерцией порядка 2 *сек*. При случайном возрастании интенсивности электронная схема снижает ток накала до тех пор, пока не будет восстановлена прежняя интенсивность. Однако, если это произойдет до достижения нитью накала новой равновесной температуры, то падение эмиссии будет продолжаться, что вызовет уменьшение анодного тока и снижение интенсивности. Электронная схема начнет действовать в обратном направлении, что в конце концов легко может возбудить колебательный режим работы трубки. Плавную регулировку можно получить, применяя довольно сложную электронную схему автоматического регулирования.

От трудности, связанной с тепловой инерцией нити накала, полностью свободна система регулирования, предложенная Пепинским

ЭБ "Научное наследие России"

и Лонгом [105]. В этой системе ток монитора воздействует в конечном итоге на потенциал третьего электрода рентгеновской трубки — сетки. Это позволяет осуществить безынерционную стабилизацию интенсивности, однако не устраняет срыва стабилизации при переходе через критический режим работы трубки.

Из сказанного выше следует, что при современном состоянии техники измерения интенсивности рентгеновских лучей наилучшие результаты могут быть получены в случае использования монитора при исследованиях формы и тонкой структуры спектров, а также при количественном рентгено-спектральном анализе, когда измерения проводятся «по точкам», а счет импульсов рабочим счетчиком автоматически прекращается после того как монитор отсчитает наперед заданное число импульсов. При качественном анализе в широком интервале спектра снятие кривой спектрального распределения интенсивности «по точкам» нецелесообразно, так как отнимает слишком много времени. Однако в этом случае точные измерения интенсивности излишни, и кривая может быть записана автоматически без использования монитора. Для этой цели применяют схему интегрирования импульсов и электронный самописец (например, типа ЭПП-09 или ПС-1, однозаписные, со временем пробега каретки пера не более 2,5 *сек*).

ЭБ "Научное наследие России"

ГЛАВА IV

РАЗЛОЖЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В СПЕКТР

В этой главе будут описаны методы и аппаратура для разложения рентгеновских лучей в спектр в области длин волн до 20 Å. Описание методов и аппаратуры для исследования мягких спектров (в области длин волн до 500 Å) можно найти в литературе [1], где приведены также основные сведения о двукристальных спектрометрах, не рассматриваемых в настоящей главе.

1. Методы разложения рентгеновских лучей в спектр

а) Методы плоского кристалла

Из всех известных методов разложения рентгеновских лучей в спектр с помощью плоского кристалла мы рассмотрим лишь два — методы Брэггов и Соллера, сохранившие свое значение до настоящего времени.

Метод Брэггов. Первым методом разложения рентгеновских лучей в спектр является метод В. Г. и В. Л. Брэггов [2, 3]. В первой модели своего спектрометра Брэгги применили ионизационную регистрацию спектров. В дальнейшем были разработаны принципы фотографической регистрации. Схема хода лучей в методе Брэггов представлена на рис. 77. Щель S и фотопленка aa' располагаются на одной окружности с центром O на оси вращения кристалла. Рассмотрим центральный луч, проходящий через щель S и попадающий в точку O кристалла, находящегося в положении K_1. Угол скольжения $\angle SOK_1 = \varphi$ определяет ту длину волны λ, которая будет «отражена» по закону Вульфа — Брэгга (см., например, [1], гл. 7, раздел 4, *г*):

$$n\lambda = 2d \sin \varphi, \tag{4,1}$$

где n — порядок отражения (целое число) и d — кратчайшее расстояние между двумя соседними атомными плоскостями, с которыми падающий луч образует угол φ. После «отражения» под тем же углом φ луч пройдет через точку P фотопленки, где и даст моно-

ЭБ "Научное наследие России"

хроматическое изображение щели. При поворачивании кристалла меняется угол, образуемый центральным лучом SO с поверхностью кристалла. Благодаря этому отраженный в точке O луч изменяет длину волны и попадает в другую точку фотопленки. Качание кристалла относительно оси O в пределах некоторого углового интервала $\delta_1\varphi$ позволяет снять соответствующий участок спектра.

Фокусное пятно F анода рентгеновской трубки имеет конечные размеры, вследствие чего, кроме центрального луча SO, на кристалл всегда падают и другие лучи в некотором угловом интервале $\delta_2\varphi$. Поэтому при неподвижном кристалле спектр получается в пределах, соответствующих этому угловому интервалу.

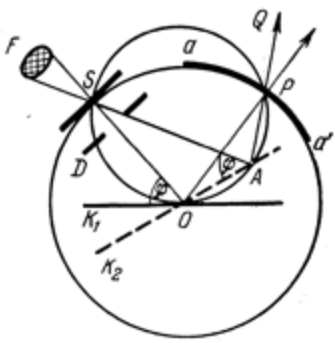

Рис. 77. Схема Брэггов получения спектра.

Проведем вспомогательную окружность через точки S, O и P (рис. 77). Пусть кристалл из положения K_1 повернут в новое положение K_2. Точку пересечения поверхности кристалла со вспомогательной окружностью обозначим A. Рассмотрим второй луч SA. Этот луч падает на кристалл в его новом положении K_2 под тем же углом φ, так как оба угла $\angle SOK_1$ и $\angle SOK_2$ измеряются половиной дуги OS вспомогательной окружности. После отражения от кристалла в точке A под тем же углом φ второй луч идет по направлению AQ. Угол между падающим и отраженным лучами всегда равен $\pi - 2\varphi$. Отсюда следует равенство углов:

$$\angle SOP = \angle SAQ.$$

Так как оба эти угла вписаны во вспомогательную окружность, то они опираются на равные дуги этой окружности. Поскольку эти дуги имеют общее начало S, они должны иметь и общий конец P. Отсюда следует, что при поворачивании кристалла лучи, падающие на него из щели под определенным углом φ, фокусируются в общую точку P, где и дают монохроматическую линию спектра.

Таким образом, метод Брэггов является фокусирующим, хотя из изложенного ясно, что фокусировка эта — *разновременная*. В каждом положении кристалла лишь одна его точка A отражает луч с данной длиной волны λ в точку P. При равномерном качании кристалла в интервале углов $\delta_1\varphi$ равномерное освещение спектра достигается лишь в угловом интервале $\delta_1\varphi - \delta_2\varphi$ [4]. Очевидно, чем острее фокус F, тем ярче будут линии спектра (при одинаковых режимах работы рентгеновской трубки) и тем меньше будет угловой интервал $\delta_2\varphi$. С другой стороны, при наличии протяженных слабых источников излучения (например, при исследовании флуоресцентного рентгеновского излучения) метод Брэггов дает спектр очень малой интенсивности.

ЭБ "Научное наследие России"

Геометрические условия возникновения спектральной линии очень невыгодны, так как используется лишь весьма малая доля излучения, падающего на кристалл.

Окружность Saa', на которой располагаются щель и фотопленка, называется *фокальной окружностью*, а ее радиус — *радиусом спектрографа*. Обозначим этот радиус R. Обратная угловая дисперсия $D'_\varphi = |\Delta\lambda|/|\Delta\varphi|$, откуда по (4,1) получим:

$$D'_\varphi = \frac{2d}{n}\cos\varphi. \qquad (4,2)$$

Эта величина не зависит от радиуса R спектрографа. Положения линий спектра на фотопленке будем отсчитывать по фокальной окружности от щели S. Длину дуги этой окружности SaP обозначим L. Этой дуге соответствует центральный угол $SOP = \pi - 2\varphi$, откуда следует:

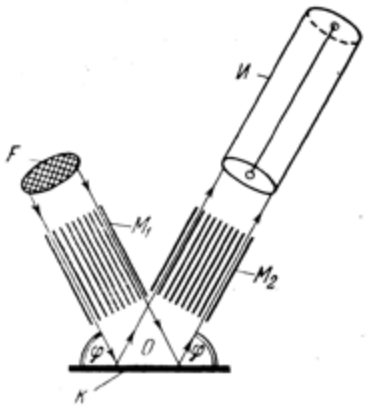

Рис. 78. Схема Соллера получения спектра.

$$\pi - 2\varphi = \frac{L}{R};$$

$$|\Delta L| = 2R|\Delta\varphi|. \qquad (4,3)$$

Обратная линейная дисперсия $D'_L = |\Delta\lambda|/|\Delta L|$, откуда по (4,2) и (4,3) получим:

$$D'_L = \frac{1}{2R}\cdot\frac{|\Delta\lambda|}{|\Delta\varphi|} = \frac{D'_\varphi}{2R} =$$

$$= \frac{d}{nR}\cos\varphi = \frac{\lambda}{2R}\operatorname{ctg}\varphi; \qquad (4,4)$$

D'_L выражается обычно в *X/мм*. Расстояние между определенными линиями спектра на рентгенограмме будет тем больше, чем меньше обратная линейная дисперсия, следовательно, чем больше радиус спектрографа R и угол φ. Последний согласно (4,1) растет с уменьшением межплоскостного расстояния d. Наибольшая дисперсия (прямая) может быть достигнута путем специального подбора кристалла и его отражающих плоскостей. Если $d \approx n\lambda/2$ и одновременно $d > n\lambda/2$, то угол φ близок к 90° (со стороны меньших углов) и дисперсия (прямая) окажется весьма большой.

При ионизационной регистрации спектров в точке P (рис. 77) помещается вторая щель, за которой располагается ионизационная камера или счетчик. Прибор, предназначенный для ионизационной регистрации спектра, называется обычно *спектрометром*; при фотографической регистрации спектра прибор называется *спектрографом*:

Метод Соллера. В описанном выше методе Брэггов из всего излучения, падающего на кристалл, для образования линии спектра используется лишь ничтожная доля: фактически линию данной длины

ЭБ "Научное наследие России"

волны отражает лишь очень узкая полоска кристалла, параллельная входной щели (вблизи точки A, рис. 77). Соллер [5] предложил пропускать широкий пучок лучей на кристалл K через систему M_1 большого количества параллельных пластин с малым зазором между соседними пластинами (рис. 78). Такая система пластин называется *многопластинчатым коллиматором*, или *коллиматором Соллера*. Пучок из источника F после отражения от кристалла проходит через второй коллиматор Соллера M_2 и регистрируется ионизационной камерой $И$. Для изучения распределения интенсивности вдоль спектра необходимо изменять угол φ, под которым лучи падают на кристалл; при этом одновременно должен изменяться угол между кристаллом и отраженными лучами, проходящими через второй коллиматор M_2 и ионизационную камеру $И$. Этот угол должен быть всегда равен углу падения φ. Для соблюдения равенства обоих углов обычно поворачивают кристалл около оси, проходящей через его центр O, на угол $\Delta\varphi$; одновременно второй коллиматор и ионизационную камеру совместно поворачивают около той же оси и в том же направлении на двойной угол $2\Delta\varphi$.

Роль коллиматора Соллера пояснена на рис. 79, где показан ход лучей через зазор между двумя соседними параллельными пластинами. Если длина пластин h, а зазор между ними — b, то пучок лучей, проходящий между пластинами, имеет угловой раствор ϑ, равный

$$\vartheta = 2 \operatorname{arctg} \frac{b}{h}.$$

При условии $b \ll h$ получим:

$$\vartheta \approx \frac{2b}{h}. \qquad (4,5)$$

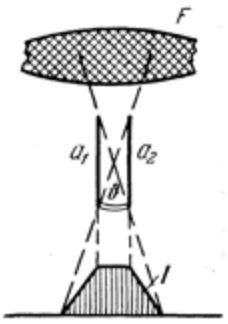

Рис. 79. Построение пучка лучей, вырезаемого двумя соседними пластинками a_1 и a_2 коллиматора Соллера.

F — источник лучей. Внизу показана кривая I распределения интенсивности в пределах вырезанного пучка.

В этом случае через весь коллиматор проходит пучок почти параллельных лучей с небольшим угловым раствором ϑ; другими словами, коллиматор Соллера исключает косые лучи. При этом лучи, идущие через пластину под малым углом, проходят внутри нее сравнительно длинный путь, а лучи, идущие через пластины под большим углом, проходят в пределах коллиматора последовательно через много пластин. Отсюда видно, что все лучи, идущие вне малого углового интервала ϑ, будут поглощены пластинами коллиматора и не выйдут из него даже при сравнительно тонких пластинах из не очень тяжелых металлов.

Наличие второго коллиматора M_2 позволило Соллеру заменить монокристалл K (рис. 78) поликристаллической пластинкой технической стали. Так как многопластинчатый коллиматор пропускает только почти параллельный пучок лучей, то и в этом случае была получена возможность исследования распределения интенсивности рентгеновских

ЭБ "Научное наследие России"

лучей по спектру. Если же для разложения лучей в спектр используется монокристалл, то второй коллиматор M_2 является, по существу, излишним.

Разрешающая сила спектрометра Соллера определяется величиной углового раствора ϑ и практически всегда значительно ниже разрешающей силы спектрометра Брэггов и других фокусирующих спектрометров, рассматриваемых ниже. Однако большим преимуществом спектрометра Соллера является его высокая светосила. Метод Соллера позволяет при ионизационной регистрации спектра одновременно использовать почти всю поверхность большого плоского кристалла. Очевидно, в методе Соллера фотографическая регистрация неприменима.

б) Методы вертикальной фокусировки

При вертикальной фокусировке применяются монокристальные пластинки, изогнутые по поверхности кругового цилиндра. Мы будем в дальнейшем предполагать, что образующие этой цилиндрической поверхности и ее ось горизонтальны, а входная щель и фотопленка вертикальны. Изогнутый кристалл обеспечивает *одновременную* фокусировку в вертикальной плоскости.

Метод Гамоша. В методе Гамоша [6, 7] расходящийся пучок рентгеновских лучей от фокусного пятна анода F после прохождения щели S падает на кристалл K, изогнутый по радиусу $\rho = AN$ (рис. 80).

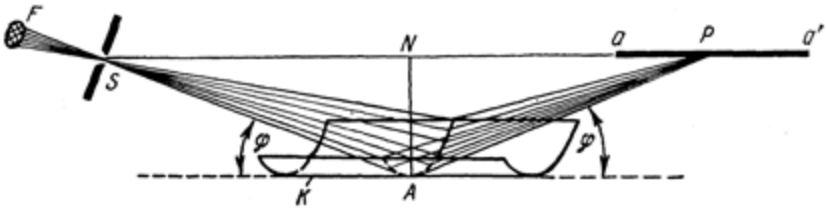

Рис. 80. Схема Гамоша получения спектра.

После отражения от кристалла (по закону Вульфа — Брэгга) пучок лучей продолжает расходиться в горизонтальной плоскости, но в вертикальной — сходится в направлении фотопленки aa'. Последняя расположена так, что через ее плоскость проходит ось SP изогнутой поверхности кристалла.

Выберем точку S щели, расположенную на оси изгиба кристалла. Выделим луч, проходящий из S в точку A кристалла, расположенную в одной горизонтальной плоскости с этой осью. Пусть этот луч падает под углом φ к образующей поверхности кристалла, проходящей через A. После отражения под тем же углом луч попадает в точку P фотопленки. Рассмотрим дугу нормального сечения поверхности кристалла, проходящую через точку A. Лучи, вышедшие из S

ЭБ "Научное наследие России"

и попавшие на кристалл в точки, расположенные на этой дуге, образуют с поверхностью кристалла углы φ. После отражения все эти лучи образуют пучок, сходящийся в точку P фотопленки. Расстояние SP обозначим L; оно равно

$$L = 2\rho \operatorname{ctg} \varphi. \tag{4,6}$$

С возрастанием длины волны λ угол φ также растет, а точки A и P приближаются к щели. Расходимость пучка лучей в горизонтальной плоскости при достаточной длине кристалла обеспечивает одновременное получение спектра в значительном интервале длин волн.

Вертикальная фокусировка существенно увеличивает интенсивность спектра по сравнению с методом Брэггов плоского кристалла. Если в методе Гамоша интенсивность обозначить $I_Г$, а в методе Брэггов $I_Б$, то

$$\frac{I_Г}{I_Б} = \vartheta \sin \varphi \sqrt{\frac{R}{S} \operatorname{tg} \varphi}. \tag{4,7}$$

Здесь ϑ — половина угла раствора изогнутого кристалла, R — радиус фокального круга спектрографа Брэгга, S — ширина щели того же спектрографа. Если, например, $R = 200$ *мм*, $S = 0{,}05$ *мм*, $\varphi = 25°$ и $\vartheta = 60°$, то $I_Г = 19 I_Б$.

Так как щель имеет некоторую длину h, то это приводит к известной дефокусировке, в результате которой бесконечно узкая линия приобретает в методе Гамоша ширину w_1:

$$w_1 = 2 \frac{h^2}{\rho} \operatorname{ctg} \varphi \left(1 + \frac{1}{2 \operatorname{ctg}^2 \varphi}\right) \sin^2 \vartheta. \tag{4,8}$$

Если эмульсия фотопленки имеет толщину q, то косое падение лучей на пленку вызывает дополнительное расширение w_2:

$$w_2 = q \operatorname{ctg} \varphi. \tag{4,9}$$

Обратная линейная дисперсия в методе Гамоша равна

$$D'_L = \frac{|\Delta\lambda|}{|\Delta L|} = \frac{n\lambda^2}{4d\rho} \sqrt{1 - \left(\frac{n\lambda}{2d}\right)^2}, \tag{4,10}$$

где n — порядок отражения, d — межплоскостное расстояние для данного кристалла.

Гамош применял сильно изогнутые (по радиусу всего несколько сантиметров) монокристальные пластинки каменной соли. Эти кристаллы обладают значительной мозаичностью и неоднородностью, что не позволяет получить спектры высокого качества. Разрешающая сила оказывается незначительной, а выигрыш в интенсивности меньше, чем в случае других фокусирующих методов, описываемых ниже. Метод Гамоша распространения не получил.

Метод Кунцля. Иной метод вертикальной фокусировки, являющийся, по существу, вариантом метода Брэггов, был предложен

ЭБ "Научное наследие России"

Кунцлем [8]. Схема получения спектра в этом методе показана на рис. 81. Щель S и диафрагма D вертикальны. Кристалл изогнут по поверхности кругового цилиндра с горизонтальной осью SP. Фотопленка aa' изгибается по фокальному кругу, радиус OS которого обозначим R. Кристалл может поворачиваться около вертикальной оси, проходящей через центр O фокального круга. Диафрагма D ограничивает расходимость пучка лучей сравнительно небольшим угловым интервалом $\delta\varphi$, благодаря чему при неподвижном кристалле спектр получается лишь на узком участке фотопленки вблизи точки P. Радиус ρ изгиба кристалла определяется расстоянием образующей кристалла K от оси изгиба SP, т. е. $\rho = ON$, откуда получаем зависимость ρ от R и φ или λ:

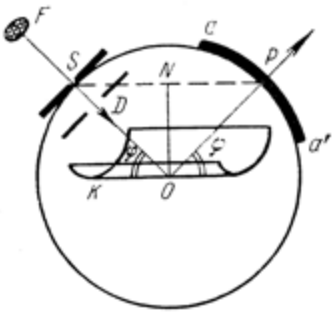

Рис. 81. Схема Кунцля получения спектра.

$$\rho = R \sin\varphi = R\,\frac{n\lambda}{2d}; \qquad (4,11)$$

второе равенство следует из (4,1). При соблюдении условия (4,11) падающий на кристалл в направлении SO пучок лучей, расходящихся в вертикальной плоскости, после отражения от кристалла будет сходиться к точке P фокальной окружности.

Метод Кунцля дает значительно более интенсивные спектры, чем метод Брэггов, однако обладает тем недостатком, что для каждого угла φ Вульфа — Брэгга (или для каждой длины волны λ) существует свой особый радиус ρ кривизны кристалла, определяемый по (4,11). Тем не менее, используя кристалл гипса, Кунцлю удалось при радиусе фокального круга $R = 130$ *мм* получить хорошую фокусировку и равномерную интенсивность в интервале $\delta\varphi$ углов Вульфа — Брэгга около 2°. Это, в частности, позволило получить одновременно всю K-серию каждого из элементов 11Na, 12Mg, 13Al.

Для получения спектра в более широком интервале углов φ Долейшек и Тайерле [9] построили спектрограф, в котором кристалл слюды, вырезанный в виде прямоугольной пластинки, своими двумя противоположными ребрами касался двух параллельных опор. Уменьшение расстояния между опорами приводило к упругому изгибу кристаллической пластинки. При поворачивании кристалла около оси O специальный кулачковый механизм автоматически менял кривизну кристалла так, что условие фокусировки (4,11) соблюдалось при любом угле φ. В дальнейшем слюда была заменена гипсом [10].

Более удобный спектрограф, основанный на методе Кунцля, был построен Ван дер Бергом и Бринкманом [11]. Эти авторы применили кристалл слюды длиной 140 *мм* (в горизонтальном направлении), шириной 40 *мм* (в вертикальном направлении) и толщиной 0,05 *мм*. Кристалл был изогнут по неизменному радиусу кривизны $\rho = 200$ *мм*.

ЭБ "Научное наследие России"

Кинематическое устройство спектрографа обеспечивало автоматическое изменение расстояния R от кристалла до узкого линейчатого фокусного пятна анода рентгеновской трубки и от кристалла до фотопленки. При этом обеспечивалось соблюдение условия фокусировки (4,11) для любого угла φ. При неподвижном спектрографе одновременно получался спектр в интервале длин волн около 0,5 Å. Спектрограф рассчитан на область длин волн от 9 до 19 Å. Он имеет почти постоянную обратную линейную дисперсию $D'_L \approx 16$ *X/мм* и снабжен механизмом для плавного качания.

В этом спектрографе острое линейчатое фокусное пятно рентгеновской трубки заменяет входную щель. Если длина фокусного пятна велика и равна h, то бесконечно узкая линия будет расширена спектрографом. Наиболее узкое место линии будет в ее середине. По мере удаления к концам линия расширяется и на расстоянии $0{,}5h$ от середины будет иметь ширину w, равную

$$w = \left[(2\operatorname{ctg}^2\varphi + 1)\sin\vartheta - \frac{h}{\rho}\right]\frac{h^2\sin\vartheta}{4\rho\operatorname{ctg}\varphi}, \qquad (4{,}12)$$

где ϑ — половина углового раствора кристалла. Если ϑ и w малы, то линии имеют вид эллиптических дуг с радиусом кривизны $0{,}5\rho\operatorname{ctg}\varphi$.

Абсолютная обратная разрешающая сила ΔE спектрографа, выраженная в *эв*, определяется формулой

$$\Delta E = \left[(2\operatorname{ctg}^2\varphi + 1)\sin\vartheta - \frac{h}{\rho}\right]\sin\varphi\sin\vartheta\,\frac{1{,}2345\cdot 10^4 nh}{8d\rho^2}. \qquad (4{,}13)$$

Интенсивность по сравнению со спектрографом с плоским кристаллом (по методу Брэггов) возрастает в 6 раз при $\varphi = 30°$, в 34 раза при $\varphi = 50°$ и в 90 раз при $\varphi = 70°$.

в) Методы горизонтальной фокусировки

При горизонтальной фокусировке, так же как и при вертикальной, применяются монокристальные пластинки, изогнутые по поверхности кругового цилиндра. В дальнейшем предполагается, что образующие этой цилиндрической поверхности и ее ось вертикальны, так же как и линии спектра. Входная щель в большинстве методов горизонтальной фокусировки отсутствует; линии спектра образуются благодаря фокусирующему действию изогнутого кристалла: после отражения от него лучи *одновременно* сходятся в горизонтальной плоскости в направлении вертикальной щели регистрирующего прибора*) (или фотопленки, также располагаемой вертикально). В вертикальной плоскости фокусировка отсутствует: выйдя из источника, лучи расходятся в направлении к кристаллу, а после разложения в спектр продолжают расходиться в вертикальной плоскости.

*) Исключение составляет лишь метод Дю-Монда, изложенный ниже.

ЭБ "Научное наследие России"

Метод Иоганна. Одновременная фокусировка рентгеновских спектров впервые была осуществлена Иоганном [12]. Этот метод широко применяется и в настоящее время. Схема хода лучей при получении спектра по методу Иоганна показана на рис. 82. Плоскость рисунка считаем горизонтальной. Кристалл K изогнут по цилиндрической поверхности радиуса R с осью O. Отражающие атомные плоскости параллельны наружной поверхности кристалла. Через центральную точку A кристалла проведем вспомогательную касательную окружность $APOQ$ радиуса $r = R/2$.

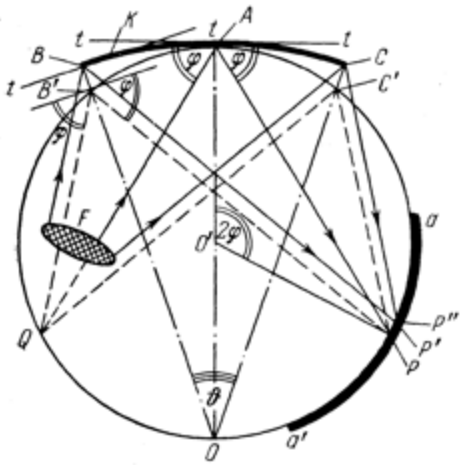

Рис. 82. Схема получения спектра по Иоганну.

Центр O' вспомогательной окружности расположен на середине радиуса OA кристалла. Источник F рентгеновских лучей предположим находящимся внутри этой окружности. Рассмотрим центральный луч, падающий в точку A кристалла под углом φ к касательной плоскости tt в этой точке. По закону Вульфа—Брэгга (4,1) отраженный луч пойдет по направлению, образующему с той же касательной плоскостью угол, равный φ. Этот луч пересечет вспомогательную окружность в некоторой точке P. Если падающий луч продолжить в обратном направлении, то он пересечет вспомогательную окружность в точке Q, расположенной симметрично P относительно центрального радиуса OA кристалла.

Из построенной таким образом точки Q проведем вспомогательную прямую — хорду QB'. Точку B' выбираем произвольно на вспомогательной окружности, вблизи A и проводим через нее радиус кристалла OB. Из построения рис. 82 следует:

$$\angle OB'Q = \angle OAQ = \frac{\pi}{2} - \varphi. \qquad (4,14)$$

Через точку B кристалла проведем касательную плоскость, перпендикулярную к радиусу OB, а через точку B' — параллельную ей плоскость. Согласно (4,14), хорда QB' образует с этой последней плоскостью угол φ. Отсюда следует, что если бы участок кристалла вблизи B перенесли в B' с сохранением своего направления, то луч, падающий на этот участок кристалла по направлению QB', отразился бы под тем же углом φ. Отраженный под этим углом луч по закону Вульфа — Брэгга будет иметь ту же длину волны λ, что и луч AP,

ЭБ "Научное наследие России"

отраженный в центре кристалла. Из рис. 82 видно, что оба луча должны сойтись на вспомогательной окружности в общей точке P.

Рассмотрим луч, падающий из F в точку B кристалла в направлении, параллельном хорде QB', т. е. под углом φ к касательной плоскости кристалла в точке B. После отражения под углом φ к той же плоскости луч с длиной волны λ пойдет по направлению, параллельному хорде $B'P$ и пересечет вспомогательную окружность в точке P', близкой к P. Аналогичное построение, проведенное для точки C кристалла, показывает, что луч, отраженный в этой точке под углом φ к кристаллу, пересечет вспомогательную окружность в точке P'', расположенной, так же как и P', несколько ближе к кристаллу, чем P. Если угловой раствор ϑ кристалла мал, то точки P' и P'' находятся очень близко к P. Таким образом, вблизи P образуется фокус всех лучей, отраженных от кристалла под углом φ в общей горизонтальной плоскости. Поэтому вспомогательная окружность называется *фокальной*. Ограничиваемый ею круг называется *фокальным кругом Роуланда*.

Лучи с длиной волны λ, расходящиеся из источника в вертикальном направлении, после отражения от кристалла пересекают вертикальную прямую, проведенную через P, либо проходят очень близко к ней. Если в точке P поместить вертикальную щель, а за нею — регистрирующий прибор, то последний сможет измерить интенсивность монохроматического излучения с длиной волны λ. Можно также изогнуть по фокальному кругу фотопленку aa'. Тогда на ней будет одновременно зарегистрирован участок спектра в пределах всех углов φ, под которыми излучение может падать из источника на кристалл. Если длину фотопленки отсчитывать вдоль фокального круга от центра A кристалла, то линия в точке P выйдет на расстоянии L, равном длине дуги AaP. Как видно из рис. 82,

$$L = 2r\varphi = R\varphi. \tag{4,15}$$

Обратная линейная дисперсия D'_L равна

$$D'_L = \frac{|\Delta\lambda|}{|\Delta L|} = \frac{2d}{nR}\cos\varphi = \frac{\lambda}{R}\operatorname{ctg}\varphi. \tag{4,16}$$

Точки пересечения всех монохроматических лучей с фокальной окружностью расположены в пределах участка этой окружности длиной w_1. Эта величина определяет геометрическую ширину строго монохроматической линии, снятой на спектрографе по методу Иоганна:

$$w_1 = \frac{R\vartheta^2}{8}\operatorname{ctg}\varphi, \tag{4,17}$$

где ϑ — угловой раствор кристалла.

Если эмульсия фотопленки имеет толщину q, то косое падение лучей на пленку вызывает дополнительное расширение w_2, определяемое по (4,9). Это обстоятельство, в частности, не позволяет снимать

ЭБ "Научное наследие России"

спектры по методу Иоганна на двуслойную пленку, или, во всяком случае, вызывает необходимость снять с такой пленки наружный слой эмульсии. Это можно сделать сразу по окончании проявления, фиксирования и промывания пленки, когда эмульсия разбухла: она тогда легко снимается ногтем в струе холодной воды.

Если высота кристалла равна h, то это вызывает дополнительное расширение линий спектра на величину w_3, равную

$$w_3 = \frac{h^2}{8R} \operatorname{ctg} \varphi. \qquad (4,18)$$

Как видно из формул (4,9), (4,17) и (4,18), все три расширения пропорциональны $\operatorname{ctg} \varphi$, и, хотя они не аддитивны, результирующее расширение w также пропорционально $\operatorname{ctg} \varphi$. Поэтому с уменьшением угла φ (а следовательно, и длины волны λ) общее расширение линии растет. В результате метод Иоганна может быть использован лишь в области больших углов φ (обычно при $\varphi \geqslant 20°$) для исследования сравнительно длинноволновой области спектра. В этой области фокусирующее действие кристалла легко может обеспечить выигрыш в интенсивности в несколько десятков раз по сравнению с методом плоского кристалла Брэггов. С возрастанием углового раствора ϑ расширение линий согласно (4,17) быстро растет.

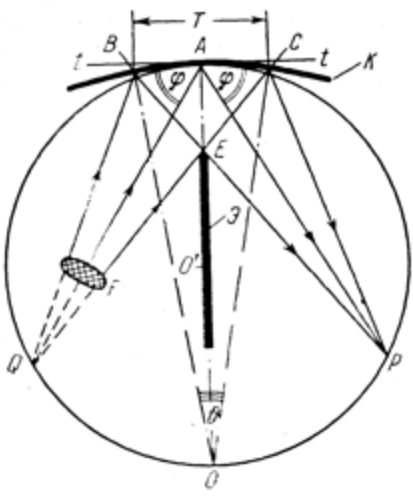

Рис. 83. Схема ограничения углового раствора кристалла в методе Иоганна.

Основные обозначения те же, что на рис. 82.

Часто изогнутый кристалл не точно следует поверхности кругового цилиндра. При этом возникает дополнительная дефокусировка, обусловленная обычно частями кристалла, наиболее удаленными от его середины, что заставляет ограничивать угловой раствор ϑ кристалла (или его апертуру $\vartheta/2$). Для этой цели применяют специальный экран $Э$ (рис. 83), располагаемый по центральному радиусу OA кристалла. Экран заканчивается вертикальным лезвием E. Для получения требуемого углового раствора ϑ при длине T действующей части кристалла необходимо, чтобы лезвие было удалено от центра кристалла на расстояние $H = AE$, определяемое по формуле

$$H \approx \frac{R\vartheta}{2} \operatorname{tg} \varphi = \frac{T}{2} \operatorname{tg} \varphi, \qquad (4,19)$$

справедливой при условии $\vartheta \ll 1$, что обычно выполняется. При

ЭБ "Научное наследие России"

рентгено-спектральном элементарном анализе высокая разрешающая сила не нужна и H может быть выбрано таким, чтобы полезно использовать всю длину кристалла. С другой стороны, при исследовании тонкой структуры спектров необходима высокая разрешающая сила, что заставляет значительно сокращать апертуру кристалла. Этот вопрос был исследован Борисовым [13].

Из формулы (4,19) следует, что при неподвижном экране, т. е. при постоянном H, с возрастанием угла φ будут убывать апертура кристалла $\vartheta/2$ и действующая длина его T. Это, очевидно, приведет к соответствующему уменьшению интенсивности I спектра, откуда следует, что $I \infty H \operatorname{ctg} \varphi$.

С возрастанием угла φ растет также расстояние AP линии спектра от центра кристалла. Так как фокусировка в методе Иоганна осуществляется только в горизонтальной плоскости, а в вертикальной плоскости лучи расходятся, то имеет место дополнительное ослабление спектра. В результате интенсивность линий убывает обратно пропорционально первой степени суммарной длины пути лучей от источника F до кристалла и от кристалла до точки P. Расстояние источника лучей до центра A кристалла обозначим f. После отражения лучи проходят путь $AP = R \sin \varphi$. Отсюда находим, что интенсивность I будет обратно пропорциональна сумме $f + R \sin \varphi$. Оба рассмотренных выше эффекта совместно приводят к следующей зависимости интенсивности от угла φ:

$$I \infty \frac{H}{R} \frac{\operatorname{ctg} \varphi}{\sin \varphi + \frac{f}{R}}. \qquad (4,20)$$

Выражение (4,20) получено в предположении, что источник F рентгеновских лучей имеет достаточную протяженность, чтобы перекрыть все расстояние между лучами, идущими под углами φ на кристалл в его крайние точки B и C. Это действительно имеет место в большинстве существующих конструкций спектрографов. Случай точечного источника лучей был рассмотрен Брогреном [14], показавшим, что интенсивность спектра оказывается наибольшей, если такой источник расположен на фокальной окружности (в точке Q).

Для повышения разрешающей силы спектрографа по Иоганну за счет уменьшения геометрического расширения линий Протопопов [15, 16] предложил использовать монокристальные пластинки, вырезанные так, что их поверхность образует некоторый угол α с отражающими атомными плоскостями. Такой способ использования кристалла принято называть *способом косых плоскостей*. Ход лучей в этом случае показан на рис. 84. Лучи падают на кристалл под углом $\varphi - \alpha$ и отражаются под углом $\varphi + \alpha$ к его поверхности (точнее — к касательной плоскости в точке падения). При таком использовании кристалла весь спектр поворачивается относительно центра O' фокального круга на угол 2α в сторону оси O кристалла. Расстояние

ЭБ "Научное наследие России"

между линиями спектра при этом не меняется; следовательно, дисперсия остается постоянной, и выражение (4,16) сохраняется.

С другой стороны, очевидно, что при способе косых плоскостей поворот всего спектра в указанном выше направлении приводит к уменьшению расширений w_1, w_2 и w_3: в формулах (4,9), (4,17) и (4,18) угол φ должен быть заменен углом $\varphi+\alpha$ между касательной к кристаллу в точке падения и отраженным лучом. Отсюда следует, что результирующее расширение w будет меньше, чем в случае, когда поверхность кристалла параллельна отражающим атомным плоскостям. В способе косых плоскостей имеем:

$$w \infty \operatorname{ctg}(\varphi+\alpha). \qquad (4,21)$$

Если для исследования определенной узкой области спектра вырезать пластинку кристалла под таким углом α к атомным плоскостям, чтобы сумма $\varphi+\alpha$ была близка к 90°, то расширение w будет ничтожно мало́, а следовательно, разрешающая сила — очень высока. Если желательно исследовать широкий интервал спектра, соответствующий обычно углам Вульфа — Брэгга $\varphi \geqslant 20°$, то при выборе α целесообразно, чтобы для всей области исследуемого спектра соблюдалась зависимость

$$\alpha \leqslant \varphi - \frac{\vartheta}{2}; \qquad (4,22)$$

в противном случае часть апертуры кристалла не будет использована: падающий луч подойдет к кристаллу под углом $\varphi-\alpha$, меньшим апертуры $\vartheta/2$, и ближайшая к источнику часть кристалла не будет освещена под нужным углом. Если желательно полностью использовать апертуру кристалла при всех углах φ, начиная от 20°, то должно быть $\alpha \leqslant 20° - \vartheta/2$. Обычно апертура кристалла $\vartheta/2$ не превосходит 1°, а потому α может быть выбран около 19°. Применение кристалла, вырезанного под таким углом к отражающим атомным плоскостям, существенно увеличивает разрешающую силу спектрографа Иоганна *).

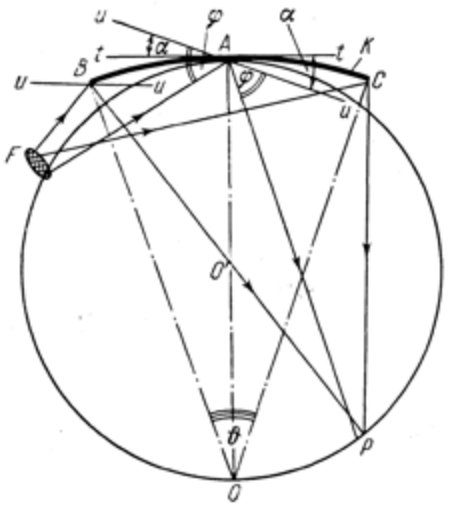

Рис. 84. Ход лучей в спектрографе по Иоганну с кристаллом, вырезанным под углом α к отражающим плоскостям.

uu — атомные плоскости. Остальные обозначения те же, что и на рис. 82.

*) Некоторые соображения, общие для методов Иоганна и Кошуа, о взаимном расположении фокусного пятна анода рентгеновской трубки и кристалла, а также об ограничении излишней расходимости падающего на кристалл пучка лучей, изложены ниже, в разделе о методе Кошуа.

ЭБ "Научное наследие России"

Метод Иоганссона. Для устранения дефокусировки, присущей методу Иоганна, Иоганссон [17] предложил вышлифовывать из монокристального блока (например, из кварца) тонкую пластинку по форме поверхности кругового цилиндра радиуса R (рис. 85, вверху). В этой пластинке атомы расположены по плоскостям, параллельным касательной плоскости в средней точке кристалла. Затем пластинку изгибают по форме поверхности кругового цилиндра радиуса $r = R/2$ с центром в O' (рис. 85, внизу). При этом отражающие атомные плоскости принимают форму поверхностей кругового цилиндра радиуса R с центром в O. Как видно из рис. 85, в методе Иоганссона поверхность кристалла расположена вдоль фокального круга APO радиуса r с центром в O'. Касательные плоскости к отражающим атомным поверхностям перпендикулярны к радиусам OB, OA, OC. Сравнивая рис. 85 с рис. 82, мы видим, что, в отличие от приближенной фокусировки в методе Иоганна, метод Иоганссона обеспечивает точную фокусировку. Это позволяет выбрать большую апертуру кристалла, при любом значении которой расширение w_1 равно нулю. Два других расширения w_2 и w_3 по-прежнему определяются формулами (4,9) и (4,18). Точно так же сохраняется справедливость и формул (4,15) и (4,16).

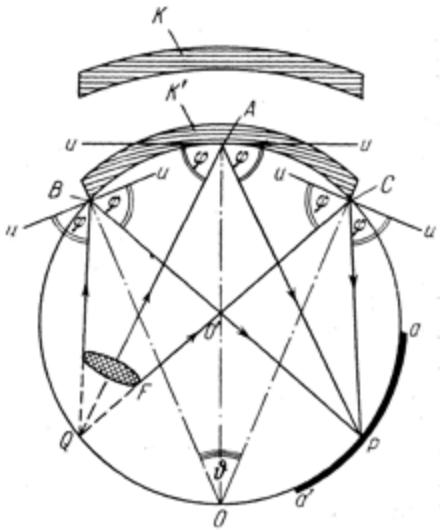

Рис. 85. Схема Иоганссона получения спектра.

K — кристаллическая пластинка до изгиба, K' — то же после изгиба. Штриховкой показано направление отражающих атомных плоскостей. uu — касательные плоскости к изогнутым атомным поверхностям кристалла. Остальные обозначения те же, что и на рис. 82.

Выигрыш в интенсивности $I_И$ в методе Иоганссона по сравнению с интенсивностью $I_Б$ в методе Брэггов определяется формулой

$$\frac{I_И}{I_Б} = \frac{2r\vartheta}{S}, \qquad (4,23)$$

где S — ширина щели в методе Брэггов. При большой апертуре легко получить стократный выигрыш в интенсивности при более высокой разрешающей силе, чем в методе Иоганна.

Недостатком метода Иоганссона является сложность изготовления тонкой кристаллической пластинки, вышлифованной с большой точностью по форме поверхности кругового цилиндра. Оригинальный способ изготовления кристалла для метода Иоганссона предложен в [18]. В этой работе была использована монокристальная пластинка алюминия. Ориентировка атомной решетки пластинки задавалась

ЭБ "Научное наследие России"

в процессе ее изготовления по методу Тьедема [19]. Исходным материалом служила прокатанная полоса технического алюминия толщиной 1 *мм*, шириной 20 *мм* и длиной 30 *см*. Количество примесей в нем не превышало 0,5%. Для предварительного отжига полоса укладывалась на жесткую пластину из сплава Ni — Ag и вместе с нею протягивалась через горизонтальную трубчатую печь прямоугольного сечения $6 \times 1{,}2$ *см*^{2} и длиной 60 *см* со скоростью 9 *см/мин* при температуре 550° С. Затем полоса растягивалась на 2% и вновь на пластине из сплава Ni — Ag протягивалась через ту же печь со скоростью 3 *см/час* при температуре 630° С. В начале протягивания на конце полосы происходила рекристаллизация и вырастал монокристалл. Когда длина последнего достигала нескольких *см*, протягивание полосы прекращалось. После остывания полученного монокристалла с него снималась рентгенограмма по методу Лауэ и определялась ориентировка атомной решетки. По стереографической проекции определялись углы, на которые необходимо повернуть монокристалл относительно двух взаимно перпендикулярных осей для того, чтобы желаемые атомные плоскости (111) или (100) оказались параллельны остальной части полосы. На специальном станке, снабженном двукружным гониометром, осуществлялось закручивание поликристаллической части полосы, а затем изгиб ее на требуемые углы относительно монокристальной части. При этом следует избегать какой-либо деформации монокристалла. Закручивание должно производиться на угол не более 25°, а изгиб — на угол, не превосходящий 40°.

Затем полоса продвигалась монокристаллом вперед со скоростью 2 *см/час* через трубчатую печь прямоугольного сечения шириной 6 *см*, высотой 2,5 *см* и длиной 66 *см* при температуре 630° С. В результате этого процесса получалась недеформированная монокристальная полоса, ориентация которой отклонялась от заданной не более чем на 1°. Из этой полосы вырезался кристалл требуемого размера и изгибался по цилиндрической поверхности радиуса R, а затем снова помещался в печь и при температуре 630° С выдерживался 24 часа до полной рекристаллизации. Готовый монокристалл имел прежнюю цилиндрическую форму, но атомы, располагавшиеся после изгиба по цилиндрическим поверхностям радиуса R, в результате рекристаллизации вновь образовывали систему параллельных плоскостей, как это показано на рис. 85, вверху. Изготовление кристалла для метода Иоганссона заканчивалось дополнительным пластическим изгибом кристалла по цилиндрической поверхности радиуса $r = R/2$.

Для испытания приготовленного вышеописанным способом кристалла был снят дублет Cu$K\alpha$. Рентгеновская трубка располагалась вблизи фокального круга, имела на аноде фокусное пятно размерами $1{,}2 \times 1{,}2$ *мм*^{2} и работала при 45 *кв* и 20 *ма*. Дублет получался за малую долю секунды, а при экспозиции выше 0,5 *сек* ока-

ЭБ "Научное наследие России"

зывался уже переэкспонированным. Таким образом, большие монокристаллы алюминия, приготовленные по методу Иоганссона, обладают исключительно высокой светосилой; однако разрешающая сила спектрографа с таким кристаллом значительно ниже, чем при использовании кварца.

Метод Кошуа. Горизонтальная фокусировка монохроматических рентгеновских лучей при прохождении через кристалл была предложена Кошуа [20, 21]. Ход лучей в этом методе показан на рис. 86. Монокристальная пластинка K изогнута по круговой цилиндрической поверхности радиуса R с осью в O. Из фокусного пятна EF анода рентгеновской трубки лучи падают на кристалл с его выпуклой стороны и отражаются от атомных плоскостей, расположенных под прямым углом к поверхности кристаллической пластинки. После изгибания кристалла по радиусу R атомные плоскости располагаются веерообразно, следуя направлениям радиусов OB, OA, OC, ... На рис. 86 представлены три луча, падающие в точки B, A, C кристалла под углом φ к отражающим плоскостям. После прохождения через кристалл эти лучи сходятся в точке Q на фокальной окружности AOQ радиуса $r = R/2$ с центром в O'. Фокальная окружность касается кристалла с вогнутой стороны в его центре A. После отражения монохроматические лучи собираются в точку P, расположенную на той же окружности симметрично точке Q относительно диаметра AO. Фотопленка aa' располагается вертикально и изгибается по фокальной окружности. Благодаря расхождению лучей в вертикальной плоскости, а также некоторому наклону рабочей поверхности анода к горизонтальной плоскости, на фотопленке получается линия спектра, идущая вдоль образующей цилиндрической поверхности пленки. При ионизационной регистрации спектра вдоль фокальной окружности перемещается вертикальная щель, за которой находится регистрирующий прибор. Положение линии спектра на фокальной окружности определяется длиной дуги $OP = l = 2r\varphi = R\varphi$, откуда получаем обратную линейную дисперсию D_l' в полном соответствии с (4,16).

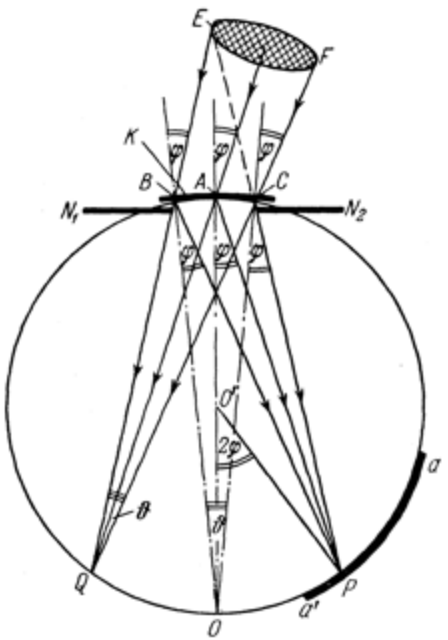

Рис. 86. Схема Кошуа получения спектра.

N_1 и N_2 — экраны, ограничивающие апертуру кристалла. Остальные обозначения те же, что и на рис. 82.

ЭБ "Научное наследие России"

В связи с тем, что крайние точки B и C кристалла несколько отступают от фокальной окружности, имеет место небольшая дефокусировка [так же как и в методе Иоганна, см. рис. 82 и формулу (4,17)]. Расширение w_1 линий в методе Кошуа из геометрических соображений должно быть равно

$$w_1 = \frac{1}{2}\left(\frac{R\vartheta^2}{4} + b\right)\operatorname{tg}\varphi, \tag{4,24}$$

где ϑ — угловой раствор кристалла (удвоенная апертура), φ — угол Вульфа—Брэгга, b — толщина кристалла. В действительности при правильном изгибе кристалла расширение оказывается меньше. Ингельстам [22] объяснил этот факт выгодными в данном случае деформациями кристалла, благодаря которым вблизи его выпуклой поверхности межплоскостные расстояния d для отражающих атомных плоскостей растут, а вблизи вогнутой поверхности убывают. С возрастанием угла φ расширение w_1 увеличивается, поэтому метод Кошуа не применяется в области больших углов φ. Кроме того, при больших длинах волн становится существенным поглощение в кристалле. В области малых длин волн выигрыш в интенсивности по сравнению с методом Брэггов составляет несколько десятков раз.

Дополнительные расширения w_2 и w_3 вызваны соответственно конечной толщиной q слоя эмульсии фотопленки (для двуслойной пленки q — толщина всей пленки), а также вертикальной расходимостью лучей и конечной высотой h кристалла:

$$w_2 = q\operatorname{tg}\varphi, \tag{4,25}$$

$$w_3 = \frac{h^2}{8R}\operatorname{tg}\varphi. \tag{4,26}$$

Результирующее расширение w определяется всеми тремя расширениями w_1, w_2 и w_3, однако следует иметь в виду, что величины эти не аддитивны.

Как видно из рис. 86, прямые рентгеновские лучи, прошедшие через кристалл, могут попасть на участок фокального круга вблизи точки O, в результате чего область спектра при малых углах φ окажется засвеченной. Эта область будет тем уже, чем меньше угловая апертура $\vartheta/2$ кристалла и чем дальше от него расположено фокусное пятно EF анода. С целью регулирования апертуры кристалла применяются экраны N_1 и N_2, задвигая которые, можно закрыть края кристалла. Это важно еще и потому, что края кристалла иногда дают заметные искажения (при неточном изгибе). Особенно существен экран N_2, так как через крайнюю точку C кристалла из крайней точки E фокусного пятна проходит прямой луч EP, определяющий границу области засвета со стороны больших углов φ.

Пусть фокусное пятно вытянуто в направлении, почти параллельном кристаллу (как показано на рис. 86), и размеры его как раз достаточны для освещения всей поверхности BAC кристалла под

ЭБ "Научное наследие России"

углами φ к его отражающим плоскостям. В этом случае расстояние от середины фокусного пятна F до центра A кристалла должно быть не менее величины f, определяемой следующим выражением:

$$f \approx \frac{R}{2\frac{\varphi'}{\vartheta} - 1}, \qquad (4,27)$$

где предполагается, что углы φ' и ϑ малы; здесь φ' — предельный угол Вульфа—Брэгга, засвечиваемый прямыми лучами. Если, например, необходимо, чтобы φ' было не более 4°, то при $R = 1000$ *мм* и $\vartheta = 2°$ получим по (4,27) $f \approx 333$ *мм*. Столь большое расстояние между кристаллом и источником лучей нежелательно, во-первых, потому, что при этом существенно сокращается интенсивность спектра, а во-вторых, потому, что уменьшается область спектра, получаемая в методе Кошуа одновременно при неподвижном спектрографе. Действительно, эта область спектра $\Delta\varphi$ (в угловой мере) равна углу, под которым фокусное пятно видно из центра A кристалла:

$$\Delta\varphi = \left(\frac{R}{f}\cos\varphi + 1\right)\vartheta, \qquad (4,28)$$

а этот угол убывает с ростом f. В приведенном выше примере малых углов φ по (4,28) получаем $\Delta\varphi \approx 8°$. Однако следует учесть, что лишь средняя часть этой области спектра будет освещена более или менее равномерно; к границам области интенсивность спектра убывает до нуля.

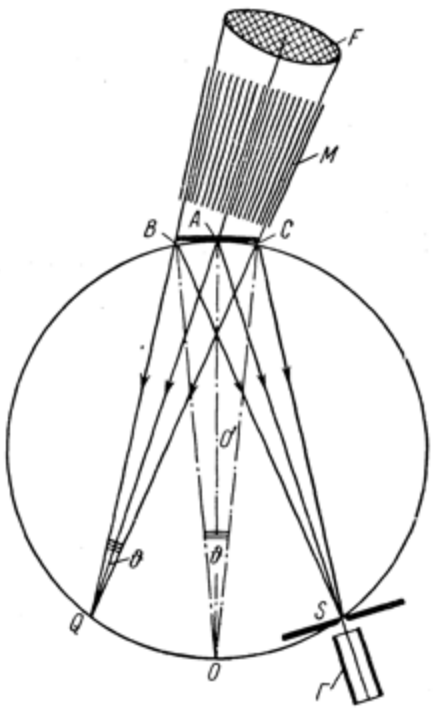

Рис. 87. Расположение многопластинчатой диафрагмы M в методе Кошуа.

S — выходная щель, Γ — счетчик Гейгера; остальные обозначения те же, что и на рис. 82.

Во избежание засвета прямыми лучами значительного участка спектра со стороны малых углов, между источником лучей и кристаллом помещают многопластинчатую диафрагму (рис. 87) [23—26], состоящую из набора металлических пластинок, расположенных веерообразно с общей точкой схода Q. Угол между крайними пластинами должен быть равен ϑ — удвоенной апертуре кристалла. Зазоры между соседними пластинами и их длина должны ограничивать угловую расходимость пучка (см. рис. 79) до небольшой требуемой величины.

ЭБ "Научное наследие России"

Наличие такой диафрагмы особенно удобно в случае ионизационной регистрации спектра, при которой не требуется одновременного получения широкого интервала спектра.

При качественном анализе часто требуется снять спектр в широкой области углов, включающей и малые углы φ. В этом случае также возможно применение многопластинчатой веерообразной диафрагмы, однако во время экспозиции необходимо изменять угол падения лучей на кристалл путем качания спектрографа в нужном интервале углов φ.

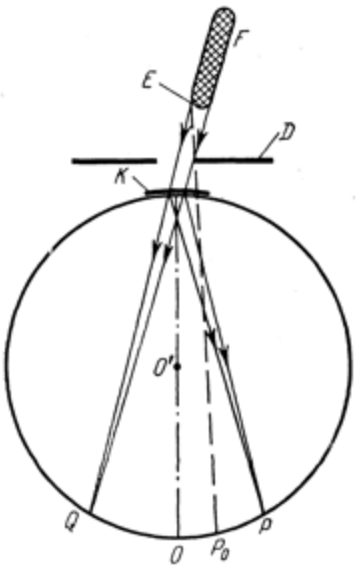

Рис. 88. Ход лучей в методе Кошуа по Протопопову.

D — диафрагма, P_0 — крайняя точка участка фокальной окружности, засвечиваемого прямыми лучами. Остальные обозначения — те же, что и на рис. 82.

С той же целью — для исключения засвета коротковолнового участка спектра — Протопопов [27] применил простую диафрагму D (рис. 88); длинную сторону фокусного пятна F анода рентгеновской трубки он расположил приблизительно перпендикулярно к кристаллу. Наиболее удаленная точка E фокусного пятна может дать прямой засвет до точки P_0 фокальной окружности. При таком расположении фокусного пятна рентгеновская трубка может быть помещена значительно ближе к кристаллу, чем в случае, когда удлиненная часть пятна параллельна кристаллу (рис. 86). В первом из этих случаев (рис. 88) для фокусировки излучения, выходящего из F, достаточен кристалл значительно меньших размеров, чем во втором случае. Если исследуется узкий участок спектра, то выгоднее располагать фокусное пятно перпендикулярно к кристаллу: спектр получается узкий, но вместе с тем и более интенсивный. Такое расположение полезно при количественном анализе с применением фоторегистрации и во всех случаях ионизационной регистрации. Лишь при качественном анализе с применением фоторегистрации, когда необходимо при неподвижном спектрографе получить возможно более широкий участок спектра, может оказаться выгоднее расположение фокусного пятна параллельно кристаллу *).

В некоторых кристаллах (слюда, гипс) имеются атомные плоскости, удобные для использования по методу Кошуа, но расположенные не перпендикулярно к поверхности, а под углом α к нор-

*) Значительная часть высказанных здесь соображений в равной мере относится и к методу Иоганна.

ЭБ "Научное наследие России"

мали (рис. 89). В этом случае фокусировка также будет на фокальной окружности радиуса $r = R/2$, но весь спектр окажется повернутым на угол 2α относительно центра O' этой окружности. Наклон плоскостей согласно Протопопову [15] выгоднее выбирать так, чтобы в результате поворота спектр приближался к точке O (рис. 89). В этом случае расширения w_1, w_2 и w_3 уменьшаются, а так как дисперсия сохраняется, то разрешающая сила увеличивается. В формулах (4,24), (4,25) и (4,26) φ тогда должно быть заменено на $\varphi - \alpha$; дисперсия по-прежнему определяется выражением (4,16).

Метод Дю-Монда. Для точечного (а также вертикального линей-

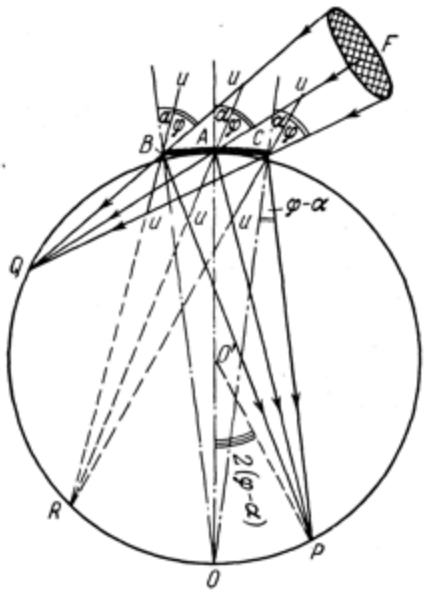

Рис. 89. Ход лучей в спектрографе по Кошуа с кристаллом, в котором отражающие атомные плоскости *ш* расположены под углом α к нормали.

R — точка схода атомных плоскостей. Остальные обозначения те же, что и на рис. 82.

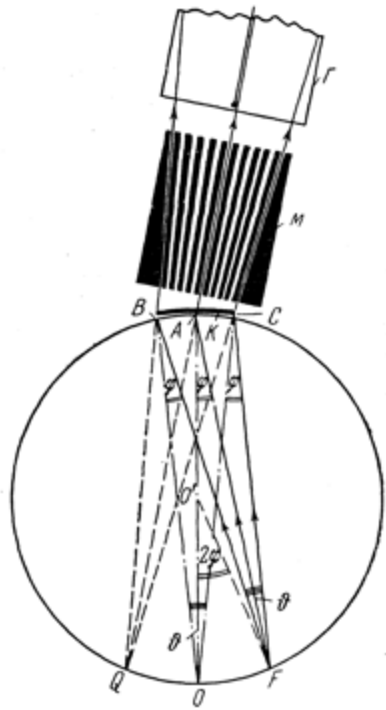

Рис. 90. Схема получения спектра по Дю-Монду.

F — источник рентгеновских лучей, K — кристалл, M — многопластинчатая диафрагма, Γ — счетчик Гейгера, Q — мнимый фокус отраженного пучка лучей.

чатого) источника рентгеновского или γ-излучений Дю-Монд [28] предложил метод исследования спектрального распределения интенсивности путем обращения хода лучей в методе Кошуа. Точечный источник F помещается на фокальной окружности радиуса $r = O'A$ (рис. 90); лучи падают на кристалл с вогнутой стороны его. Разложение в спектр происходит при отражении от атомных плоскостей,

ЭБ "Научное наследие России"

перпендикулярных к поверхности кристалла. После его изгиба по радиусу $R = 2r = OA$ эти плоскости расходятся веерообразно; угол между крайними плоскостями равен ϑ — удвоенной апертуре кристалла. После отражения прошедшие через кристалл лучи продолжают расходиться. Пройдя многопластинчатую диафрагму, лучи попадают в счетчик Гейгера, где и регистрируются. Диафрагма служит для того, чтобы прямые лучи, прошедшие через кристалл, не могли попасть в счетчик.

Преимущество метода Дю-Монда состоит в значительном выигрыше в интенсивности по сравнению с методом Кошуа. Действительно, в методе Кошуа (рис. 86) каждый атом, находящийся в источнике F, посылает свое излучение равномерно во все стороны. Однако отражение излучения данной длины волны λ по закону Вульфа—Брэгга имеет место лишь под углом φ к атомным плоскостям, точнее — в пределах весьма малого интервала $\delta\varphi$ около угла φ. Для наиболее совершенных кристаллов кварца и кальцита $\delta\varphi$ составляет около $3'',5$. Только то излучение, которое проходит внутри интервала $\delta\varphi$, действительно используется для образования линии спектра.

В методе же Дю-Монда (рис. 90) излучение, выходящее из каждого атома источника F в интервале углов ϑ, попадает на отражающие атомные плоскости кристалла под углами φ, точнее — под углами, весьма близкими к φ. Эта оговорка связана с тем, что кристалл изогнут по радиусу, вдвое превышающему радиус фокального круга и потому все больше отступает от последнего по мере удаления от центра A к краям B и C. В результате, по мере удаления отражающей плоскости от центра кристалла, угол падения луча на эту плоскость все больше отличается от φ, и когда это отклонение превзойдет величину $^1/_2\delta\varphi$, отражение больше не будет иметь места. Можно показать, что условием отражения является:

$$\varphi < \frac{\delta\varphi}{\left(\frac{\vartheta}{2}\right)^2}. \qquad (4,29)$$

Это условие справедливо при малых φ и ϑ. В спектрометре, построенном Дю-Мондом, $\vartheta = 1°,25$. Если положить $\delta\varphi = 3'',5$, то по (4,29) вся апертура кристалла будет полезно использована при $\varphi < 8°$. Для любого угла φ полезная апертура определяется формулой

$$\frac{\vartheta}{2} = \sqrt{\frac{\delta\varphi}{\varphi}}, \qquad (4,29а)$$

также справедливой при малых φ и ϑ. Таким образом, в методе Дю-Монда все излучение, проходящее внутри интервала углов, равного ϑ (удвоенной полезной апертуре), используется для регистрации монохроматического излучения, соответствующего углу φ.

ЭБ "Научное наследие России"

Отсюда получаем выигрыш в интенсивности $I_Д$ метода Дю-Монда по сравнению с интенсивностью $I_К$ в методе Кошуа:

$$\frac{I_Д}{I_К} = \frac{\vartheta}{\delta\varphi}.$$

Для приведенных выше данных спектрометра Дю-Монда $I_Д/I_К \approx 1300$ *).

Сравним разрешающие способности метода Кошуа и Дю-Монда. Они, очевидно, будут равны, если размеры источника в методе Дю-Монда (вдоль фокальной окружности) равны ширине линии спектра в методе Кошуа. Чем шире источник, тем меньше разрешающая сила в методе Дю-Монда. Если, например, ширина источника излучения равна 0,2 *мм* в методе Дю-Монда и 26 *мм* в методе Кошуа, т. е. в 130 раз больше, то количество излучающих атомов в первом случае окажется в 130 раз меньше, чем во втором. Приняв прежние значения ϑ и $\delta\varphi$, получим для метода Дюмонда окончательный выигрыш интенсивности в десять раз. Отсюда видно, что метод Дю-Монда, дающий исключительно высокую интенсивность спектра в случае точечного источника излучения, может быть с успехом применен и для любого источника, располагаемого за фокальной окружностью. В этом случае в точке F (рис. 90) должна быть помещена узкая щель. Если расстояние источника излучения от точки F значительно меньше радиуса R изгиба кристалла, то сокращение полезной апертуры кристалла невелико [14].

г) Кристаллы для спектрографов

Выбор кристалла для спектрографа определяется целью исследования. Если предполагается проведение рентгено-спектрального элементарного анализа, то в большинстве случаев высокая разрешающая сила не нужна, но желательно, чтобы спектр был возможно более ярким. В этих случаях можно применить пластический изгиб некоторых мозаичных кристаллов — каменной соли, алюминия. Эти кристаллы дают весьма яркие спектры, хотя и при небольшой резрешающей силе. Исследования тонкой структуры спектров выдвигают в качестве важнейшего условия высокую разрешающую силу. Наилучшим кристаллом в этом отношении является (по Брогрену [29]) кварц, на втором месте — кальцит. Хорошие результаты могут быть также получены с кристаллами слюды (мусковита), гипса, флюорита, топаза. Все эти кристаллы должны быть оптически чистыми и недеформированными. Тонкие пластинки гипса и слюды легко отслаиваются лезвием в воде, однако поверхность их должна быть без ступенек. Требуемая ориентировка достигается либо оптически при помощи поляризационного микроскопа, либо по рентгено-структурному снимку (методом Лауэ). Ориентировка пластинки гипса может быть определена по характеру ее излома. Гипс имеет совершенную спайность

*) В своей работе [28] Дю-Монд приводит явно завышенную цифру 5000.

ЭБ "Научное наследие России"

Таблица 4

Межплоскостные расстояния d и интенсивности отражения I*) для некоторых кристаллов

Кристалл	Индексы плоскости hkl и ее название	d, kX	I			
			I	II	III	IV
Кварц SiO_2	$(10\bar{1}0)$ плоскость призмы	4,24602	10	10	3,5	4
	$(10\bar{1}1)$ плоскость ромбоэдра	3,33626	35	5,5	0,3	
	$(11\bar{2}0)$ плоскость призмы второго рода	2,45144	10	10		
	$(13\bar{4}0)$	1,17762	20	0,5		
	$(22\bar{4}3)$	1,01275	15			
Кальцит $CaCO_3$	(211) плоскость спайности	3,02945	35	12	17	18
Топаз $Al_2[SiO_4][F, OH]_2$	(002) плоскость спайности	4,18697				
	(200)	2,3198	3	7	3	
	(303)	1,3528	30	2		
Флюорит CaF_2	(111) плоскость спайности	3,145	30			
	(022)	1,927				
Каменная соль NaCl	(200) плоскость спайности	2,81400	120	25		
Фтористый литий LiF	(200)	2,009	110	18		

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

Кристалл	Индексы плоскости *hkl* и ее название	*d*, *kX*	*I*			
			I	II	III	IV
Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	(020) плоскость спайности	7,58470	17			
	(200)	2,59				
Мусковит (слюда) $KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2$	(001) плоскость спайности	9,94272	7			
	(100)	5,15				
	$(\bar{2}01)$	2,53				
	$(31\bar{1})$	1,69				
Алюминий Al	(111) плоскость октаэдра	2,33	140			

*) Интенсивность *I* дана в условных единицах; римские цифры означают порядок отражения.

по плоскости (010). Перпендикулярно к этой плоскости, параллельно направлениям двух других спайностей гипса расположены плоскости (101) и (100). Из них первая параллельна так называемому «раковистому» излому, а вторая — «волокнистому» излому. Это позволяет легко определить нужное направление по характеру излома. Оба направления изломов образуют между собой угол в 66°9′. Ориентировка гипса для получения рентгеновского спектра по методу Кошуа описана более подробно в работе Протопопова [30].

Ориентировка слюды может быть, хотя и не очень точно, осуществлена по «фигурам удара» [31]. Листочки слюды параллельны плоскости совершенной спайности (001). Если на такой листок поставить притупленную иглу и ударить по ней молотком, образуется шестилучевая звезда: две более короткие трещины идут по направлениям плоскостей несовершенной спайности (110) и $(1\bar{1}0)$; третья, более длинная трещина параллельна плоскости скольжения (010).

Кристаллы каменной соли, топаза, флюорита, кальцита могут быть сколоты резким ударом молотка по ланцету, поставленному лезвием

ЭБ "Научное наследие России"

точно параллельно плоскости спайности (для каменной соли — (100), для топаза — (001), для флюорита — (111), для кальцита — (211)). При использовании других плоскостей этих кристаллов, а также в случае кристалла кварца, не имеющего плоскостей спайности, пластинки нужной ориентировки могут быть выпилены из крупного монокристального блока, а затем отшлифованы и отполированы. Подробное описание этих операций для кварца имеется в [32, 33].

В табл. 4 приведены значения некоторых межплоскостных расстояний d для кристаллов, наиболее употребительных в рентгеновской спектроскопии. Эта таблица дает возможность выбрать кристалл, подходящий для получения исследуемой области спектра. При этом следует учитывать, что данное значение межплоскостного расстояния d позволяет исследовать спектр в интервале длин волн λ:

$$\frac{0{,}15d}{n} < \lambda < \frac{2d}{n}, \tag{4,30}$$

где n — порядок отражения. В табл. 4 приведены также ориентировочные (весьма грубые) значения интенсивностей I отражения от различных плоскостей кристаллов по данным, имеющимся в ряде работ [78, 34—39].

Если спектры получаются при прохождении лучей сквозь кристалл (методы Кошуа, Дю-Монда), то поправку на преломление лучей вводить не нужно. Если же спектры получаются при отражении от поверхности кристалла (методы Брэгга, Кунцля, Иоганна, Иоганссона), то эту поправку нужно ввести, что обычно делается заменой истинного межплоскостного расстояния d условным d_n, зависящим от порядка отражения (см. например, [1], стр. 214). Так, например, значения d_n для плоскости ромбоэдра $(10\bar{1}1)$ кварца по [40] равны:

$$\begin{aligned} d_1 &= 3335{,}729\ \text{X} \\ d_2 &= 3336{,}130 \\ d_3 &= 3336{,}205 \\ d_4 &= 3336{,}231 \\ &\cdots\cdots \\ d &= 3336{,}264 \end{aligned}$$

Значения d_n для плоскости $(13\bar{4}0)$ кварца по [40] равны:

$$\begin{aligned} d_1 &= 1177{,}602\text{X} \\ d_2 &= 1177{,}616 \\ d_3 &= 1177{,}620 \\ &\cdots\cdots \\ d &= 1177{,}621. \end{aligned}$$

Значения d_n для ряда плоскостей различных кристаллов можно найти в [41].

ЭБ "Научное наследие России"

Углы φ_t, измеренные при температуре t кристалла, должны быть приведены к 18°С с учетом коэффициента линейного расширения кристалла:

$$\varphi_{18} = \varphi_t + \Delta\varphi, \tag{4,31}$$

где поправка $\Delta\varphi$ в угловых секундах равна для плоскости спайности (211) кальцита:

$$\Delta\varphi = 2{,}18\,(t - 18°)\,\mathrm{tg}\,\varphi;$$

для плоскости ромбоэдра $(10\bar{1}1)$ кварца:

$$\Delta\varphi = 2{,}13\,(t - 18°)\,\mathrm{tg}\,\varphi;$$

для плоскости $(13\bar{4}0)$ кварца:

$$\Delta\varphi = 2{,}76\,(t - 18°)\,\mathrm{tg}\,\varphi.$$

В ряде работ [37, 42, 43] отмечается, что шлифовка и полировка приводят к искажению поверхностного слоя кристалла, что снижает разрешающую силу. Ее можно почти полностью восстановить стравливанием этого слоя кислотой. Например, после шлифовки и полировки кальцита рекомендуется протравить его 5 секунд в 0,7-нормальной соляной кислоте (2,5%). Кварц протравливают 4 минуты плавиковой кислотой (40%) при комнатной температуре (18—20°С).

Пластический изгиб монокристальной пластинки каменной соли легко осуществить, сжимая ее в насыщенном водном растворе NaCl между выпуклой и вогнутой поверхностями двух стальных блоков [44]. Однако при этом получается ступенчатый изгиб. Плавный изгиб можно получить [45] постепенным прижимом пластинки теннисным мячом к выпуклой поверхности стального блока (также в насыщенном растворе NaCl).

Упругий изгиб слюды, гипса, кварца и других кристаллов может быть осуществлен постоянным сжатием между двумя поверхностями (выпуклой и вогнутой) двух стальных блоков. Этим способом, однако, очень трудно получить точную цилиндрическую поверхность кристаллической пластинки, так как каждая пылинка, попавшая между кристаллом и стальным блоком, вызовет значительное искажение поверхности кристалла. Слюда и гипс могут быть прижаты к одной стороне цилиндрически изогнутой пружинной пластинки [46], либо приклеены к ней цапонлаком. Пластинку кальцита изогнуть трудно, так как она легко ломается при изгибании по плоскостям скола.

Наилучший метод изгиба упругих пластинок кварца — посадка их на оптический контакт на точную выпуклую цилиндрическую поверхность стального [47] или стеклянного [48] блока. Операция эта настолько сложна, что полностью удалась только Гильваргу [48]. Более простой метод изгиба пластинок кварца, дающий почти столь же хорошие результаты, предложен Вустером [49] и Гильваргом [50]. Этот метод основан на том, что чистый изгиб упругой пластинки

ЭБ "Научное наследие России"

на четырех опорах (рис. 91) может дать точную поверхность кругового цилиндра. Опоры *1* и *2* представляют собой неподвижные призмы, на строго параллельные ребра которых опирается кристалл *5*. По концам на него нажимают две другие опоры — винты *3* и *4*.

Изгиб кристалла контролируется оптически с помощью установки, размещаемой по чертежу, нанесенному на столе или на специальной доске (рис. 92). При построении чертежа прежде всего из центра O' проводят круг радиусом $r = O'A = R/2$, где R — требуемый радиус изгиба кристалла. Через A проводят диаметр AO и немного продолжают его за A. Через ту же точку A проводят касательную tt и две равные хорды AS и AP. Угол OAP выбирают таким, чтобы при работе по методу Кошуа или Дюмонда он был близок к середине

Рис. 91. Чистый изгиб кристалла на четырех опорах.

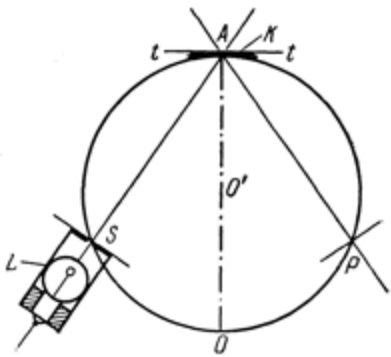

Рис. 92. Схема оптической установки для контроля изгиба кристалла.

интервала углов φ, на который рассчитан данный спектрограф. В случае методов Иоганна или Иоганссона близким к середине этого интервала углов выбирают угол PAt. Хорды AS и AP продолжают в обе стороны за точки A, S и P. Через S и P проводят прямые, перпендикулярные соответствующим хордам.

Сделанное таким образом построение обеспечивает возможность тщательной установки кристаллодержателя с кристаллом K так, чтобы центр кристалла совпадал с точкой A, а сам кристалл был направлен по tt. Щелевой осветитель L устанавливают так, чтобы его щель была вертикальна и расположена над точкой S, а луч шел бы в направлении SA. Осветитель состоит из лампочки (например, автомобильного типа на 12 *в*, 21 *св*) и прямой щели шириной около 0,05 *мм*. Между лампочкой и щелью может быть помещен конденсор, но после щели никакой оптики не должно быть. Расстояние между лампочкой и щелью, а также угол поворота нити лампочки относительно щели подбираются так, чтобы пучок лучей освещал более или менее равномерно всю рабочую поверхность кристалла (между опорами *1* и *2* на рис. 91). Отраженный от кристалла луч должен идти точно по направлению AP. Этого добиваются соответствующим поворотом всего кристаллодержателя около точки A, после чего кристаллодержатель закрепляется на столе особым зажимом,

ЭБ "Научное наследие России"

установленным вблизи A вне фокального круга APO. Отраженные от кристалла лучи наблюдают на непроявленной и нефиксированной фотопластинке, которую держат в руке перпендикулярно к хорде AP.

Совместив середину фотопластинки с точкой P, нажимают постепенно на кристалл поочередно винтами *3* и *4* (рис. 91). При этом размытое сначала изображение начинает стягиваться в узкую вертикальную полоску. Нажим винтами регулируют так, чтобы сгущение интенсивности все время удерживалось вблизи середины изображения. Когда будет получен острый фокус, слева от хорды SA устанавливают экран, закрывающий падающий на кристалл луч до его середины. Действуя только правым винтом, добиваются точной фокусировки отраженного пучка правой половиной кристалла в точку P. Фокусировка проверяется при поступательном перемещении фотопластинки вдоль отраженного луча вблизи P. При этом полезно повернуть фотопластинку около вертикальной оси под острым углом к хорде AP. Затем передвигают экран так, чтобы закрыть падающий луч с правой стороны до хорды SA и тем же приемом проводят фокусировку левой половины кристалла, действуя только левым винтом. При этом фокусировка правой половины кристалла может немного нарушиться. Несколькими повторными перемещениями экрана справа налево и наоборот добиваются одновременной хорошей фокусировки обеими половинами кристалла. Убрав экран, окончательно проверяют фокусировку лучей, отраженных от всей поверхности кристалла.

При оптической фокусировке кристалла следует иметь в виду, что отражение лучей происходит от обеих поверхностей кристалла, вследствие чего изображение щели обычно удваивается и имеет вид дублета. Чаще всего удвоение значительно ярче выражено при отражении от одной из половин кристалла и иногда вовсе не обнаруживается при отражении от другой половины. При перемещении фотопластинки вдоль отраженного луча положение фокуса точнее всего можно установить по наилучшему расщеплению дублета, особенно если пластинка расположена под острым углом к лучу.

По окончании оптической фокусировки приступают к рентгеновской фокусировке. Однако перед этим необходимо правильно отъюстировать спектрограф. Установив кристаллодержатель в рабочее положение, прежде всего проводят оптическую юстировку прибора. Для этого, сняв корпус рентгеновской трубки, упирают острый конец белой палочки (можно взять спичку) в середину фокусного пятна анода (или в середину вторичного излучателя) и ярко освещают его лампой. Наблюдая центр кристалла через середину прорези кассеты или по оси счетчика (при этом сам счетчик и щель должны быть убраны), находят изображение конца палочки в кристалле. Регулируют высоту источника рентгеновских лучей и наклон кристалла (относительно вертикальной плоскости) так, чтобы изображение конца палочки наблюдалось точно по середине прорези кассеты или по оси счетчика. Установив по шкале прибора некоторый угол φ падения

ЭБ "Научное наследие России"

лучей на кристалл, поворачивают кристаллодержатель около вертикальной оси до тех пор, пока отраженный луч (изображение конца палочки) не будет виден точно в направлении, отмеченном на кассете тем же углом φ. При ионизационной регистрации отраженный луч должен быть виден глазом по оси счетчика, когда последний установлен «правильно», т. е. когда его ось идет под тем же углом φ, отсчитанным по шкале прибора. Закончив оптическую юстировку, проводят рентгеновскую юстировку, добиваясь правильного направления отраженного луча как в горизонтальной, так и вертикальной плоскостях. Это выполняется сначала визуально по флуоресцирующему экрану (если допускает конструкция спектрографа), а затем — снимками спектра, либо наведением счетчика на максимум интенсивности линии.

При проведении рентгеновской фокусировки кристалла делают снимок вертикальной линии спектра на ортохроматическую (или изоортохроматическую) фотопластинку, расположенную под небольшим углом к горизонтальной плоскости так, чтобы луч «чертил» вдоль пластинки. Положение рабочей поверхности кассеты спектрографа или щели (при ионизационной регистрации спектра) отмечают на фотопленке тонкой царапиной. Такой метод особенно удобен в вакуумных спектрографах, где установка пластинки может быть сделана при красном свете, а снимок линии спектра — при закрытом барабане спектрографа, в полной темноте. После проявления фотопластинки на ней отчетливо будет видна точка схода лучей — фокус. На коротковолновых спектрографах (и на некоторых длинноволновых) бывает удобнее сделать серию снимков линии спектра на одну фотопленку, расположенную вертикально, перпендикулярно к отраженному лучу. При этом разные снимки делаются на различных расстояниях от кристалла, вблизи ожидаемой точки схода лучей. Пленка передвигается каждый раз на 10—15 *мм* и располагается так, чтобы отдельные снимки линии не накладывались друг на друга. После проявления пленки определяют, в каком ее положении вышла наиболее узкая линия. При повторном снимке пленку передвигают скачками по 5 *мм* и уточняют положение фокуса.

Следует иметь в виду, что в методах, где спектр получается при прохождении лучей сквозь кристалл, рентгеновский фокус может несколько не совпадать с оптическим. Установив эту разницу, снова повторяют оптическую фокусировку. Если, например, рентгеновский фокус оказался дальше оптического на l *мм*, то при оптической фокусировке следует установить точку схода отраженных лучей внутри фокального круга на расстоянии $2l$ *мм* от точки P. Более точный результат можно получить, если передвинуть осветитель ближе к кристаллу так, чтобы щель переместилась вдоль хорды SA на l *мм*. В этом случае оптический фокус следует установить внутри фокального круга на расстоянии l *мм* от P. Повторными поочередными рентгеновскими и оптическими фокусировками добиваются точного

ЭБ "Научное наследие России"

совпадения радиуса фокального круга рентгеновского изображения с радиусом рабочей поверхности кассеты (или радиусом круга, по которому перемещается щель ионизационного спектрометра).

Если по окончании рентгеновской фокусировки окажется, что края кристалла несколько искажают спектр (линия заметно расширена или сопровождается ореолами), то соответствующие части кристалла следует блендировать экраном, которым снабжен кристаллодержатель.

В результате длительного воздействия рентгеновских лучей на кристалл кварца последний приобретает темную окраску, совершенство его атомной решетки в значительной мере нарушается, и кристалл перестает давать хороший спектр — разрешающая сила резко падает. Восстановление прежнего высокого качества атомной решетки достигается нагревом кристалла до температуры 270°С [51]. При этом пластинка кварца становится вновь прозрачной. Нагрев должен проводиться медленно в закрытой печи под контролем термометра или термопары. Выдержав кристалл при 270—300°С около 20 минут, выключают печь и, не открывая ее, дают ей медленно полностью остыть. Следует учесть, что при быстром и неравномерном нагреве или остывании кварцевая пластинка легко лопается.

2. Конструкции рентгеновских спектрографов

а) Спектрографы с плоским кристаллом

Спектрограф Красникова. Для исследования спектров рентгеновской флуоресценции металлов Красников [52] построил спектрограф с высокой разрешающей силой, схема которого представлена

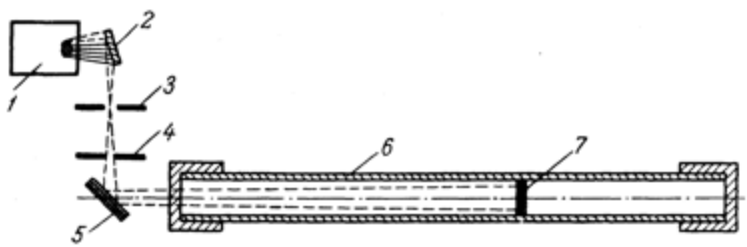

Рис. 93. Спектрограф Красникова.

на рис. 93. В этом приборе применена мощная рентгеновская трубка *1* Красникова, описанная выше (см. стр. 27). Из трубки лучи падают на пластинку исследуемого металла *2* — вторичный излучатель. Возбужденные в этой пластинке вторичные лучи рентгеновской флуоресценции проходят через щель *3* и диафрагму *4* и разлагаются в спектр кристаллом топаза *5* при отражении от плоскости спайности (002). Далее лучи попадают через целлофановое окошко

ЭБ "Научное наследие России"

в вакуумную латунную трубу *6*, где и регистрируются на фотопленке, помещаемой в специальной кассете *7*. Последняя может быть установлена в любом месте внутри трубы. Расстояние вдоль хода лучей от щели до пленки могло изменяться в пределах от 20 до 225 *см*; в другом спектрографе [53] расстояние R от кристалла до пленки могло достигать 4 *м*. При режиме работы рентгеновской трубки 40 *кв*, 120 *ма* дублет $K\alpha_{1,2}$ цинка на расстоянии $R = 2$ *м* выходил за 13 часов. Линии α_1 и α_2 получались на расстоянии около 3,2 *мм* друг от друга и имели ширину порядка 0,6 *мм*.

В этом спектрографе Красников сравнивал снимки дублета элементов переходной группы железа в сплавах и чистых металлах, полученных электролитически. Для этого на кассете укреплялась железная шторка толщиной 2 *мм*. Она могла легко поворачиваться около горизонтальной оси, укрепленной против середины кассеты. При установке пленки шторка поднималась в верхнее положение. После откачки трубы производился первый снимок. Затем исследуемое вещество (вторичный излучатель) заменялось другим. Шторка выводилась магнитом из верхнего положения равновесия (без нарушения вакуума в латунной трубе), опрокидывалась вниз и закрывала другую половину пленки. Это устройство позволило делать два снимка на одну пленку.

Следует отметить, что применение в спектрографе Иоганна кристалла с «косыми плоскостями» [15, 16] позволяет получить более высокую разрешающую силу, чем в спектрографе Красникова, при значительно меньших габаритах прибора. Интенсивность спектра повышается в этом случае примерно на два порядка.

Спектрометр Фридмана и Бёркса. Ионизационный спектрометр по методу Соллера с большим плоским кристаллом и регистрацией спектра счетчиком Гейгера был построен Фридманом и Бёрксом [54]. Этот прибор послужил основой для нескольких типов спектрометров, выпускаемых в настоящее время в США. Ход лучей соответствует рис. 78, хотя в некоторых моделях второй коллиматор M_2 отсутствует. Источником A вторичных лучей является исследуемый образец, освещаемый первичным пучком запаянной рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом.

Чтобы фокусное пятно анода можно было по возможности приблизить к выходному окошку трубки, а следовательно, и к вторичному излучателю, у стенок трубки располагались два небольших магнита из альнико, отклонявшие катодный пучок в нужную сторону. Это повышало интенсивность вторичного спектра на 25%. Коллиматор Соллера состоял из съемной оправы с отверстием квадратного сечения размером 19×19 *мм*^{2} и длиной l либо 100 *мм*, либо 400 *мм*. Оправа плотно забивалась никелевыми трубками диаметром d либо 1,6 *мм*, либо 0,8 *мм* со стенками толщиной 0,05 *мм*. Трубки дают тот же эффект, что и параллельные пластинки Соллера, но изготовление коллиматора упрощается. Сменой четырех типов коллимато-

ЭБ "Научное наследие России"

ров можно получить одно из следующих значений угловой апертуры $\vartheta/2$:

1)	$l = 100$ *мм*,	$d = 1{,}6$ *мм*,	$\vartheta/2 = 1°$
2)	100	0,8	$^1/_2°$
3)	400	1,6	$^1/_4°$
4)	400	0,8	$^1/_8°$

Для разложения лучей в спектр применялись искусственно выращенные кристаллы каменной соли [плоскости (200)] и флюорита [плоскости (022)] длиной до 75 *мм*. При исследовании длин волн от 0,5 до 0,9 Å был использован флюорит, а при бóльших длинах волн (до 2,5 Å) — каменная соль.

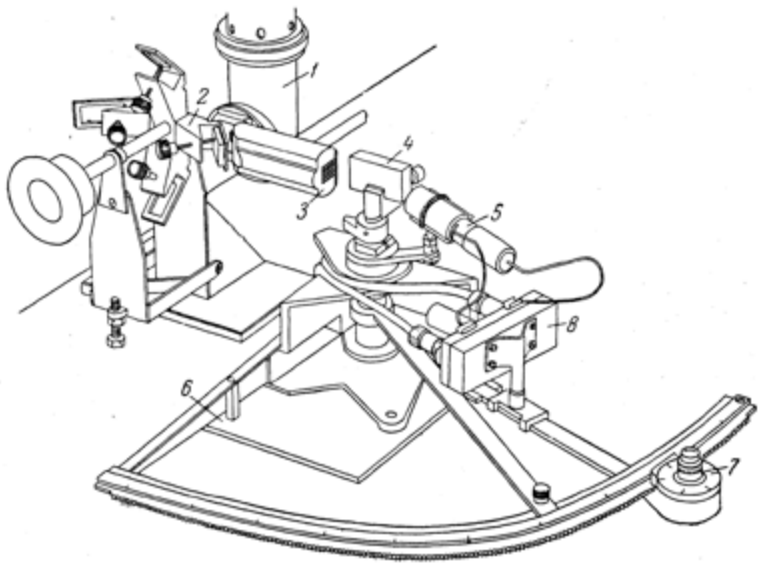

Рис. 94. Спектрометр Фридмана и Бёркса.

1 — рентгеновская трубка, *2* — держатель образцов, *3* — коллиматор Соллера, *4* — кристалл, *5* — счетчик Гейгера, *6* — плита основания, *7* — верньер для установки и отсчета углового положения кристалла, *8* — предварительный усилитель импульсов счетчика.

Общий вид спектрометра показан на рис. 94. Из рентгеновской трубки лучи падают на исследуемый образец, укрепленный на турели револьверного типа. Последняя позволяет установить на ней сразу 4 образца, но первичные лучи падают лишь на один из них, находящийся в рабочем положении, т. е. против окошка рентгеновской трубки. Установка остальных образцов в рабочее положение производится последовательными поворотами турели каждый раз на 90°. Вторичные лучи рентгеновской флуоресценции, возбужденные в образце, проходят через коллиматор Соллера, разлагаются

ЭБ "Научное наследие России"

в спектр кристаллом и регистрируются счетчиком. В промышленных моделях скорость счета регистрируется либо схемой интегрирования импульсов и самописцем (спектрометр типа «Норелко»), либо пересчетной схемой (спектрометр типа XRD-3S). Описание этих приборов можно найти в литературе [55, 56].

Особенностью спектрометров типа Соллера является небольшая их разрешающая сила. Она обычно достаточна для отделения линии $K\alpha$ исследуемого элемента от ближайшей к ней линии $K\beta$ соседнего элемента. Анализ элементарного состава вещества на таких приборах не представляет затруднений, если он проводится по линиям K-серии. При анализе же по линиям L-серии трудно избежать наложения линий различных элементов, что вызывает некоторые затруднения и снижает точность анализа. Поэтому для исследования тонкой структуры спектра спектрометры типа Соллера не годятся.

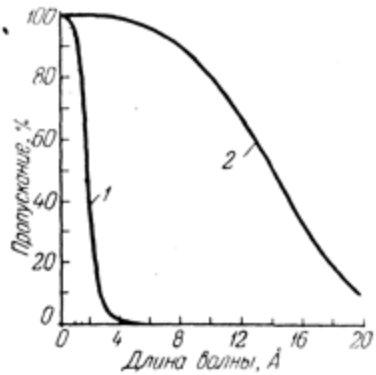

Рис. 95. Зависимость пропускания воздуха (кривая *1*) и гелия (кривая *2*) от длины волны рентгеновских лучей.

Длина пути луча 300 *мм*, давление газа 760 *торр*.

Приборы описанного выше типа получили за рубежом широкое распространение для различных аналитических целей. Для расширения доступной исследованию области спектра в сторону более длинных волн (до 10 Å), Бёркс [57] поместил весь спектрометр в вакуумный барабан. В ряде работ [58, 59], выполненных на спектрометрах «Норелко» промышленного типа, более мягкую область спектра удалось регистрировать с достаточной интенсивностью, помещая исследуемый образец, коллиматор Соллера, кристаллодержатель и счетчик в специальный кожух, в котором, однако, вакуумное уплотнение не было достигнуто. Поэтому кожух непрерывно продувался гелием (0,55 *л/мин*). Преимущества наполнения спектрометра гелием видны из рис. 95, на котором приведены кривые пропускания рентгеновских лучей для гелия и воздуха. При использовании специального счетчика [59] можно было регистрировать спектры с длиной волны до 15 Å.

б) Фотографические спектрографы с горизонтальной фокусировкой

Большое количество конструкций фокусирующих спектрографов, опубликованное как в отечественной, так и в зарубежной литературе, исключает возможность детального описания всех этих конструкций. Поэтому ниже приводится описание лишь некоторых

ЭБ "Научное наследие России"

наиболее характерных современных спектрографов, сначала — коротковолновых, затем — длинноволновых.

Коротковолновый спектрограф РСК-3. Мощный рентгеновский спектрограф РСК-3 для коротковолновой области спектра построен Нарбуттом, Гильваргом, Вайнштейном и Беляевым [48]. В этом приборе использована специальная рентгеновская трубка, рассчитанная на 50—70 *кв* и 100—200 *ма* (описание см. рис. 6, гл. I, раздел 1). Кинематическая система спектрографа, разработанная Нарбуттом, рассчитана на получение спектров по методу Кошуа в пределах углов φ Вульфа — Брэгга до 30°. Разложение лучей в спектр осуществляется кристаллом кварца, посаженным оптическим контактом на точную цилиндрическую поверхность стеклянного кристаллодержателя. Спектр получается от плоскостей $(10\bar{1}0)$ кварца. Радиус изгиба кристалла 1 *м*, длина его 40 *мм*. При столь большой линейной апертуре кристалла прямые лучи из широкого (60 *мм*) фокусного пятна анода рентгеновской трубки могут перекрыть участок спектра в области малых углов φ. Во избежание этого между трубкой и кристаллом помещена многопластинчатая диафрагма, пропускающая лучи в достаточно широком интервале углов. Кристаллодержатель установлен неподвижно, а рентгеновская трубка вместе с диафрагмой поворачивается около центра кристалла; углы поворота трубки отсчитываются по неподвижной шкале с точностью до 10′.

Для фотографической регистрации спектра предусмотрены две сменные кассеты. Одна из них предназначена для длинной пленки, изогнутой по радиусу 0,5 *м*. Эта кассета специальным устройством автоматически устанавливается вдоль фокального круга. Другая кассета служит для небольшой плоской пленки и всегда устанавливается перпендикулярно к лучу, идущему из центра кристалла. Отсчет углового положения кассеты производится по неподвижной шкале с точностью до 10′.

Размеры и положение фокусного пятна анода можно контролировать неподвижной камерой-обскурой. Лучи проходят в камеру через небольшое отверстие и дают изображение на флуоресцирующем экране, установленном в ее конце. Изображение можно наблюдать визуально через свинцовое стекло, на котором нанесен крест. В процессе изготовления прибор юстируется так, что при правильном положении фокусного пятна анода центр изображения пятна на экране совпадает с центром креста. Это простое приспособление обеспечивает надежность работы спектрографа. Наличие мощной рентгеновской трубки и весьма совершенного кристаллодержателя повысило чувствительность элементарного анализа до величины порядка 0,01%, что примерно в 5 раз превосходит чувствительность анализа на спектрографах прежних конструкций.

Коротковолновый спектрограф КРС. Коротковолновый рентгеновский спектрограф КРС конструкции Блохина [24] в течение

ЭБ "Научное наследие России"

ряда лет выпускается Экспериментальными мастерскими Ростовского университета. В этом приборе применена рентгеновская трубка (рис. 3) Казанцева (см. гл. I, раздел 1). Общий вид КРС представлен на рис. 96. Прибор предназначен для фотографической регистрации первичных спектров в области углов Вульфа — Брэгга от 4 до 25°. Фокусировка спектра осуществляется по методу Кошуа. Применение кристалла кварца с использованием отражения от плоскостей призмы $(10\bar{1}0)$ позволяет регистрировать в первых двух порядках отражения спектры K-серии элементов от 27 Co до 47 Ag и L-серии элементов от 68 Er до 92 U, т. е. область длин волн от 0,5 до 1,8 Å.

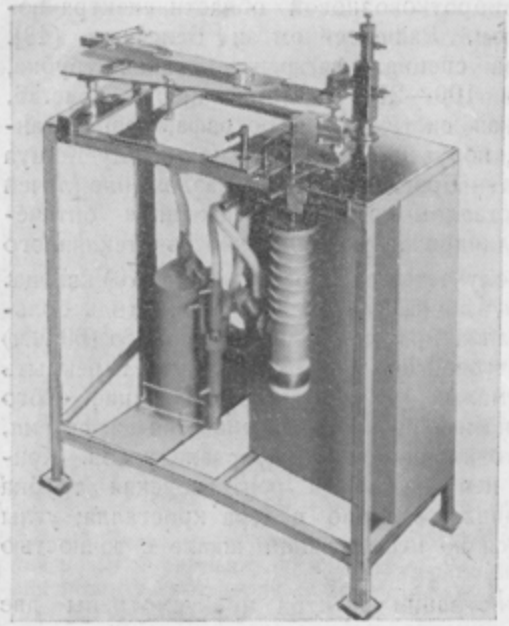

Рис. 96. Коротковолновый рентгеновский спектрограф КРС.

Устройство кристаллодержателя позволяет осуществить чистый изгиб кристалла на четырех опорах по методу Гильварга (рис. 91). Спектрограф рассчитан на получение спектров при радиусах кривизны кристалла от 0,7 до 1 *м*. Кривизну кассеты можно менять

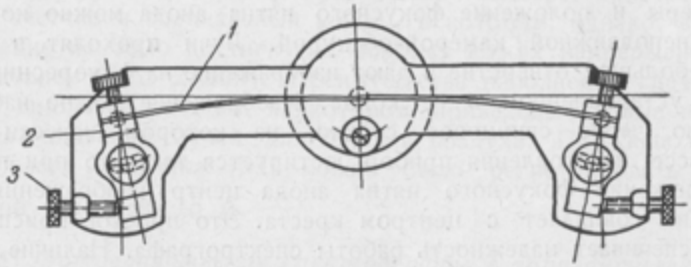

Рис. 97. Кассета спектрографа КРС.

от 0,35 до 0,5 *м*, в зависимости от выбранного радиуса изгиба кристалла. Это обеспечивается устройством кассеты, показанным на рис. 97. Гибкая стальная пластина *1* с окошком для прохода лучей на пленку входит своими концами в прорези двух деталей *2*. Пла-

ЭБ "Научное наследие России"

стина изгибается при поворотах этих деталей вокруг осей, проходящих через середины прорезей. Повороты осуществляются винтами *3*. Правильность изгиба проверяется специальным циркулем, прилагаемым к спектрографу. По достижении требуемой кривизны концы пластины зажимаются винтами в прорезях деталей *2*; последние в свою очередь закрепляются винтами, связывающими их с основанием кассеты.

Устройство вакуумной системы и съемный (на шлифе) корпус рентгеновской трубки обеспечивают возможность быстрой смены исследуемых образцов. Спектрограф особенно удобен для производства качественных и полуколичественных анализов на перечисленные выше элементы, а также для исследования тонкой структуры их спектров. Конструкции спектрографов типа Кошуа см. также [60, 61].

Длинноволновый спектрограф Борисова и Фогеля [62]. Этот спектрограф позволяет получить спектр по методу Иоганна в пределах углов Вульфа — Брэгга от 20 до 70°. Кассета спектрографа выполнена в виде сектора с продольной прорезью для прохода лучей; радиус спектра 100 *мм*. Отдельного кристаллодержателя нет. Соответствующая часть сектора в процессе изготовления обтачивается по радиусу 200 *мм*. Кроме того, обеспечивается параллельность осей обеих цилиндрических поверхностей (обточенных по радиусам 100 и 200 *мм*) и точное касание их в точке, расположенной на оси вращения сектора. Кристалл накладывается на поверхность радиуса 200 *мм* и прижимается к ней пластиной, обточенной по такому же радиусу. Требуемое ограничение апертуры кристалла достигается лезвием, расстояние которого от кристалла регулируется винтом. Фотографическая пленка прижимается дюралевой лентой к поверхности кассеты радиуса 100 *мм*. Во избежание попадания рассеянного излучения в спектрограф, на передней части сектора, между рентгеновской трубкой и кристаллом, укреплена диафрагма в виде горизонтальной регулируемой щели.

Описанное устройство спектрографа имеет целью устранить необходимость юстировки и фокусировки кристалла при работе. Следует, однако, отметить, что примененный в нем метод изгиба кристалла сжатием его между двумя цилиндрическими поверхностями одинакового радиуса не дает столь совершенного изгиба, каким отличается метод Гильварга (рис. 91).

Длинноволновый рентгеновский спектрограф ДРС. Спектрограф ДРС с фокусировкой по Иоганну и фотографической регистрацией первичных спектров в области углов Вульфа — Брэгга 20°—81° 30′ построен Блохиным [24]. ДРС в течение ряда лет выпускается Экспериментальными мастерскими Ростовского университета. В этом приборе применена рентгеновская трубка Казанцева (рис. 4) (см. гл. I, раздел 1). Изгиб кристалла по радиусу 0,5 *м* осуществляется по методу Гильварга. Длина кристалла — 40 *мм*; для получения спектра используется участок кристалла длиной до 24 *мм*. Применение пластинки кварца, вырезанной параллельно

ЭБ "Научное наследие России"

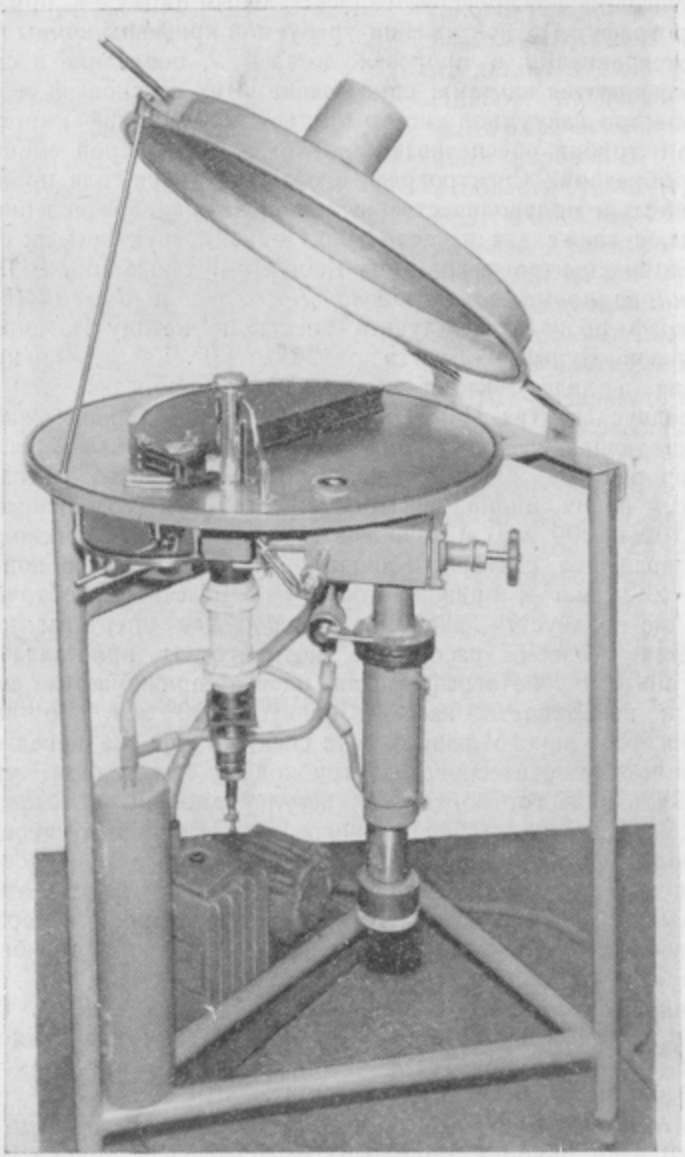

Рис. 98. Длинноволновый рентгеновский спектрограф ДРС-1.

ЭБ "Научное наследие России"

плоскости призмы $(10\bar{1}0)$, позволяет получить спектры в области длин волн от 1,45 до 8,4 Å. Спектрограф предназначен в основном для проведения качественных и полуколичественных рентгено-спектральных анализов на элементы от 13 Al до 29 Cu по K-серии и на элементы от 35 Br до 74 W по L-серии, а также для исследования тонкой структуры спектров этих элементов. Общий вид ДРС представлен на рис. 98 (модель ДРС-1), план его — на рис. 99. Рентгеновская трубка *1* и водяное охлаждение *2* введены в вакуумный

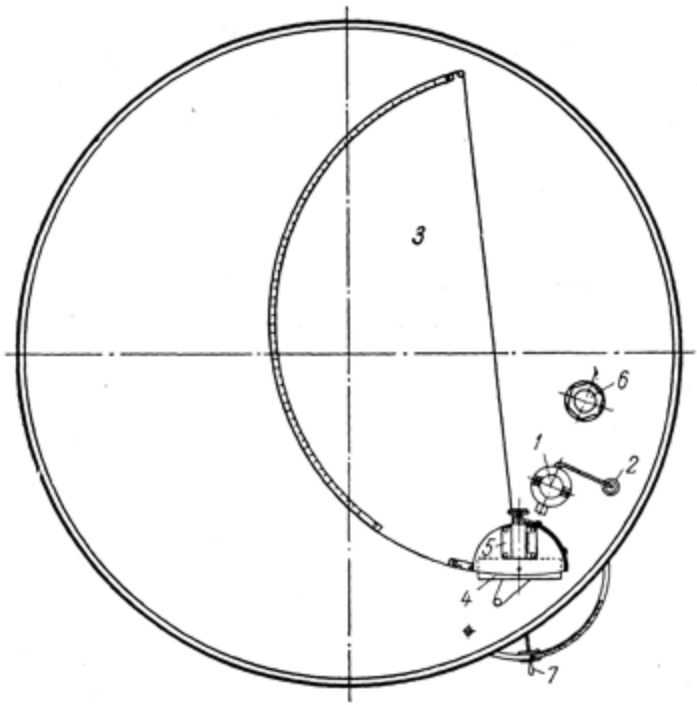

Рис. 99. План спектрографа ДРС-1.

барабан спектрографа через плиту его основания. Трубка может работать при открытом барабане, что значительно облегчает юстировку прибора, допуская наблюдение линий спектра на экране. При съёмке длинноволновых спектров внутри барабана может быть создан высокий вакуум (*6* — отверстие для откачки). Если используется кристалл, вырезанный под углом 10° к отражающим атомным плоскостям, то окошко трубки может быть оставлено открытым; при этом оптический засвет видимым излучением трубки (отраженным от поверхности кристалла) не наложится на исследуемый рентгеновский спектр.

Кассета *3* спектрографа имеет цилиндрическую рабочую поверхность радиуса 0,25 *м*. По своему устройству и по форме она

ЭБ "Научное наследие России"

сходна с описанной выше кассетой спектрографа Борисова и Фогеля [62]. Кристаллодержатель *4* фокусируется и юстируется относительно кассеты при изготовлении прибора. Апертура кристалла регулируется лезвием, которое в модели ДРС-1 передвигается по салазкам *5* так же, как и в спектрографе [62]. Угловое перемещение кассеты осуществляется наружной рукояткой *7*, расположенной под основанием спектрографа, и отсчитывается по шкале, указывающей угол падения центрального луча на кристалл.

В модели ДРС-2 угловое перемещение кассеты производится либо от руки, либо автоматически механизмом, равномерно качающим кассету на требуемый интервал углов, с заданным началом этого интервала. Устройство этого механизма представлено на рис. 100.

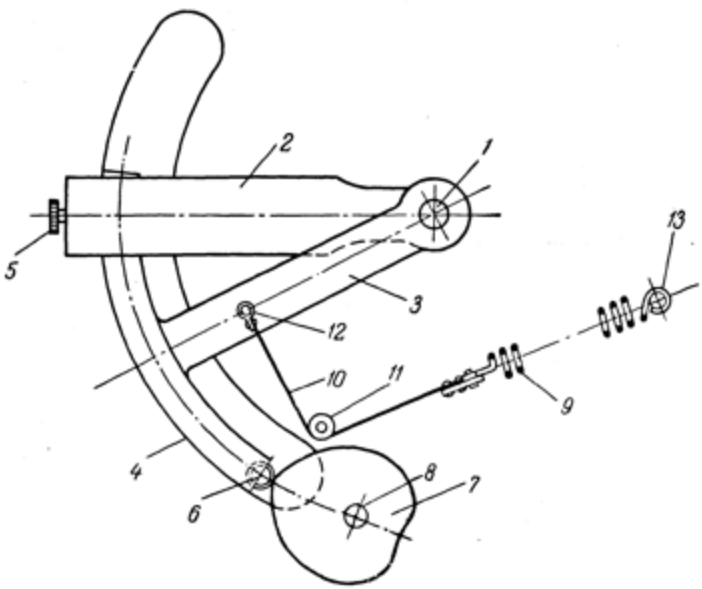

Рис. 100. Механизм для качания кассеты спектрографа ДРС-2.

Передача движения наружной рукоятки внутрь барабана спектрографа осуществляется осью *1*, расположенной под центром кристалла. Вакуумное уплотнение обеспечивается резиновой трубкой, которая при движении кассеты может закручиваться приблизительно на угол $\pm 30°$. Кассета катается по плите прибора на двух роликах. Под плитой на оси *1* укреплен рычаг *2*, ведущий эту ось. Второй рычаг *3* может свободно поворачиваться около оси. На противоположном его конце укреплена дуга *4*, с любой точкой которой винтом *5* может быть связан рычаг *2*. Это позволяет установить заданное начало интервала качаний. На дуге *4* укреплена ось ролика *6*, который упирается в кулачок *7*, равномерно вращаемый около оси *8*

ЭБ "Научное наследие России"

мотором от швейной машины через двойной червячный редуктор. Скорость вращения можно регулировать винтом, расположенным на реостате рядом с выключателем мотора (под плитой спектрографа). Профиль кулачка обеспечивает равномерное угловое качание кассеты. Обратное перемещение рычагов осуществляет пружина *9*, натягивающая стальную ленту *10*, перекинутую через ролик *11* и закрепленную на стойке *12* рычага *3*. Другой конец пружины закреплен на неподвижной стойке *13*. Необходимый угловой интервал качаний устанавливается сменой кулачка *7*. К спектрографу прилагаются три кулачка, позволяющие качать кассету на угловые интервалы 6, 12 и 24°.

Чтобы избежать неравномерности углового распределения интенсивности спектра, связанной с ограничением апертуры кристалла лезвием, в ДРС-2 предусмотрен специальный механизм, который при поворотах кассеты автоматически устанавливает лезвие на расстоянии H от кристалла по закону (4,19). Устройство этого механизма показано на рис. 101. Лезвие *1* подвешено к каретке *2*, направляемой салазками *3*, и входит в кристаллодержатель *4*, укрепленный в кассете *5*. Последний может поворачиваться около оси *6*, проходящей через центр кристалла. Над кассетой на стойке *7* укреплена неподвижная шестерня *8*, ось которой совпадает с осью *6*. С этой шестерней связана вторая шестерня *9*, поворачивающаяся около оси, жестко связанной с кассетой *5*. При поворачивании кассеты около оси *6* шестерня *9* вращается относительно кассеты с угловой скоростью, в 5 раз превосходящей угловую скорость вращения кассеты. С шестерней *9* связан кулачок *10*, толкающий ролик *11*, ось которого закреплена на каретке *2*. Профиль кулачка обеспечивает перемещение каретки *2* с лезвием *1* по закону (4,19), что и обусловливает независимость апертуры кристалла от угла Вульфа — Брэгга. Обратное перемещение каретки осуществляет пружина (на рис. 101 не показана). К ДРС-2 прилагается набор сменных кулачков, позволяющих установить одно из следующих значений рабочей длины кристалла: 12, 18 и 24 *мм*.

Откачка спектрографа ДРС производится вакуумной системой, обеспечивающей высокую скорость откачки — около 25 *л/сек*. Этому, в частности, способствует применение высоковакуумного запорного вентиля с большими проходными отверстиями. Он служит для отключения паромасляного насоса от барабана спектрографа. Устройство его показано на рис. 102. В вентиле нет сильфона, что во много раз увеличивает срок его службы. Отверстие *1* соединяется с барабаном спектрографа, отверстие *2* — с паромасляным насосом. Фланец *3* с резиновым кольцом закрывает или открывает отверстие *4*. При вращении шлифа *5* плоский выступ *6*, входящий в вилку *7* винта *8*, передает вращение этому винту, что заставляет деталь *9* поступательно перемещаться вдоль своей оси. Вращению этой детали препятствует шпонка, укрепленная в неподвижной

ЭБ "Научное наследие России"

втулке *10*. Когда фланец *3* прижимается к краям отверстия *4*, он автоматически выравнивается; это обеспечивает равномерное сжатие

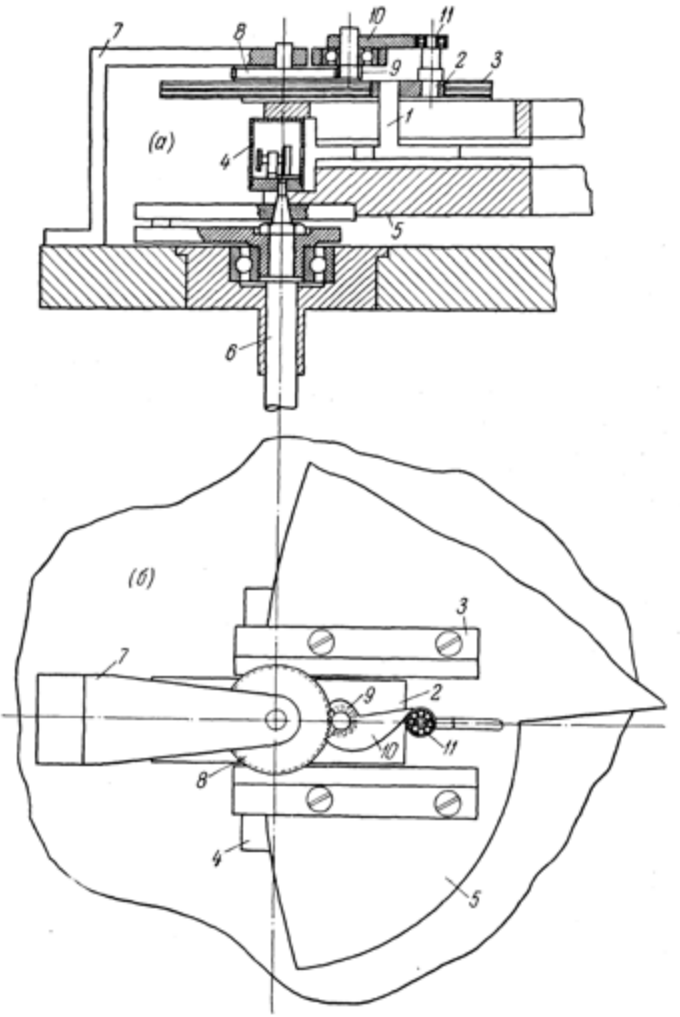

Рис. 101. Механизм спектрографа ДРС-2 для автоматического перемещения лезвия по закону (4,19).

а) — вертикальный разрез; *б*) — вид сверху.

уплотняющего резинового кольца. Давление винта передается упорному подшипнику и не воспринимается шлифом *5*.

Длинноволновый рентгеновский спектрограф РСД-2. Этот прибор, построенный Нарбуттом, Вайнштейном, Гильваргом и Беляевым [63], рассчитан на фотографическую регистрацию первичных

ЭБ "Научное наследие России"

спектров K-серии элементов от 19 K до 29 Cu и L-серии элементов от 47 Ag до 73 Ta. Спектры возбуждаются в рентгеновской трубке, конструкция которой [25] была описана в гл. I, раздел 1. В этой трубке применена регулировка размеров фокусного пятна. Исследуемое вещество втирается в рифленую поверхность медной пластины; последняя охлаждается подвижным медным башмаком, внутри которого циркулирует вода. Конструкция анода обеспечивает стандартность установки рабочей поверхности медной пластины. Разложение лучей в спектр осуществлено по методу Иоганссона. Кристалл кварца вырезан под углом 10° к плоскостям призмы $(10\bar{1}0)$ и вышлифован с обеих сторон по цилиндрической поверхности

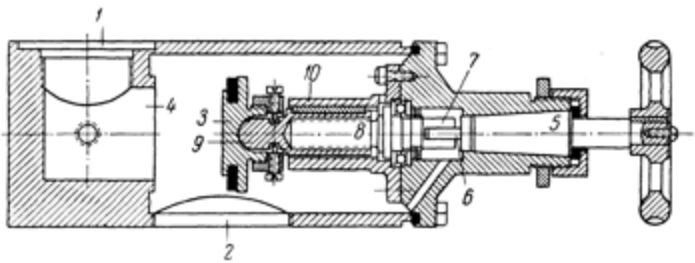

Рис. 102. Высоковакуумный запорный вентиль спектрографа ДРС.

радиуса 1 *м*. Применены кристаллодержатели двух типов: один из них — стеклянный, кристалл в нем посажен оптическим контактом на точную цилиндрическую поверхность радиуса 0,5 *м*; в другом кристалл изогнут на четырех опорах по методу Гильварга (рис. 91), также по радиусу 0,5 *м*. При тщательном изготовлении кристаллодержателя второго типа получается спектр столь же хороший, как и в случае кристаллодержателя первого типа.

Кассета и кристаллодержатель неподвижны и помещены в вакуумный барабан; радиус кассеты 0,5 *м*. Барабан откачивается на форвакуум. Кристаллодержатель находится в особой камере, соединенной широким сильфоном с рентгеновской трубкой. Камера и трубка откачиваются на высокий вакуум. Трубка может поворачиваться около центра кристалла; во время экспозиции она движется автоматически от мотора с редуктором; передачу осуществляет эксцентрик, обеспечивающий равномерное распределение интенсивности вдоль спектра. Прибор снабжен двумя ограничителями со ртутными реле, изменяющими движение трубки на обратное при двух ее положениях, фиксирующих начало и конец интервала качаний.

Для фотографирования спектра используется кинопленка, помещенная в магазин, находящийся внутри вакуумного барабана. Пленка подается из магазина в рабочее положение специальным устройством, привод которого находится вне барабана. После съемки спектра

ЭБ "Научное наследие России"

соответствующий участок пленки может быть отрезан заслонкой-ножом, также управляемым снаружи барабана. Отрезанный участок пленки вынимается через вакуумный шлюз в особой кассете. Таким образом, после того как магазин заряжен рулоном кинопленки, все операции по замене пленки и извлечению ее из барабана могут производиться на свету без нарушения вакуума. Основная кассета спектрографа имеет две горизонтальные прорези. Одна из них (верхняя) служит для пропускания на пленку исследуемого рентгеновского излучения, другая — для впечатывания на нижнюю часть пленки шкалы длин волн, что существенно облегчает расшифровку спектра.

Спектрограф РСД-2 представляет собой комплексную установку, включающую вакуумную систему, источник выпрямленного высокого напряжения (до 30 *кв* при 60 *ма*) и пульт управления. При опытной эксплуатации первых экземпляров РСД-2 обнаружились некоторые конструктивные недостатки, что помешало дальнейшему внедрению первой модели этого прибора.

Длинноволновые фокусирующие тубус-спектрографы. При исследовании тонкой структуры спектров главное значение имеет получение высокой разрешающей силы. Это заставляет работать при возможно большем радиусе изгиба кристалла. Для области длин волн выше 2 Å спектрограф должен находиться в вакууме. Поиски наиболее рациональной конструкции такого прибора были направлены на совмещение двух условий: большого радиуса фокального круга и возможно малого объема вакуумной части. Такой тубус-спектрограф с фокусировкой по методу Иоганна был впервые построен Хаглундом [64] в физической лаборатории Упсальского университета, а затем, с небольшими изменениями, был использован для ряда других работ, выполненных в той же лаборатории (см. например, [65]).

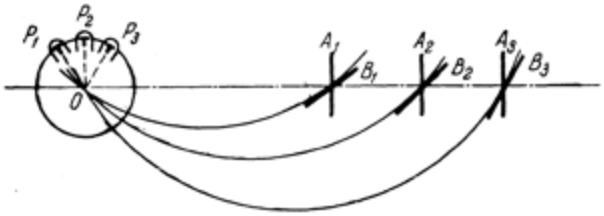

Рис. 103. Схема фокусирующего тубус-спектрографа.
Индексы *1*, *2* и *3* относятся соответственно к углам $\varphi = 30°$, 45° и 60°.

Схема фокусирующего тубус-спектрографа представлена на рис. 103. Кристалл и рентгеновская трубка P могут независимо друг от друга поворачиваться около оси O, проходящей через центр кристалла. Фотопленка может быть расположена либо под прямым углом к отраженному лучу (положение A), либо по касательной к фокальному кругу (положение B). На рис. 103 показаны для примера установки спектрографа для трех углов φ Вульфа — Брэгга. Такая

ЭБ "Научное наследие России"

схема получения спектра позволяет поместить рентгеновскую трубку и кристаллодержатель в общий вакуумный барабан небольшого объема, а кассету — в отдельную длинную трубу, называемую *тубусом*, в которой также создается вакуум. Для получения спектра при заданном угле φ рентгеновская трубка, кристаллодержатель и кассета устанавливаются заранее при открытом спектрографе и во время съемки остаются неподвижными. Это позволяет получить спектр лишь в небольшом интервале длин волн, достаточном при исследованиях тонкой структуры спектра. Такая схема прибора дает возможность обойтись без громоздких корпусов с большим вакуумным объемом, характерных для некоторых аналогичных спектрографов (см., например, [66, 67]).

Конструкция фокусирующего тубус-спектрографа показана на рис. 104. Прибор размещен в барабане *1* и тубусе *2*. На съемной

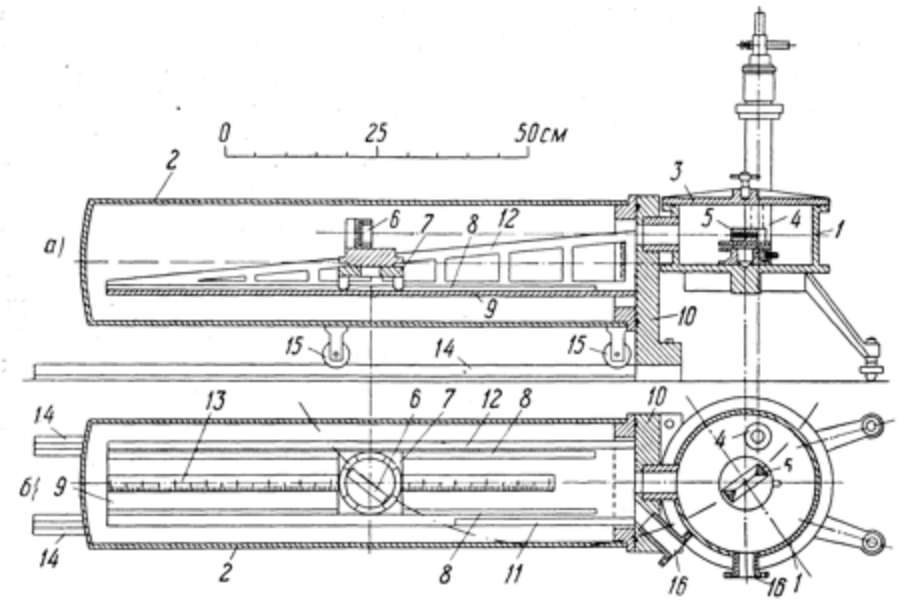

Рис. 104. Конструкция фокусирующего тубус-спектрографа по [64, 65].
а) — вертикальный разрез, *б*) — план.

крышке *3* барабана укреплена рентгеновская трубка *4*, которая может поворачиваться около вертикальной оси барабана вместе с крышкой; угол поворота отсчитывается по шкале, расположенной снаружи на верхнем фланце барабана. Кристаллодержатель *5* поворачивается около той же оси; угловое положение его определяется по шкале, расположенной под кристаллодержателем. Кассета *6* укреплена на подвижной каретке *7* и может вместе с ней передвигаться вдоль горизонтальной оси тубуса *2* по салазкам *8*. Кроме того, кассета

ЭБ "Научное наследие России"

может поворачиваться вокруг вертикальной оси, проходящей через центр каретки. Эта ось проходит через рабочую поверхность фотопластинки. Угол поворота кассеты отсчитывается по горизонтальной круговой шкале, расположенной на каретке под кассетой. Салазки *8* укреплены на горизонтальной плите *9*, подвешенной к массивной вертикальной стойке *10* на двух кронштейнах: коротком *11* и длинном *12*. На плите *9* имеется шкала *13*, по которой отсчитывается положение каретки *7*. Тубус *2* передвигается по рельсам *14* на катках *15*. Откачка барабана и тубуса производится параллельно двумя высоковакуумными насосами через отверстия *16*.

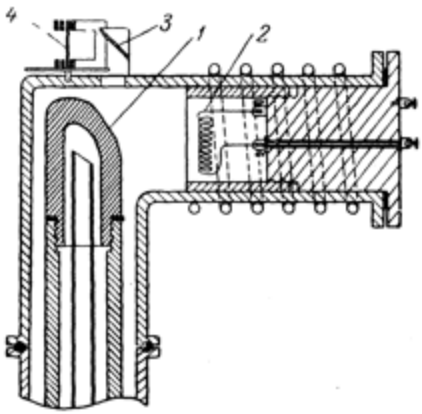

Рис. 105. Приставка к рентгеновской трубке спектрографа Старого [68] для получения спектра флуоресцентного излучения.

1 — анод, *2* — катод, *3* — излучатель, *4* — кристаллодержатель.

При установке кассеты и кристаллодержателя в нужные положения тубус откатывается по рельсам в сторону, и крышка барабана (вместе с рентгеновской трубкой) снимается. Чтобы центр кассеты оказался на фокальной окружности, необходимо соблюдение условия

$$\rho = R \sin \varphi, \qquad (4{,}32)$$

где ρ — расстояние от оси кристалла до этого центра, R — радиус изгиба кристалла. В спектрографе Хаглунда R было близко к 1 *м*; точное значение R определялось экспериментально по снимкам спектральной линии на пластинке, расположенной вблизи фокуса под небольшим углом к горизонтальной плоскости. По окончании установки всех частей спектрографа тубус *2* снова придвигается к стойке *10*, и крышка *3* одевается на барабан. Вакуумное уплотнение достигается кольцевыми резиновыми прокладками. Общий объем вакуумной части спектрографа 27 *л*.

Аналогичные фокусирующие тубус-спектрографы построили Старый и Трапезников. В спектрографе Старого [68] рентгеновская трубка введена через дно барабана, вместе с которым она может поворачиваться около его оси. Вакуумные объемы трубки и барабана разделены. В барабане и тубусе поддерживается форвакуум (10^{-2} *торр*). Тубус длиной 1,8 *м* и диаметром 15 *см* постоянно соединен с барабаном. На противоположном конце тубуса имеется съемная крышка, обеспечивающая вакуумное уплотнение. Сняв крышку, можно выдвинуть из тубуса рейку с миллиметровой шкалой, вдоль которой на салазках перемещается кассета. После установки последней на расстоянии ρ [см. (4,32)] от кристалла и поворота ее под

ЭБ "Научное наследие России"

углом φ к лучу (либо под углом 90°) рейка задвигается на место, тубус закрывается и откачивается вместе с барабаном. Установка трубки и кристаллодержателя производится так же, как и в описанном выше спектрографе Хаглунда. При этом использование спектрографа возможно как по методу Иоганна, так и по методу Кошуа. Изгиб кристалла осуществлен по методу Гильварга. Анод рентгеновской трубки находится под высоким напряжением и введен в трубку снизу, катод заземлен и находится сверху. Сняв катод, можно заменить его особой приставкой, позволяющей получить и исследовать рентгеновское флуоресцентное излучение (рис. 105). Кристаллодержатель укреплен непосредственно над анодом. Расстояние от фокусного пятна анода до излучателя — 28 *мм*, от излучателя до центра кристалла — 15 *мм*. На этом спектрографе дублет флуоресцентного излучения $TiK\alpha_{1,2}$ при 35 *кв* и 50 *ма* вышел с фотоплотностью 0,5—0,6 за 8 мин., линия $TiK\beta_5$ — за 16 часов.

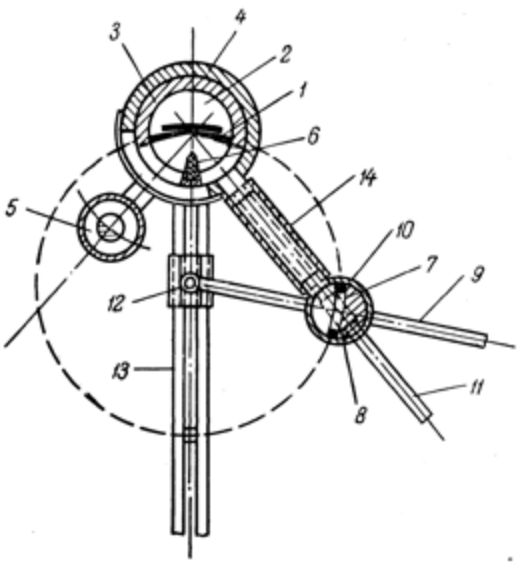

Рис. 106. Схема тубус-спектрографа Борисова [70].

Спектрограф Трапезникова [69] отличается от описанного выше тубус-спектрографа Хаглунда тем, что не только кристаллодержатель, но и рентгеновская трубка введены в барабан коаксиально через вакуумные конусные шлифы. Катод и мишень анода трубки расположены эксцентрично и при вращении наружной части трубки описывают окружность вокруг кристаллодержателя. Тубус имеет длину 1,9 *м* и диаметр 13 *см*, что позволяет работать по методу Иоганна при углах Вульфа—Брэгга до 85° с кристаллом, изогнутым по радиусу от 0,5 до 2 *м*. Весь прибор находится в общем высоком вакууме. Возможность вращения трубки и кристаллодержателя в вакууме позволяет применить в этом приборе не только фотографическую, но и ионизационную регистрацию спектров.

Длинноволновый фокусирующий тубус-спектрограф Борисова. Оригинальная конструкция тубус-спектрографа с фокусировкой по методу Иоганна осуществлена Борисовым [70]. Схема этого прибора представлена на рис. 106. Кристаллодержатель *1* закреплен на цилиндре *2* и вместе с ним может быть вставлен в неподвижный конус *3*, где и закрепляется в определенном положении. На этот конус

ЭБ "Научное наследие России"

одет другой наружный конус *4*, который может поворачиваться на 50°. Во внутреннем цилиндре и обоих конусах имеются узкие горизонтальные прорези для входа и выхода лучей. Прорезь наружного конуса закрыта алюминиевой фольгой. Рентгеновская трубка *5* находится вне камеры кристалла и укреплена на плече, поворачивающемся около оси неподвижного конуса *3*. Эта конструкция обеспечивает возможность удобной смены кристаллодержателей с различными радиусами кривизны в пределах до 4 *м*. Регулировка апертуры кристалла достигается лезвием ножа *6*.

Сменная кассета *7* нужного радиуса кривизны находится во второй камере, состоящей из внутреннего конуса *8*, связанного с рычагом *9*, и наружного конуса *10*, связанного с рычагом *11*. Рычаг *9* может поворачиваться около шарнира *12*, который устанавливается на балке *13* в центре фокального круга. Оба наружных конуса *4* и *10* соединяются трубой *14*.

Описанная конструкция позволяет получать спектры в пределах углов φ от 20° до 70° с весьма большой дисперсией и разрешающей силой при минимальном вакуумном объеме. Кроме того, конструкция обеспечивает автоматическую установку кассеты вдоль фокального круга при любом угле φ. Во время съемки спектра все части спектрографа остаются неподвижными. Существенными недостатками этого прибора являются его большие габариты, необходимость пропускать лучи из трубки на кристалл через две фольги — на окошке трубки и на прорези конуса *4* и, наконец, необходимость при установке спектрографа на каждый угол φ подбирать трубу *14* соответствующей длины и обеспечивать вакуумное уплотнение ее на обоих концах.

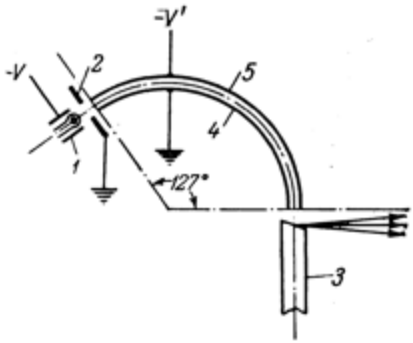

Рис. 107. Схема рентгеновской трубки спектрографа Морлé [71].

Длинноволновый спектрограф Морлé. Спектрограф с фокусировкой по методу Иоганна, рассчитанный на область длин волн от 2 до 20 Å, построил Морлè [71]. Спектр получается при отражении от кристалла слюды. Для того чтобы избежать, с одной стороны, поглощения рентгеновских лучей в фольге окошка рентгеновской трубки и, с другой стороны, засвечивания фотопленки видимым светом накаленной нити катода, была применена рентгеновская трубка особой конструкции (рис. 107). Катодный пучок создается электронной пушкой, состоящей из нити накала с фокусирующим колпачком *1*, находящимся под высоким напряжением $-V$, и анодной диафрагмы *2*, которая заземлена. По выходе из пушки катодный пучок попадает в электростатический дефлектор, отклоняющий электроны

ЭБ "Научное наследие России"

на 127° от первоначального их направления. Дефлектор состоит из двух коаксиальных цилиндрических медных пластинок *4* и *5*, изогнутых по радиусам $R_1 = 9{,}5$ *см* и $R_2 = 10{,}5$ *см*. Внутренняя пластинка заземлена, на наружную подан потенциал $-V'$, связанный с V следующим соотношением:

$$V' = \frac{\Delta R}{R} V, \tag{4,33}$$

где $\Delta R = R_2 - R_1$, а $R = (R_1 + R_2)/2$. При указанных величинах радиусов R_1 и R_2 имеем $V' = 0{,}05V$. Напряжение на рентгеновской трубке было равно $V = 20$ *кв*, откуда $V' = 1$ *кв*. Трубка работала при токе $i = 5$ *ма*. Чтобы пульсации напряжения не нарушали фокусировки электронного пучка на поверхность мишени *3*, V' снималось с делителя напряжения V, подаваемого на электронную пушку. Описанное устройство позволило получить ряд спектров в области длин волн от 9 до 14 Å.

в) Ионизационные спектрометры с горизонтальной фокусировкой

В литературе описано большое количество коротковолновых и длинноволновых ионизационных спектрометров с горизонтальной фокусировкой по Кошуа [23—26, 72, 73], по Дю-Монду [74—76] и по Иоганну [24, 36, 67, 77—82]. Ниже описываются некоторые наиболее характерные конструкции этих приборов.

Коротковолновый рентгеновский универсальный спектрометр КРУС. Спектрометр по методу Кошуа с ионизационной регистрацией первичных или вторичных (флуоресцентных) спектров КРУС построен Блохиным [23, 24]. Этот прибор в течение ряда лет выпускается мастерскими Ростовского университета в двух вариантах: в одном из них кристалл кварца изогнут по радиусу 1 *м*, в другом — 0,4 *м*. В первом из этих вариантов КРУС предназначен для исследований тонкой структуры спектров, во-втором — для целей рентгено-спектрального элементарного анализа состава вещества. Спектры могут быть получены под углами φ Вульфа — Брэгга от 4° до 15° в интервале длин волн от 0,6 до 1,8 Å в первом порядке отражения от плоскостей $(10\bar{1}0)$ и от 0,5 до 1,1 Å — во втором порядке, что позволяет исследовать по K-серии элементы от 27 Co до 45 Rh и по L-серии — от 68 Er до конца периодической системы элементов.

Рентгеновская трубка КРУС (рис. 12) была уже описана в гл. I, раздел 3. Изгиб кристалла на четырех опорах осуществляется по методу Гильварга. Кинематическая схема спектрометра представлена на рис. 108. Рентгеновская трубка *1* может устанавливаться в двух положениях: в одном из них прямой пучок первичных лучей проходит через неподвижную многопластинчатую диафрагму *2*, в другом —

ЭБ "Научное наследие России"

через ту же диафрагму проходит пучок вторичных лучей. В каждом из этих положений рентгеновская трубка в процессе работы неподвижна. При исследовании вторичных спектров излучатель также неподвижен. По выходе из диафрагмы лучи проходят через кристалл *3* и разлагаются в спектр, регистрируемый счетчиком МСТР-5 (рис. 56). Перед счетчиком расположена входная щель *5*; ширина ее задается прокладками, устанавливаемыми по краям. Кинематика спектрометра обеспечивает перемещение щели по горизонтальному фокальному кругу *6*. Рычаг *7* поворачивается около вертикальной

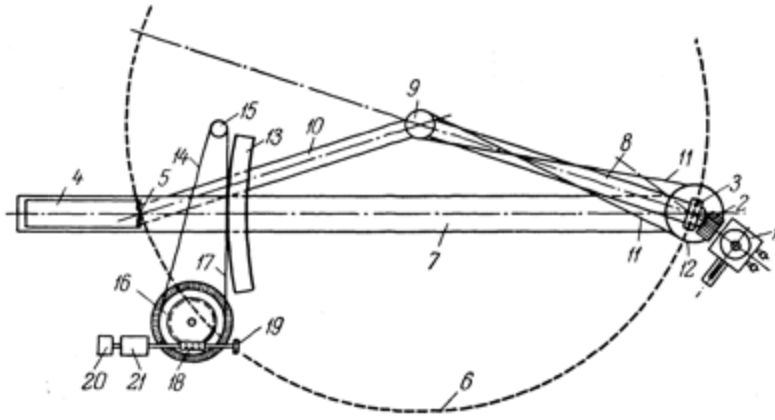

Рис. 108. Кинематическая схема спектрометра КРУС.

оси, расположенной под центром кристалла; ось счетчика автоматически направляется вдоль оси этого рычага. Кристаллодержатель укреплен на другом рычаге *8*, который также поворачивается около оси, проходящей под центром кристалла. На другом конце этого рычага, на расстоянии, равном радиусу фокального круга, укреплены подшипники, в которых может поворачиваться вертикальная ось с укрепленным на ней шкивом *9*. С этой осью жестко связан третий рычаг *10*, на противоположном конце которого (также на расстоянии, равном радиусу фокального круга) имеется вертикальная ось, расположенная под щелью *5* и ведущая каретку счетчика. Шкив *9* связан накрест двумя стальными лентами *11* со шкивом *12* вдвое большего диаметра, чем шкив *9*. Шкив *12* неподвижно укреплен под центром кристалла.

Эта кинематика обеспечивает автоматическое соблюдение геометрических условий, необходимых при ионизационной регистрации. Кристалл поворачивается с угловой скоростью, вдвое меньшей угловой скорости вращения рычага *7*, несущего счетчик. Привод всего устройства осуществляется при помощи дуги *13*, жестко связанной с рычагом *7*; центр кривизны дуги совпадает с центром кристалла. К обоим ее концам прикреплены концы двух стальных лент: лента *14*

ЭБ "Научное наследие России"

натягивается роликом *15* и охватывает шкив *16*, с которым связан другой ее конец, а лента *17* охватывает шкив *16* в противоположном направлении и другим своим концом также связана с этим шкивом. Последний скреплен с червячным колесом, связанным с червячным валиком *18*. Валик приводится во вращение либо от руки через рукоятку *19*, либо от синхронного двигателя *20* типа СД-2 (2 *об/мин*) через редуктор *21* на три скорости: без замедления и с замедлениями в 4 и в 20 раз; червячная передача дает замедление в 200 раз. Конструкция приводного устройства описана ниже (см. спектрометр ДРУС, рис. 116).

Для ориентировочного отсчета угла поворота кристалла относительно падающих на него лучей и угла поворота счетчика относительно кристалла имеются две градусные шкалы, расположенные на

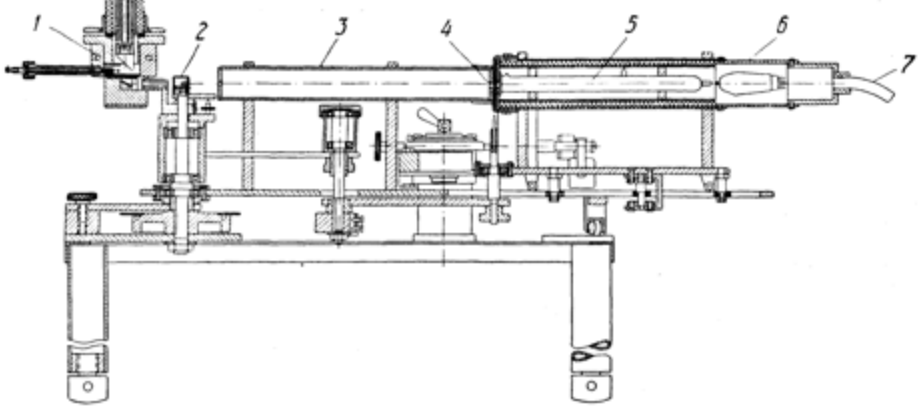

Рис. 109. Вертикальный разрез спектрометра КРУС.

шкиве *12*. Отсчеты по этим шкалам производятся по указателям, укрепленным на рычагах *7* и *8*. Точный отсчет углового положения спектрометра производится по круговой шкале, укрепленной на шкиве *16*; эта шкала имеет 200 делений; сотые доли каждого деления могут быть отсчитаны по шкале, связанной с рукояткой *19* червячного валика. Произведенный по этим шкалам отсчет зависит линейно от угла φ. Для градуировки шкал по углам φ используется несколько ярких линий спектра, для которых углы рассчитываются из известных длин волн и постоянной d плоскости призмы кварца.

На рис. 109 представлен вертикальный разрез КРУС. Лучи от трубки *1* попадают на кристалл *2* и до щели *4* проходят в трубе *3*, экранирующей счетчик от рассеянного излучения. В модели с большим расстоянием от кристалла до счетчика эта труба откачивается форвакуумным насосом. В этом случае входное (горизонтальное)

ЭБ "Научное наследие России"

и выходное (вертикальное) окошки трубы закрываются целлофаном. Наличие вакуумной трубы значительно сокращает потерю интенсивности при прохождении слоя воздуха толщиной около 1 *м*.

Импульсы счетчика *5* после предусилителя *6* передаются по экранированному кабелю *7* в электроизмерительный шкаф, в котором расположен блок питания счетчика, пересчетная и интегрирующая схемы, самописец (если он отсутствует, то предусмотрены клеммы для его присоединения снаружи шкафа), а также стабилизатор анодного тока (по схеме рис. 24). Схема интегрирования импульсов имеет переключатель сопротивлений R на различные значения RC от 0,5 до 60 *сек* и переключатель емкостей C, позволяющий выбрать одно из двух возможных значений статистической ошибки измерения.

Излучатель спектров флуоресценции помещается в защитной камере (рис. 12), расположенной под рентгеновской трубкой. При переходе к исследованию первичных спектров эта камера снимается. Трубка поворачивается на 90° так, что ее первичное излучение проходит через многопластинчатую диафрагму, остающуюся на прежнем месте.

Коротковолновый универсальный рентгеновский спектрометр РСК-4. Ионизационный спектрометр для регистрации первичных или вторичных рентгеновских спектров в области длин волн от 0,1 до 2,0 Å был построен Нарбуттом [25]. Прибор рассчитан на углы φ от 2 до 37°. Спектр получается по методу Кошуа; кристалл длиною 40 *мм* посажен оптическим контактом на выпуклую цилиндрическую поверхность радиуса 1 *м* стеклянного кристаллодержателя. В РСК-4 используются отражения плоскостями $(10\bar{1}0)$ и $(13\bar{4}0)$ кварца. Рентгеновская трубка — сменная. Для первичных лучей применяется разборная трубка, конструкция которой аналогична описанной выше трубке спектрографа РСД-2 [63]; для возбуждения вторичных лучей используется трубка БФВ-70 (рис. 14, гл. I, раздел 3).

Кинематическая схема спектрографа РСК-4 и ход лучей в нем показаны на рис. 110. Из источника *1* рентгеновские лучи через многопластинчатую диафрагму *2* попадают на неподвижный кристалл *3* и после отражения от его внутренних плоскостей через щель *4* проходят в счетчик (на чертеже не показан). Щель укреплена на конце трубы *5*, которая может скользить внутри хомутов *6* и *7* в направлении оси отраженного пучка лучей. Передний конец трубы *5* всегда находится внутри другой трубы *8*. Эта последняя и оба хомута жестко связаны с рычагом *9*, который поворачивается относительно оси O, проходящей через центр кристалла. На трубе *5* над щелью *4* укреплена ось, связанная рычагом *10* с неподвижной осью O', находящейся в центре фокального круга. Описанное устройство автоматически удерживает щель счетчика на фокальном круге, а ось счетчика всегда направляет на центр кристалла.

Источник рентгеновского излучения и диафрагма установлены на столике *11*, который может поворачиваться около оси O. Связь

ЭБ "Научное наследие России"

между рычагом *9* и столиком *11* осуществляется зубчатой передачей, обеспечивающей одновременное вращение их в противоположные стороны на одинаковые углы. Тем самым удовлетворяется равенство углов φ падения и отражения лучей от атомных плоскостей кристалла.

Привод всего устройства осуществляется особым синусным механизмом. На конце рычага *9* имеется ось *O″*, связывающая его с подвижной кареткой *12*. Последняя скользит вдоль направляющей *13*,

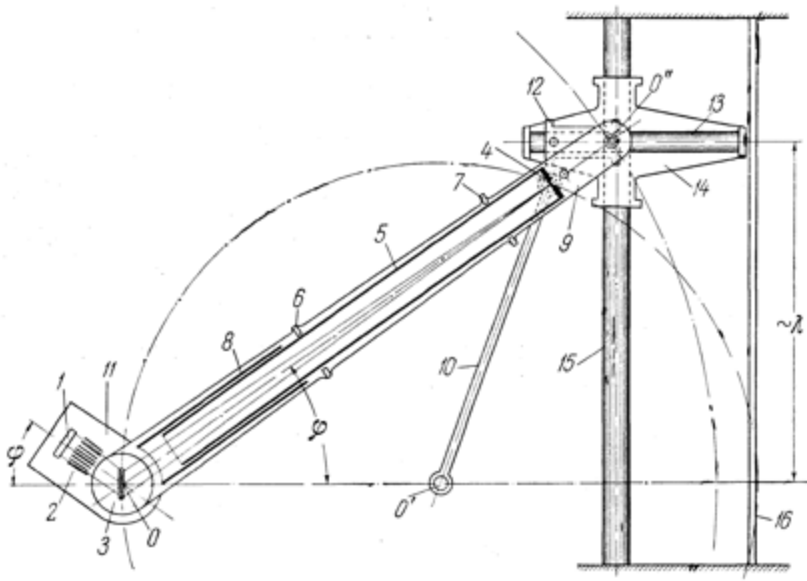

Рис. 110. Кинематическая схема спектрометра РСК-4 [63].

укрепленной на другой каретке *14*, которая движется вдоль неподвижной направляющей *15*. Как видно из рис. 110, расстояние оси *O″* от линии *OO′* пропорционально величине $\sin\varphi$. Это расстояние определяется на неподвижной шкале *16* по нониусу, связанному с кареткой *14*. При использовании плоскости призмы кварца $(10\bar{1}0)$ перемещению каретки *14* на 1 *мм* соответствует изменение длины волны на 10 X (в первом порядке отражения). Кроме того, предусмотрена возможность перехода на отражение от плоскостей $(13\bar{4}0)$ кварца. В этом случае 1 *мм* перемещения каретки соответствует изменению длины волны на 2,5 X. Таким образом, прибор отличается постоянной линейной дисперсией по всей области регистрируемых длин волн. По закону Вульфа — Брэгга длина волны λ пропорциональна величине $\sin\varphi$, поэтому имеется возможность проградуировать шкалу *16* непосредственно по длинам волн.

ЭБ "Научное наследие России"

Передвижение каретки *14* осуществляется либо микрометрическим винтом от руки с точностью до 0,01 *мм* (в пределах до 50 *мм*), либо автоматически от мотора через червячную передачу.

Спектрометр РСК-4 позволяет также применить фотографическую регистрацию; для этого щель *4* заменяется кассетой для фотопленки. Во время съемки спектрометр остается неподвижным.

Коротковолновый рентгеновский спектрометр Бёркса и Брукса. Для определения содержания элементов по спектрам рентгеновской флуоресценции, интенсивность которых может быть измерена в воздухе, Бёркс и Брукс [82] построили коротковолновый спектрометр с фокусировкой по методу Иоганна. Как известно, в коротковолновой области спектра, при малых углах φ метод Иоганна не обеспечивает высокой разрешающей силы, однако этого и не требуется для аналитических целей. С другой стороны, в методе Иоганна, в отличие от метода Кошуа, исключается поглощение рентгеновских лучей в кристалле. Это существенно для средней области спектра (в области длин волн от 1 до 2 Å). Поскольку излучение определенной длины волны попадает в счетчик через щель, большой ширины спектра на фокальном круге не требуется. Более того, с целью уменьшения излишнего рассеянного излучения в спектрометре желательно исключить весь спектр, кроме той линии, которая регистрируется в данный момент.

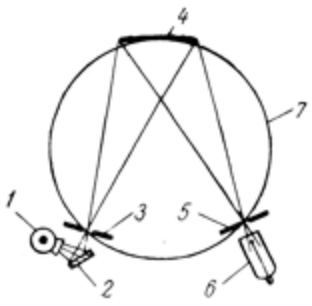

Рис. 111. Схема получения флуоресцентного спектра от плоских образцов по Бёрксу и Бруксу [82].

1 — рентгеновская трубка, *2* — образец, *3* — входная щель, *4* — изогнутый кристалл, *5* — выходная щель, *6* — счетчик, *7* — фокальный круг.

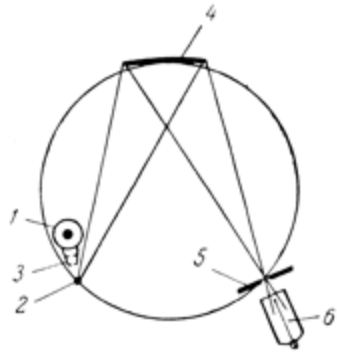

Рис. 112. Схема получения флуоресцентного спектра от волосных образцов по Бёрксу и Бруксу [82].

3 — диафрагмирующая насадка на рентгеновскую трубку. Остальные обозначения те же, что и на рис. 111.

Схемы получения флуоресцентных спектров от плоских и от волосных образцов, удовлетворяющие перечисленным выше условиям, представлены на рис. 111 и 112. При исследовании плоского образца последний устанавливался за фокальным кругом, и лучи проходили

ЭБ "Научное наследие России"

на кристалл через щель, помещенную на самом фокальном круге. В случае волосных образцов анализируемый порошок наносился на тонкую стеклянную нить, которая устанавливалась на фокальном круге. В обоих случаях рентгеновская трубка и образец были неподвижны. Кристалл мог двигаться по фокальному кругу; в ту же сторону, но с вдвое большей угловой скоростью двигалась и выходная щель вместе со счетчиком Гейгера. Таким образом, в этой конструкции при изменении регистрируемой длины волны фокальный круг поворачивается около своего центра.

Спектрометр для крайней коротковолновой области рентгеновских лучей. Бекман [73] построил рентгеновский спектрометр для исследования K-серии тяжелых элементов (73 Ta — 92 U) в области длин волн λ от 0,10 до 0,22 Å. Разложение лучей в спектр осуществлялось кристаллом кварца по методу Кошуа при отражении от плоскостей $(22\bar{4}3)$, для которых постоянная $d = 1012{,}75$ X. Указанной области спектра соответствуют углы φ от 3 до 6°. Радиус изгиба кристалла $R = 2{,}66$ *м*. Рентгеновская трубка с магнитной фокусировкой катодного пучка работала при 500 *кв* и 80 *мка*. Напряжение на трубку подавалось от электростатического генератора Ван-де-Граафа. Стабилизация напряжения обеспечивалась с точностью до 1%. Спектр регистрировался сцинтилляционным счетчиком с кристаллом NaI диаметром 25 *мм*, толщиной 25 *мм*. Для уменьшения фона, вызванного рассеянным излучением и отражениями высших порядков, применено, во-первых, тщательное экранирование свинцом рентгеновской трубки и счетчика, а во-вторых, — выделение импульсов, вызванных исследуемым излучением, с помощью одноканального амплитудного анализатора.

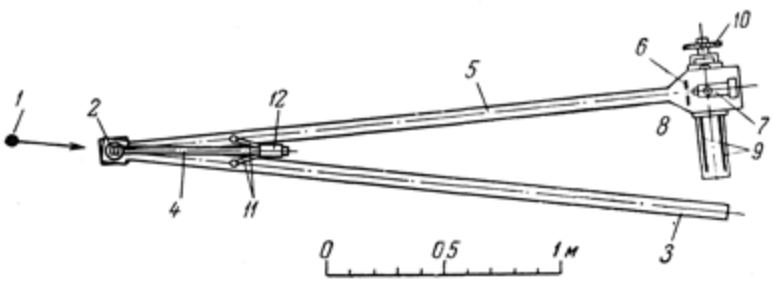

Рис. 113. Кинематическая схема спектрометра Бекмана]73].

Кинематическая схема спектрометра Бекмана показана на рис. 113. Рентгеновские лучи из источника *1* падают на кристалл *2* в направлении неподвижного рычага *3*. Кристаллодержатель жестко связан со стержнем *4*, который может поворачиваться относительно вертикальной оси, проходящей через центр кристалла. Отраженные лучи распространяются вдоль оси рычага *5* и через щель *6* попадают

ЭБ "Научное наследие России"

в счетчик *7*. Рычаг *5* также может поворачиваться около вертикальной оси, проходящей через центр кристалла. Щель и счетчик укреплены на площадке, жестко связанной с рычагом *5*. В этой площадке имеется шлиц, идущий вдоль оси рычага *5*. В шлиц заходит шпилька, укрепленная на каретке *8*; последняя может передвигаться по направляющим *9* с помощью ведущего винта длиной 200 *мм* с шагом резьбы 1 *мм*. Отсчет положения счетчика проводится по миллиметровой шкале и по круговому лимбу *10*, укрепленному на ведущем винте. Лимб имеет 500 делений, позволяющих отсчитывать положение счетчика с точностью до 2 *мк*. Винт позволяет перекрыть интервал длин волн $\Delta\lambda = 76$ X. Дисперсия прибора — 0,382 X/*мм*. Ширина щели — 0,1 *мм*.

Угол падения лучей на отражающие плоскости кристалла должен быть всегда равен углу между этими плоскостями и лучом, идущим от кристалла в направлении щели *6*. Это обеспечивается устройством, состоящим из двух рычагов *11* равной длины и каретки *12*, скользящей вдоль рычага *4*. Одним концом оба эти рычага посажены на вертикальную ось, связанную с кареткой *12*, около которой они могут свободно поворачиваться. Противоположными концами рычаги посажены на вертикальные оси, связанные с рычагами *3* и *5*, как показано на рис. 113. Расстояния от этих осей до оси вращения кристалла равны между собой. Описанная система рычагов, осей и каретки *12* автоматически поворачивает рычаг *4* (а вместе с ним и кристалл *2*) на угол, равный половине угла поворота рычага *5*, несущего счетчик.

В связи с тем, что катодный пучок обнаруживал заметные флуктуации во времени, был применен следующий метод регистрации импульсов счетчика: число импульсов отмечалось всегда до достижения заданного количества электричества, протекающего в анодной цепи рентгеновской трубки. Генератор Ван-де-Граафа поддерживал под высоким отрицательным напряжением катодную часть трубки — электронную пушку. Мишень заземлялась через конденсатор, накапливавший заряд (переносимый анодным током) до стандартной величины 2 *мкк*, после чего электронная спусковая схема («интегратор тока» — см. [83], стр. 404 и след.) быстро разряжала конденсатор. Разряды последнего давали импульсы, заставлявшие срабатывать пересчетную схему. После отсчета заданного числа импульсов (от 300 до 10000) пересчетная схема сцинтилляционного счетчика автоматически выключалась. Таким образом, показания последней всегда относились к заданному «интегральному току». Соответствующий заряд, переносимый анодным током, устанавливался от 600 до 20000 *мкк*.

Коротковолновый спектрометр Дю-Монда. Спектрометр, построенный Дюмондом [74] по развитому им методу, имеет кристалл кварца размерами 72×77 *мм*^{2} и толщиной 1 *мм*, изогнутый по радиусу 2 *м*. Спектр получается при отражении от плоскостей (1340),

ЭБ "Научное наследие России"

расположенных перпендикулярно к поверхности кристалла. Прибор используется для регистрации жесткого рентгеновского и γ-излучений радиоактивных изотопов. Последние помещаются в свинцовом шаре и занимают внутри него объем, имеющий следующую геометрическую форму: в горизонтальной плоскости сечение этого объема имеет вид ромба, одна диагональ которого расположена вдоль направления на центр кристалла и имеет длину 5 *мм*, а другая диагональ, расположенная вдоль фокального круга, имеет длину 0,1 *мм*; высота объема равна 30 *мм*. Излучение выходит из свинцового шара через линейное вертикальное окошко и падает на кристалл с его вогнутой стороны; пройдя кристалл и разложившись в спектр, излучение через веерообразно расходящуюся многопластинчатую диафрагму попадает в специальный многокамерный счетчик (рис. 58, гл. III, раздел 2, *д*) диаметром 82,5 *м*. Диафрагма состоит из шести свинцовых пластин длиной 0,8 *м*; ширина пластин и промежутков между ними одинакова и составляет в узкой части (со стороны счетчика) 4,4 *мм*; высота пластин — 50 *мм*. Пластины заключены в толстостенную трубу из сплава тяжелых металлов (Pb, Sb и Sn) и образуют 7 промежутков для прохода лучей. Диафрагма позволяет отделить отраженный кристаллом пучок лучей от прямого пучка при длинах волн $\lambda > 7$ X.

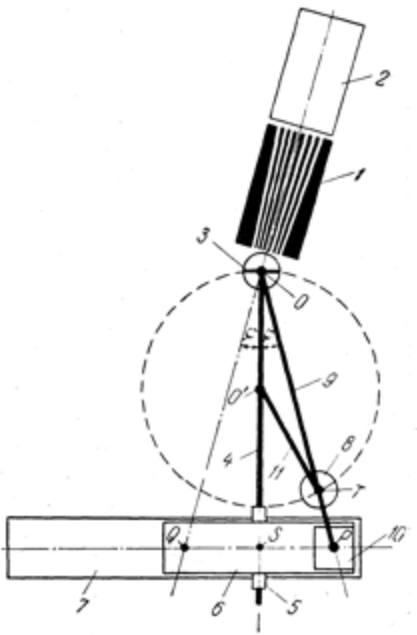

Рис. 114. Кинематическая схема спектрометра Дю-Монда [74].

Кинематическая схема спектрометра Дю-Монда представлена на рис. 114. Ввиду того что наиболее тяжелой частью спектрометра является диафрагма *1*, она вместе со счетчиком *2* установлена неподвижно. Кристалл *3* поворачивается около вертикальной оси *O*, проходящей через его центр; источник излучения *T* с вдвое большей угловой скоростью поворачивается около той же оси. При этом источник автоматически удерживается на фокальном круге. Это достигается следующим устройством. Рычаг *4* поворачивается около оси *O* и жестко связан со столиком кристаллодержателя. На этот рычаг надета скользящая вдоль него муфта *5*, с которой жестко связана каретка *6*. Последняя может скользить на роликах вдоль направляющей *7*, качающейся около неподвижной вертикальной оси *Q*, закрепленной на осевой линии диафрагмы, проходящей через *O*.

ЭБ "Научное наследие России"

Источник излучения T укреплен на ползуне *8*, который может скользить вдоль рычага *9*. Последний поворачивается около оси O, а на своем противоположном конце несет вертикальную ось P, ведущую каретку *10*. Ось P закреплена на рычаге *9* на расстоянии $OP = OQ$. Каретка *10* может скользить по каретке *6*. Центр фокального круга находится на рычаге *4* в точке, через которую проходит вертикальная ось O'. Эта ось связана рычагом *11* с другой вертикальной осью, укрепленной на ползуне *8* в центре источника T. Этот механизм постоянно удерживает источник на фокальной окружности с центром в O'.

На каждом из концов каретки *6* укреплены по два подшипника (один над другим), в которых могут вращаться два винта с одинаковой резьбой. Осевые движения винтов исключены. Нижний винт проходит через муфту, качающуюся на неподвижной оси Q. При вращении этого винта от руки каретка *6* будет скользить вдоль направляющей *7*, изменяя тем самым $\angle QOS = \varphi$ — угол между отражающими атомными плоскостями кристалла и осевой линией коллиматора. Верхний винт связан с нижним винтом двумя одинаковыми шестернями, находящимися в зацеплении. При вращении от руки нижнего винта верхний винт вращается в противоположном направлении с той же угловой скоростью. Верхний винт проходит через муфту, связанную с кареткой *10*, и двигает ее в том же направлении, в котором одновременно перемещается и каретка *6*.

Из приведенного описания следует, что нормаль к кристаллу всегда направлена по оси рычага *4*. Точку пересечения этой оси с прямой QP обозначим S. При сборке механизма расстояния QS и SP устанавливаются равными. При вращении верхнего винта изменяется $\angle SOP$ — угол падения лучей на атомные плоскости кристалла. Устройство механизма обеспечивает постоянное равенство углов

$$\angle QOS = \angle SOP = \varphi.$$

Из этого равенства, а также из условия $OP = OQ$ следует, что ось направляющей *7* всегда будет расположена под прямым углом к рычагу *4*. При равномерном вращении нижнего винта равные отрезки QS и SP будут изменять свою длину также равномерно. Поскольку длины OP и OQ неизменны, отрезки QS и SP всегда пропорциональны величине $\sin\varphi$:

$$QS = SP = OQ \cdot \sin\varphi,$$

а так как, с другой стороны, по закону Вульфа — Брэгга

$$\lambda = \frac{2d}{n} \sin\varphi,$$

то

$$QS = SP = OQ \frac{n}{2d} \lambda.$$

ЭБ "Научное наследие России"

Отсюда следует, что при равномерном вращении нижнего винта длина волны λ, на которую настроен спектрометр, будет также изменяться равномерно. Это позволяет легко сконструировать приспособление для непосредственного отсчета длины волны. Шаг винтов и расстояния OQ и OP выбраны так, что один оборот винтов изменяет длину волны λ точно на 1 X.

На верхнем винте установлен барабан с делениями, позволяющий отсчитывать до 0,001 X.

Если на ползуне *8* в точке T установить щель и за ней (по линии TP) счетчик, то, поместив источник излучения у входа в коллиматор (со стороны, противоположной кристаллу), можно превратить спектрометр Дю-Монда в спектрометр по методу Кошуа, с сохранением всего его механизма. В таком варианте спектрометр может быть использован для регистрации излучений протяженных источников, например для исследования спектров рентгеновской флуоресценции.

Длинноволновый рентгеновский универсальный спектрометр ДРУС. Для исследования спектров в области длин волн от 1,45 до 5,4 Å Блохин [24, 78] построил длинноволновый рентгеновский универсальный спектрометр ДРУС, который в течение ряда лет выпускается Экспериментальными мастерскими Ростовского университета. Разложение в спектр осуществляется по методу Иоганна кристаллом кварца, вырезанным параллельно плоскостям призмы $(10\bar{1}0)$. Прибор рассчитан на интервал углов φ от 20 до 43°, что позволяет регистрировать спектры K-серии элементов от 16 S до 29 Cu и L-серии элементов от 42 Mo до 74 W. С помощью ДРУС можно исследовать как первичные, так и вторичные рентгеновские спектры. Источником излучения служит рентгеновская трубка (рис. 13, гл. I, раздел 3); там же описан и подаватель образцов, позволяющий быстро вводить в трубку образцы через шлюз без нарушения высокого вакуума во всем объеме прибора (при исследовании спектров флуоресценции).

Спектрометр выпускается в трех вариантах. Модель ДРУС-1 наиболее приспособлена для рентгено-спектрального количественного анализа на отдельные элементы. Регистрация спектра производится счетчиком Гейгера типа МСТР-3 (рис. 55). Импульсы счетчика после предусилителя передаются в электроизмерительный шкаф, в котором они формируются, усиливаются и интегрируются. После дополнительного усиления выходной ток интегратора измеряется профильным стрелочным гальванометром. Кроме того, шкаф имеет выводы для присоединения пересчетной схемы типа ПС-64 и электромеханического счетчика импульсов (последние два прибора иногда встраиваются в шкаф). В шкафу имеются также выпрямитель для питания счетчика (до 2,4 *кв*) и стабилизатор анодного тока рентгеновской трубки, собранный по схеме рис. 24. Схема интегрирования импульсов имеет независимые переключатели сопротивлений R и емкостей C

ЭБ "Научное наследие России"

интегрирующей ячейки. Это позволяет выбрать нужное значение RC от 0,5 до 60 *сек* и одно из двух возможных значений статистической ошибки измерений. За стабильностью высокого напряжения, питающего рентгеновскую трубку, в процессе измерений необходимо все время следить.

Кинематическая схема ДРУС-1 и ход лучей в ней представлены на рис. 115. Здесь *1* — катод, служащий для возбуждения первичных

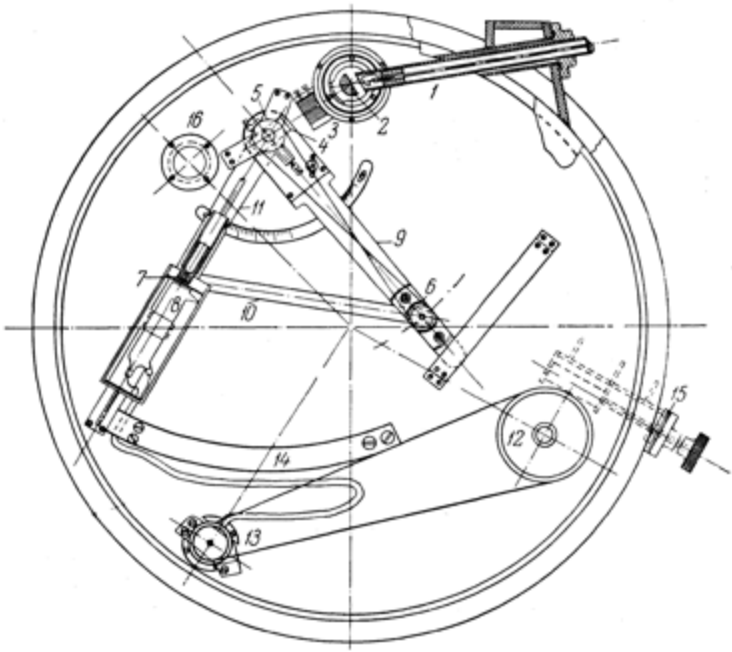

Рис. 115. Кинематическая схема спектрометра ДРУС-1 [24].

лучей при регистрации спектров флуоресценции; *2* — анод, под ним расположен излучатель вторичных спектров; *3* — многопластинчатая диафрагма, пластинки которой веерообразно расходятся в сторону кристаллодержателя *4*. Кристалл изогнут по радиусу 0,5 *м*. Над центром его неподвижно укреплен шкив *5*, связанный накрест стальными лентами со шкивом *6*, диаметр которого в два раза меньше диаметра шкива *5*. После разложения в спектр лучи проходят через щель *7* в счетчик *8*. Кристаллодержатель *4* установлен на рычаге *9*, который может поворачиваться вокруг вертикальной оси, проходящей под центром кристалла и шкива *5*. На том же рычаге на расстоянии 0,25 *м* от этой оси укреплены подшипники, в которых может поворачиваться ось, жестко связанная со шкивом *6* и рычагом *10*. На противоположном конце этого рычага на расстоянии 0,25 *м* от оси шкива *6* укреплена другая вертикальная ось,

ЭБ "Научное наследие России"

расположенная точно под щелью *7* и ведущая каретку счетчика *8*. Каретка скользит по направляющим вдоль рычага *11*, который может поворачиваться вокруг оси, расположенной под центром кристалла.

Описанное устройство при перемещении рычага *11* автоматически устанавливает ось счетчика под тем же углом к кристаллу, что и угол падения рентгеновских лучей: угловая скорость поворота рычага *11* вдвое больше угловой скорости поворота рычага *9*. Щель *7* расположена на фокальном круге, центр которого совпадает с центром шкива *6*, а ось счетчика *8* всегда направлена на центр кристалла.

Привод всего механизма осуществляется через шлиф, передающий движение внутрь вакуумного барабана спектрометра. На оси шлифа внутри барабана расположен шкив *12*, соединенный стальными лентами (натянутыми роликом *13*) с дугой *14*, укрепленной на рычаге *11*. На том же шлифе снаружи укреплено червячное колесо, связанное с червячным валиком, несущим отсчетный лимб *15*. Откачка спектрометра производится через отверстие *16*.

Конструкция приводного устройства показана на рис 116. Шкив *1* (*12* на рис. 115) находится внутри вакуумного барабана. Через дно барабана проходит шлиф *2*, на оси которого может свободно поворачиваться разрезное червячное колесо *3*, связанное с червячным валиком *4*. В нижней половине червячного колеса укреплены три шпильки *5*, натягиваемые тремя пружинами *6*; концы этих пружин опираются на шпильки, жестко связанные с верхней половиной червячного колеса. При сборке нижняя половина закручивается по отношению к верхней, после чего червячный валик *4* сцепляется с червячным колесом. Благодаря натяжению пружин *6* исключается люфт в этом соединении. Продольный люфт червячного валика устраняется за счет винта с конусом, входящим в конусное углубление на конце этого валика. После натяжения валика винт закрепляется гайкой и контргайкой. Червячный валик в модели ДРУС-2 вращают от руки. Если при этом эксцентрики *7* не прижимают деталь *8* к червячному колесу, ось шлифа *2* не будет двигаться.

Деталь *8* может в небольших пределах (порядка 0,5 *мм*) двигаться вдоль оси шлифа, но шпонка препятствует проворачиванию ее вокруг этой оси. Фрикционное сцепление детали *8* с червячным колесом *3* осуществляется с помощью двух колец *9* из материала с большим коэффициентом трения. Если кольца не сжаты, шлиф *2* можно повернуть за рукоятку, расположенную внизу оси шлифа. Но если эксцентрики *7* сжали кольца *9*, то привод шлифа может быть осуществлен только от червячной пары *3*—*4*. Таким образом, можно легко перейти от быстрого углового перемещения механизма спектрометра к медленному микрометрическому перемещению его. На оси шлифа расположен лимб *10*, отсчет по которому зависит линейно от угла φ Вульфа — Брэгга; лимб имеет 200 делений — столько же, сколько зубьев у червячного колеса *3*. Сотые доли деления лимба

ЭБ "Научное наследие России"

могут быть отсчитаны по второму лимбу (*15* на рис. 115), укрепленному на оси червячного валика *4*. Шкалу лимба *10* можно легко проградуировать в углах Вульфа — Брэгга по максимумам нескольких ярких линий. Соответствующий график представляет собой прямую линию. Одному делению лимба червячного валика соответствует

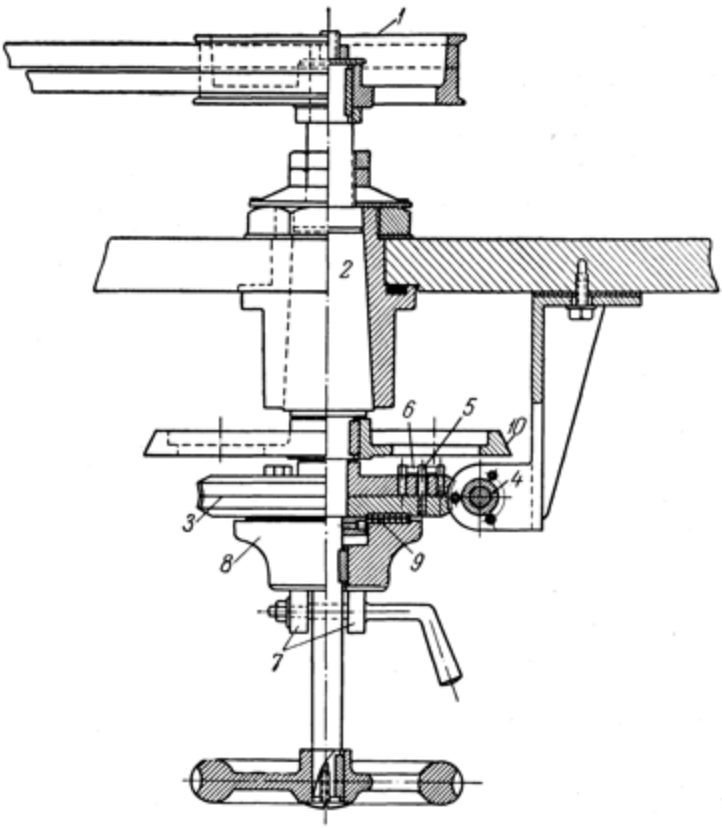

Рис. 116. Приводное устройство спектрометра ДРУС-1.

перемещение входной щели счетчика вдоль фокального круга примерно на 0,01 *мм*. Во всех соединениях частей, движущихся внутри барабана спектрометра, применено только трение качения. Стальные ленты жестко связаны со шкивами *5*, *6*, *12* и дугой *14* (рис. 115). Все это позволяет почти исключить люфт и мертвый ход механизма. При прецизионных измерениях следует снимать кривую распределения интенсивности по спектру при движении механизма только в одну сторону. В этом случае роль мертвого хода исключается.

Кристалл изогнут по методу Гильварга (рис. 91). Конструкция кристаллодержателя и его столика показана на рис. 117. Кварцевая

ЭБ "Научное наследие России"

кристаллическая пластинка *1* площадью 40×10 *мм*^{2} и толщиной 0,3 *мм* опирается на два вертикальных призматических столбика *2*. С другой стороны на концы пластинки нажимают винты *3*, сообщающие ей нужную кривизну. Пластинка стоит на двух опорах, имеющих форму горизонтальных полуцилиндров (или призм). После оптической фокусировки (см. раздел 1, *г* этой главы) винты *3* заклеиваются шеллаком в своих разрезных стойках.

Регулирование апертуры кристалла производится лезвием *4*, которое подается винтом *5*. В нижней части кристаллодержателя и в его

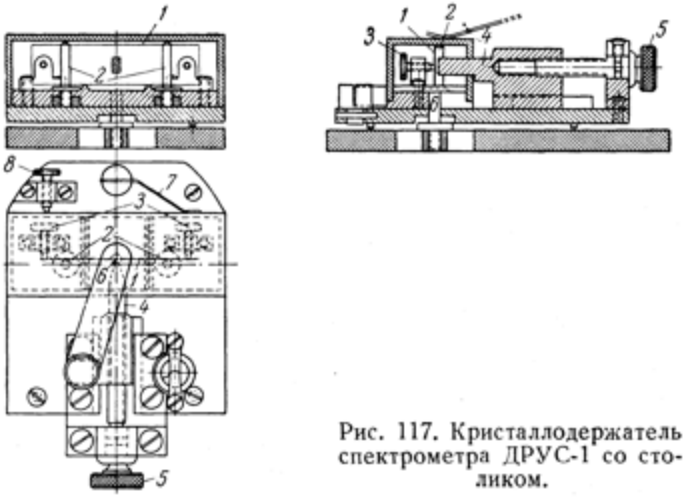

Рис. 117. Кристаллодержатель спектрометра ДРУС-1 со столиком.

столике имеются отверстия, расположенные точно под центром кристалла. Через эти отверстия проходит шпилька *6*, укрепленная точно по центру оси, вокруг которой поворачиваются рычаги (*9* и *11* на рис. 115). Шпилька обеспечивает совпадение центра этой оси с центром кристалла. При юстировке кристалла в горизонтальной плоскости его можно поворачивать винтом *8* около шпильки *6*; обратное движение обеспечивает пружина *7*. Юстирование в вертикальном направлении производится тремя винтовыми ножками столика и пружиной, притягивающей столик к рычагу (*9* на рис. 115). Сверху на кристаллодержатель давит плоская пружина, прижимающая его к столику.

Общий вид спектрометра ДРУС-1 с электроизмерительным и стабилизирующим шкафом представлен на рис. 118. Модель ДРУС-2 отличается от ДРУС-1 наличием синхронного двигателя и редуктора, передающего вращение червячному валику *4* (рис. 116) либо без замедления, либо с замедлением в 4 или 20 раз. Кроме того, шкаф ДРУС-2 имеет встроенный самописец типа ЭПП-09 или ПС-1. Это позволяет автоматически записывать распределение интенсивности по спектру, что обеспечивает, в частности, возможность проведения не

ЭБ "Научное наследие России"

только количественного анализа на отдельные элементы, но также качественного и полуколичественного анализов на несколько десятков элементов. Количественный анализ на ДРУС-2 удобнее всего производить при выключенном редукторе, вращая червячный валик от руки.

Модель ДРУС-3 отличается от ДРУС-2 наличием второго, контролирующего счетчика Гейгера — монитора; последний принимает излучение от стандарта, состоящего из чистого элемента, на который проводится анализ. Исследуемый образец и стандарт находятся рядом и совместно вводятся через шлюз в рентгеновскую трубку. Вторичное излучение образца и стандарта одновременно возбуждается первичным излучением анода. Импульсы монитора после предусилителя поступают в электроизмерительный шкаф, формируются и интегрируются особой ячейкой *RC*. Ток интегрирования используется для воздействия на накал рентгеновской трубки. Этой цели служит «электронный стабилизатор интенсивности», который заменяет в модели ДРУС-3 стабилизатор анодного тока, имеющийся в ДРУС-1 и ДРУС-2. Монитор обеспечивает прецизионность записи спектра самописцем, встроенным в шкаф, а также высокую точность измерений по точкам при регистрации импульсов рабочего счетчика Гейгера пересчетной схемой и электромеханическим счетчиком. Это позволяет использовать ДРУС-3 не только для качественного, полуколичественного и количественного анализов, но и для исследования тонкой структуры вторичных спектров испускания.

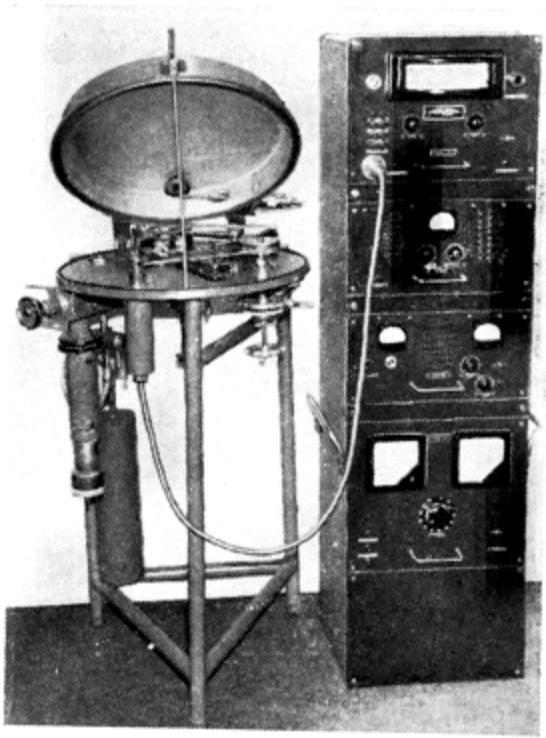

Рис. 118. Общий вид спектрометра ДРУС-1 с электроизмерительным и стабилизирующим шкафом.

Длинноволновый фокусирующий спектрометр Олина. Спектрометр с фокусировкой по методу Иоганна, предназначенный только для исследования тонкой структуры узких участков спектра, построил Олин [77]. Аналогичный по конструкции спектрометр описан Брог-

ЭБ "Научное наследие России"

реном [36]. Принцип устройства этих приборов, рассчитанных на углы φ в пределах от 20 до 70°, показан на рис. 119. Переход от одной области длин волн к другой и соответствующее изменение угла φ производятся перемещением центра кристалла и входной щели счетчика (вместе с самим счетчиком) вдоль оси AA. При этом кристалл поворачивается каждый раз на требуемый угол так, чтобы отраженный луч был направлен вдоль оси AA. Кристаллодержатель и счетчик находятся на каретках, которые могут скользить вдоль общих направляющих, расположенных параллельно оси AA. Вдоль этой оси расположена шкала, по которой производится отсчет положений центра кристалла и щели счетчика.

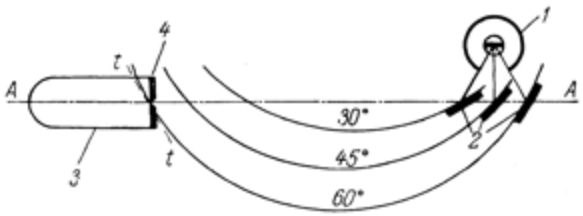

Рис. 119. Принцип устройства спектрометров Олина [77] и Брогрена [36].

1 — рентгеновская трубка, *2* — кристалл (в трех положениях), *3* — счетчик Гейгера, *4* — входная щель. Дуги, помеченные 30°, 45° и 60°, — части фокального круга при настройке прибора на указанные углы; *tt* — касательная к фокальному кругу.

Ось счетчика всегда направлена по оси AA. На каретке счетчика имеется поворотный круг, несущий салазки, которые позволяют перемещать счетчик поступательно под любым углом к оси AA. Перед откачкой спектрометра при подготовке его к исследованию определенного участка спектра производятся установка каретки кристалла вдоль оси AA и требуемый поворот кристаллодержателя. При этом добиваются совпадения щели счетчика с фокальным кругом. Салазки на поворотном круге каретки счетчика устанавливаются параллельно касательной к фокальному кругу. Прецизионный винт, перемещающий счетчик по этим салазкам, связан гибким металлическим тросиком с червячным колесом, ось которого закреплена неподвижно на плите основания спектрометра. Червячный валик приводится во вращение снаружи через вакуумный ввод.

Преимуществом спектрометров описанного выше типа является их вытянутость в одном направлении и узость в другом. Это позволяет применить большой радиус кривизны кристалла — 1 *м* и поместить спектрометр в длинный узкий барабан со сравнительно небольшим вакуумным объемом. Однако эти спектрометры обладают и рядом недостатков: они требуют предварительной установки всех частей прибора каждый раз по специальному расчету, позволяют

ЭБ "Научное наследие России"

изучать лишь узкие участки спектра. Наконец, перемещение щели счетчика по касательной к фокальному кругу по мере удаления от самого круга сопровождается некоторой потерей разрешающей силы. При этом ось счетчика, оставаясь параллельной оси *AA*, уже не будет направлена на центр кристалла, что может привести к небольшому изменению чувствительности регистрации спектра.

Длинноволновый большой фокусирующий спектрометр Сандстрёма. Для устранения перечисленных выше недостатков спектрометров Олина и Брогрена, Сандстрём [80, 81] построил спектрометр

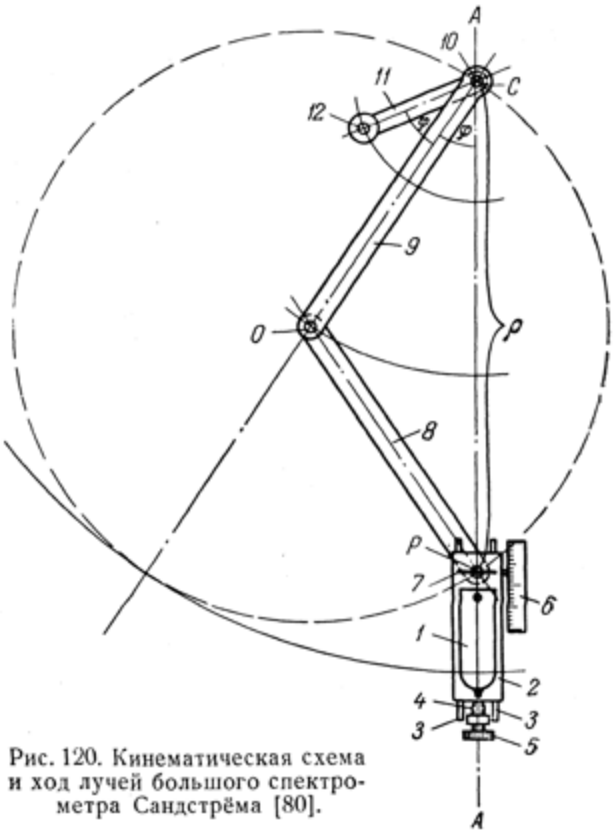

Рис. 120. Кинематическая схема и ход лучей большого спектрометра Сандстрёма [80].

оригинальной конструкции с кристаллом, фокусирующим по методу Иоганна и изогнутым по радиусу 2 *м*. Прибор помещен в вакуумной трубе диаметром 1 *м* и длиной 2,5 *м*. Он рассчитан на область углов φ от 35 до 80°, что позволяет, применяя различные кристаллы, исследовать спектры в пределах длин волн от 3,5 до 19,6 Å. Спектрометр предназначен только для исследований тонкой структуры спектров. Кинематическая схема его и ход лучей показаны на рис. 120.

ЭБ "Научное наследие России"

Счетчик *1* укреплен на каретке *2*, которая может скользить по направляющим *3*, параллельным оси счетчика. Перемещение каретки на небольшую длину осуществляется прецизионным винтом *4* с шагом 1 *мм*. Отсчет положения каретки в пределах 1 *мм* производится через стеклянное окошко с точностью до 0,001 *мм* по лимбу *5*, освещенному лампочкой. Движение винту *4* можно передать извне через торцовую крышку барабана. При перемещении каретки более чем на 1 *мм* целое число миллиметров отсчитывается по шкале *6*, также освещенной лампочкой. Изображение этой шкалы отбрасывается оптической системой на полупрозрачное стекло с нанесенной на нем отсчетной стрелкой. Ось счетчика перемещается по направлению оси *AA*.

Входная щель *7* счетчика укреплена на той же каретке *2*. Под щелью находится ось *P*, около которой может поворачиваться рычаг *8*. Противоположный конец его связан осью *O* с рычагом *9*. На другом конце этого рычага установлен кристаллодержатель *10*. Под центром кристалла проходит ось *C*, около которой поворачивается рычаг *9*. Ось *C* расположена на линии *AA*. Расстояния *OP* и *OC* устанавливаются равными радиусу фокального круга, т. е. половине радиуса *R* изгиба кристалла. Нормаль к кристаллу устанавливается по оси рычага *9* и проходит через ось *O*. Тогда угол *OCP* будет равен углу φ Вульфа — Брэгга. Под тем же углом φ устанавливается рычаг *11*, несущий рентгеновскую трубку *12*. Рычаг *11* может также поворачиваться около оси *C*.

Расстояние ρ щели *7* счетчика от оси *C* равно

$$\rho = R \sin \varphi.$$

По закону Вульфа — Брэгга имеем:

$$\sin \varphi = \frac{n\lambda}{2d}.$$

Отсюда получаем:

$$\rho = \frac{nR}{2d}\lambda. \qquad (4,34)$$

Это позволяет проградуировать отсчеты положения каретки по длинам волн:

$$n\lambda = \frac{2d\rho}{R}. \qquad (4,35)$$

Обратная волновая дисперсия D_λ равна

$$D_\lambda = \frac{\Delta\lambda}{\Delta\rho} = \frac{2d}{nR} = \text{const } (\lambda). \qquad (4,36)$$

Таким образом, отсчеты ρ положения щели счетчика линейно зависят от длины волны λ, а волновая дисперсия оказывается постоянной для всего спектра.

ЭБ "Научное наследие России"

Построенный Сандстрёмом на описанном принципе спектрометр отличается тем, что плоскость фокального круга расположена вертикально. Рычаги *8* и *9*, соединенные осью *O*, свободно свисают вниз. Так как прецизионный винт *4* дает лишь небольшой ход, то для настройки спектрометра в широком интервале углов φ имеется другой винт с шагом 6 *мм*. Этот винт двигает одновременно две каретки, перемещающиеся параллельно друг другу всегда на равные расстояния. Одна из этих кареток несет ось *C* кристаллодержателя, другая — рентгеновскую трубку. Эти перемещения производятся заранее, перед началом работы. Угловая установка трубки может быть произведена снаружи через вакуумный ввод, но в процессе измерений трубка остается неподвижной, так же как и ось *C*.

В отличие от описанных выше спектрометров Олина и Брогрена, в ходе измерений щель счетчика движется точно по фокальному кругу и ось счетчика направлена строго на центр кристалла. При радиусе кривизны кристалла 2 *м* рабочая часть его вдоль фокального круга имеет длину до 20 *мм*, а в перпендикулярном направлении — 2 *мм*. Ширины линий, измеренные этим прибором [81], оказались лишь не намного больше естественной ширины линий по определениям на двукристальном спектрометре, а в некоторых случаях — даже меньше, что указывает лишь на допущенные ранее ошибки в оценке естественной ширины линий.

г) Квантометры

Спектрометры с одновременной регистрацией нескольких длин волн принято называть *квантометрами*. Они служат для экспрессного количественного определения содержания нескольких определенных элементов в большой партии однотипных образцов. Если исследуется состав бинарного сплава, то достаточен двухканальный квантометр. Такие приборы построили Драгокоупил и Мареш [84] и Бёркс и Брукс [85]. Первый из этих приборов состоял из двух двукристальных спектрометров с регистрацией счетчиком Гейгера флуоресцентного излучения одного и того же образца. Один из спектрометров был настроен на аналитическую линию одного из определяемых элементов, второй спектрометр — на линию другого элемента. Отношение измеренных интенсивностей не зависит от анодного тока, а при близких потенциалах возбуждения — мало зависит и от высокого напряжения, приложенного к рентгеновской трубке. Применение двукристальных спектрометров с плоскими кристаллами позволило получить высокую разрешающую силу при малых габаритах спектрометров.

Спектрограф Бёркса и Брукса [85] имеет еще меньшие размеры. В нем используются два малых плоских кристалла фтористого лития толщиной 0,1 *мм*; спектр получается при отражении от узкого ребра кристалла. На оба кристалла одновременно падает флуоресцентное

ЭБ "Научное наследие России"

излучение от исследуемого образца. Спектры регистрируются на общую фотопленку, изогнутую по радиусу 57,3 *мм*. Для уменьшения поглощения длинноволнового излучения камера спектрографа откачивается, либо наполняется гелием. Время экспозиции составляет 0,5—1 час. Чувствительность прибора достаточна для обнаружения 2% Mn в стали или 0,5% Mn в алюминии. Несмотря на малые размеры, разрешающая способность спектрографа достаточно высока для разделения линий Mn $K\alpha$ ($\lambda = 2{,}10$ Å) и Cr $K\beta$ ($\lambda = 2{,}08$ Å).

Бёркс и Брукс [82] построили также трехканальный фокусирующий квантометр (рис. 121), каждый из каналов которого представляет собой самостоятельный спектрометр с регистрацией счетчиком Гейгера, работающий по схеме рис. 111 или 112, но с общим образцом в качестве источника флуоресцентного излучения и с общим фокальным кругом (последнее условие не обязательно). Квантометр, в частности, был применен для анализа сталей на Cr, Ni и Mo. Каждый из каналов был настроен на регистрацию дублета $K\alpha$ одного из этих элементов и жестко закреплен в таком положении. Для определения Ni и Cr были применены кристаллы флюорита, изогнутые по радиусу 200 *мм*, и счетчики Гейгера, наполненные аргоном. Для определения Mo кристалл флюорита был изогнут по радиусу 400 *мм*. При разных радиусах кривизны кристаллов входная щель *3* располагалась в точке пересечения фокальных окружностей всех кристаллов.

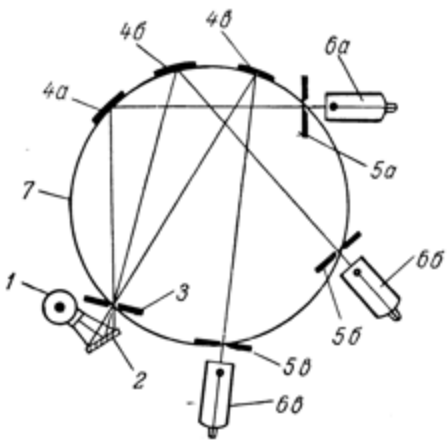

Рис. 121. Схема хода лучей в квантометре Бёркса и Брукса [85].

Обозначения — те же, что и на рис. 111; *а*, *б* и *в* соответствуют трем каналам квантометра.

Дальнейшее увеличение числа каналов не позволяет расположить соответствующие спектрометры в одной общей плоскости. Поэтому в четырехканальном квантометре Адлера и Аксельрода [86] лучи в каждом спектрометре распространяются в вертикальной плоскости (рис. 122). Рентгеновская трубка *1* освещает сверху образец в держателе *2*, расположенный горизонтально. Флуоресцентное излучение в четырех направлениях проходит через коллиматоры Соллера *3* в самостоятельные спектрометры с плоскими кристаллами *4* и регистрируется счетчиками Гейгера *5*. Из этих спектрометров три собраны на простейших вертикальных гониометрах *6* (рис. 123) и настраиваются каждый на отдельный элемент. Четвертый спектрометр имеет приспособление *7* для автоматического плавного прохождения по всему спектру; последний регистрируется самописцем.

ЭБ "Научное наследие России"

Вертикальный гониометр Адлера и Аксельрода (рис. 123) имеет две пары связанных между собой шестерен: *5*, *6* — с передачей 1 : 2 и *7*, *8* — с передачей 1 : 1. Шестерни *5* и *7* укреплены на ведущем

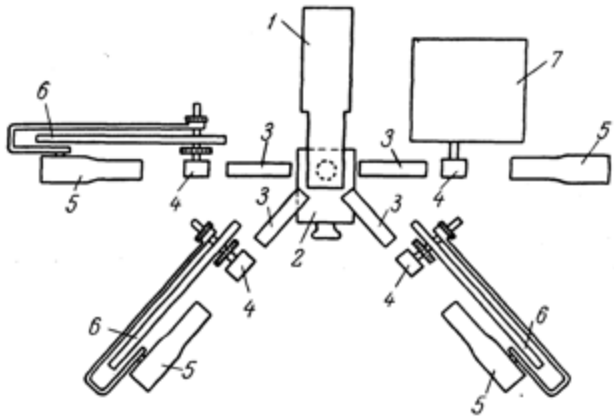

Рис. 122. Схема квантометра Адлера и Аксельрода [86].

валу *10*, который вращают от руки. С шестерней *8* связан ведомый вал *11*, вместе с которым вращается кристалл *1*, и указатель *4*, позволяющий отсчитать угловое положение по лимбу *3*. Рамка *9*,

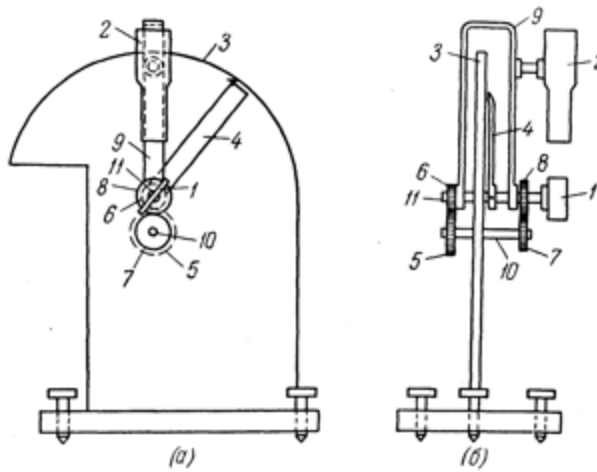

Рис. 123. Схема устройства гониометра Адлера и Аксельрода [86].

несущая счетчик Гейгера *2*, жестко связана с шестерней *6* и вместе с ней свободно поворачивается на ведомом валу *11*. При перемещении кристалла на угол $\Delta\varphi$ описанное устройство автоматически поворачивает счетчик на угол $2\Delta\varphi$; тем самым постоянно обеспечи-

ЭБ "Научное наследие России"

ваются требуемые по законам отражения взаимные расположения падающего луча, кристалла и счетчика.

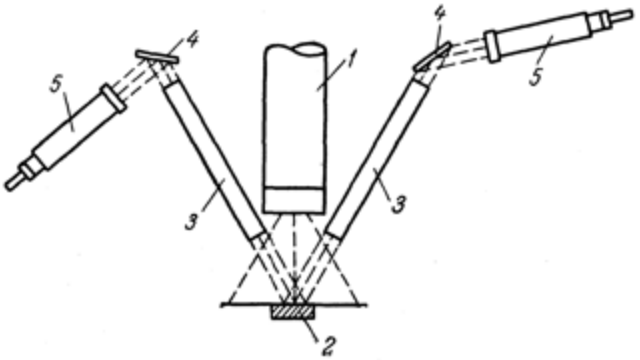

Рис. 124. Схема квантометра Геслера и Кемпа [87—91] с дисперсионными ячейками, плоскими кристаллами и регистрацией счетчиками Гейгера.

1 — рентгеновская трубка, *2* — исследуемый образец, *3* — коллиматор Соллера, *4* — плоские кристаллы, *5* — счетчики Гейгера.

Наиболее совершенный рентгеновский квантометр спроектирован Геслером, Кемпом и Джонсом [87—90]. В настоящее время в США налажен промышленный выпуск двух типов этого прибора [55] на 8 каналов. Флуоресцентное излучение регистрируется либо счетчиками Гейгера, либо сцинтилляционными счетчиками по схеме, близкой к разработанной для оптического квантометра [91]. Прибор выпускается в нескольких вариантах; в одном из них датчиком является так называемая «дисперсионная ячейка», в другом — «недисперсионная ячейка».

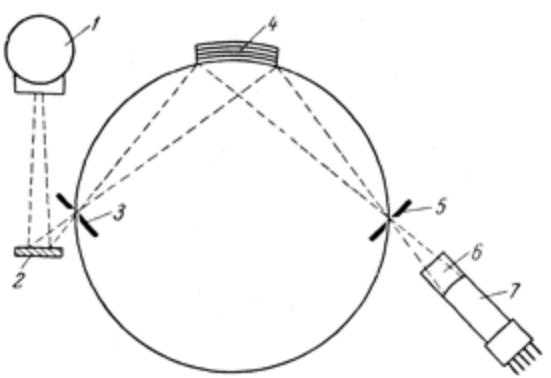

Рис. 125. Схема квантометра Геслера, Кемпа и Джонса [87, 88, 90] с дисперсионными ячейками, изогнутыми кристаллами и регистрацией сцинтилляционными счетчиками.

1 — рентгеновская трубка, *2* — исследуемый образец, *3* — входная щель, *4* — кристалл-анализатор, *5* — выходная щель, *6* — люминесцирующий кристалл, *7* — ФЭУ.

На рис. 124 представлена схема квантометра с дисперсионными ячейками, в котором применены плоские кристаллы и регистрация счетчиками Гейгера. Разложение в спектр осуществляется по методу Соллера. На рис. 125 изображена схема другого варианта квантометра, также с дисперсионными

ЭБ "Научное наследие России"

ячейками, в которых, однако, спектр разлагается по методу Иоганна, а излучение регистрируется сцинтилляционными счетчиками. Из восьми одинаковых ячеек одна используется для регистрации флуоресцентного излучения какого-либо стандарта. Этим стандартом может быть основной компонент исследуемого образца, либо особый образец. Остальные семь ячеек настраиваются на регистрацию аналитических линий различных элементов в пределах длин волн от 0,6 до 3,1 Å. Для разложения лучей в спектр обычно используются кристаллы фтористого лития. Выбор угла Вульфа — Брэгга возможен в пределах от 9 до 50°.

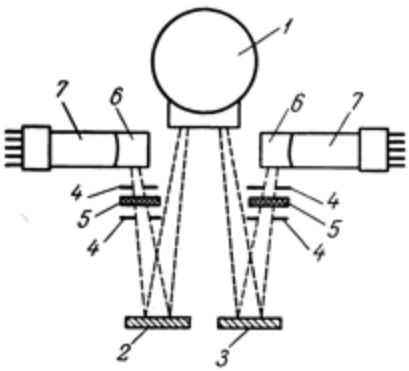

Рис. 126. Схема квантометра Геслера, Кемпа и Джонса [87, 88, 90] с недисперсионными ячейками и регистрацией сцинтилляционными счетчиками.

1 — рентгеновская трубка, *2* — исследуемая проба, *3* — стандарт, *4* — диафрагмы, *5* — селективные фильтры, *6* — люминесцирующие кристаллы, *7* — ФЭУ.

Недисперсионные ячейки (рис. 126) выделяют селективными фильтрами нужную сравнительно узкую область спектра. Разрешающая сила их значительно ниже, чем в случае дисперсионных ячеек, однако существенным преимуществом первых является более высокая (в 5—10 раз) интенсивность регистрируемого излучения.

Регистрация спектра производится в квантометрах XRQ и XIQ в соответствии с блок-схемой, представленной на рис. 127. Общий стабилизированный высоковольтный выпрямитель *2* питает все восемь счетчиков Гейгера *1*. После включения квантометра импульсы каждого счетчика накапливаются на конденсаторах соответствующих интеграторов *3* до тех пор, пока счетчик, регистрирующий излучение стандарта, не даст заданное число импульсов. В этот момент все счетчики автоматически выключаются, и переключатель *4* (также автоматически) поочередно подключает каждый из семи рабочих каналов к усилителю *5* и регуляторам установки нуля *6* и чувствительности *7*. Результаты записываются регистрирующим милливольтметром *8* на бумажной ленте. Весь количественный анализ на семь элементов

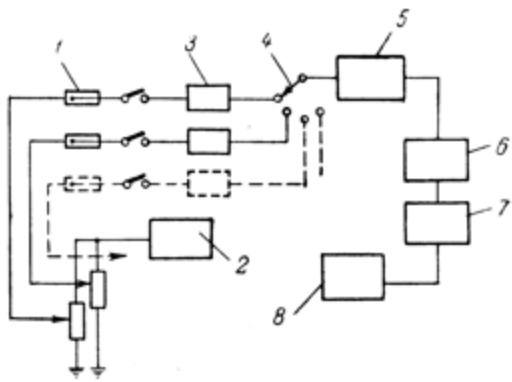

Рис. 127. Блок-схема квантометра Геслера и Кемпа [87, 89, 90].

ЭБ "Научное наследие России"

производится за 2,5 мин. Точность его весьма высока и практически не зависит от колебаний интенсивности источника излучения, так как один из восьми каналов использован в качестве монитора. Расшифровка результатов отнимает очень мало времени благодаря тому, что лента самописца разграфлена для каждого элемента непосредственно в процентах, либо с точностью до целочисленного множителя. В получаемые результаты необходимо, однако, вносить некоторые поправки, связанные с эффектами избирательного поглощения и возбуждения (см. гл. VIII).

д) Рентгеновские микроанализаторы

Рентгеновскими микроанализаторами называются спектрометры, предназначенные для исследования состава очень малых объемов вещества. Первый такой прибор был предложен Гамошем [92, 93]. В этом микроанализаторе (рис. 128) рентгеновская трубка возбуждает

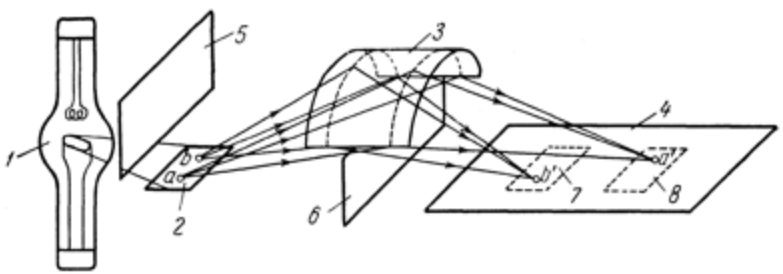

Рис. 128. Рентгеновский микроанализатор Гамоша [93, 94].

1 — рентгеновская трубка, *2* — исследуемый образец, *3* — изогнутый кристалл, *4* — фотопластинка, *5* и *6* — экраны, *7* и *8* — изображения образца в лучах разной длины волны, *a* и *b* — включения, состоящие из разных элементов, *a'* и *b'* — изображения этих включений.

флуоресцентное излучение поверхности шлифа какого-либо металла, сплава или другого объекта, обладающего микронеоднородностями состава. Спектр получается по методу Гамоша (см. выше). Если в состав зерен *a* и *b* входят разные элементы, то спектральные изображения в лучах соответствующей длины волны будут получены от разных круговых сечений кристалла (показанных на рис. 128 пунктиром). Эти изображения выйдут на различных участках фотопластинки. Таким образом, микроанализатор Гамоша позволяет изучить распределение элементов по поверхности шлифа.

Микроанализатор со значительно большей разрешающей силой построен Кастеном и Гинье [94—96]. Этот прибор (рис. 129) состоит из трех основных частей: электронно-оптической системы, дающей игольчатый электронный луч-зонд (размеры его в фокусе порядка 1—2 *мк*^{2}), рентгеновского спектрометра по Иоганссону и металлографического оптического микроскопа. Разрешающая сила прибора

ЭБ "Научное наследие России"

составляет около 2 *мк*. При исследовании металлографического шлифа какого-либо сплава электронный зонд под контролем оптического микроскопа наводится на определенное зерно. Возбужденные в этом зерне рентгеновские лучи поступают в спектрометр. Микроанализатор позволяет провести количественный анализ зерна в данной точке на целый ряд элементов, либо найти распределение содержания одного из этих элементов по разным точкам вдоль выбранного направления.

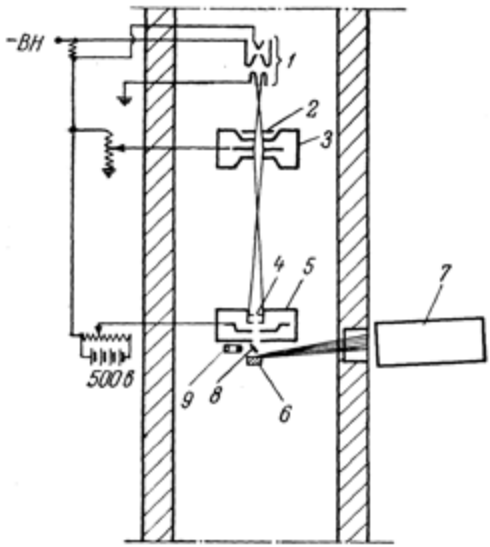

Рис. 129. Микроанализатор Кастена и Гинье [95, 96].

1 — электронная пушка, *2* — диафрагма, *3* — первая собирающая электростатическая линза, *4* — апертурная диафрагма, *5* — вторая собирающая электростатическая линза, *6* — исследуемый образец, *7* — рентгеновский спектрометр, *8* — зеркало, *9* — объектив металлографического оптического микроскопа, *ВН* — высокое напряжение.

Теоретические основы анализа «в точке» исследованы Кастеном и Деканом [97, 98]. В первой из этих работ показано, что при ускоряющем напряжении 29 *кв* и медной мишени глубина проникновения электронного зонда имеет порядок 2 *мк*. Интенсивность возбуждаемого в меди излучения уменьшается с глубиной пропорционально количеству электронов катодного пучка, дошедших до этой глубины, и мало зависит от уменьшения их энергии (при прохождении слоя меди толщиной 1 *мк* энергия электронов уменьшается всего на 5 *кэв*). Во второй работе исследовано влияние флуоресцентного излучения, возбужденного сплошным спектром в соседних с данной точкой объемах, и показано, что при напряжении 20 *кв* интенсивность излучения цинка в месте своего возникновения увеличивается за счет флуоресцентного излучения на 6,8%, а при выходе под углом 16° к поверхности (под этим углом исследуемый пучок лучей выходит из поверхностного слоя образца в направлении спектрометра) — на 3,6%. Если в исследуемом зерне содержание цинка мало́, а в соседних объемах — велико, то в результат количественного определения содержания цинка необходимо ввести соответствующую экспериментальную поправку. Если при большом содержании цинка в соседних объемах содержание его в исследуемой точке менее 4—5%, то точный количественный анализ становится невозможным.

Микроанализатор промышленного типа создан Бёрксом и Бруксом [101] на основе описанного выше прибора Кастена и Гинье.

ЭБ "Научное наследие России"

Аналогичный микроанализатор построен Боровским и Ильиным [75, 76]. Устройство его представлено на рис. 130. Электронно-оптическая система этого прибора дает фокусное пятно размерами 2—4 *мк*. Ускоряющее напряжение может меняться в пределах от 30 до 50 *кв*. Глубина проникновения электронов в образец имеет порядок 2—5 *мк*. Анодный ток трубки можно регулировать в пределах от 0,1 до 1 *мка*. Рентгеновские лучи разлагаются в спектр

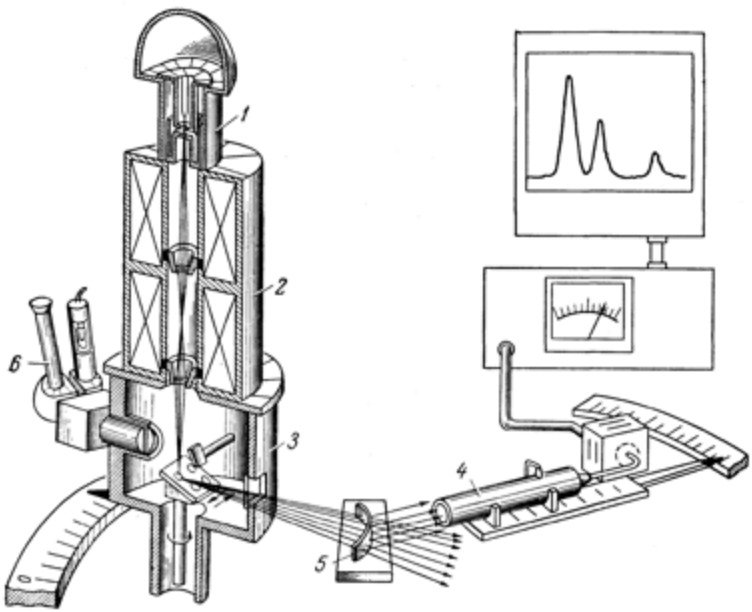

Рис. 130. Микроанализатор Боровского и Ильина [75, 76].

1 — электронная пушка, *2* — система фокусирующих магнитных линз, *3* — камера исследуемого образца, *4* — счетчик фотонов, *5* — изогнутый кристалл, *6* — металлографический оптический микроскоп.

изогнутым по радиусу 300 *мм* кристаллом кварца по методу Дюмонда; спектр регистрируется счетчиком с помощью электроизмерительной колонки от рентгено-структурной установки УРС-50-И. Запись интенсивности рентгеновского излучения, поступающего в счетчик, производится либо при неподвижном образце и непрерывно движущемся вдоль спектра счетчике, либо при неподвижном счетчике и непрерывно движущемся образце. Скорость движения образца можно менять в пределах от 10 до 120 *мк/мин*. При этом запись интенсивности, регистрируемой счетчиком, может быть получена с увеличением масштаба до $2 \cdot 10^4$. Чувствительность определения отдельных элементов — порядка $0{,}1\%$.

Дальнейшее развитие микроанализатора Кастена привело к созданию прибора [99], позволяющего непосредственно видеть на снимке

ЭБ "Научное наследие России"

топографию распределения отдельных элементов — примесей к основному металлу. Особое электростатическое устройство заставляет игольчатый электронный зонд обегать поверхность исследуемого шлифа размером $0{,}4 \times 0{,}4$ *мм*^{2}. Вызываемое зондом рентгеновское излучение поступает в пропорциональный счетчик. Одноканальный амплитудный анализатор выделяет импульсы, соответствующие линии определенного элемента; эти импульсы затем интегрируются. Потенциал ячейки *RC* интегратора управляет интенсивностью луча обычного телевизионного устройства; этот луч обегает экран осциллографической трубки синхронно с игольчатым электронным зондом. Благодаря этому на экране получается (увеличенное в 130 раз) изображение исследуемого участка шлифа. На снимках экрана места, соответствующие наличию данного элемента, выходят белыми пятнами на черном фоне.

Изложение общей теории и описание конструкций ряда рентгеновских спектрографов можно найти также в книге Вайнштейна [100].

ЭБ "Научное наследие России"

ГЛАВА V

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

В этой главе рассматриваются только те методы обработки результатов эксперимента, которые применяются при исследованиях тонкой структуры спектра. Методы обработки результатов эксперимента при рентгено-спектральном анализе будут изложены в следующих главах.

1. Построение формы эмиссионных спектров

Для построения по данным эксперимента кривой $I(E)$ — формы эмиссионных спектров — необходимо найти интенсивность I (или величину, пропорциональную интенсивности) во многих характерных точках спектра и энергию фотонов E для тех же точек.

а) Определение энергии фотонов

Рассмотрим наиболее распространенный случай, когда при получении спектра на спектрографе с фокусировкой по Кошуа или Иоганну фотопленка располагается вдоль фокального круга. В этом случае согласно (4,15) расстояния ΔL между отдельными точками спектрограммы вдоль направления дисперсии пропорциональны разностям $\Delta\varphi$ углов Вульфа — Брэгга, соответствующих тем же точкам. Отношение $\Delta\varphi/\Delta L$ есть величина постоянная во всех точках спектрограммы. Обозначим эту величину Ф:

$$\Phi = \frac{\Delta\varphi}{\Delta L} = \text{const}\,(\varphi). \tag{5,1}$$

Положение L отдельных точек рентгенограммы может быть измерено непосредственно при работе на нерегистрирующем микрофотометре типа МФ-2 (или МФ-4 при использовании его для прямых измерений фотоплотности). Начало отсчета произвольно, так как в дальнейшем ходе вычислений используются только разности ΔL значений величины L.

При использовании для расшифровки спектра микрофотограммы, снятой на регистрирующем микрофотометре (например, типа МФ-4), существенно, что расстояния между отдельными ее точками пропор-

ЭБ "Научное наследие России"

циональны расстояниям между соответствующими точками спектрограммы. Отношение этих расстояний характеризует увеличение микрофотометра, постоянное по всей длине микрофотограммы. Если в этом случае ΔL будет обозначать расстояния между точками микрофотограммы, то формула (5,1) снова окажется справедливой. В обоих случаях Φ удобно выражать в угловых секундах на *мм*.

При измерениях спектрального распределения интенсивности на ионизационных спектрометрах типа ДРУС или КРУС (см. гл. IV, раздел 2, *в*) положения щели счетчика, определенные по шкалам этих приборов, зависят от угла φ линейно. Если отсчеты по этим шкалам обозначить через L, то формула (5,1) окажется справедливой и в этом случае, но Φ будет измеряться уже в угловых секундах на деление шкалы.

Во всех случаях, когда справедлива формула (5,1), угол Вульфа—Брэгга, соответствующий каждому отсчету L, может быть найден линейной интерполяцией между значениями углов φ для двух стандартных линий с известными длинами волн λ. Эти линии должны быть сняты на измеренной спектрограмме рядом с исследуемой областью спектра; при фотометрировании спектрограммы, а также при непосредственной ионизационной регистрации, положения стандартных линий должны быть определены в общем ряду измерений исследуемого спектра. При этом прохождение вдоль спектра должно производиться все время в одну сторону (во избежание мертвого хода механизма микрофотометра или спектрометра). Контрольные измерения рекомендуется провести при движении прибора все время в обратном направлении, после чего результаты измерений усредняются. Если мертвый ход велик, то лучше довести вычисления в каждом из двух указанных случаев до конца и усреднить полученные значения энергий фотонов для характерных точек спектра.

К стандартным линиям предъявляются следующие требования. Эти линии должны быть расположены по возможности ближе к исследуемому участку спектра; однако ни эти, ни какие-либо другие линии тех же элементов не должны находиться в пределах изучаемой области. Для получения наибольшей точности результатов измерений желательно, чтобы стандартные линии были расположены по обе стороны от этой области спектра. Если такие линии не удается подобрать, то можно выбрать и две линии, расположенные с одной стороны от исследуемого участка спектра. В этом случае интерполяция заменяется экстраполяцией. При ионизационной регистрации, однако, удобнее последнее расположение, хотя это и может несколько снизить точность результатов измерений: если эти линии расположены по разные стороны от изучаемой области, то при движении спектрометра все время в одну сторону приходится лишний раз производить смену исследуемого вещества.

Длины волн стандартных линий должны быть известны с точностью до сотых долей единицы X. Необходимо также, чтобы эти

ЭБ "Научное наследие России"

линии были узки, с остро выраженными максимумами. Этому требованию обычно удовлетворяют коротковолновые линии, которые могут быть сняты в высших порядках отражения.

Обычно стандартные линии снимаются отдельно, после того как спектр исследуемого вещества уже снят. Для этого смесь соответствующих элементов (в экспериментально подобранном соотношении) втирают в особую головку анода. В этом случае необходимо, чтобы стандартные линии были яркими, так как съемка слабых линий требует значительной экспозиции, за время которой наложение сплошного спектра и рассеянного излучения существенно снизит контрастность исследуемого спектра. При ионизационной регистрации это соображение не является существенным; однако положение яркой линии может быть найдено значительно точнее и быстрее, чем положение слабой линии.

При измерении спектрограммы на нерегистрирующем микрофотометре (одного из указанных выше типов) отсчеты расстояний L производятся с точностью до 0,01 *мм*. Если же микрофотограмма получена на регистрирующем микрофотометре, то промеры ее не могут быть получены с точностью, превосходящей 0,1 *мм*; поэтому желательно, чтобы увеличение микрофотометра было выбрано не менее 8—10. При бо́льших увеличениях на микрофотограмме помещается лишь очень небольшая часть спектра.

Как уже указывалось в гл. III, раздел 1, *г*, на микрофотограмме должны быть сняты, кроме основной кривой, еще две вспомогательные: темновая линия и линия вуали (см. рис. 37). Темновая линия идет в направлении дисперсии. Поэтому разметку микрофотограммы производят в вертикальном направлении, перпендикулярном к темновой линии; в этом направлении на нее проектируют характерные точки кривой, намеченные для измерений. Через выбранные точки проводят иголкой в указанном направлении тонкие царапины, начинающиеся на темновой линии и заканчивающиеся на линии вуали.

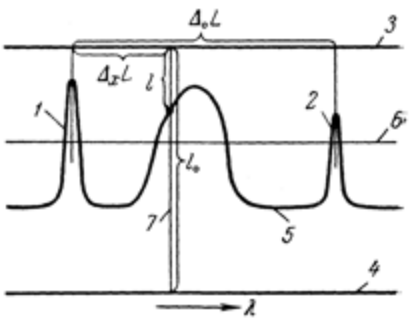

Рис. 131. Разметка микрофотограммы.

1 и *2* — стандартные линии, между которыми находится исследуемая область спектра, *3* — темновая линия, *4* — линия вуали, *5* — основная кривая, *6* — горизонтальная вспомогательная прямая, параллельная темновой линии, *7* — одна из многих вертикальных разметочных линий.

Разметка микрофотограммы показана на рис. 131. Для уменьшения ошибки, связанной с возможной непараллельностью вертикальных царапин, полезно провести горизонтальную вспомогательную прямую на уровне исследуемой области спектра. Спектральное положение каждой характерной точки, выбранной на основной кривой, определяют по ее расстоянию от одной из стандартных линий. Это

ЭБ "Научное наследие России"

расстояние измеряют линейкой с миллиметровыми делениями. Отсчет производят вдоль горизонтальной вспомогательной прямой с оценкой на глаз десятых долей *мм*. Измерения могут быть выполнены и на компараторе, который, однако, при десятикратном увеличении микрофотограммы существенного преимущества не дает. Очень удобны компараторы, столик которых позволяет перемещать микрофотограмму строго перпендикулярно к направлению, по которому производятся измерения.

Таким образом, возможны два метода измерений спектрограммы: непосредственно на нерегистрирующем микрофотометре и по предварительно снятой микрофотограмме. В большинстве случаев более удобным и точным является первый из этих методов.

Допустим, что тем или иным путем (по спектрограмме, по микрофотограмме или при непосредственных ионизационных измерениях) найдено расстояние $\Delta_0 L$ между двумя стандартными линиями *1* и *2* и расстояние $\Delta_x L$ между линией *1* и некоторой точкой x исследуемого спектра. Примем, что $\lambda_1 < \lambda_x < \lambda_2$. По закону Вульфа — Брэгга аналогичные соотношения будут иметь место и для углов φ:

$$\varphi_1 < \varphi_x < \varphi_2.$$

Обозначим $\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta_0\varphi$ и $\varphi_x - \varphi_1 = \Delta_x\varphi$. Согласно (5,1) величина Φ может быть определена по стандартным линиям:

$$\Phi = \frac{\Delta_0\varphi}{\Delta_0 L}. \tag{5,2}$$

Здесь $\Delta_0\varphi$ определяют в секундах по разности углов φ_1 и φ_2, рассчитываемых с точностью до $1''$ по известным длинам волн λ_1 и λ_2 стандартных линий. Расчет проводят, пользуясь законом Вульфа — Брэгга:

$$\sin\varphi = \frac{n\lambda}{2d}. \tag{5,3}$$

Если спектр получен при прохождении лучей сквозь кристалл (метод Кошуа), то d представляет собой истинное межплоскостное расстояние. Если же спектр получен при отражении от поверхности кристалла (метод Иоганна), то вместо d следует взять d_n — условное межплоскостное расстояние для данного порядка отражения n.

Применяя линейную интерполяцию, получим:

$$\varphi_x = \varphi_1 + \Phi \cdot \Delta_x L. \tag{5,4}$$

В связи с тем, что для разных спектров часто получаются не совсем одинаковые значения $\Delta_0 L$, а следовательно, и величины Φ, расчет удобнее вести после преобразования (5,4) в соответствии с (5,2):

$$\varphi_x = \varphi_1 + \Delta_0\varphi\,\frac{\Delta_x L}{\Delta_0 L}. \tag{5,5}$$

ЭБ "Научное наследие России"

Отношение $\Delta_x L/\Delta_0 L$ не зависит от масштаба спектрограммы. В процессе изучения определенной небольшой области спектра при неизменных стандартных линиях величины φ_1 и $\Delta_0\varphi$ остаются постоянными.

Пусть исследуемый участок спектра расположен в следующих пределах значений отношения $\Delta_x L/\Delta_0 L$:

$$\frac{\Delta'_x L'}{\Delta_0 L} < \frac{\Delta_x L}{\Delta_0 L} < \frac{\Delta''_x L}{\Delta_0 L}. \qquad (5,6)$$

Для нескольких значений $\Delta_x L/\Delta_0 L$ в указанных пределах рассчитывают по (5,5) соответствующие им значения φ_x, после чего определяют значения энергии фотонов E_x по формуле

$$E_x = \frac{1{,}23704 \cdot 10^7}{\lambda_x} = \frac{16{,}1852 \cdot 10^6 n}{d \sin \varphi_x}, \qquad (5,7)$$

где E_x измерено в *эв*, λ_x и d — в единицах X. Здесь так же, как и при расчете $\sin\varphi$ по (5,3), значение d выбирают с учетом указанных выше соображений. Величину $\sin\varphi_x$ определяют по шестизначным таблицам натуральных значений тригонометрических функций. Расчет E_x по (5,7) проводят на арифмометре, либо по семизначным таблицам логарифмов:

$$\lg E_x = 7{,}0923837 - \lg \lambda_x = \\ = 6{,}7913537 - \lg d + \lg \sin \varphi_x, \qquad (5,8)$$

где так же E_x — в *эв*, λ_x и d — в единицах X. Например, при получении спектра по методу Кошуа с использованием плоскостей призмы $(10\bar{1}0)$ кварца вместо (5,7) и (5,8) получим:

$$E_x = 1{,}45671 \cdot 10^3 \frac{n}{\sin \varphi_x}; \qquad (5,9)$$

$$\lg E_x = 3{,}1633717 + \lg n - \lg \sin \varphi_x. \qquad (5,10)$$

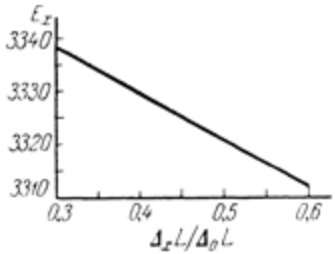

Рис. 132. Примерный график зависимости энергии E_x в *эв* от отношения $\Delta_x L/\Delta_0 L$.

Цифры по ординате проставлены через каждые 100 *мм*, по абсциссе — через каждые 150 *мм*.

После определения E_x для нескольких значений отношения $\Delta_x L/\Delta_0 L$ строят график этой зависимости на миллиметровой бумаге в таком масштабе, чтобы для значений E_x, откладываемых по ординате, 1 *эв* соответствовал не менее 10 *мм*, а для значений $\Delta_x L/\Delta_0 L$, откладываемых по абсциссе, 0,1 соответствовала не менее 100 *мм*. Указанные масштабы являются ориентировочными и в каждом отдельном случае должны быть выбраны в соответствии с конкретными условиями эксперимента. Построенный таким образом график представляет собой плавную кривую, очень мало отклоняющуюся от прямой (рис. 132). График позволяет по найденному для данной точки значению $\Delta_x L/\Delta_0 L$ непосредственно отсчитать энергию фотона E_x.

Часто бывает необходимо выразить энергию фотона в ридбергах, т. е. в единицах k/R, где k — волновое число в $см^{-1}$, а R —

ЭБ "Научное наследие России"

постоянная Ридберга. Если энергия E выражена в *эв*, а длина волны λ — в единицах X *), то имеют место следующие соотношения:

$$\frac{k}{R} = \frac{9{,}11270 \cdot 10^5}{\lambda}; \tag{5,11}$$

$$E = 13{,}6023\,\frac{k}{R}. \tag{5,12}$$

В случаях, когда спектр регистрируется на фотопластинке, поставленной перпендикулярно к лучу (рис. 103, положение A), либо вдоль касательной к фокальному кругу (рис. 103, положение B),

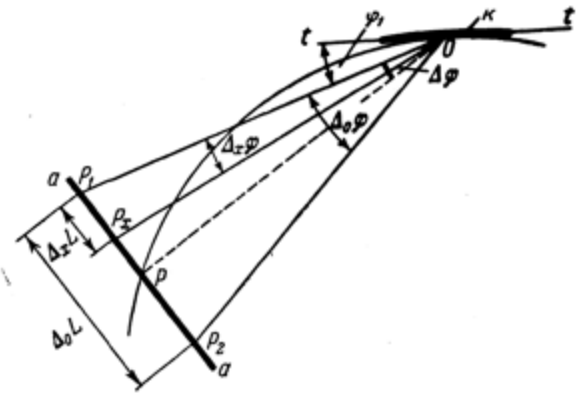

Рис. 133. Интерполирование по стандартным линиям при съемке по методу Иоганна и расположении фотопластинки aa перпендикулярно к лучу OP.

Точка P пластинки находится на фокальной окружности. K — кристалл, tt — касательная к фокальной окружности, проведенная через центр O кристалла, P_1 и P_2 — стандартные линии, P_x — исследуемая точка спектра.

формула (5,1) уже неприменима. Описанная выше линейная интерполяция в этих случаях непригодна и должна быть заменена формулами, выведенными Хаглундом [1] для съемки по методу Иоганна. Соответствующие построения приведены на рис. 133 (для положения A) и рис. 134 (для положения B). Сохраняя введенные выше обозначения, получим в обоих случаях:

$$\varphi_x = \varphi_1 + \Delta_x\varphi. \tag{5,13}$$

В положении A угол $\Delta_x\varphi$ может быть найден по формуле

$$\operatorname{tg}\Delta_x\varphi = \frac{\frac{\Delta_x L}{\Delta_0 L}}{\operatorname{ctg}\Delta_0\varphi + \left(1 - \frac{\Delta_x L}{\Delta_0 L}\right)\operatorname{tg}\Delta\varphi}, \tag{5,14}$$

*) $1\,\text{X} = 1{,}00202 \cdot 10^{-11}$ *см*.

ЭБ "Научное наследие России"

а в положении B — по формуле

$$\operatorname{tg}\Delta_x\varphi = \frac{\frac{\Delta_x L}{\Delta_0 L}}{\operatorname{ctg}\Delta_0\varphi - \left(1 - \frac{\Delta_x L}{\Delta_0 L}\right)\operatorname{ctg}(\varphi_1 + 2\Delta\varphi)}. \qquad (5{,}15)$$

Здесь $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_1$, где φ — угол Вульфа — Брэгга для луча, идущего из центра кристалла в точку P фотопластинки, расположенную на фокальной окружности.

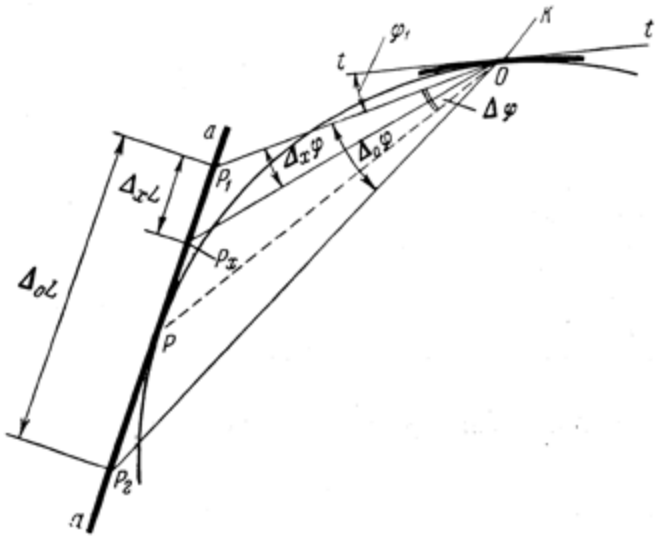

Рис. 134. Интерполирование по стандартным линиям при съемке по методу Иоганна и расположении фотопластинки параллельно касательной к точке P фокальной окружности.

Обозначения те же, что и на рис. 133.

б) Определение относительной интенсивности

Для нахождения относительной интенсивности отдельных точек спектрограммы по результатам микрофотометрирования применяют способы, описанные в гл. III, раздел 1, *г*. При измерениях микрофотограммы, на которой произведена разметка, описанная в предыдущем разделе, отклонения l и l_0 зайчика гальванометра от темновой линии измеряют вдоль вертикальных царапин (см. рис. 131). После расчета фотоплотности s по (3,1) находят относительную интенсивность (в произвольных единицах) по денситометрической характеристике (рис. 31 и 33). Если фотоплотность s изменяется лишь в пределах линейной части характеристики $s(lt)$ (рис. 31), то относительная интенсивность I может быть просто приравнена фотоплотности.

ЭБ "Научное наследие России"

Если же фотоплотность s изменяется в широких пределах, то часто бывает удобнее перейти к условной фотоплотности w или P-функции (гл. III, разделы 1, *д* и 1, *е*).

Промеры микрофотограммы могут быть особенно удобно и точно выполнены на компараторе с координатным столиком, позволяющим передвигать микрофотограмму в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Отсчеты этих перемещений производят с точностью до 0,1 *мм* в направлении, перпендикулярном к темновой линии и с точностью до 0,05—0,1 *мм* вдоль этого направления. При наличии координатного столика предварительная разметка микрофотограммы (проведение царапин) не требуется. Необходимо лишь иголкой отметить характерные точки основной кривой, положение и интенсивность которых предполагается измерить.

Если исследование спектра проведено при ионизационной регистрации, то результаты измерений интенсивности следует исправить на возможные просчеты счетчика (см. гл. III, раздел 5). Наилучшим методом построения градуировочной кривой (рис. 75, *б*) является «метод многих фольг».

После того как для характерных точек найдены соответствующие им энергии фотонов E и интенсивности I, можно построить кривую зависимости $I(E)$. Эта кривая еще не является окончательной, в нее необходимо внести исправления, рассматриваемые ниже (раздел 3).

2. Построение формы спектров поглощения

Форма спектров поглощения представляет зависимость массового коэффициента поглощения τ_m от энергии фотонов E. При обработке данных эксперимента определение энергий фотонов для выбранных характерных (или равноотстоящих) точек спектра производится так же, как и в случае эмиссионных спектров. Эти определения дают значения абсцисс точек искомой кривой. Для нахождения ординат этих точек обычно заменяют массовый коэффициент поглощения τ_m пропорциональной ему величиной $\lg(I_0/I)$ (см. [2]):

$$\tau_m = \frac{2{,}30}{m} \lg \frac{I_0}{I}, \tag{5,16}$$

либо величиной $-\lg I$, от которой τ_m зависит линейно:

$$\tau_m = \frac{2{,}30}{m} \lg I_0 - \frac{2{,}30}{m} \lg I. \tag{5,17}$$

Здесь m — поверхностная плотность поглотителя, которую обычно нельзя определить с той же степенью точности, с какой измеряется интенсивность.

В случае ионизационной регистрации интенсивность I_0 непрерывного спектра анода при отсутствии поглотителя может быть легко измерена для каждой точки спектра. Для той же точки опре-

ЭБ "Научное наследие России"

деляется интенсивность I излучения после прохождения его через поглотитель. Передвигая щель счетчика вдоль спектра, в каждой точке последовательно измеряют обе интенсивности I_0 и I. Если спектрометр вакуумный, то удаление поглотителя с линии, по которой распространяется измеряемое излучение, и возврат его в прежнее положение осуществляют с помощью электромагнитного реле. Если интенсивность I_0 непрерывного спектра анода в исследуемом узком участке спектра постоянна и источник излучения достаточно стабилизирован, то I_0 может быть измерена лишь в начале и в конце съемки кривой $I(L)$, где L — отсчет углового положения счетчика по шкале прибора. По окончании измерений и после введения поправки на просчеты счетчика строят кривую зависимости $\lg(I_0/I)$ от энергии фотонов E.

При фотографической регистрации спектра I_0 обычно не определяют и ограничиваются только измерениями интенсивности I для каждой точки спектра. Эти измерения производят так же, как и в случае съемки эмиссионных спектров.

Далее строят кривую зависимости $-\lg I$ от энергии фотонов E. Если на всем участке спектра фотоплотность s не выходит за пределы линейного участка денситометрической характеристики $s(I)$, то интенсивность I может быть заменена фотоплотностью s. В этом случае строят кривую зависимости $-\lg s$ от E, форма которой повторяет форму кривой, представляющей зависимость τ_m от E.

Удобный способ построения такой кривой при фоторегистрации указан Вайнштейном [3]. В этом способе используется P-функция (см. гл. III, раздел 1, *е*). Согласно (3,12) имеем:

$$P = \gamma'' \lg It - a'',$$

так как действие $H = It$. Здесь интенсивность I, а следовательно, и соответствующее значение P, относятся к лучу, прошедшему через поглотитель. Интенсивность того же луча до поглощения обозначим I_0; соответствующее значение P-функции:

$$P_0 = \gamma'' \lg I_0 t - a''.$$

Разность $P - P_0$ равна

$$P - P_0 = \gamma'' \lg \frac{I}{I_0}. \qquad (5,18)$$

Согласно (5,16) имеем:

$$\lg \frac{I}{I_0} = -0{,}434 m \tau_m. \qquad (5,19)$$

Подставляя (5,19) в (5,18), получим:

$$\tau_m = \frac{2{,}30 P_0}{\gamma'' m} - \frac{2{,}30}{\gamma'' m} P, \qquad (5,20)$$

т. е. массовый коэффициент поглощения зависит линейно от P. Отсюда следует, что форма кривой зависимости $-P$ от энергии

ЭБ "Научное наследие России"

фотона E будет вполне соответствовать форме кривой, представляющей зависимость τ_m от E.

Расчет и способы приготовления поглотителей описаны в литературе (см., например, [2], гл. 9, раздел 1). Устанавливать поглотитель для исследования спектра поглощения лучше всего после кристалла (по ходу лучей), возможно ближе к нему. Если поглотитель помещается до кристалла (между ним и рентгеновской трубкой), то возбужденное в поглотителе флуоресцентное излучение может дать наложение эмиссионного спектра на спектр поглощения, что в некоторых случаях приводит к существенным искажениям последнего.

3. Учет искажений формы спектров

а) Искажения, вносимые при непрерывной записи

При непрерывной записи формы спектра на регистрирующем микрофотометре могут возникнуть искажения за счет инерционности самописца. В микрофотометрах используются зеркальные гальванометры или электрометры; инерционность последних обычно в несколько раз меньше, чем первых. Мерой инерционности этих приборов является период T собственных колебаний их подвижной системы. Определить T можно путем измерения отношения q чувствительности прибора на постоянном и переменном токах.

Пусть, например, необходимо найти период T собственных колебаний зеркального электрометра в микрофотометре, описанном в [4]. Направив на зеркальце луч от щелевого осветителя, наблюдают за отраженным лучом по положению зайчика на шкале. Подав на подвижную систему электрометра постоянный потенциал V (порядка 1,5 *в*) от элемента сухой батареи, определяют отклонение α зайчика по шкале. Затем между подвижной системой и корпусом электрометра прилагают переменное напряжение V' (порядка 12—24 *в*). При этом зайчик на шкале размоется в полосу, ширину α' которой измеряют. Этой ширине соответствует изменение потенциала переменного тока от $+V_a$ до $-V_a$, где V_a — амплитудное значение напряжения. Если измеренное вольтметром значение V' представляет собой эффективное напряжение, то при синусоидальной форме кривой напряжения $V_a = \sqrt{2}\,V'$. Величине амплитудного напряжения V_a соответствует амплитуда $\alpha_a = \alpha'/2$ колебаний зайчика по шкале.

Чувствительность электрометра к постоянному напряжению равна V/α и выражается в вольтах на деление шкалы. Чувствительность электрометра к переменному току (в тех же единицах) равна V_a/α_a. Отношение q этих величин равно

$$q = \frac{V/\alpha}{V_a/\alpha_a} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\,\frac{V/\alpha}{V'/\alpha'}. \qquad (5,21)$$

ЭБ "Научное наследие России"

Определив q, находят период T собственных колебаний крутильной системы электрометра по формуле

$$T = T_0\sqrt{1+q}, \tag{5,22}$$

где $T_0 = 0{,}02$ *сек* — период пульсаций промышленного переменного тока.

Если, например, ширина фотометрируемой эмиссионной линии или края поглощения порядка 0,3 *мм*, то ширина δL участка спектра, освещаемого световым зайчиком или пропускаемого в щель (в зависимости от конструкции микрофотометра), должна быть по крайней мере в 5—10 раз меньше, т. е. порядка 0,06—0,03 *мм*; в противном случае неизбежны значительные искажения формы спектра.

Допустим, что ширина δL этого участка выбрана 0,05 *мм*. В этом случае скорость движения каретки микрофотометра, несущей спектрограмму, должна быть достаточно малой, чтобы инерционность гальванометра или электрометра не внесла дополнительных искажений. Для этого необходимо, чтобы время δt прохождения участка δL спектра было не менее периода T собственных колебаний регистрирующего прибора. Если, например, $T = 0{,}15$ *сек*, то допустимая скорость v фотометрирования определяется из условия:

$$v = \frac{\delta L}{\delta t} < \frac{\delta L}{T}. \tag{5,23}$$

Так, при указанных числовых значениях δl и T должно быть:

$$v < \frac{0{,}05}{0{,}15} \approx 0{,}33 \text{ } мм/сек = 20 \text{ } мм/мин.$$

Аналогичное условие должно быть выполнено и при непосредственной записи формы спектра регистрирующим ионизационным спектрометром. Однако в последнем случае этого условия еще недостаточно, так как электронная схема такого прибора включает интегрирующую ячейку, емкость C которой накапливает заряды, переносимые каждым импульсом. Эта емкость шунтируется сопротивлением R. Инерционность ячейки определяется временем RC, в течение которого разность потенциалов на емкости C уменьшается в e раз за счет тока, протекающего через сопротивление R. Если C выражено в фарадах, а R — в омах, то произведение RC будет выражено в секундах. Инерционность интегрирующей ячейки часто значительно превосходит инерционность самописца: $RC \gg T$.

Скорость v продвижения выходной щели спектрометра вдоль спектра легко может быть выбрана в соответствии с условием (5,23), где δL в этом случае представляет ширину щели. Однако соблюдение условия

$$v < \frac{\delta L}{RC} \tag{5,24}$$

ЭБ "Научное наследие России"

требует часто столь медленного движения щели, что для получения неискаженной формы спектра был бы необходим чрезмерно большой промежуток времени. Кроме того, в течение такого промежутка времени трудно осуществить строгую стабилизацию интенсивности рентгеновского излучения, в особенности если принять во внимание распыление вещества внутри рентгеновской трубки при длительной ее работе. Эти соображения во многих случаях заставляют проводить автоматическую ионизационную регистрацию спектра быстрее, чем это допустимо по условию (5,24). Если при этом условие (5,23) соблюдено и инерционностью самописца можно пренебречь, то искажения формы спектра будут обусловлены практически только инерционностью интегрирующей ячейки. Простой графический метод исправления формы спектра для этого случая указан Турнари [5]. Он заключается в следующем.

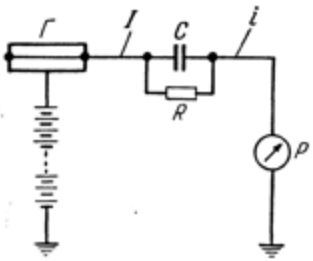

Рис. 135. Принципиальная схема непрерывной записи формы спектра при регистрации излучения счетчиком Гейгера.

Γ — счетчик, R и C — сопротивление и конденсатор интегрирующей ячейки, P — регистрирующий электроизмерительный прибор (самописец).

Пусть регистрация спектра осуществляется по схеме, принцип которой показан на рис. 135. Рассмотрим средний за промежуток времени $d\tau$ ионизационный ток $I(\tau)$, где $d\tau \ll RC$ и выбрано в момент τ. Этот ток в приведенной упрощенной схеме протекает по цепи между счетчиком Γ и конденсатором C интегрирующей ячейки и является зарядным для C. Величину тока I в момент τ можно считать строго пропорциональной интенсивности измеряемого излучения в тот же момент времени. Если в процессе записи угол φ Вульфа — Брэгга изменяется во времени равномерно, то форма кривой $I(\tau)$ совпадает с формой кривой распределения интенсивности излучения по углам φ.

Однако наличие инерционной интегрирующей ячейки приводит к искажениям формы кривой, регистрируемой самописцем: зависимость разрядного тока i от времени отличается от аналогичной зависимости для зарядного тока I.

Допустим, что запись разрядного тока i была начата при прохождении выходной щели спектрометра по участку спектра с постоянной интенсивностью, а запись исследуемого спектра была начата в момент времени t_0; будем считать, что к этому моменту заряд конденсатора C достиг равновесного значения Q_0. Если после t_0 интенсивность регистрируемого спектра будет расти, то начнет возрастать и заряд Q конденсатора. Зависимость $Q(\tau)$ представлена на рис. 136 сплошной линией («зарядной кривой»). Заряд конденсатора $Q(t)$ в момент $t > \tau$ будет определяться двумя факторами: зависимостью зарядного тока $I(\tau)$ от времени τ и частичной разрядкой конденса-

ЭБ "Научное наследие России"

тора за промежуток времени $t-\tau$, отделяющий момент t записи спектра от предыдущего момента τ. За промежуток времени $d\tau$ заряд конденсатора растет на величину $dQ(\tau)$:

$$dQ(\tau) = I(\tau)\,d\tau.$$

За последующий промежуток времени $t-\tau$ этот заряд убывает по экспоненциальному закону и к моменту t достигнет некоторого значения $dQ(t)$:

$$dQ(t) = \exp\left(-\frac{t-\tau}{RC}\right) dQ(\tau).$$

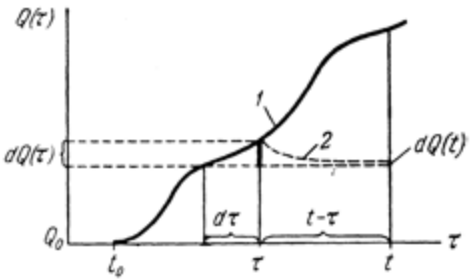

Рис. 136. Вспомогательное построение к учету инерционности интегрирующей ячейки при непрерывной записи спектра.

1 — зарядная кривая, *2* — разрядная кривая.

Этот заряд увеличит потенциал конденсатора на величину $dV(t)$:

$$dV(t) = \frac{dQ(t)}{C} = \frac{I(\tau)\,d\tau}{C}\exp\left(-\frac{t-\tau}{RC}\right).$$

Заряд $dQ(\tau)$, полученный конденсатором за промежуток времени $d\tau$, вызовет в момент t появление тока $di(t)$:

$$di(t) = \frac{dV(t)}{R} = \frac{I(\tau)\,d\tau}{RC}\exp\left(-\frac{t-\tau}{RC}\right).$$

Обозначим время $RC = T$; эта величина характеризует инерционность интегрирующей ячейки. Разрядный ток $i(t)$ в момент t определяется всем процессом зарядки конденсатора за предшествующее время и может быть найден интегрированием по времени τ в пределах от t_0 до t:

$$i(t) = \int_{t_0}^{t} \frac{di(t)}{d\tau}\,d\tau = \frac{1}{T}\,e^{-\frac{t}{T}} \int_{t_0}^{t} I(\tau)\,e^{\frac{\tau}{T}}\,d\tau. \qquad (5,25)$$

Этот ток и определяет отброс пера самописца в момент времени t. Таким образом, форма записанной кривой характеризуется функцией $i(t)$, тогда как интенсивность спектра определяет функцию $I(t)$. Для установления связи между ними продифференцируем (5,25) по времени:

$$\frac{di(t)}{dt} = \frac{1}{T}\left[-\frac{1}{T}\,e^{-\frac{t}{T}} \int_{t_0}^{t} I(\tau)\,e^{\frac{\tau}{T}}\,d\tau + e^{-\frac{t}{T}}\,I(t)\,e^{\frac{t}{T}}\right] = \frac{1}{T}\left[-i(t) + I(t)\right].$$

Отсюда получаем искомую зависимость в форме дифференциального уравнения

$$I(t) = i(t) + T\frac{di(t)}{dt}. \qquad (5,26)$$

ЭБ "Научное наследие России"

Если выходная щель спектрометра вместе со счетчиком передвигается вдоль спектра с постоянной угловой скоростью Ω, выраженной в *град/мин*, то изменение угла $d\varphi$ за промежуток времени dt будет равно

$$d\varphi = \Omega\, dt,$$

где время измерено в минутах. Каждой точке записи соответствует свой угол φ, пройденный выходной щелью в момент t. При линейной интерполяции по углам φ между двумя стандартными линиями удобнее выразить токи I и i как функции угла φ. Принимая во внимание, что

$$\frac{di(t)}{dt} = \frac{di(\varphi)}{d\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = \Omega\frac{di(\varphi)}{d\varphi},$$

получим вместо (5,26):

$$I(\varphi) = i(\varphi) + \Phi\frac{di(\varphi)}{d\varphi}, \qquad (5{,}27)$$

где $\Phi = \Omega T$ представляет собой угол, который счетчик прошел за время $T = RC$, также выраженное в минутах. Этот угол всегда может быть определен и в дальнейшем предполагается известным.

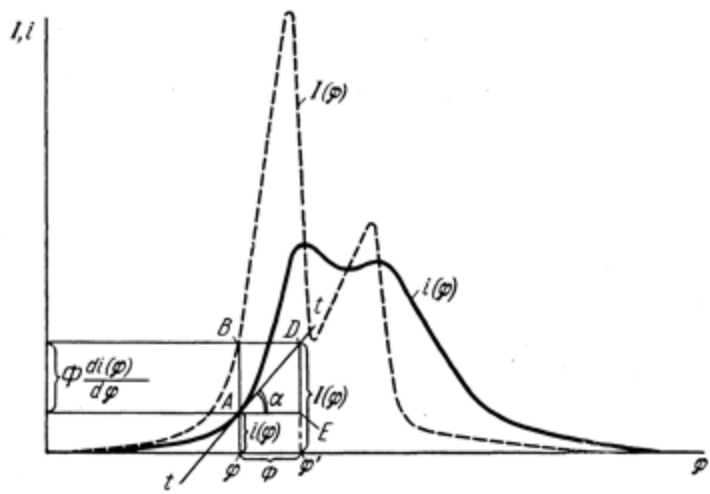

Рис. 137. Графическое исправление формы спектра, полученной при непрерывной записи.

Уравнение (5,27) позволяет применить простой графический прием для нахождения истинной формы спектра $I(\varphi)$ по записи, форма которой характеризуется функцией $i(\varphi)$. На рис. 137 сплошной линией показана кривая $i(\varphi)$, вычерченная самописцем. Для нахождения ординаты истинной формы спектра $I(\varphi)$ проводят касательную к кривой в точке A, абсцисса которой равна φ. Для этого в точке A прибли-

ЭБ "Научное наследие России"

зительно перпендикулярно к касательной ставят зеркало с передним серебрением. Наблюдая за изображением кривой в зеркале и слегка поворачивая последнее, добиваются плавного (без излома) перехода в точке A самой кривой в ее изображение. В таком положении проводят карандашом линию вдоль зеркала. Повернув последнее на 180°, повторяют ту же операцию. Если вторая карандашная линия не точно совпадает с первой, проводят биссектрису полученного малого угла. Перпендикулярно к этой биссектрисе проводят через точку A касательную tt, угол наклона которой к оси абсцисс обозначим α.

Отложив по абсциссе от точки φ отрезок, равный Φ, получают точку φ' ($\varphi' > \varphi$). Через точку φ' проводят прямую, параллельную оси ординат, до пересечения в точке D с касательной tt. Поскольку $\operatorname{tg}\alpha = di(\varphi)/d\varphi$, длина отрезка ED равна

$$ED = AE \operatorname{tg}\alpha = \Phi \frac{di(\varphi)}{d\varphi}.$$

Заметим, что ордината точки A равна $i(\varphi)$; отсюда следует, что ордината точки D будет равна

$$i(\varphi) + ED = i(\varphi) + \Phi \frac{di(\varphi)}{d\varphi} = I(\varphi),$$

в соответствии с (5,27). Через точку D проведем прямую, параллельную оси абсцисс до пересечения в точке B с продолжением ординаты точки A. Найденная таким образом точка B и будет согласно (5,27) представлять точку истинной кривой при той же абсциссе φ.

Проведя описанное построение во многих точках экспериментальной кривой $i(\varphi)$, получим соответствующие точки исправленной кривой $I(\varphi)$, которая и может быть затем проведена по этим точкам. Из уравнения (5,27) видна характерная особенность исправленной кривой: она пересекает кривую $i(\varphi)$ в ее экстремумах. Действительно, при $di(\varphi)/dt = 0$ имеем $I(\varphi) = i(\varphi)$. Сопоставляя кривые $i(\varphi)$ и $I(\varphi)$ (рис. 137), мы видим, что искажения, вносимые инерционностью интегрирующей ячейки, вызывают запаздывание, экстремумы кривой смещаются в ту сторону, в которую изменяется во времени угол φ. Если при записи реверсировать движение, то смещения будут происходить в обратную сторону. В этом случае при исправлении формы экспериментальной кривой угол Φ следует откладывать от точки φ в противоположную сторону ($\varphi' < \varphi$).

Изложенный графический прием может быть еще несколько упрощен, если отказаться от построения точек B и проводить исправленную кривую непосредственно через точки P. При этом форма кривой не будет отличаться от построенной по точкам B, но вся кривая сдвинется относительно истинного ее положения в ту же сторону, в которую откладывались отрезки Φ в процессе построения. Это потребует соответствующего переноса масштаба по оси φ (в ту же сторону).

ЭБ "Научное наследие России"

б) Искажения, вносимые аппаратурой

Искажения формы спектра, вносимые аппаратурой, имеют различное происхождение. *Диффракционные искажения* возникают в процессе образования спектра при диффракции рентгеновских лучей на атомной решетке кристалла-анализатора. Эти искажения зависят от конечных размеров кристалла, степени совершенства его решетки, ее мозаичности, а также от тепловых колебаний атомов. *Геометрические искажения* возникают вследствие неточной фокусировки изогнутого кристалла, вертикальной расходимости пучка лучей, косого падения лучей на пленку, ее зернистости, а также из-за конечных размеров щели микрофотометра или выходной щели ионизационного спектрометра.

Во всех работах, связанных с исследованием тонкой структуры спектров, исправление формы последних представляет задачу исключительной важности. Этим объясняется наличие значительного числа соответствующих работ [6—16]. Большая часть их посвящена исправлению формы оптических спектров комбинационного рассеяния; сравнительно простая куполообразная форма этих спектров позволяет легко апроксимировать соответствующие кривые несложными аналитическими функциями, после чего форму можно исправить различными методами. Однако для более сложных форм кривых рентгеновских спектров испускания и поглощения эти методы непригодны. Лишь за последние годы появились работы [17—22], результаты которых можно непосредственно использовать для практического исправления формы рентгеновских спектров.

Из этих методов более простым и достаточно точным является «метод ступеней», предложенный Никифоровым [22]. Ниже излагается вариант этого метода, который может быть назван «методом столбиков». Эти методы, однако, позволяют исправлять форму спектров лишь в случае искажения, имеющего дисперсионный характер. Принципиально этот метод может быть развит и для многих других форм искажения, например в случае искажения, имеющего форму гауссовой кривой ошибок. Однако необходимые для этого кропотливые расчеты еще не проведены.

«Метод тригонометрических рядов» [17, 19—21] позволяет найти форму любого искажения и провести необходимое исправление формы исследуемого спектра. Этот метод особенно удобен при наличии автоматического гармонического анализатора, но может быть применен и при его отсутствии; однако в последнем случае требуется значительно бо́льшая затрата времени, чем в методе столбиков (примерно в 10 раз).

Все методы исправления основаны на решении следующего интегрального уравнения типа свертки:

$$F(z) = \int_{-\infty}^{\infty} f(z_0)\,\varphi(z - z_0)\,dz_0, \qquad (5,28)$$

ЭБ "Научное наследие России"

где z — энергия фотона или длина волны, $F(z)$ — искаженное аппаратурой спектральное распределение интенсивности (экспериментальная кривая), $f(z)$ — истинное распределение интенсивности, $\varphi(z-z_0)$ — функция искажения. Эта последняя представляет экспериментальную форму линии спектра в случае, если истинная ширина линии пренебрежимо мала по сравнению с шириной искажения. Функция $\varphi(z-z_0)$ должна быть нормирована по условию

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(s)\,ds = 1, \tag{5,29}$$

где $s = z - z_0$.

Параметр z_0 характеризует спектральное положение предельно узкой линии, результатом искажения которой является кривая $\varphi(z-z_0)$. Интенсивность $f(z)$ такой линии в действительности отлична от нуля только при $z = z_0$. После искажения отличная от нуля интенсивность наблюдается по всему спектру; значение этой интенсивности в точке z спектра равно $\varphi(z-z_0)$. Если искажение, в частности, обладает дисперсионной формой, то функция $\varphi(z-z_0)$ имеет следующий вид:

$$\varphi(z-z_0) = \frac{1}{\pi\beta}\,\frac{1}{1+\left(\dfrac{z-z_0}{\beta}\right)^2}, \tag{5,30}$$

где условие (5,29) соблюдено. Здесь $\beta = \gamma/2$ — полуширина кривой функции искажения на середине ординаты максимума, γ — полная ширина ее.

Как видно из (5,30), единственным параметром, полностью определяющим искажение дисперсионной формы, является ее ширина γ. Как известно из данных, полученных на двукристальных спектрометрах, линии рентгеновского спектра непереходных элементов, возникающие во внутренних электронных оболочках, имеют дисперсионную форму. Истинную ширину линий на середине ординаты максимума обозначим γ_0. Она также определяется двукристальным спектрометром с помощью сопоставления ширин линий, найденных в непараллельном и в параллельном положениях кристаллов (см., например, [2], гл. 10, раздел 1). Однако «естественная» ширина линий, установленная по этим данным во многих работах, оказалась в ряде случаев больше ширины этих линий, непосредственно измеренной при высокой разрешающей силе аппаратуры. Как указал Брогрен [23], это связано с неправильным введением поправки на искажение двукристальным спектрометром в непараллельном положении: эта поправка в действительности должна вводиться путем вычитания ширины линии, измеренной в параллельном положении кристаллов. Пересчитанные в соответствии с этим естественные ширины γ_0 линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ помещены в табл. IV, взятой из работы [24] (см. Прил к книге). Пользуясь этими данными, можно найти форму и

ЭБ "Научное наследие России"

искажения той аппаратурой, на которой работает экспериментатор. Для этого рядом с исследуемым участком спектра должна быть снята (или промерена ионизационным спектрометром) одна из «стандартных» линий, помещенных в табл. IV, преимущественно из числа линий непереходных элементов. Если такая линия снята в том же порядке отражения, что и исследуемый спектр, и экспериментальная форма ее оказалась весьма близкой к дисперсионной с шириной γ_1, то функция искажения также характеризуется дисперсионной формой с шириной γ, равной

$$\gamma = \gamma_1 - \gamma_0.$$

Если исследуемый спектр снят в порядке n, а стандартная линия — в порядке n_0, то ширина γ функции искажения в порядке n равна

$$\gamma = (\gamma_1 - \gamma_0)\frac{n}{n_0}. \tag{5,31}$$

Метод столбиков. Предположим, что снятая на данном спектрографе (или измеренная на спектрометре) стандартная линия оказалась имеющей дисперсионную форму. В этом случае искажение можно считать также дисперсионным, и ширина его γ может быть определена по (5,31). В дальнейшем мы будем предполагать, что γ известно.

Вычертим на миллиметровой бумаге найденную экспериментально кривую спектрального распределения интенсивности: по ординате отложим относительную интенсивность $F(z)$ в произвольных единицах, так чтобы наибольшая ордината составляла 150—300 *мм*; за нуль примем наименьшую интенсивность, встречающуюся на исследуемом участке спектра. По абсциссе отложим энергию фотонов E в условном масштабе, приняв за единицу полуширину $\beta = \gamma/2$ функции искажения; за нуль абсциссы примем длинноволновую границу E_0 исследуемого участка спектра. Величины z, отложенные по абсциссе, будут, таким образом, равны

$$z = \frac{E - E_0}{\beta}. \tag{5,32}$$

Масштаб по абсциссе выбирается таким, чтобы весь исследуемый участок спектра имел длину 200—350 *мм*. При таком выборе величины z функция искажения (5,30) будет иметь более простой вид

$$\varphi_b^r(z - z_0) = \frac{1}{\pi}\frac{1}{1 + (z - z_0)^2}. \tag{5,33}$$

Проведем ординаты кривой $F(z)$ через все целые и полуцелые значения z. Соседние ординаты будут отстоять друг от друга на величину $\delta z = 0{,}5$, чему соответствует $\delta E = \beta/2 = \gamma/4$. Через точки кривой $F(z)$, расположенные посередине между проведенными ординатами, проведем отрезки прямых, параллельных оси абсцисс, до

ЭБ "Научное наследие России"

пересечения с ближайшими ординатами. Будем считать, что площадь, заключенная между кривой $F(z)$ и абсциссой, достаточно хорошо апроксимируется суммой полученных при указанном построении прямоугольных столбиков (рис. 138). Абсциссы середин столбиков равны $z_i = 0{,}25;\ 0{,}75;\ 1{,}25;\ 1{,}75;\ \ldots$

Если высоты столбиков, равные $F(z_i)$, измерены в *мм*, то для решения задачи об исправлении формы спектра достаточно найти исправленную форму «единичного столбика», т. е. столбика шириной $\delta z = 0{,}5$ и высотой 1 *мм*. Если затем все ординаты исправленной

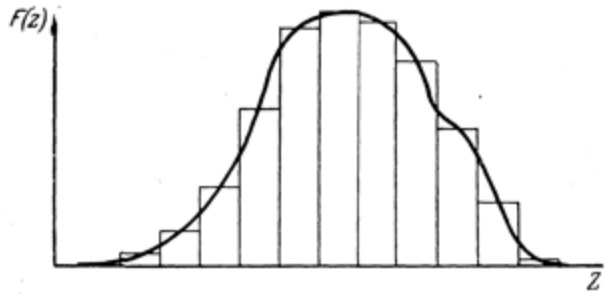

Рис. 138. Апроксимация кривой $F(z)$ столбиками прямоугольной формы.

формы единичного столбика умножить на $F(z_i)$, то будет найдена исправленная форма столбика той же ширины $\delta z = 0{,}5$, но высотой $F(z_i)$. Суммируя для каждого z соответствующие ординаты исправленной формы всех столбиков высотой $F(z_i)$, получим искомую исправленную форму $f(z)$ исследуемого спектра.

Решение интегрального уравнения (5,28) для единичного столбика шириной $\delta z = 0{,}5$ и высотой 1 *мм* можно найти по методу последовательных приближений [8]. Этот метод состоит в следующем. В качестве первого приближения $f_1(z)$ к истинной функции $f(z)$ примем искаженную аппаратурой функцию $F(z)$. За второе приближение примем

$$f_2(z) = f_1(z) + \Delta_1(z). \tag{5,34}$$

Для нахождения поправки $\Delta_1(z)$ к первому приближению заменим в (5,34) z на z_0, умножим обе части этого равенства на $\varphi(z - z_0)$ и проинтегрируем по z_0 в пределах от $-\infty$ до ∞:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_2(z_0)\,\varphi(z - z_0)\,dz_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(z_0)\,\varphi(z - z_0)\,dz_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \Delta_1(z_0)\,\varphi(z - z_0)\,dz_0. \tag{5,35}$$

ЭБ "Научное наследие России"

Для рассматриваемого второго приближения в левой части уравнения (5,35) под знаком интеграла положим $f_2(z_0) = f(z_0)$; тогда этот интеграл согласно (5,28) будет равен $F(z)$. В том же приближении пренебрежем искажением функции $\Delta_1(z)$, которую выражает второй интеграл в правой части (5,35); тогда этот интеграл может быть заменен самой функцией $\Delta_1(z)$. Наконец, обозначим через $F_1(z)$ дважды искаженную функцию $f(z)$ (или новое искажение $F(z)$):

$$F_1(z) = \int_{-\infty}^{\infty} F(z)\,\varphi(z - z_0)\,dz_0. \tag{5,36}$$

Этот интеграл совпадает с первым интегралом в правой части (5,35), так как по условию $f_1(z) = F(z)$. Таким образом, во втором приближении вместо (5,35) получим:

$$F(z) = F_1(z) + \Delta_1(z), \tag{5,37}$$

откуда находим поправку $\Delta_1(z)$:

$$\Delta_1(z) = F(z) - F_1(z).$$

Подставляя это выражение для $\Delta_1(z)$ в (5,34) и снова полагая $f_1(z) = F(z)$, получим для второго приближения:

$$f_2(z) = 2F(z) - F_1(z). \tag{5,38}$$

В третьем приближении положим:

$$f_3(z) = f_2(z) + \Delta_2(z) = 2F(z) - F_1(z) + \Delta_2(z). \tag{5,39}$$

Заменяя, как и в предыдущем случае, z через z_0, умножая (5,39) на $\varphi(z - z_0)$ и интегрируя, получим:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_3(z_0)\,\varphi(z - z_0)\,dz_0 = 2\int_{-\infty}^{\infty} F(z_0)\,\varphi(z - z_0)\,dz_0 -$$

$$- \int_{-\infty}^{\infty} F_1(z_0)\,\varphi(z - z_0)\,dz_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \Delta_2(z_0)\,\varphi(z - z_0)\,dz_0. \tag{5,40}$$

Обозначая

$$F_2(z) = \int_{-\infty}^{\infty} F_1(z_0)\,\varphi(z - z_0)\,dz_0, \tag{5,41}$$

преобразуем (5,40) аналогично тому, как это было сделано для уравнения (5,35):

$$F(z) = 2F_1(z) - F_2(z) + \Delta_2(z).$$

Отсюда найдем $\Delta_2(z)$ и подставим в (5,39):

$$f_3(z) = 3F(z) - 3F_1(z) + F_2(z). \tag{5,42}$$

ЭБ "Научное наследие России"

Экстраполируя тот же прием, найдем для приближения $f_n(z)$:

$$f_n(z) = \sum_{m=1}^{n} (-1)^{m-1} C_n^m F_{m-1}(z), \qquad (5,43)$$

где обозначено $F_0(z) = F(z)$, а C_n^m — биномиальный коэффициент

$$C_n^m = \frac{n!}{m!\,(n-m)!};$$

значения C_n^m легко найти, выписав известный «числовой треугольник» Паскаля.

Изложенный метод последовательных приближений дает для экспериментальной кривой, имеющей форму прямоугольного столбика высотой 1 *мм* и шириной $\beta/2 = \gamma/4$, следующую исправленную форму (в n-м приближении):

$$f_n(z) = \frac{1}{\pi} \sum_{m=1}^{n} (-1)^{m-1} C_n^m \left[\operatorname{arc\,tg} \frac{z+\beta/4}{m-1} - \operatorname{arc\,tg} \frac{z-\beta/4}{m-1} \right]. \qquad (5,44)$$

С возрастанием порядка приближения ряд (5,44) расходится, что связано с разрывным характером исправляемой функции — прямоугольного столбика. Поэтому существует некоторое оптимальное приближение. При исправлении формы спектра ошибки эксперимента резко усиливаются и тем больше, чем выше номер приближения. Опыт показал, что оптимальное приближение в разных случаях (в зависимости от формы кривой, точности измерений и ширины γ функции искажения) находится между $f_{10}(z)$ и $f_{15}(z)$. Поэтому были табулированы обе эти функции. Численные значения их приведены в табл. 5 и 6, где они обозначены p_{10} и p_{15} соответственно. Форма кривой $p_{15}(s)$ показана на рис. 139. Если z_0 характеризует положение середины столбика по оси абсцисс, то $p(s)$ определяет значение этой функции в точке z, удаленной от z_0 на расстояние $s = z - z_0$.

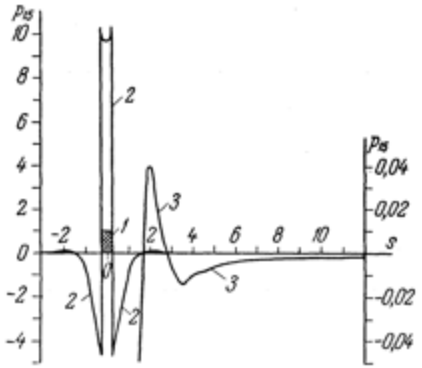

Рис. 139. Прямоугольный столбик *1* (элемент экспериментальной кривой) и исправленная в пятнадцатом приближении форма его *2* при дисперсионном искажении, полуширина которого принята за единицу.

Кривая *3* представляет часть кривой *2* в масштабе по оси ординат, увеличенном в 100 раз. Левая ось ординат относится к кривым *1* и *2*, правая — к кривой *3*.

Пользуясь одной из этих таблиц, исправляют экспериментальную форму исследуемого спектра в следующем порядке. Вычерчивают экспериментальную кривую в указанном масштабе (см. выше). Пример такого построения приведен на рис. 140. Часто удобнее

ЭБ "Научное наследие России"

Таблица 5

Значения p_{10} исправленной функции в десятом приближении для экспериментальной кривой, представляющей прямоугольный столбик высотой 1, шириной 0,5. Искажение дисперсионное, полуширина β его принята за единицу. Значения p_{10} даны для точек, расстояния которых от середины столбика обозначены s

$\lvert s \rvert$	p_{10}	$\lvert s \rvert$	p_{10}	$\lvert s \rvert$	p_{10}
0,0	+ 7,060	5,5	— 0,005	11,0	— 0,001
0,5	— 2,005	6,0	— 0,004	11,5	— 0,001
1,0	— 0,735	6,5	— 0,004	12,0	— 0,001
1,5	— 0,165	7,0	— 0,003	12,5	— 0,001
2,0	— 0,026	7,5	— 0,003	13,0	— 0,001
2,5	— 0,005	8,0	— 0,002	13,5	— 0,001
3,0	— 0,006	8,5	— 0,002	14,0	— 0,001
3,5	— 0,007	9,0	— 0,002	14,5	— 0,001
4,0	— 0,008	9,5	— 0,002	15,0	— 0,001
4,5	— 0,007	10,0	— 0,001	15,5	— 0,001
5,0	— 0,006	10,5	— 0,001	16,0	0,000

Таблица 6

То же, что и таблица 5, для функции p_{15} в пятнадцатом приближении

$\lvert s \rvert$	p_{15}	$\lvert s \rvert$	p_{15}	$\lvert s \rvert$	p_{15}
0,0	+ 9,7000	5,5	— 0,0053	11,0	— 0,001
0,5	— 3,3362	6,0	— 0,0042	11,5	— 0,001
1,0	— 0,9000	6,5	— 0,0037	12,0	— 0,001
1,5	— 0,0612	7,0	— 0,0031	12,5	— 0,001
2,0	+ 0,0424	7,5	— 0,0028	13,0	— 0,001
2,5	+ 0,0134	8,0	— 0,0024	13,5	— 0,001
3,0	— 0,0095	8,5	— 0,0023	14,0	— 0,001
3,5	— 0,0128	9,0	— 0,0020	14,5	— 0,001
4,0	— 0,0110	9,5	— 0,0018	15,0	— 0,001
4,5	— 0,0086	10,0	— 0,001	15,5	— 0,001
5,0	— 0,0065	10,5	— 0,001	16,0	0,000

ЭБ "Научное наследие России"

откладывать по абсциссе энергию фотонов E непосредственно в *эв*, как это сделано на рис. 140, а точки абсциссы, соответствующие целым и полуцелым значениям z, рассчитывать по формуле:

$$E = E_0 + \beta z, \tag{5,45}$$

вытекающей из (5,32). Для этих значений E измеряют по исправляемой кривой соответствующие ординаты $F(E)$. Примерная сводка таких измерений дана в табл. 7.

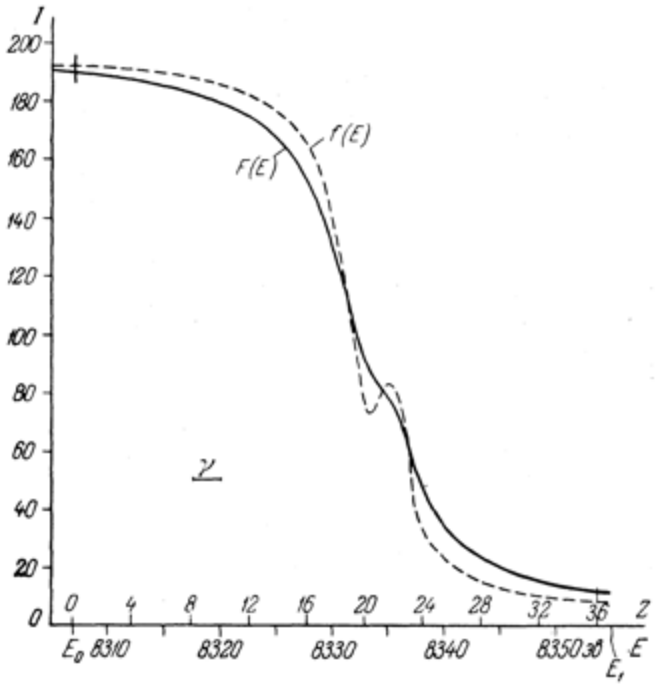

Рис. 140. Исправление спектра поглощения на дисперсионное искажение, вносимое аппаратурой.

Ширина кривой искажения $\gamma = 2{,}60$ *эв*. По ординате отложена интенсивность спектра I в условных единицах — делениях миллиметровой бумаги, на которой вычерчены экспериментальная кривая $F(E)$ и исправленная кривая $f(E)$. $E_0 = 8307{,}0$ *эв*, $E_1 = 8353{,}8$ *эв*.

Для нахождения ординаты исправленной кривой в точке E следует просуммировать по всем столбикам (на которые разбита экспериментальная кривая) ординаты исправленной их формы для тех же значений E. Эти последние можно найти, умножив соответствующие значения функции p (взятые из табл. 5 или 6) на высоту столбика, выраженную в *мм*, поскольку p относится к столбику высотой 1 *мм*. «Соответствующие» значения p определяются расстоянием s середины каждого столбика от точки E. Величина s измеряется в тех же

ЭБ "Научное наследие России"

Таблица 7

Пример расчета энергии фотонов E для целых и полуцелых значений z и промера соответствующих ординат кривой $F(E)$, представленной на рис. 140. $E_0 = 8307{,}00$ *эв*; $\beta = 1{,}30$ *эв*.

z	E, *эв*	$F(E)$, *мм*	z	E, *эв*	$F(E)$, *мм*	z	E, *эв*	$F(E)$, *мм*
0,0	8307,00	190,35	12,5	8323,25	173,5	25,0	8339,50	37,0
0,5	8307,65	189,95	13,0	8323,90	171,65	25,5	8340,15	35,45
1,0	8308,30	189,6	13,5	8324,55	169,5	26,0	8340,80	30,65
1,5	8308,95	189,35	14,0	8325,20	167,0	26,5	8341,45	28,1
2,0	8309,60	189,0	14,5	8325,85	164,0	27,0	8342,10	26,25
2,5	8310,25	188,8	15,0	8326,50	160,8	27,5	8342,75	24,45
3,0	8310,90	188,35	15,5	8327,15	156,95	28,0	8343,40	22,95
3,5	8311,55	187,95	16,0	8327,80	152,5	28,5	8344,05	21,7
4,0	8312,20	187,6	16,5	8328,45	147,3	29,0	8344,70	20,55
4,5	8312,85	187,05	17,0	8329,10	141,3	29,5	8345,35	19,4
5,0	8313,50	186,7	17,5	8329,75	134,0	30,0	8346,00	18,4
5,5	8314,15	186,2	18,0	8330,40	126,0	30,5	8346,65	17,55
6,0	8314,80	185,9	18,5	8331,05	116,5	31,0	8347,30	16,8
6,5	8315,45	185,3	19,0	8331,70	107,2	31,5	8347,95	15,95
7,0	8316,10	184,7	19,5	8332,35	99,4	32,0	8348,60	15,35
7,5	8316,75	184,0	20,0	8333,00	91,65	32,5	8349,25	14,85
8,0	8317,40	183,55	20,5	8333,65	86,2	33,0	8349,90	14,15
8,5	8318,05	182,8	21,0	8334,30	82,5	33,5	8350,55	13,75
9,0	8318,70	182,0	21,5	8334,95	79,0	34,0	8351,20	13,25
9,5	8319,35	181,0	22,0	8335,60	74,8	34,5	8351,85	12,8
10,0	8320,00	180,0	22,5	8336,25	69,0	35,0	8352,50	12,45
10,5	8320,65	178,9	23,0	8336,90	62,0	35,5	8353,15	12,0
11,0	8321,30	177,9	23,5	8337,55	53,55	36,0	8353,80	11,7
11,5	8321,95	176,55	24,0	8338,20	46,75			
12,0	8322,60	175,1	24,5	8338,85	41,15			

единицах, что и z, т. е. за единицу измерения s также принимается полуширина β функции искажения. Так как для столбиков, находящихся справа и слева от точки E на равных расстояниях s, значения p одинаковы, то удобно раньше просуммировать равноотстоящие ординаты экспериментальной кривой, а затем уже сумму их умножить на соответствующее значение p.

Расчеты сводят в таблицу; пример таких расчетов приведен в табл. 8, данные которой соответствуют табл. 7. Обе таблицы относятся к кривой, показанной на рис. 140. Исправлена часть кривой, заключенная между $z = 0$ ($E_0 = 8307$ *эв*) и $z = 36$ ($E = 8353{,}79$ *эв*). В табл. 8 приведен пример исправления ординаты, соответствующей

ЭБ "Научное наследие России"

Таблица 8

Пример исправления формы спектра, представленного на рис. 140, для точки $z = 22{,}0$ ($E = 8335{,}60$ *эв*). Ординаты выписаны из табл. 7. Использовано пятнадцатое приближение (табл. 6). Для $s = -15{,}75$ и $+14{,}25$ в последней колонке даны значения $q_{15}F(E)$, где q_{15} взято из табл. 10.

s	z	$F(E)$, *мм*	$\Sigma F(E)$, *мм*	$p_{15}\Sigma F(E)$, *мм*
0,0	22,0	74,8	74,8	+725,56
−0,5	21,5	79,0		
+0,5	22,5	69,0	148,0	−493,76
−1,0	21,0	82,5		
+1,0	23,0	62,0	144,5	−130,05
−1,5	20,5	86,2		
+1,5	23,5	53,55	139,75	−8,55
−2,0	20,0	91,65		
+2,0	24,0	46,75	138,4	+5,87
−2,5	19,5	99,4		
+2,5	24,5	41,15	140,55	+1,88
−3,0	19,0	107,2		
+3,0	25,0	37,0	144,2	−1,37
−3,5	18,5	116,5		
+3,5	25,5	33,45	149,95	−1,92
−4,0	18,0	126,0		
+4,0	26,0	30,65	156,65	−1,72
−4,5	17,5	134,0		
+4,5	26,5	28,1	162,1	−1,39
−5,0	17,0	141,3		
+5,0	27,0	26,25	167,55	−1,09
−5,5	16,5	147,3		
+5,5	27,5	24,45	171,75	−0,91
−6,0	16,0	152,5		
+6,0	28,0	22,95	175,45	−0,74
−6,5	15,5	156,95		
+6,5	28,5	21,7	178,65	−0,66
−7,0	15,0	160,8		
+7,0	29,0	20,55	181,35	−0,56
−7,5	14,5	164,0		
+7,5	29,5	19,4	183,4	−0,51
−8,0	14,0	167,0		
+8,0	30,0	18,4	185,4	−0,44
−8,5	13,5	169,5		
+8,5	30,5	17,55	187,05	−0,43
−9,0	13,0	171,65		
+9,0	31,0	16,8	188,45	−0,38
−9,5	12,5	173,5		
+9,5	31,5	15,95	189,45	−0,34
−10,0	12,0	175,1		
+10,0	32,0	15,35		
−10,5	11,5	176,55		
+10,5	32,5	14,85		
−11,0	11,0	177,9		
+11,0	33,0	14,15		
−11,5	10,5	178,9		
+11,5	33,5	13,75		
−12,0	10,0	180,0		
+12,0	34,0	13,25		
−12,5	9,5	181,0		
+12,5	34,5	12,8		
−13,0	9,0	182,0		
+13,0	35,0	12,45		
−13,5	8,5	182,8		
+13,5	35,5	12,0		
−14,0	8,0	183,55		
+14,0	36,0	11,77		
−14,5	7,5	184,0		
+14,5	36,5	—		
−15,0	7,0	184,7		
+15,0	37,0	—		
−15,5	6,5	185,3		
+15,5	37,5	—	2292,1	−2,29
−15,75	6,25	185,6	—	−3,53
+14,25	36,25	11,5	—	−0,25

$$f(E) = \Sigma\,[p_{15}F(E)] = +82{,}42$$

ЭБ "Научное наследие России"

значению $z = 22$. Как видно из табл. 5 и 6, с удалением столбиков от исправляемой ординаты при больших $|s|$ значения p_{10} и p_{15} убывают и при $|s| > 15{,}5$ становятся менее 0,0005. Таким образом, отдельные столбики, удаленные от исправляемой ординаты более чем на 15,5 полуширины функции искажения, вносят столь малую долю, что при суммировании величин, стоящих в колонке $p_{15}\sum F(E)$ табл. 8, можно, казалось бы, эту долю не учитывать.

Однако, промеры ординаты выполняются только в пределах исправляемого участка спектра, в данном случае — в области значений E от E_0 до E_1, или значений z от 0 до 36. Между тем, крайняя измеренная справа ордината (при $z = 36$) отстоит от исправляемой (при $z = 22$) лишь на $s = 14$, т. е. на величину, для которой доля, вносимая отдельным столбиком, имеет еще заметную величину. С левой стороны от исправляемой ординаты на расстояниях, превосходящих $|s| = 15{,}5$ (т. е. при $z = 6{,}5$ и далее в сторону меньших z), ординаты экспериментальной кривой имеют большие значения. Обе совокупности всех столбиков, расположенных справа от $z = 36$ и слева от $z = 6{,}5$, вносят существенный вклад в исправляемую ординату и должны быть учтены. Более точные границы не использованных при исправлении участков можно найти, если учесть ширину столбиков, равную 0,5 (в единицах измерения величины z, или $0{,}25\,\gamma$ в единицах измерения энергии фотонов E, т. е. в *эв*). Крайний слева столбик, середина которого приходится на $z = 6{,}5$, заканчивается слева при $z = 6{,}25$, т. е. на расстоянии $s = -15{,}75$ от исправляемой ординаты. Крайний справа столбик, середина которого приходится на $z = 36$, заканчивается справа при $z = 36{,}25$, т. е. на расстоянии $s = 14{,}25$ от исправляемой ординаты.

Учет доли, вносимой в исправляемую ординату всеми столбиками, находящимися справа от $z = 36{,}25$ и слева от $z = 6{,}25$, может быть проведен с достаточной точностью, если апроксимировать оба участка кривых вне этих пределов прямоугольными горизонтальными полуступенями, высоты которых равны «средней взвешенной» ординате соответствующих участков кривой. Достаточная точность может быть получена при усреднении на глаз. При этом следует учитывать, что по мере удаления вертикальных столбиков вносимая ими доля убывает. Исправление каждой полуступени (правой и левой) может быть проведено методом последовательных приближений. Для экспериментальной кривой, имеющей форму полуступени высотой 1 *мм* и идущей в сторону положительных z от границы при $z = 0$ (рис. 141), исправленная кривая в n-м приближении имеет форму:

$$f_n(z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}\sum_{m=1}^{n}(-1)^{m-1}C_n^m \operatorname{arc\,tg}\frac{z}{m-1}. \qquad (5{,}46)$$

ЭБ "Научное наследие России"

Это выражение при $z < 0$ равно

$$f_n(z) = -\left[\frac{C_n^1 - 1}{2} + \frac{1}{\pi}\sum_{m=2}^{n}(-1)^{m-1}C_n^m \operatorname{arc\,tg}\frac{|z|}{m-1}\right], \qquad (5,47)$$

а при $z > 0$ равно

$$f_n(z) = \frac{C_n^1 + 1}{2} + \frac{1}{\pi}\sum_{m=2}^{n}(-1)^{m-1}C_n^m \operatorname{arc\,tg}\frac{z}{m-1}. \qquad (5,48)$$

Расчеты, выполненные по этим формулам, сведены в табл. 9 и 10. В них $f_n(z)$ заменено через q_n, а вместо z поставлено s — расстояние

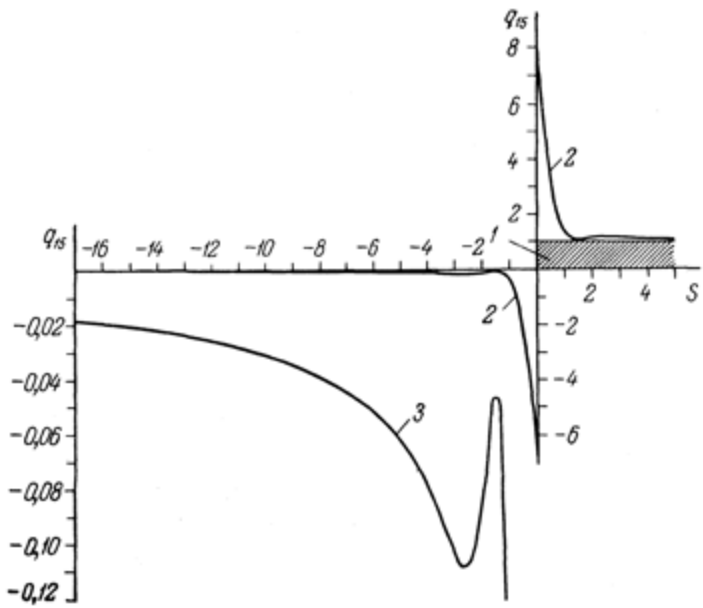

Рис. 141. Прямоугольная полуступень *1* (элемент экспериментальной кривой) и исправленная в пятнадцатом приближении ее форма (кривая *2*) при дисперсионном искажении, полуширина которого принята за единицу.

Кривая *3* представляет часть кривой *2* в масштабе по ординате, увеличенном в 100 раз. Правая ось ординат относится к кривым *1* и *2*, левая — к кривой *3*.

границы полуступени от исправляемой ординаты. Для полуступени, высота которой равна «средней взвешенной» ординате участка спектра за одной из указанных выше границ, исправленная форма может быть найдена умножением q_n на высоту ступени. Соответствующие произведения приведены в последней колонке табл. 8.

ЭБ "Научное наследие России"

Таблица 9

Значения q_{10} исправленной функции в десятом приближении для экспериментальной кривой, представляющей прямоугольную полуступень высотой 1, идущую от некоторой границы в сторону возрастания s. Искажение дисперсионное, полуширина β его принята за единицу. Значения q_{10} даны для точек, расстояния которых от границы ступени обозначены s*)

$-s$	$-q_{10}$	$-s$	$-q_{10}$	$-s$	$-q_{10}$
0,25	3,030	5,75	0,055	11,25	0,028
0,75	1,025	6,25	0,051	11,75	0,027
1,25	0,290	6,75	0,047	12,25	0,026
1,75	0,125	7,25	0,044	12,75	0,025
2,25	0,099	7,75	0,041	13,25	0,024
2,75	0,094	8,25	0,038	13,75	0,023
3,25	0,088	8,75	0,036	14,25	0,022
3,75	0,081	9,25	0,034	14,75	0,021
4,25	0,073	9,75	0,032	15,25	0,020
4,75	0,066	10,25	0,031	15,75	0,019
5,25	0,060	10,75	0,029		

*) В таблице даны значения q_{10} для $s<0$; значения q_{10} для $s>0$ могут быть найдены по формуле: $q_{10}(s) = |q_{10}(-s)| + 1$.

Таблица 10

То же, что и таблица 9, для функции q_{15} в пятнадцатом приближении

$-s$	$-q_{15}$	$-s$	$-q_{15}$	$-s$	$-q_{15}$
0,25	4,3500	5,75	0,0547	11,25	0,028
0,75	1,0138	6,25	0,0505	11,75	0,027
1,25	0,1138	6,75	0,0468	12,25	0,026
1,75	0,0526	7,25	0,0437	12,75	0,025
2,25	0,0950	7,75	0,0409	13,25	0,024
2,75	0,1084	8,25	0,0385	13,75	0,023
3,25	0,0989	8,75	0,0362	14,25	0,022
3,75	0,0861	9,25	0,0342	14,75	0,021
4,25	0,0751	9,75	0,0324	15,25	0,020
4,75	0,0665	10,25	0,0310	15,75	0,019
5,25	0,0600	10,75	0,0295		

ЭБ "Научное наследие России"

Метод тригонометрических рядов при симметричном искажении эмиссионных спектров. Будем исходить из общего интегрального уравнения (5,28), связывающего три функции $F(z)$, $f(z)$ и $\varphi(s)$, представляющие соответственно экспериментальную и исправленную кривые и функцию искажения. При построении кривой $F(z)$ отложим по абсциссе энергию фотонов E и выберем границы исправляемой области спектра E_0 (начало) и E_1 (конец). Обозначим ширину этой области $E_1 - E_0 = \delta$. Пусть z означает разность $E - E_0$.

Если искажение имеет дисперсионную форму

$$\varphi(z - z_0) = \frac{1}{\pi\beta} \frac{1}{1 + \left(\frac{z - z_0}{\beta}\right)^2}, \tag{5,49}$$

где $\beta = \gamma/2$, то ширина γ функции искажения может быть найдена по (5,31), как это было описано выше.

Если искажение имеет форму гауссовой кривой *)

$$\varphi(z - z_0) = \frac{1}{\beta}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-\frac{\ln 2}{\beta^2}(z - z_0)^2\right], \tag{5,50}$$

где β имеет прежний смысл, и условие нормирования (5,29) соблюдено, то параметр γ также может быть найден по ширине γ_1 определенной экспериментально формы стандартной линии; истинная ширина ее должна быть известна по данным, полученным на двукристальном спектрометре (см. табл. IV Приложений к книге). Все ширины γ, γ_1 и γ_0 предполагаются измеренными на середине ординаты максимума соответствующих кривых.

Если истинная форма стандартной линии дисперсионная:

$$f_{ст}(z) = \frac{K}{1 + \left(\frac{z}{\beta_0}\right)^2}, \tag{5,51}$$

то при гауссовом искажении (5,50) экспериментальная форма линии согласно (5,28) будет:

$$F_{ст}(z) = \frac{K}{\beta}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left[-\frac{\ln 2}{\beta^2}(z - z_0)^2\right]}{1 + \left(\frac{z_0}{\beta_0}\right)^2} dz_0, \tag{5,52}$$

где $\beta_0 = \gamma_0/2$.

Введем следующие обозначения:

$$x = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\beta} z, \tag{5,53}$$

$$y = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\beta} \beta_0, \tag{5,54}$$

$$t = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\beta}(z - z_0). \tag{5,55}$$

*) Метод исправления формы спектра при гауссовом искажении разработан В. П. Саченко.

ЭБ "Научное наследие России"

Тогда (5,52) может быть преобразовано к виду

$$F_{ст}(x) = \frac{Ky}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ye^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2}\, dt. \qquad (5,56)$$

Интеграл, входящий в это выражение, не может быть вычислен аналитически, но для дальнейших расчетов можно воспользоваться таблицами [25], в которых даны значения функции

$$u(x, y) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ye^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2}\, dt. \qquad (5,57)$$

Воспользовавшись этой функцией, получим:

$$F_{ст}(x) = Ky\sqrt{\pi}\, u(x, y). \qquad (5,58)$$

Нетрудно видеть, что положение максимума стандартной линии при искажении не меняется, так как обе функции $f_{ст}(z)$ и $\varphi(s)$ симметричны. Отсюда следует, что максимум функции $F_{ст}(z)$ расположен при $z = 0$. Согласно (5,53) максимум функции $F_{ст}(x)$ расположен при $x = 0$:

$$[F_{ст}(x)]_{макс} = F_{ст}(0) = Ky\sqrt{\pi}u(0, y). \qquad (5,59)$$

Выберем на оси z точку z', удаленную от положения максимума $F_{ст}(z)$ на полуширину этой функции $\beta_1 = \gamma_1/2 = z'$. Тогда получим:

$$F_{ст}(z') = \frac{F_{ст}(0)}{2}. \qquad (5,60)$$

Заменяя z' через x' по (5,53), найдем:

$$x' = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\beta} z' = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\beta} \beta_1. \qquad (5,61)$$

По (5,58) и (5,60) имеем:

$$F_{ст}(x') = Ky\sqrt{\pi}\, u(x', y) = \frac{Ky\sqrt{\pi}}{2} u(0, y), \qquad (5,62)$$

откуда следует:

$$u(x', y) = \frac{u(0, y)}{2}. \qquad (5,63)$$

Если для стандартной линии известна (по табл. IV Приложений к книге) истинная полуширина $\beta_0 = \gamma_0/2$, а экспериментальная полуширина ее при гауссовом искажении оказалась равной β_1, то по (5,54) и (5,61) найдем связь между x' и y:

$$x' = \frac{\beta_1}{\beta_0} y, \qquad (5,64)$$

ЭБ "Научное наследие России"

где $\beta_1 > \beta_0$, а следовательно, $x' > y$. Зная β_1/β_0, подыскивают по таблицам [25] такое значение y, при котором равенство (5,63) удовлетворяется. Затем по (5,54) определяют искомую полуширину β гауссова искажения:

$$\beta = \frac{\sqrt{\ln 2}}{y}\beta_0 = 0{,}832\,\frac{\beta_0}{y}. \qquad (5{,}65)$$

Пусть, например, $\beta_0 = 1{,}13$ *эв*, $\beta_1 = 1{,}53$ *эв*. Тогда по (5,64) имеем $x' = 1{,}35y$. По таблицам [25] находим, что (5,63) удовлетворяется при $y = 1{,}24$. По (5,65) находим $\beta = 0{,}76$ *эв*, откуда $\gamma = 2\beta = 1{,}52$ *эв*.

Будем считать, что параметр β функции искажения $\varphi(s)$ найден и известна ее форма — дисперсионная (5,49) или гауссова (5,50). Разложим функции $F(z)$ и $f(z)$ в тригонометрические ряды по синусам нечетных гармоник:

$$F(z) = \sum_k A_k \sin\frac{k\pi}{2\delta}z, \qquad (5{,}66)$$

$$f(z) = \sum_k B_k \sin\frac{k\pi}{2\delta}z, \qquad (5{,}67)$$

где ширина исправляемого участка спектра $\delta = E_1 - E_0$ принята за четверть периода. Функцию искажения $\varphi(z - z_0)$ разложим в том же интервале по косинусам четных гармоник:

$$\varphi(z - z_0) = \frac{1}{\delta}\sum_k c_k \cos\frac{k\pi}{2\delta}(z - z_0). \qquad (5{,}68)$$

Будем считать, что интенсивность исправляемого эмиссионного спектра не превосходит ошибок эксперимента только вне интервала от E_0 до E_1. Тогда пределы интегрирования в (5,28) могут быть заменены конечными:

$$F(z) = \int_0^{\delta} f(z_0)\,\varphi(z - z_0)\,dz_0. \qquad (5{,}69)$$

Подставив (5,66), (5,67) и (5,68) в (5,69) и интегрируя в пределах от 0 до 2δ (из соображений ортогональности), получим:

$$B_k = \frac{A_k}{c_k}. \qquad (5{,}70)$$

Если коэффициенты A_k найдены одним из методов графического гармонического анализа экспериментальной кривой, а коэффициенты c_k функции искажения рассчитаны аналитически, то по формуле (5,70) могут быть найдены коэффициенты B_k истинной формы спектра. Синтезируя ряд (5,67), можно построить искомую кривую — исправленную форму спектра.

ЭБ "Научное наследие России"

Изложенный метод, как показано в работах [19,21], не свободен от искажений вблизи границ E_0 и E_1 исправляемого участка спектра. Краевые искажения тем значительнее, чем выше интенсивность эмиссионного спектра вблизи этих границ. Увеличение интервала δ не приводит к хорошим результатам, так как при этом апроксимация экспериментальной кривой рядом (5,66) становится более трудной и менее точной. Эти соображения следует иметь в виду при выборе границ E_0 и E_1 исправляемого участка спектра.

Применение тригонометрических рядов к решению рассматриваемой задачи в некоторых случаях может привести к дополнительным искажениям также и вблизи крутых участков спектра, например на коротковолновой границе эмиссионного спектра металлов. Здесь наблюдается эффект Гиббса — ложный узкий подъем кривой вблизи верхней части крутой ветви спектра, в результате которого исправленная кривая оказывается в этом месте значительно выше истинной. Аналогичный узкий ложный выброс наблюдается и в нижней части крутой ветви. Эти особенности излагаемого метода необходимо знать и учитывать, чтобы не допустить неправильных выводов при интерпретации исправленной кривой.

В случае дисперсионного искажения (5,49) коэффициенты c_k могут быть с достаточной точностью вычислены по формуле

$$c_k = \exp\left(-\frac{k\pi\beta}{2\delta}\right) - \frac{k\beta}{\delta}\,\mathrm{si}\,\frac{k\pi}{2}, \qquad (5,71)$$

где $k = 1, 3, 5, \ldots$. Значения $k\pi/2$ и интегрального синуса $\mathrm{si}\,(k\pi/2)$, умноженного на k, приведены в таблице I Приложений к книге.

В случае гауссова искажения (5,50) коэффициенты c_k могут быть с достаточной точностью найдены по формуле

$$c_k = \exp\left[-\frac{\pi^2}{16\ln 2}\left(\frac{k\beta}{\delta}\right)^2\right] = \exp\left[-0{,}8899\left(\frac{\beta}{\delta}\right)^2 k^2\right]. \qquad (5,72)$$

Обе формулы — (5,71) и (5,72) — справедливы при $\delta \gg \beta$.

При отсутствии машинного гармонического анализатора графический гармонический анализ экспериментальной кривой $F(z)$ может быть с требуемой здесь точностью осуществлен по методу Чебышева. При разложении $F(z)$ по синусам нечетных гармоник эта функция заменяется периодической нечетной функцией, обладающей симметрией III рода *), с периодом 4δ. Для применения метода Чебышева в этом случае разобьем интервал δ справа налево на нечетное число n частей, где n принимает значения:

$$n = 1, 3, 5, \ldots, k_м; \qquad (5,73)$$

*) См., например, И. Н. Бронштейн и К. А. Семендяев, Справочник по математике, раздел «Ряды Фурье». Гостехиздат, 1954.

ЭБ "Научное наследие России"

здесь $k_м$ — номер гармоники последнего члена ряда (5,66); для этого члена и всех следующих должно быть $A_k < 1$ *мм*. Ординаты экспериментальной кривой $F(z)$ в точках деления обозначим F_m, где m — номер точки деления (см. рис. 142). Найдем величину N_n:

$$N_n = \frac{1}{n}\left[F_0 + 2\sum_{m=1}^{\frac{n-1}{2}} (-1)^m F_{2m}\right]. \qquad (5,74)$$

Здесь использованы только ординаты, измеренные в четных точках деления.

После того как найдены величины N_n для всех n, перечисленных в (5,73), составим следующую систему линейных уравнений:

$$N_n = \sum_{i=1}^{i_м} (-1)^{i+\frac{n+1}{2}} A_{n\,(2i-1)}, \qquad (5,75)$$

где $i_м$ — целое число, заключенное в следующих пределах:

$$\frac{k_м}{2n} - \frac{1}{2} < i_м \leqslant \frac{k_м}{2n} + \frac{1}{2}. \qquad (5,76)$$

Решив систему уравнений (5,75), найдем коэффициенты A_k тригонометрического ряда (5,66), апроксимирующего экспериментальную форму спектра. Проверка правильности вычислений и полученной точности производится синтезированием ряда (5,66) в некоторых точках. При вычислении суммы членов этого ряда можно воспользоваться табл. II Приложений к книге, где даны значения $\sin k\varphi$. Результаты синтеза сверяются затем с экспериментальной кривой.

Найдя по (5,70) коэффициенты B_k тригонометрического ряда (5,67), строят кривую исправленной формы спектра, пользуясь соответствующей машиной; при ее отсутствии ряд (5,67) может быть синтезирован с помощью той же табл. II.

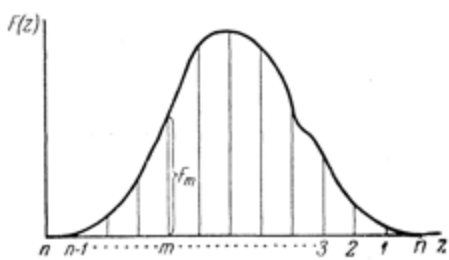

Рис. 142. Применение метода Чебышева к разложению $F(z)$ в тригонометрический ряд по нечетным синусам.

Числа под осью абсцисс указывают номера точек деления интервала δ на n равных отрезков.

Рассмотрим пример применения изложенного метода к исправлению формы экспериментальной кривой, представленной на рис. 143. Для разложения этой кривой в тригонометрический ряд по синусам нечетных гармоник принимаем интервал $\delta = E_1 - E_0$ за четверть периода функции, апроксимирующей $F(z)$. Расчет абсцисс четных точек деления производится по верхней шкале $\delta - z$ (рис. 143), направленной в сторону, противоположную z, и начинающейся

ЭБ "Научное наследие России"

ЭБ "Научное наследие России"

Таблица 11

Пример нахождения величин N_n для спектра рис. 143. N_n рассчитаны по (5,74). В колонке Σ даны значения суммы в (5,74). $F_0 = +3{,}0$ *мм*. Величины $(\delta - z_{2m})$ даны в *эв*, F_{2m} — в *мм*, Знак при F_{2m} определяется знаком $(-)1^m$. Интервал $\delta = 29{,}2$ *эв*.

n	m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Σ	N_n
1	$\delta - z_{2m}$													0	+3,00
	F_{2m}														
3	$\delta - z_{2m}$	19,47												−104,1	−68,40
	F_{2m}	−104,1													
5	$\delta - z_{2m}$	11,68	23,36											−67,0	−26,20
	F_{2m}	−83,8	16,8												
7	$\delta - z_{2m}$	8,34	16,69	25,03										+40,3	+11,94
	F_{2m}	−89,9	138,3	−8,1											
9	$\delta - z_{2m}$	6,49	12,98	19,47	25,96									−69,1	−15,02
	F_{2m}	−55,4	84,9	−104,1	5,5										
11	$\delta - z_{2m}$	5,31	10,62	15,93	21,24	26,55								−33,6	−5,84
	F_{2m}	−36,7	92,0	−131,6	46,7	−4,0									
13	$\delta - z_{2m}$	4,49	8,98	13,48	17,97	22,46	26,95							+92,2	+14,42
	F_{2m}	−26,7	98,0	−89,9	132,7	−25,1	3,2								
15	$\delta - z_{2m}$	3,89	7,79	11,68	15,57	19,47	23,36	27,25						+9,4	+1,45
	F_{2m}	−20,9	80,1	−83,8	124,0	−104,1	16,8	−2,7							
17	$\delta - z_{2m}$	3,44	6,87	10,31	13,74	17,18	20,61	24,05	27,48					−39,4	−4,46
	F_{2m}	−17,5	62,9	−94,9	93,0	−138,0	65,2	−12,5	2,4						
19	$\delta - z_{2m}$	3,07	6,15	9,22	12,29	15,37	18,44	21,52	24,59	27,66				−8,6	−0,75
	F_{2m}	−15,1	49,7	−99,9	81,6	−119,5	126,6	−40,0	10,0	−2,0					
21	$\delta - z_{2m}$	2,78	5,56	8,34	11,11	13,90	16,69	19,47	22,25	25,03	27,81			−14,0	−1,19
	F_{2m}	−13,7	40,5	−89,9	88,3	−95,0	138,3	−104,1	28,0	−8,1	1,7				
23	$\delta - z_{2m}$	2,54	5,08	7,62	10,16	12,70	15,23	17,77	20,31	22,85	25,39	27,93		−0,4	+0,10
	F_{2m}	−12,6	33,7	−77,1	96,2	−83,0	116,5	−134,5	75,9	−20,9	7,0	−1,6			
25	$\delta - z_{2m}$	2,34	4,67	7,00	9,34	11,68	14,01	16,36	18,70	21,02	23,36	25,70	28,03	+10,3	+0,94
	F_{2m}	−11,6	28,5	−65,5	100,3	−83,8	96,3	−136,7	122,8	−52,3	16,8	−6,0	1,5		

в точке E_1, т. е. при $z = \delta$. Абсциссы $\delta - z_{2m}$, соответствующие ординатам F_{2m}, определяются по формуле

$$\delta - z_{2m} = \frac{2\delta}{n} m. \qquad (5,77)$$

Для этих абсцисс по кривой $F(z)$ измеряются ординаты F_{2m}. Соответствующие расчеты и результаты измерений приведены в табл. 11,

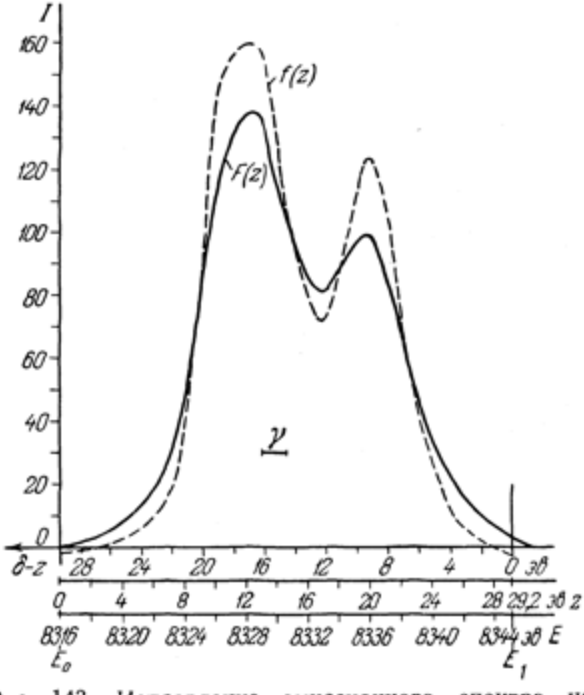

Рис. 143. Исправление эмиссионного спектра на дисперсионное искажение, вносимое аппаратурой.

Ширина кривой искажения $\gamma = 1{,}60$ *эв*. По ординате отложена интенсивность спектра I в условных единицах — делениях миллиметровой бумаги, на которой вычерчены экспериментальная кривая $F(z)$ и исправленная кривая $f(z)$. $E_0 = 8316$ *эв*, $\delta = 29{,}2$ *эв*.

где для примера n принимает значения всех нечетных чисел только до $k_м = 25$ включительно. В действительности этого числа членов ряда (5,66) недостаточно, и приходится проводить расчеты до значений $k_м$ порядка 49—69. Исправленная кривая, показанная на рис. 143, построена для случая $k_м = 49$. Составление табл. 11 следует продолжать до тех пор, пока несколько N_n подряд не окажутся меньше 1 *мм*.

В табл. 11 приведены также значения суммы, стоящей в правой части формулы (5,74), и величины N_n, рассчитанные по той же формуле. Найденные значения N_n используются для составления системы

ЭБ "Научное наследие России"

уравнений (5,75). Выпишем эти уравнения, начиная с последнего значения n, равного $k_м$, и далее уменьшая n каждый раз на единицу. При этом ограничимся коэффициентами $A_{n(2i-1)}$ с индексами, удовлетворяющими следующему соотношению:

$$n(2i-1) = k \leqslant k_м. \tag{5,78}$$

Легко видеть, что при условии

$$n > \frac{k_м}{3} \tag{5,79}$$

уравнения (5,75) имеют в правых частях только один член для $i = 1$ с коэффициентом $A_n = A_k$. Таким образом, при условии (5,79) имеем:

$$A_k = (-1)^{\frac{k-1}{2}} N_k. \tag{5,80}$$

В рассматриваемом примере при $k_м = 25$ формула (5,80) справедлива для всех $k \geqslant 9$. Найденные по этой формуле коэффициенты $A_9 - A_{25}$ приведены в табл. 12.

Таблица 12

Значения коэффициентов A_k, c_k и B_k для примера рис. 143 и табл. 11

k	A_k, мм	c_k, мм	B_k, мм	k	A_k, мм	c_k, мм	B_k, мм
1	+82,45	+0,9634	+85,58	15	−1,45	+0,5235	−2,77
3	+53,64	+0,8758	+61,25	17	−4,46	+0,4817	−9,26
5	−28,59	+0,8085	−35,36	19	+0,75	+0,4409	+1,70
7	−13,13	+0,7484	−17,54	21	−1,19	+0,4055	−2,93
9	−15,02	+0,6800	−22,09	23	−0,10	+0,3712	−0,27
11	+5,84	+0,6219	+9,39	25	+0,94	+0,3414	+2,75
13	+14,42	+0,5723	+25,20				

Составим теперь остальные уравнения (5,75) для $n < 9$:

$N_7 = -A_7 + A_{21}$; $A_7 = A_{21} - N_7 = -1,19 - 11,94 = -13,13$.

$N_5 = A_5 - A_{15} + A_{25}$; $A_5 = -28,59$.

$N_3 = -A_3 + A_9 - A_{15} + A_{21}$; $A_3 = +53,64$.

$N_1 = A_1 - A_3 + A_5 - A_7 + A_9 - A_{11} + A_{13} - A_{15} + A_{17} - A_{19} + A_{21} - A_{23} + A_{25}$; $A_1 = +82,45$.

Найденные значения $A_1 - A_7$ также включены в табл. 12. Проверка правильности расчетов коэффициентов A_k и точности, с которой ряд

ЭБ "Научное наследие России"

(5,66) апроксимирует кривую, может быть выполнена синтезированием этого ряда в некоторых характерных точках кривой $F(z)$. Для этого преобразуем ряд (5,66):

$$F(z) = \sum_k A_k \sin k\varphi, \qquad (5,81)$$

где φ (в градусах) связано с z формулой

$$z = \frac{\delta}{90^\circ} \cdot \varphi^\circ. \qquad (5,82)$$

Синтез выполняется по табл. II Приложений.

Коэффициенты c_k, рассчитанные по формуле (5,71) с использованием табл. I Приложений, получены при значениях $\gamma = 1{,}6$ *эв*, $\beta = 0{,}8$ *эв*, $\delta = 29{,}2$ *эв* и также приведены в табл. 12. Там же даны и коэффициенты B_k, найденные по формуле (5,70). Синтез ряда (5,67) по табл. II Приложений удобнее всего выполнить по формуле

$$f(z) = \sum_k B_k \sin k\varphi, \qquad (5,83)$$

где значения z рассчитываются по формуле (5,82). Построенная по результатам этого синтеза кривая представляет собой исправленную форму спектра, которая показана на рис. 143 пунктиром.

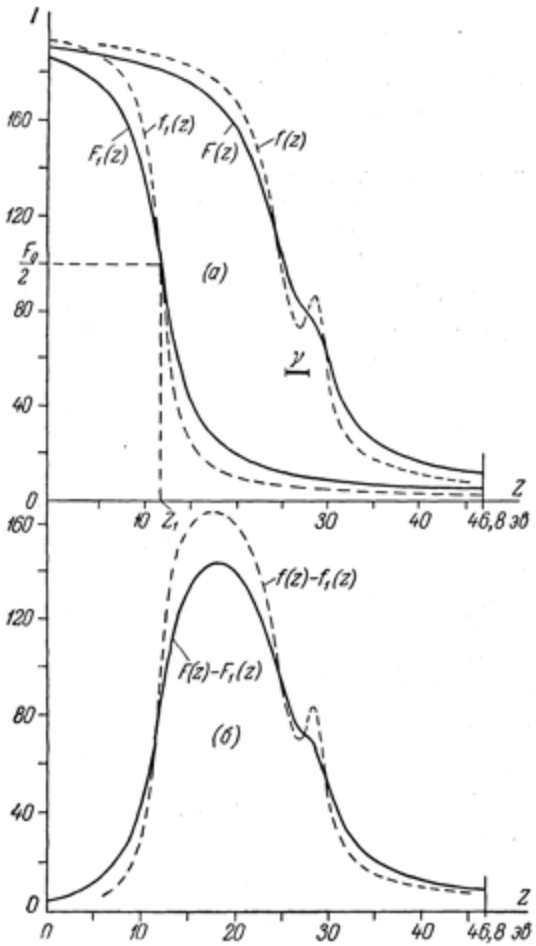

Рис. 144. Исправление спектра поглощения на дисперсионное искажение, вносимое аппаратурой.

Ширина кривой искажения $\gamma = 2{,}60$ *эв*. По ординате отложена интенсивность спектра I в условных единицах — делениях миллиметровой бумаги; *а* — экспериментальная кривая $F(z)$, исправленная кривая $f(z)$, вспомогательная арктангенсоида $F_1(z)$ с параметром $\gamma_1 = 2\gamma$, исправленная вспомогательная арктангенсоида $f_1(z)$ с параметром γ; *б* — кривые $F(z) - F_1(z)$ и $f(z) - f_1(z)$.

Метод тригонометрических рядов при симметричном искажении спектров поглощения. Выше уже отмечалось, что метод тригонометрических рядов не свободен от краевых искажений, которые растут с увеличением ординат спектра вблизи границ исправляемого

ЭБ "Научное наследие России"

участка. Это не позволяет проводить непосредственное исправление спектра поглощения, который обычно характеризуется большими значениями интенсивностей с длинноволновой стороны от края поглощения. Если снимок стандартной эмиссионной линии показал, что искажение имеет дисперсионную или гауссову форму с полушириной β, то соответствующее исправление спектра поглощения должно быть проведено по кривой, представляющей зависимость *интенсивности* I этого спектра от энергии фотонов E. Лишь после исправления этой кривой можно рассчитать и построить кривую зависимости *коэффициента поглощения* τ (или величины, связанной с ним линейно) от энергии фотонов.

Рассмотрим случай *дисперсионного искажения* с полушириной $\beta = \gamma/2$. Пример исправления спектра поглощения $F(z)$ представлен на рис. 144. Разобьем площадь кривой $F(z)$ на две части (рис. 144, *а*), разделенные арктангенсоидой

$$F_1(z) = \frac{F_0}{\pi} \operatorname{arc\,tg} \frac{\beta_1}{z - z_1}, \tag{5,84}$$

где параметры F_0, z_1 и $\beta_1 = \gamma_1/2$ выбираются произвольно, с единственным ограничением: γ_1 должно быть во всяком случае больше γ, желательно в целое число раз. Показанная на рис. 144, *а* арктангенсоида $F_1(z)$ рассчитана при следующих значениях параметров: $F_0 = 200$ *мм*, $z_1 = 11{,}7$ *эв*, $\beta_1 = 2\beta$, где $\beta = 1{,}3$ *эв*. Расчет производят при значениях z в пределах от $-\infty$ до ∞; при этом значения арктангенса следует брать в пределах от π до 0 соответственно.

Участок площади кривой, расположенной под арктангенсоидой $F_1(z)$, может быть исправлен непосредственно; после исправления этот участок будет ограничен также арктангенсоидой $f_1(z)$:

$$f_1(z) = \frac{F_0}{\pi} \operatorname{arc\,tg} \frac{\beta_1 - \beta}{z - z_1}. \tag{5,85}$$

Для исправления участка площади кривой $F(z)$, заключенной между $F(z)$ и $F_1(z)$, графическим построением находят разность этих функций (рис. 144, *б*). Полученная кривая $F(z) - F_1(z)$ имеет вблизи границ интервала δ малые ординаты и потому может быть исправлена методом тригонометрических рядов так, как это было изложено выше в применении к эмиссионным спектрам. При этом краевые искажения будут незначительными. Исправленная таким способом кривая $f(z) - f_1(z)$ также показана на рис. 144, *б*. Сложив графически ординаты этой кривой с ординатами кривой $f_1(z)$, получим искомую исправленную форму $f(z)$ спектра поглощения (рис. 144, *а*). Эта кривая может быть затем использована для построения зависимости $-\lg I$ от энергии фотонов E. Как указывалось выше, такая кривая представляет форму спектра поглощения в координатах $\tau(E)$, так как коэффициент поглощения τ зависит линейно от $-\lg I$.

ЭБ "Научное наследие России"

В случае *гауссова искажения* (5,50) с полушириной β площадь спектра $F(z)$ может быть разделена на две части интегральной гауссовой кривой $F_1'(z)$:

$$F_1'(z) = \frac{F_0}{2}\left\{1 - \frac{z-z_0}{|z-z_0|}\operatorname{erf}\left[\frac{\sqrt{\ln 2}}{\beta_1}(z-z_0)\right]\right\}. \qquad (5,86)$$

Значения функции $\operatorname{erf}(x)$ можно найти в таблицах [26]. При $z = z_0$ функция $F_1'(z) = F_0/2$. После исправления кривая (5,86) имеет вид:

$$f_1'(z) = \frac{F_0}{2}\left\{1 - \frac{z-z_0}{|z-z_0|}\operatorname{erf}\left[\frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\beta_1^2-\beta^2}}(z-z_0)\right]\right\}. \qquad (5,87)$$

Графическое вычитание кривой $F_1'(z)$ из кривой $F(z)$ дает кривую $F(z) - F_1'(z)$, имеющую форму, сходную с эмиссионным спектром. Исправление ее на гауссово искажение (5,50) может быть проведено так, как это описано выше для эмиссионного спектра. Это даст кривую $f(z) - f_1'(z)$, после чего графическое сложение ее с кривой (5,87) даст искомую кривую $f(z)$ исправленного спектра поглощения. Построения в этом случае сходны с показанными на рис. 144, но исправленные кривые значительно меньше отступают от экспериментальных, чем в случае дисперсионного искажения с той же полушириной β. Во многих случаях исправление на гауссово искажение дает столь незначительное изменение формы экспериментальной кривой, что исправление практически оказывается излишним.

Нахождение формы искажения в общем случае. Если форма стандартной линии, полученная на данной аппаратуре, окажется не дисперсионной и не гауссовой и даже не симметричной, то для исправления формы спектра необходимо предварительно найти функцию искажения $\varphi(z-z_0)$. Будем считать, что истинная форма стандартной линии $f_{ст}(z)$ — дисперсионная:

$$f_{ст}(z) = \frac{1}{\pi\beta_{ст}}\,\frac{S}{1+(z/\beta_{ст})^2}, \qquad (5,88)$$

где $\beta_{ст} = \gamma_{ст}/2$ — полуширина ее на середине ординаты максимума, S — площадь соответствующей кривой. Если $F_{ст}(z)$ выражает экспериментальную (искаженную) форму стандартной линии, то из условия сохранения энергии лучей в процессе искажения следует:

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} F_{ст}(z)\,dz.$$

Принимая во внимание, что ширина стандартной линии $\gamma_{ст} = 2\beta_{ст}$ обычно значительно меньше ширины δ исправляемого участка спектра,

ЭБ "Научное наследие России"

можно с достаточной точностью положить:

$$S \approx \int_{-\delta/2}^{\delta/2} F_{\text{ст}}(z)\,dz. \tag{5,89}$$

Для нахождения S вычерчивают экспериментальную форму стандартной линии на миллиметровой бумаге так, чтобы высота максимума ее была равна 150—200 *мм*; по абсциссе в обе стороны от положения максимума откладывают по $\delta/2$ *эв*, где δ — весь намеченный к исправлению интервал исследуемого спектра. Масштаб по оси абсцисс выбирают так, чтобы интервал δ занял 200—300 *мм*. По этой оси откладывают энергию фотонов (в *эв*), *принимая за нуль положение максимума стандартной линии.*

После выбора подходящего масштаба и вычерчивания экспериментальной формы стандартной линии следует определить площадь S, ограниченную этой кривой сверху и осью абсцисс снизу. Для этого удобнее всего аккуратно вырезать измеряемую площадь, а также квадрат со стороной 10 *см*, точно взвесить их на аналитических весах и по отношению весов найти измеряемую площадь S. При этом площадь вырезанного квадрата находится в следующих единицах: одна из его сторон измеряется в *эв*, в соответствии с выбранным по абсциссе масштабом; другая сторона — в *мм*. В этом случае площадь S окажется измеренной в условных единицах *эв* · *мм*.

Найденное таким образом численное значение S можно теперь подставить в выражение (5,88) для истинной формы $f_{\text{ст}}(z)$ стандартной линии, где $\beta_{\text{ст}}$ и z также измерены в *эв*. Будем предполагать, что z отсчитывается от положения максимума кривой $F_{\text{ст}}(z)$. Для нахождения функции искажения $\varphi(z - z_0)$ разложим в тригонометрические ряды все три функции, входящие в интегральное уравнение (5,28). Интервал δ, в котором задан исследуемый спектр, примем за половину периода этих функций. Все три кривые во второй половине периода продолжим так, чтобы они обладали симметрией III рода; при этом $f_{\text{ст}}(z)$ окажется четной функцией. Разложим функции $F_{\text{ст}}(z)$, $f_{\text{ст}}(z)$ и $\varphi(z - z_0)$ в тригонометрические ряды:

$$F_{\text{ст}}(z) = \sum_k \left(A'_k \sin \frac{k\pi}{\delta} z + a'_k \cos \frac{k\pi}{\delta} z \right), \tag{5,90}$$

$$f_{\text{ст}}(z) = \frac{2}{\delta} \sum_k b'_k \cos \frac{k\pi}{\delta} z, \tag{5,91}$$

$$\varphi(z - z_0) = \sum_k \left[C_k \sin \frac{k\pi}{\delta}(z - z_0) + c_k \cos \frac{k\pi}{\delta}(z - z_0) \right], \tag{5,92}$$

где k принимает только нечетные значения.

ЭБ "Научное наследие России"

Подставляя (5,90), (5,91) и (5,92) в (5,28) и интегрируя в пределах от $-\delta/2$ до $\delta/2$, получим:

$$C_k = \frac{A'_k}{b'_k}; \quad c_k = \frac{a'_k}{b'_k}. \tag{5,93}$$

Это решает задачу о нахождении нормированной по (5,29) функции искажения (5,92) в общем случае.

Расчет значений коэффициентов b'_k может быть с достаточной степенью точности выполнен по формуле

$$b'_k = S\left[\exp\left(-\frac{k\pi\beta_{\text{ст}}}{\delta}\right) - \frac{2k\beta_{\text{ст}}}{\delta}\,\text{si}\,\frac{k\pi}{2}\right], \tag{5,94}$$

где значения интегрального синуса $\text{si}\,(k\pi/2)$, умноженные на k, можно взять из табл. I Приложений.

Определение коэффициентов A'_k и a'_k выполняется графическим гармоническим анализом экспериментальной формы стандартной линии по методу Чебышева. Пример подготовки кривой для разложения по синусам и косинусам нечетных гармоник показан на рис. 145. По оси абсцисс отложена величина $z = E - E_m$, где E_m — энергия фотона, соответствующая максимуму кривой. Кривая построена на участке от $z = -\delta/2$ до $z = +\delta/2$. Под абсциссой дан вспомогательный масштаб в тех же единицах измерения (*эв*), но нуль шкалы сдвинут на $\delta/2$ влево. Пользуясь этим вспомогательным масштабом, разобьем весь интервал (шириной δ) на $2l$ равных частей, где l принимает нечетные значения:

$$l = 1,\ 3,\ 5,\ \ldots,\ k_м; \tag{5,95}$$

здесь $k_м$ — номер последнего члена ряда (5,90). При каждом значении i точки деления будем нумеровать слева направо. Нуль вспомогательной шкалы принимаем за нулевую точку деления, конец интервала δ будет иметь номер $2l$. Абсцисса q-й точки деления вспомогательной шкалы может быть рассчитана по формуле

$$z_q + \frac{\delta}{2} = \frac{\delta}{2l}\,q. \tag{5,96}$$

В нечетных точках деления $q = 2j - 1$, где $j = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ i$, измерим ординаты F_q и для каждого i вычислим следующую величину:

$$M_i = \frac{1}{l}\sum_{j=1}^{i}(-1)^{j+\frac{i+1}{2}}\,F_{2j-1}. \tag{5,97}$$

Составим систему уравнений

$$M_i = \sum_{j=0}^{J} a'_{i\,(2j+1)}, \tag{5,98}$$

ЭБ "Научное наследие России"

где J может быть найдено из следующего неравенства:

$$\frac{k_м - 3l}{2l} < J \leqslant \frac{k_м - l}{2l}. \tag{5,99}$$

Система уравнений (5,98) выписывается начиная с наибольшего значения $l = k_м$, затем l уменьшается каждый раз на 2. Решение этой

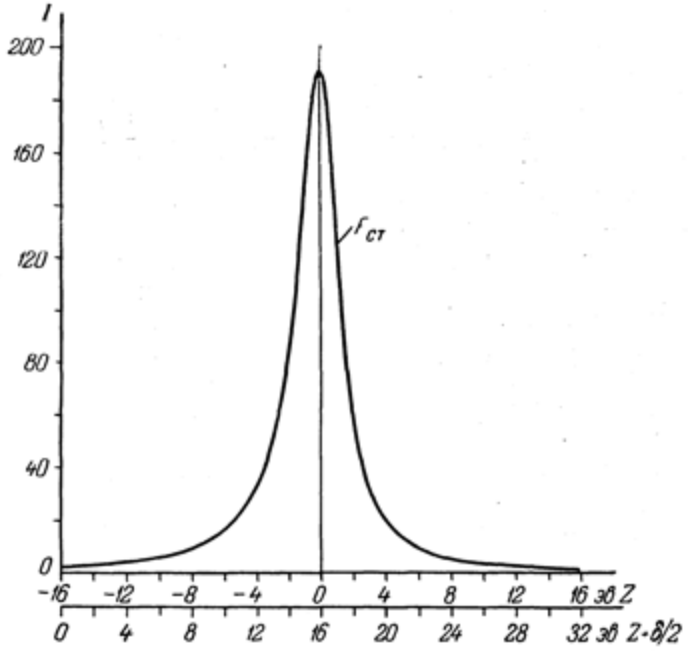

Рис. 145. Экспериментальная форма $F_{ст}(z)$ стандартной линии при несимметричном искажении.

Истинная ширина линии $\gamma_{ст} = 2{,}44$ эв. Ширина исправляемого участка спектра $\delta = 32$ эв. По ординате отложена интенсивность спектра в условных единицах — делениях миллиметровой бумаги. Нижняя шкала $(z + \delta/2)$ — вспомогательная.

системы не представляет труда, оно аналогично проведенному выше для системы уравнений (5,75). Таким способом могут быть найдены коэффициенты a'_k ряда (5,90).

Для нахождения коэффициентов A'_k измерим ординаты F_q в четных точках деления $q = 2j$, где $j = 0, 1, 2, \ldots, (i-1)$, а i принимает прежние значения (5,95). При каждом из этих значений i вычислим следующую величину:

$$N_i = \frac{1}{l} \sum_{j=0}^{i-1} (-1)^{\frac{j+2}{2}} F_{2j}. \tag{5,100}$$

ЭБ "Научное наследие России"

Составим систему уравнений

$$N_i = \sum_{j=0}^{J} (-1)^{j+\frac{i-1}{2}} A'_{i\,(2j+1)}, \qquad (5,101)$$

где J имеет прежнее значение (5,99). Решение этой системы даст значения коэффициентов A'_k ряда (5,90).

Правильность определения коэффициентов A'_k и a'_k проверяют суммированием ряда (5,90). Значения $\sin k\varphi$ могут быть взяты из табл. II Приложений, а значения $\cos k\varphi$ — из табл. III. Связь между углом φ и значением z устанавливается по формуле

$$z = \frac{\delta}{180} \cdot \varphi^\circ, \qquad (5,102)$$

где φ принимает значения от $-90°$ до $+90°$. Достаточная точность апроксимации экспериментальной кривой $F_{эт}(z)$ достигается обычно при $k_м = 25 - 29$.

После того как найдены коэффициенты A'_k, a'_k и b'_k, формулы (5,93) позволяют вычислить коэффициенты C_k и c_k функции искажения (5,92).

Исправление формы эмиссионного спектра в общем случае. В дальнейшем мы будем считать, что коэффициенты C_k и c_k функции искажения (5,92) известны. Вычертим кривую экспериментальной формы в интервале δ *эв* (эта величина δ была использована выше для нахождения коэффициентов C_k и c_k). Масштаб по оси ординат выберем таким, чтобы наибольшая ордината имела длину 150—200 *мм*; по оси абсцисс интервал δ должен иметь в длину около 150—250 *мм*. Энергию фотонов, соответствующую началу этого интервала, обозначим E_0. Нулевую точку абсциссы выберем по середине интервала δ. Тогда аргумент z, отложенный по абсциссе, будет связан с энергией фотонов E формулой

$$z = E - \left(E_0 + \frac{\delta}{2}\right). \qquad (5,103)$$

Апроксимируем на участке δ экспериментальную и истинную кривые формы спектра соответственно периодическими функциями $F(z)$ и $f(z)$ с периодом 2δ. Разложим эти функции в тригонометрические ряды:

$$F(z) = \sum_k \left(A_k \sin \frac{k\pi}{\delta} z + a_k \cos \frac{k\pi}{\delta} z\right), \qquad (5,104)$$

$$f(z) = \sum_k \left(B_k \sin \frac{k\pi}{\delta} z + b_k \cos \frac{k\pi}{\delta} z\right), \qquad (5,105)$$

где k принимает только нечетные значения. Подставляя (5,104), (5,105) и (5,92) в (5,28) и интегрируя от $-\delta/2$ до $\delta/2$, найдем коэффициенты B_k и b_k исправленной формы спектра:

$$B_k = \frac{2}{\delta} \frac{A_k C_k + a_k c_k}{C_k^2 + c_k^2}; \quad b_k = \frac{2}{\delta} \frac{A_k c_k - a_k C_k}{C_k^2 + c_k^2}. \qquad (5,106)$$

ЭБ "Научное наследие России"

Пример нахождения величин N_i и M_i для спектра, представленного значения сумм, входящих в эти выражения. $F_0 = 0$. Величины $(z + \delta/2)$ $(-1)^{(j+2)/2}$, при F_{2j-1} — знаком

i	j	0	1	2	3	4	5	6
1	$z_{2j} + \delta/2$	0						
	F_{2j}	— 0						
3	$z_{2j} + \delta/2$	0	10,67	21,33				
	F_{2j}	— 0	150,50	— 40,35				
5	$z_{2j} + \delta/2$	0	6,40	12,80	19,20	25,60		
	F_{2j}	— 0	130,5	— 117,8	63,4	— 15,7		
7	$z_{2j} + \delta/2$	0	4,57	9,14	13,71	18,29	22,86	27,43
	F_{2j}	— 0	54,9	— 152,35	99,4	— 73,1	27,0	— 11,45
9	$z_{2j} + \delta/2$	0	3,56	7,11	10,67	14,22	17,78	21,33
	F_{2j}	— 0	22,7	— 141,65	150,5	— 92,0	75,95	— 40,35
11	$z_{2j} + \delta/2$	0	2,91	5,82	8,73	11,64	14,55	17,45
	F_{2j}	— 0	14,1	— 116,9	151,45	— 140,05	88,4	— 76,25
13	$z_{2j} + \delta/2$	0	2,46	4,92	7,38	9,85	12,31	14,77
	F_{2j}	— 0	10,35	— 73,8	144,0	— 153,1	128,8	— 86,1

i	j	1	2	3	4	5	6
1	$z_{2j-1} + \delta/2$	16,00					
	F_{2j-1}	78,65					
3	$z_{2j-1} + \delta/2$	5,33	16,00	26,67			
	F_{2j-1}	— 95,4	78,65	— 13,35			
5	$z_{2j-1} + \delta/2$	3,20	9,60	16,00	22,4	28,8	
	F_{2j-1}	17,6	— 153,0	78,65	— 30,5	7,0	
7	$z_{2j-1} + \delta/2$	2,29	6,86	11,43	16,00	20,57	25,14
	F_{2j-1}	— 9,05	138,6	— 143,05	78,65	— 48,3	17,05
9	$z_{2j-1} + \delta/2$	1,78	5,33	8,89	12,44	16,00	19,56
	F_{2j-1}	5,9	— 95,4	151,8	— 126,0	78,65	— 59,7
11	$z_{2j-1} + \delta/2$	1,45	4,36	7,27	10,18	13,09	16,00
	F_{2j-1}	— 4,4	44,95	— 143,35	152,9	— 111,1	78,65
13	$z_{2j-1} + \delta/2$	1,23	3,69	6,15	8,62	11,08	13,54
	F_{2j-1}	3,5	— 25,5	125,1	— 151,05	147,0	— 102,15

ЭБ "Научное наследие России"

Таблица 13

на рис. 146. N_i рассчитаны по (5.100), M_i — по (5.97). В колонке Σ даны даны в *эв*, F_{2j} и F_{2j-1} — в *мм*. Знак при F_{2j} определяется знаком $(-1)^{j+(i+1)/2}$. Интервал $\delta = 32$ *эв*

7	8	9	10	11	12	Σ	N_i
						0	0
						+ 110,15	+ 36,72
						+ 60,4	+ 12,08
						— 55,6	— 7,94
24,89 18,0	28,44 — 8,0					— 14,85	— 1,65
20,36 50,6	23,27 — 24,75	26,18 14,45	29,09 — 6,0			— 44,95	— 4,09
17,23 76,55	19,69 — 58,0	22,15 32,5	24,62 — 18,9	27,08 12,5	29,54 — 4,8	+ 10,0	+ 0,77

7	8	9	10	11	12	13	Σ	M_i
							+ 78,65	+ 78,65
							— 30,10	— 10,03
							— 80,25	— 16,05
29,71 — 4,35							+ 29,55	+ 4,22
23,11 25,5	26,67 — 13,35	30,22 3,0					— 29,60	— 3,29
18,91 — 66,7	21,82 35,1	24,73 — 18,4	27,64 10,7	30,55 — 2,3			— 23,95	— 2,18
16,00 78,65	18,46 — 71,65	20,92 44,4	23,38 — 24,15	25,85 15,15	28,31 — 8,55	30,77 1,95	+ 32,70	+ 2,52

ЭБ "Научное наследие России"

Синтезируя ряд (5,105) во многих точках, найдем искомую функцию $f(z)$.

Пример графического разложения функции $F(z)$ по синусам и косинусам нечетных гармоник изложенным выше методом Чебышева приведен в табл. 13, составленной по рис. 146. Найденные значения N_i и M_i, помещенные в последней колонке табл. 13, могут быть использованы для составления

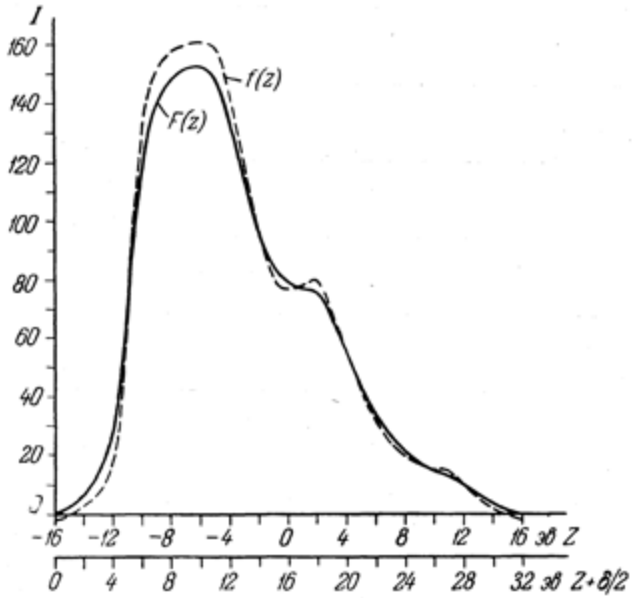

Рис. 146. Исправление экспериментальной формы $F(z)$ эмиссионного спектра на несимметричное искажение.

Искажение найдено по стандартной линии, экспериментальная форма которой показана на рис. 145. $f(z)$ — исправленная кривая. Масштабы по осям координат — те же, что и на рис. 145.

систем уравнений (5,101) и (5,98). Для всех $i > k_м/3$ уравнения эти — одночленные с индексом $j = 0$ и коэффициентами $A_i = A_k$ и $a_i = a_k$:

$$N_k = (-1)^{\frac{k-1}{2}} A_k, \tag{5,107}$$

$$M_k = a_k. \tag{5,108}$$

В рассматриваемом примере $k_м = 13$ и уравнения (5,107) и (5,108) справедливы при всех $k \geqslant 5$. Найденные по этим уравнениям значения A_k и a_k помещены в табл. 14. Составим теперь остальные уравнения (5,101) и (5,98):

$$N_3 = -A_3 + A_9; \quad A_3 = A_9 - N_3 = -1{,}65 - 36{,}72 = -38{,}37.$$

$$N_1 = A_1 - A_3 + A_5 - A_7 + A_9 - A_{11} + A_{13}; \quad A_1 = -37{,}54.$$

$$M_3 = a_3 + a_9; \quad a_3 = M_3 - a_9 = -10{,}03 + 3{,}29 = -6{,}74.$$

$$M_1 = a_1 + a_3 + a_5 + a_7 + a_9 + a_{11} + a_{13}; \quad a_1 = +100{,}17.$$

ЭБ "Научное наследие России"

Значения коэффициентов A_3, A_1, a_3 и a_1 также включены в табл. 14. Проверка правильности разложения и полученной точности апроксимации кривой производится синтезированием ряда (5,104) по табл. II и III Приложений. Значения z рассчитываются по формуле (5,102); φ принимает значения от $-90°$ до $+90°$.

Таблица 14

Значения коэффициентов A_k и a_k для примера, приведенного на рис. 146 и в табл. 13

k	A_k, *мм*	a_k, *мм*	k	A_k, *мм*	a_k, *мм*
1	$-37{,}54$	$+100{,}17$	9	$-1{,}65$	$-3{,}29$
3	$-38{,}37$	$-6{,}74$	11	$+4{,}09$	$-2{,}18$
5	$+12{,}08$	$-16{,}05$	13	$+0{,}77$	$+2{,}52$
7	$+7{,}94$	$+4{,}22$			

Зная коэффициенты A_k, a_k, C_k и c_k, можно вычислить значения B_k и b_k по формулам (5,106), а затем синтезировать ряд (5,105) так, как это описано выше для ряда (5,104). Исправленная таким образом кривая $f(z)$ показана на рис. 146 пунктиром. Эта кривая получена при $k_м = 27$, так как приведенное в рассмотренном примере разложение при $k_м = 13$ не дает достаточной точности. Для определения $k_м$ составление табл. 14 следует продолжать до тех пор, пока несколько N_i и M_i подряд не окажутся меньше 1 *мм*.

Исправление формы спектра поглощения в общем случае. Изложенный выше метод исправления формы спектра, основанный на разложении экспериментальной кривой по синусам и косинусам нечетных гармоник, не свободен от краевых искажений. Последние тем значительнее, чем больше ординаты экспериментальной кривой вблизи границ интервала δ. Поэтому исправление формы спектра поглощения в общем случае при больших значениях интенсивности I со стороны малых энергий E встречает значительные трудности. Если, как это часто бывает, особенно важно получить правильную форму крутой ветви кривой интенсивностей (главного края поглощения), то исправление формы экспериментальной кривой может быть проведено, хотя и с некоторыми дополнительными искажениями в более длинноволновой части спектра. Для этого можно воспользоваться изложенным выше методом вырезания части площади экспериментальной кривой $F(z)$ вдоль искусственно построенной арктангенсоиды $F_1(z)$ (5,84). Последняя исправляется лишь приближенно, в предположении дисперсионного искажения аппаратуры. Исправленная форма $f_1(z)$ этой арктангенсоиды строится в этом случае по (5,85), что, конечно, при недисперсионном искажении внесет некоторые неточности, особенно при тех значениях z, на которые приходится крутая ветвь арктангенсоиды. Поэтому параметр z_1 [см. уравнение (5,84)], характеризующий положение точки перегиба арктангенсоиды

ЭБ "Научное наследие России"

следует выбрать таким, чтобы эта точка была расположена возможно дальше от главного края исправляемого спектра. Следует, однако, иметь в виду, что удаление этой точки от главного края заставляет увеличивать интервал δ, что в свою очередь приводит к ухудшению сходимости ряда (5,104) и значительно увеличивает необходимое число гармоник $k_м$. Поэтому значение параметра z_1 следует выбирать каждый раз в соответствии с конкретной формой исправляемой кривой.

После графического вычитания арктангенсоиды $F_1(z)$ из экспериментальной кривой $F(z)$ получается кривая с малыми ординатами вблизи обеих границ исправляемого участка спектра. Разностную кривую $F(z) - F_1(z)$ можно теперь исправить так, как это описано выше в общем случае искажения эмиссионного спектра. Сложив графически исправленную кривую $f(z) - f_1(z)$ с исправленной арктангенсоидой $f_1(z)$, получим искомую исправленную кривую $f(z)$ интенсивностей I спектра поглощения, которая и может быть затем пересчитана на коэффициент поглощения τ (или $-\lg I$, зависящий от τ линейно). По абсциссе окончательной кривой откладывается энергия фотонов E.

в) Искажения, вносимые внутренним уровнем атома

Тонкая структура рентгеновских спектров испускания позволяет судить о распределении по энергиям заполненных электронных состояний на периферии атома и в зоне валентных электронов твердого тела. Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения дает сведения о распределении по энергиям свободных электронных состояний за пределами электронной оболочки атома и в зоне проводимости твердого тела. Согласно Скиннеру [27] интенсивность $I(E)$ эмиссионного спектра пропорциональна следующему выражению:

$$I(E) \infty \nu^3 N(E) P(E), \qquad (5,109)$$

где ν — частота спектра, $N(E)$ — плотность заполненных электронных состояний, $P(E)$ — вероятность перехода. Обычно в пределах ширины эмиссионной полосы изменением множителя ν^3 можно пренебречь, а $P(E)$ изменяется в этих пределах плавно и незначительно. Таким образом, кривая $I(E)$ позволяет судить о зависимости $N(E)$.

Согласно той же работе [27] коэффициент поглощения $\tau(E)$ пропорционален выражению

$$\tau(E) \infty N'(E) P(E), \qquad (5,110)$$

где вероятность перехода $P(E)$ в пределах края поглощения также меняется незначительно; благодаря этому кривая $\tau(E)$ позволяет судить о зависимости плотности свободных электронных состояний N' от энергии.

ЭБ "Научное наследие России"

В действительности, однако, связь между $I(E)$ и $N(E)$ или $\tau(E)$ и $N'(E)$ более сложна, чем это следует из формул (5,109) и (5,110). При выводе последних было предположено, что шириной внутреннего q-уровня атома можно пренебречь. Между тем, ширина и форма его существенно искажают кривые $N(E)$ и $N'(E)$. Учет этих искажений приводит к следующим интегральным уравнениям:

$$I_q(E) \infty \int_{-\infty}^{\infty} N(E_0)\, w_q(E - E_0)\, dE_0, \tag{5,111}$$

$$\tau_q(E) \infty \int_{-\infty}^{\infty} N'(E_0)\, w_q(E - E_0)\, dE_0, \tag{5,112}$$

где $w_q(E - E_0)\, dE$ — вероятность того, что атом, возбужденный на внутренний q-уровень, будет иметь энергию в пределах от E до $E + dE$. Функция $w_q(E - E_0)$ нормируется по условию

$$\int_{-\infty}^{\infty} w_q(E - E_0)\, dE = 1 \tag{5,113}$$

и характеризует форму внутреннего уровня. Легко видеть, что формулы (5,111), (5,112) и (5,113) вполне аналогичны формулам (5,28) и (5,29), где функция $w_q(E)$ играет роль «искажения». Таким образом, задачи об исправлении формы спектра на искажения, вносимые аппаратурой и внутренним уровнем атома, оказываются математически эквивалентными.

Как известно [28] (см. также [2], гл. 3), форму внутренних уровней атомов можно считать дисперсионной:

$$w_q(E - E_0) = \frac{1}{\pi \beta_q} \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\beta_q}\right)^2}, \tag{5,114}$$

где $\beta_q = \gamma_q/2$ — полуширина внутреннего q-уровня. Если искажение аппаратуры также дисперсионное с полушириной β, то исправление эмиссионного спектра может быть произведено сразу на «суммарное искажение», которое также будет иметь дисперсионную форму с полушириной, равной сумме $\beta + \beta_q$. Для этого можно воспользоваться одним из изложенных выше методов, лучше всего — методом столбиков как более простым и быстрым. Если искажение аппаратуры недисперсионное, то исправление формы спектра необходимо провести дважды: сначала на искажение аппаратурой, затем на искажение внутренним уровнем.

ЭБ "Научное наследие России"

При обработке спектров поглощения исправление на искажения, внесенные аппаратурой, должно быть проведено по кривой *интенсивностей*, а исправление на искажения, внесенные внутренним уровнем атома, — по кривой *коэффициента поглощения* $\tau(E)$, полученной пересчетом исправленной кривой интенсивностей. Как уже указывалось выше, вместо коэффициента поглощения τ может быть построена кривая зависимости — $\lg I$ от E. Эта кривая и исправляется на ширину и форму внутреннего уровня атома.

Значения ширин K-, L_{II}- и L_{III}-уровней различных атомов можно найти в табл. V и VI Приложений, составленных по данным работы [24].

ЭБ "Научное наследие России"

ГЛАВА VI

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1. Определение состава пробы

а) Чувствительность анализа и область его применения

По рентгеновским спектрам обычно могут быть определены следующие элементы: на длинноволновых фокусирующих вакуумных спектрографах и спектрометрах — от 16 S до 29 Cu по *K*-серии и от 42 Mo до 71 Lu по *L*-серии; на коротковолновых фокусирующих спектрографах и спектрометрах — от 28 Ni до 42 Mo по *K*-серии и от 70 Yb до конца периодической системы элементов по *L*-серии. Необходимость применения двух типов приборов (длинноволновых и коротковолновых) для определения всех перечисленных выше элементов вытекает из особенностей фокусирующих спектрографов и спектрометров. Коротковолновые приборы, работающие по методу Кошуа, не позволяют получить длинноволновые спектры, так как мягкие лучи поглощаются кристаллом-анализатором; приборы, фокусирующие спектр по методу Иоганна, обладают в коротковолновой области спектра очень малой разрешающей силой. Спектрометры типа Соллера с плоским кристаллом имеют значительно меньшую разрешающую силу, чем спектрометры типа Иоганна и Кошуа в соответствующих областях спектра. Вместе с тем, при использовании продуваемого гелием кожуха [1—3] спектрометр Соллера может быть применен для анализа на все перечисленные выше элементы.

Макдональд и Гарвуд [4] использовали для анализа на все элементы от 4 Be до 92 U плоскую дифракционную решетку, имевшую 571 штрих на *мм*. Угол падения лучей на решетку был равен 45′, что позволяло получать спектры с длиной волны от 5 до 200 Å. Столь малый угол падения исключал возможность применения вогнутой решетки. Рентгеновская трубка (с электронной пушкой от электронографа) работала при 30 *кв* и 0,5—3,0 *ма*. Экспозиции составляли от 15 *мин* до 3 *час*, в зависимости от содержания определяемых элементов. Анализ на элементы 4 Be — 16 S проводился по линии $K\alpha$, на элементы 13 Al — 42 Mo — по линии $L\alpha$, на элементы 35 Br — 82 Pb — по линии $M\alpha$ и на элементы 82 Pb — 92 U — по линии $N_{VII} — O_V$.

ЭБ "Научное наследие России"

Чувствительности анализа авторы не указывают, однако она не может быть столь же высокой, как при использовании приборов с кристаллами-анализаторами, ввиду малой светосилы плоской дифракционной решетки.

В дальнейшем для определенности мы будем предполагать, что анализ проводится на приборах с кристаллами, фокусирующими спектры по методам Иоганна и Кошуа. Регистрация спектра может быть фотографической или ионизационной. Качественный анализ на всю группу в несколько десятков элементов, которые могут быть определены на одном приборе, удобнее всего производить по первичным рентгеновским спектрам. В этом случае может быть применена либо фотографическая регистрация спектра, либо ионизационная с автоматической записью самописцем. При необходимости провести качественный анализ на большую группу элементов по вторичным спектрам следует учитывать, что фотографическая регистрация потребует очень длительных экспозиций (десятки часов), а ионизационная регистрация с записью самописцем возможна лишь при сравнительно низкой чувствительности обнаружения элементов. Расшифровка рентгенограммы спектра, снятого на фотопленке, производится так же, как и расшифровка записи спектра, произведенной самописцем при ионизационной регистрации. Ниже мы будем предполагать, что качественный анализ выполняется по рентгенограмме первичного спектра (если не сделано оговорки).

Чувствительность анализа на спектрографе типа Кошуа обычно достигает 0,05—0,1% для всех элементов, которые могут быть определены на этом спектрографе. Спектры этих элементов выходят в интервале длин волн от 0,6 до 1,7 Å. Элементы, спектры которых выходят за коротковолновой границей этого интервала, могут быть определены лишь со значительно меньшей чувствительностью: возбуждение их спектров происходит при более высоком потенциале. Между тем, как известно, интенсивность $I_л$ линии характеристического спектра зависит от напряжения V на рентгеновской трубке и потенциала V_q возбуждения внутреннего q-уровня атома по формуле

$$I_л \infty (V - V_q)^2, \tag{6,1}$$

справедливой при $V < 3V_q$. Рентгеновская трубка спектрографа типа Кошуа обычно работает при напряжении V около 50 *кв*. Спектры достаточной интенсивности получаются при условии $V > 3V_q$, что уже для K-серии 42 Mo и L-серии 98 Cf потребовало бы напряжения $V > 60$ *кв*.

Элементы, спектры которых выходят на спектрографе типа Кошуа за длинноволновой границей указанного выше интервала длин волн, также могут быть определены лишь при значительно меньшей чувствительности; интенсивность этих спектров существенно падает при прохождении через выходное окошко рентгеновской трубки, кристалл-

ЭБ "Научное наследие России"

анализатор, слой воздуха, расположенный между трубкой и фотопленкой, а также через конверт из черной бумаги, в котором находится пленка.

При использовании в спектрографе типа Кошуа отражения от плоскости призмы $(10\bar{1}0)$ кристалла кварца для анализа служит участок спектра, выходящий в пределах углов φ Вульфа — Брэгга от 4° до 11°,5. В этом интервале могут быть получены спектры при длинах волн от 0,6 до 1,7 Å в первом порядке отражения и до 0,85 Å — во втором порядке отражения. Весь этот участок спектра обычно выходит одновременно при неподвижном спектрографе, если угол падения лучей на отражающие плоскости кристалла установлен посередине указанного углового интервала, т. е. близок к 8°.

При съемке спектра на спектрографе типа Иоганна для анализа используется обычно область длин волн от 1,45 до 5,8 Å. Если спектр получается при отражении от плоскостей призмы кварца, то указанной области длин волн соответствует интервал углов φ от 20° до 43°. В этом интервале область длин волн от 1,45 до 2,9 Å может быть получена во втором порядке отражения, а следующая за ней область от 2,9 до 5,8 Å — в первом порядке отражения. Чувствительность анализа составляет около 0,05—0,1% на большинство элементов, спектры которых выходят в области длин волн до 4 Å. Анализ по спектрам, расположенным в более длинноволновой области, обладает меньшей чувствительностью, так как в этой области имеет место значительное поглощение лучей в фольге, закрывающей выходное окошко рентгеновской трубки (обычно применяется алюминиевая фольга толщиной 5—7 *мк*).

Чувствительность анализа по спектрам флуоресценции при ионизационной регистрации отличается рядом особенностей; это связано со специфическим ходом зависимости эффективности счетчика Гейгера от длины волны (рис. 47), со значительно меньшей интенсивностью спектров L-серии по сравнению с интенсивностью спектров K-серии флуоресцентного излучения, а также с рядом некоторых других факторов. Чувствительность определения большинства элементов по спектрам флуоресценции — около 0,04%, для некоторых элементов — Ni, Cu, Zn — выше (до 0,005%), для других — ниже (например, для редких земель — порядка 0,1—0,2%).

Чувствительность анализа по первичным спектрам определяется *контрастностью* аналитических линий, т. е. отношением их интенсивностей $I_л$ к интенсивности фона $I_ф$, на котором они выходят. Этот фон состоит главным образом из непрерывного спектра (налагающегося иногда в нескольких порядках отражения) и рассеянного излучения. Отношение $I_л/I_ф$ зависит от напряжения V на рентгеновской трубке. Если $I_л$ зависит от V по квадратичному закону (6,1), то

ЭБ "Научное наследие России"

интенсивность $I_н$ непрерывного спектра приближенно следует линейному закону

$$I_н \infty V - V_0, \tag{6,2}$$

где V_0 определяется квантовым условием

$$V_0 = \frac{hc}{e\lambda}. \tag{6,3}$$

Интенсивность спектров, налагающихся в высших порядках отражения, а также интенсивность рассеянного излучения растут с повышением напряжения V.

С повышением напряжения на рентгеновской трубке при $V > 3V_q$ интенсивность $I_л$ линии растет медленнее, чем это следует по закону (6,1) (см., например, [5], гл. 2, раздел III, 1); при очень высоких напряжениях V интенсивность $I_л$ начинает уменьшаться. Из этих соображений следует, что с возрастанием напряжения V контрастность линий характеристического спектра, измеряемая отношением $I_л/I_ф$, сначала растет быстро, затем медленнее и, наконец, падает. Это было обнаружено впервые Унневером [6], а затем тщательно исследовано Демьяниковым [7] в коротковолновой области спектра (на спектрографе типа Кошуа). При этом оказалось, что для элементов с потенциалами возбуждения V_0 от 10 до 20 *кв* наиболее выгодным напряжением V на рентгеновской трубке является 50 *кв*.

Существенное повышение контрастности первичного характеристического спектра, а следовательно, и чувствительности анализа, может быть достигнуто при расположении выходного окошка рентгеновской трубки непосредственно за катодом [8, 9]. В этом случае рентгеновские лучи выходят из трубки в направлении, противоположном катодному пучку. Если анод алюминиевый, то контрастность спектра повышается более чем в 5 раз, и чувствительность анализа достигает 0,01—0,02%. Однако вследствие некоторых конструктивных неудобств рентгеновские трубки, устройство которых основано на указанном принципе, не получили пока сколько-нибудь существенного распространения.

При ионизационной регистрации спектра большое значение имеет правильный выбор ширины щели, расположенной перед ионизационным прибором. На рис. 147 кривая *1* представляет форму аналитической линии, зарегистрированной при очень узкой щели, — порядка десятков *мк*. Горизонтальным пунктиром обозначен фон. Предположим, что кривая *1* получена при большом содержании определяемого элемента *после вычитания фона* из результатов непосредственных измерений. Пусть середина щели совпадает с положением максимума интенсивности линии. Отношение интенсивности той части линии, которая проходит в щель, к соответствующей по ширине части фона определяет контрастность линии.

Представим себе, что вначале очень узкая щель постепенно расширяется. Как видно из рис. 147, контрастность линии будет

ЭБ "Научное наследие России"

расти до ширины щели b_1, при которой интенсивность линии на краях щели окажется равной интенсивности фона. С дальнейшим возрастанием ширины щели контрастность линий начнет уменьшаться. Следовательно, при данной интенсивности линии оптимальной шириной щели является b_1.

Пусть теперь содержание того же элемента в пробе уменьшится. Соответственно станет меньше и интенсивность аналитической линии этого элемента (кривая 2 на рис. 147). Это в свою очередь приведет к уменьшению оптимальной ширины щели (до размера b_2). Чувствительность анализа на данный элемент определяется по самой слабой линии, которая еще может быть обнаружена над фоном. С этой точки зрения, казалось бы, важнее всего обеспечить максимальную контрастность самых слабых линий, т. е. взять возможно более узкую щель. Однако чрезмерное сужение щели приводит к резкому падению скорости счета импульсов счетчика, а следовательно, и к соответствующему возрастанию необходимого времени счета. Это соображение не позволяет работать при очень узкой щели. В каждом конкретном случае приходится искать какое-то компромиссное решение рассмотренного вопроса. По-видимому, лучше всего выбирать ширину щели равной ширине линии на середине ординаты максимума. При этом форма линии должна быть предварительно определена с использованием очень узкой щели.

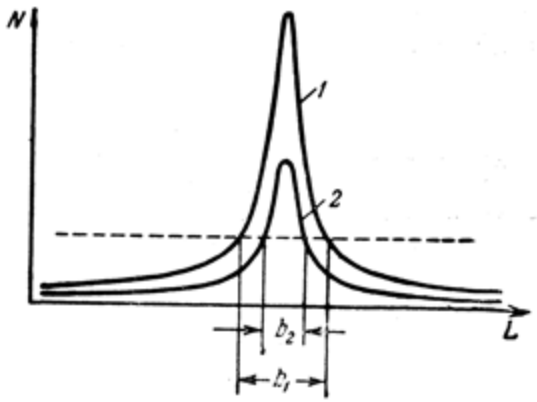

Рис. 147. Схема, поясняющая выбор оптимальной ширины b щели при ионизационной регистрации спектра.

N — число импульсов, сосчитанных за время t = const
L — отсчет углового положения счетчика.

б) Получение и расшифровка спектрограмм

Для получения первичного спектра исследуемое вещество растирают в тонкий порошок и прочно втирают твердым пестиком в предварительно рифленую рабочую поверхность медного или алюминиевого наконечника анода. Медный наконечник дает бо́льшую интенсивность фона, а следовательно, и более низкую чувствительность, чем алюминиевый. Однако последний выдерживает нагрузки в 2,5 раза меньшие, чем медный; это соответственно увеличивает необходимую экспозицию. Рифление наконечника анода производится

ЭБ "Научное наследие России"

острием или лезвием в виде густой системы параллельных неглубоких царапин. Последние наносятся в двух различных направлениях.

Для анализа по вторичным спектрам исследуемое вещество может быть нанесено тем же способом на медные или алюминиевые круглые или прямоугольные пластинки, либо (в коротковолновом спектрометре) — насыпано в специальные алюминиевые кюветы глубиной 0,5 *мм*.

При расшифровке первичного спектра, снятого на коротковолновом спектрографе, следует иметь в виду, что в области сравнительно малых углов φ, используемых на этом приборе, линейная дисперсия мало меняется вдоль спектра. Это позволяет интерпретировать обнаруженные линии, применяя линейную интерполяцию (или экстраполяцию) по длинам волн λ.

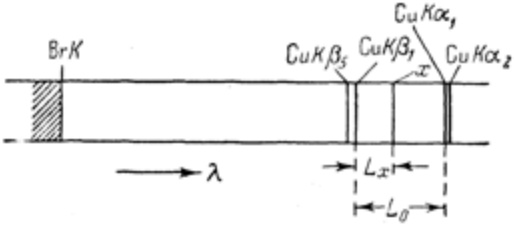

Рис. 148. Схема коротковолнового участка спектра.

Если исследуемое вещество было втерто в медный наконечник анода, то на рентгенограмме выйдет K-спектр меди (рис. 148). Кроме того, повышенная чувствительность бромосеребряной эмульсии фотопленки с коротковолновой стороны от K-края поглощения дает хорошо заметную резкую границу, соответствующую Br K-краю. Таким образом, на пленке всегда регистрируются следующие стандартные линии и край: Cu $K\alpha_2$ ($\lambda = 1541$ X), Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1537$ X), Cu $K\beta_1$ ($\lambda = 1389$ X), Cu $K\beta_5$ ($\lambda = 1378$ X); Br K ($\lambda = 918$ X).

Обратной линейной дисперсией D' называется интервал длин волн, приходящийся на 1 *мм* спектрограммы. Эта величина может быть найдена по стандартным линиям на двух участках спектра: между Br K-краем и линией Cu $K\beta_1$ (или Cu $K\beta_5$) и между линиями Cu $K\beta_1$ и Cu $K\alpha_1$ (или Cu $K\alpha_2$). Значения D' на этих участках спектра различаются обычно незначительно; для остальных участков спектра можно принять те же значения D'.

Пусть, например, обратная дисперсия определяется по линиям Cu $K\beta_1$ и Cu $K\alpha_1$; расстояние L_0 между ними измеряют линейкой с миллиметровыми делениями, оценивая «на глаз» десятые доли миллиметра. Если интервал длин волн между этими линиями составляет $\Delta_0\lambda$, то обратная дисперсия равна

$$D' = \frac{|\Delta_0\lambda|}{L_0} \qquad (6,4)$$

и измеряется в X/*мм*.

Для нахождения длины волны λ_x неизвестной линии x выбирают ближайшую к ней стандартную линию с известной длиной волны $\lambda_{ст}$.

ЭБ "Научное наследие России"

Такой стандартной линией на примере, приведенном на рис. 148, является линия Cu $K\beta_1$ с длиной волны $\lambda_{ст} = 1389$ X. Тогда λ_x можно вычислить по формуле

$$\lambda_x = \lambda_{ст} + D'L_x, \qquad (6,5)$$

где L_x равно расстоянию (в *мм*) между стандартной и неизвестной линиями спектра. L_x также измеряется линейкой с оценкой «на глаз» десятых долей *мм*. Если стандартная линия находится с длинноволновой стороны от неизвестной линии, то в формуле (6,5) знак + заменяется на —.

Рассмотрим случай, когда спектр получается на спектрографе типа Кошуа при отражении от плоскостей призмы кристалла кварца, изогнутого по радиусу 850 *мм*. Тогда обратная дисперсия равна $D' \approx 9{,}9$ X/*мм*. При измерении расстояний L_0 и L_x может быть допущена ошибка до 0,2 *мм*, чему соответствует (при указанном значении D') ошибка в определении длины волны λ_x до ± 3 X. Отсюда видно, что при интерпретации данной линии по таблицам, в которых все линии расположены в порядке возрастания длин волн (см., например, [10]), следует допускать возможные отступления от рассчитанного значения λ_x до ± 3 X. Кроме того, необходимо учесть, что в той точке спектра, в которой находится неизвестная линия x, могут выйти линии в нескольких порядках отражения n. Отсюда видно, что формулу (6,5) необходимо уточнить, заменив λ_x величиной $n\lambda_x$:

$$n\lambda_x = \lambda_{ст} + D'L_x, \qquad (6,6)$$

где n — целые числа.

Приведенные соображения показывают, что расшифровка отдельной неизвестной линии спектра чаще всего оказывается невозможной: в таблицах [10] вблизи найденного значения $n\lambda_x$ имеется целый ряд линий, не выходящих за пределы интервала ± 3 X. Правильное отождествление линий возможно лишь после определения величин $n\lambda_x$ для всех линий, вышедших на спектрограмме.

Пример расшифровки коротковолнового спектра, изображенного на рис. 149, дан в табл. 15. Стандартные линии (K-серия меди) могут быть

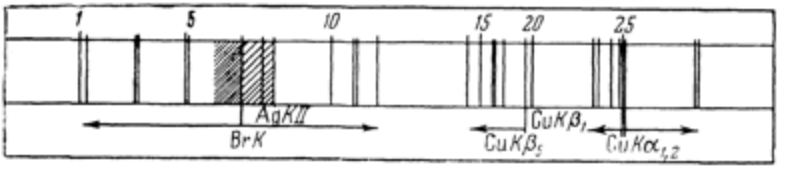

Рис. 149. Спектрограмма, полученная на коротковолновом спектрографе.

Внизу отмечены стандартные края и линии. Направление отсчета от них указано стрелками. Верхние цифры обозначают порядковые номера линий.

установлены при сравнении этого спектра со спектром чистого медного анода. На спектре последнего, кроме линий меди, выходят и K-края поглощения брома и серебра, которые также могут служить стандартами при

ЭБ "Научное наследие России"

Таблица 15

Расшифровка спектрограммы, представленной на рис. 149. Стрелками указано направление отсчета расстояний от стандартных краев и линий. На участке BrK — Cu$K\beta_5$ $D' = 9{,}92$ X/*мм*, на участке Cu$K\beta_1$ — Cu$K\alpha_1$ $D' = 9{,}74$ X/*мм*. Интенсивности I даны по десятибалльной шкале

№	I	Стандартные края и линии	$L_{x'}$, *мм*	$\Delta\lambda$, X	$n\lambda_{x'}$, X	Линии	Наложения
1	1	↑	— 26,9	— 267	651	Nb $K\beta_2 I$	—
2	4		— 25,6	— 254	664	Nb $K\beta_1 I$	—
3	10		— 17,5	— 174	744	Nb $K\alpha_1 I$	—
4	8		— 17,0	— 169	749	Nb $K\alpha_2 I$	—
5	2		— 9,3	— 92	826	Y $K\alpha_1 I$	—
6	1		— 8,9	— 88	830	Y $K\alpha_2 I$	—
7	—	Br KI	—	—	(918)	—	—
8	1		+ 3,4	+ 34	952	Th $L\alpha_1 I$	—
9	—	Ag KII	—	—	(970)	—	—
10	1		+ 14,2	+ 141	1059	Ta $L\gamma_4 I$	—
11	1		+ 17,9	+ 178	1096	Ta $L\gamma_3 I$	—
12	1		+ 18,6	+ 184	1102	Ta $L\gamma_2 I$	—
13	2	↓	+ 21,9	+ 217	1135	Ta $L\gamma_1 I$	—
14	4	↑	— 9,9	— 96	1282	Ta $L\beta_2 I$	—
15	2		— 7,3	— 71	1307	Ta $L\beta_3 I$	Nb $K\beta_2 II$
16	8		— 5,4	— 53	1325	Ta $L\beta_1 I$	—
17	4		— 5,2	— 51	1327	Nb $K\beta_1 II$	Ta $L\beta_6 I$
18	2		— 3,6	— 35	1343	Ta $L\beta_4 I$	—
19	2	Cu $K\beta_5 I$	—	—	(1378)	—	—
20	7	Cu $K\beta_1 I$	—	—	(1389)	—	—
21	10	↑	— 4,8	— 47	1490	Nb $K\alpha_1 II$	—
22	8		— 4,2	— 41	1496	Nb $K\alpha_2 II$	—
23	10		— 2,0	— 19	1518	Ta $L\alpha_1 I$	—
24	2		— 0,7	— 7	1530	Ta $L\alpha_2 I$	Cu $K\alpha_3 I$
25	10	Cu $K\alpha_1 I$	—	—	(1537)	—	—
26	9	Cu $K\alpha_2 I$	—	—	(1541)	—	—
27	2		+ 11,5	+ 112	1653	Y $K\alpha_1 II$	—
28	1	↓	+ 12,3	+ 120	1661	Y $K\alpha_2 II$	—

ЭБ "Научное наследие России"

отождествлении линий спектра. Точные длины волн их помещены в скобках в колонке «$n\lambda_x$» табл. 15.

Приступая к расшифровке спектра, следует прежде всего оценить обратную линейную дисперсию на разных участках спектра. Так, для участка Br K и Cu $K\beta_5$ находим: разность длин волн $|\Delta_0\lambda| = 460$ X, расстояние между этими стандартами, измеренное по спектрограмме рис. 149, $L_0 = 46{,}4$ *мм*, откуда по (6,4) $D' = 9{,}92$ X/*мм*. Это значение обратной дисперсии принимаем при расшифровке всех линий, расположенных с коротковолновой стороны от стандарта Cu $K\beta_5$. Для участка спектра Cu $K\beta_1$ — Cu $K\alpha_1$ находим: $|\Delta_0\lambda| = 148$ X, $L_0 = 15{,}2$ *мм*, $D' = 9{,}74$ X/*мм*. Это значение D' принимаем для всей части спектра, расположенной с длинноволновой стороны от Cu $K\beta_1$.

В колонке «L_x» табл. 15 даны измеренные по спектрограмме расстояния линий от следующих стандартов: Br K, Cu $K\beta_5$, Cu $K\alpha_1$ и Cu $K\alpha_2$; направление отсчета указано стрелками. В колонке «$\Delta\lambda$» даны произведения $D'L_x$. Значения $n\lambda_x$ рассчитаны по (6,6). Результат расшифровки приведен в предпоследней колонке. При наложении двух линий более слабая из них указана в последней колонке. Для примера рассмотрим подробно ход расшифровки линии № 12. Для нее расчетом получено $n\lambda_x = 1102$ X. Из таблиц [10] (стр. 64—65) выпишем все линии, расположенные в пределах $n\lambda_x \pm 3$ X, т. е. от 1099 до 1105 X. Таких линий оказывается 9:

73 Ta $K\alpha_2 V$,
78 Pt $L\beta_2 I$,
72 Hf $L\gamma_4 I$,
78 Pt $L\beta_3 I$,
34 Se $K\alpha_1 I$,
73 Ta $L\gamma_2 I$,
54 Xe $K\beta_1 III$,
77 Ir $L\beta_5 I$,
79 Au $L\beta_4 I$.

(римской цифрой указан порядок отражения). Потенциал возбуждения линии с длиной волны $\lambda = 1102$ X во всяком случае не ниже:

$$V = \frac{1{,}24 \cdot 10^4}{\lambda} = \frac{1{,}24 \cdot 10^4}{1102} \approx 11{,}2 \text{ кв},$$

если линия вышла в первом порядке отражения, и не менее nV в n-м порядке отражения. Спектр, представленный на рис. 149, был снят при напряжении 50 *кв*, откуда следует, что рассматриваемая линия не могла выйти в 5-м и более высоких порядках отражения. Маловероятен и 4-й порядок, так как для соответствующей линии превышение напряжения на трубке над потенциалом возбуждения очень мало́, так что интенсивность этой линии была бы ничтожно малой. Эти соображения позволяют сразу исключить линию 73 Ta $K\alpha_2 V$.

Линия 54 Xe $K\beta_1 III$ исключается, так как ксенон не может быть в твердом теле, бомбардируемом катодным пучком на аноде рентгеновской трубки. Чтобы проверить, может ли данная линия быть одной из указанных выше линий платины, следует проверить, имеются ли в исследуемом спектре другие, более яркие линии платины. В таблицах [10], стр. 34 даны интенсивности линий L-серии. Две линии платины — $L\alpha_1$ и $L\beta_1$ — ярче линии $L\beta_2$. Там же на стр. 228 находим длины волн этих линий: $\lambda_{L\alpha_1} = 1310$ X и $\lambda_{L\beta_1} = 1118$ X. В списке значений $n\lambda_x$ (табл. 15) есть 1307 X, что близко к 1310 X, но линии, близкой к 1118 X, нет. Это убеждает в том, что исследуемая линия не принадлежит платине.

ЭБ "Научное наследие России"

Проверить наличие селена в образце по более ярким линиям нельзя, так как в приведенном выше списке возможных линий имеется самая яркая линия Se $K\alpha_1$. Однако линия № 12, хотя и слаба, но еще не на пределе видимости. Это должно бы позволить обнаружить и вторую линию дублета $K\alpha$, т. е. линию Se $K\alpha_2$. Ее длина волны 1107 X (таблицы [10], стр. 146). Такой линии в табл. 15 нет; таким образом, селена в анализируемом образце также нет. Аналогичная проверка на иридий и золото показывает, что более ярких линий этих элементов в исследуемом спектре нет. Такая же проверка для Ta $L\gamma_2$ обнаруживает все более яркие линии тантала с приблизительно правильным соотношением их интенсивностей. Это позволяет с уверенностью установить наличие тантала в анализируемой пробе.

Тем же приемом могут быть расшифрованы и все остальные линии спектра. Это приводит к обнаружению линий следующих элементов: Nb, Y, Ta и Th. В снятой области спектра могут выйти K-серии всех элементов от 28 Ni до 42 Mo и L-серии всех элементов от 70 Yb до конца периодической системы элементов. Результат анализа позволяет установить, что из этих двух групп элементов нет ни одного, кроме перечисленных выше четырех элементов *). Это относится, естественно, лишь к содержаниям элементов, превосходящих предел чувствительности их обнаружения (0,05 — 0,1%).

При расшифровке спектрограмм, полученных на длинноволновом спектрографе, необходимо принимать во внимание, что в области больших углов φ обратная линейная дисперсия не постоянна и убывает с возрастанием угла φ. Это обстоятельство несколько усложняет расшифровку длинноволновых спектров. Поскольку в методе Иоганна при расположении фотопленки по фокальному кругу угол φ линейно связан с расстоянием L вдоль пленки (в направлении дисперсии), углы φ для нескольких наиболее ярких линий могут быть найдены линейной интерполяцией или экстраполяцией по расстояниям L, отсчитанным от стандартных линий. Такими стандартами являются дублет $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ меди во 2-м и 3-м порядках отражения и линия $K\beta_1$ меди в 3-м порядке отражения. Эти линии легко узнать на спектрограмме, если предварительно был получен спектр чистого медного анода. Интерполяция проводится по формулам (5,2) и (5,4) (см. гл. V, раздел 1, *а*).

После того как на разных участках пленки определен ряд более ярких линий, остальные линии могут быть расшифрованы описанным выше методом линейной интерполяции по длинам волн, с использованием формул (6,4) и (6,6). Однако обратная дисперсия D' уже не может быть принята постоянной и должна быть определена для каждого участка спектра отдельно (по известным линиям).

В то время как на спектрографе типа Кошуа весь спектр может быть получен одновременно при неподвижном приборе, на спектрографе типа Иоганна равномерно освещается только угловой интервал размером около 3°. Для получения всего спектра при фотографической регистрации приходится последовательно снимать участки спектра через каждые 3° (например, начиная от 21°30′ до 39°30′), либо спе-

*) Не может быть определено лишь наличие меди, так как анод рентгеновской трубки — медный.

ЭБ "Научное наследие России"

циальным механизмом непрерывно и плавно качать кассету с кристаллодержателем в требуемом интервале углов. Правильный выбор угла φ может быть произведен по табл. 16.

Таблица 16

Углы φ Вульфа — Брэгга для основных аналитических линий, получаемых на длинноволновом спектрографе при отражении от плоскости призмы кристалла кварца

Элемент	Линия	Порядок отражения			Элемент	Линии	Порядок отражения		
		1	2	3			1	2	3
15 P	$K\alpha$	46°10′	—	—	49 In	$L\alpha$	26°15′	—	—
16 S	$K\alpha$	39°	—	—	50 Sn	$L\alpha$	25°	—	—
17 Cl	$K\alpha$	33°40′	—	—	51 Sb	$L\alpha$	23°45′	—	—
19 K	$K\alpha$	26°	—	—	52 Te	$L\alpha$	22°40′	—	—
20 Ca	$K\alpha$	23°15′	—	—	53 I	$L\alpha$	21°35′	—	—
21 Sc	$K\alpha$	20°50′	45°30′	—	55 Cs	$L\alpha$	19°40′	42°40′	—
22 Ti	$K\alpha$	—	40°10′	—	56 Ba	$L\alpha$	—	40°40′	—
22 Ti	$K\beta$	—	36°05′	—	57 La	$L\alpha$	—	38°40′	—
23 V	$K\alpha$	—	36°	—	57 La	$L\beta$	—	35°10′	—
23 V	$K\beta$	—	32°25′	—	58 Ce	$L\alpha$	—	37°	—
24 Cr	$K\alpha$	—	32°30′	—	58 Ce	$L\beta$	—	33°35′	—
25 Mn	$K\alpha$	—	29°30′	—	59 Pr	$L\alpha$	—	35°20′	—
26 Fe	$K\alpha$	—	27°	—	60 Nd	$L\alpha$	—	33°45′	—
26 Fe	$K\beta$	—	24°20′	—	62 Sm	$L\alpha$	—	31°	—
27 Co	$K\alpha$	—	24°50′	—	63 Eu	$L\alpha$	—	29°50′	—
28 Ni	$K\alpha$	—	23°	—	64 Gd	$L\alpha$	—	28°40′	—
29 Cu	$K\alpha$	—	21°10′	33°	64 Gd	$L\beta$	—	25°40′	—
29 Cu	$K\beta$	—	—	29°	66 Dy	$L\alpha$	—	26°30′	—
30 Zn	$K\alpha$	—	19°30′	30°20′	68 Er	$L\alpha$	—	24°45′	—
41 Nb	$L\alpha$	42°10′	—	—	70 Yb	$L\alpha$	—	23°05′	36°05′
42 Mo	$L\alpha$	39°15′	—	—	72 Hf	$L\alpha$	—	21°35′	33°30′
44 Ru	$L\alpha$	34°40′	—	—	73 Ta	$L\alpha$	—	20°55′	32°20′
45 Rh	$L\alpha$	32°40′	—	—	74 W	$L\alpha$	—	20°15′	31°15′
46 Pd	$L\alpha$	30°50′	—	—	82 Pb	$M\alpha$	38°20′	—	—
47 Ag	$L\alpha$	29°10′	—	—	90 Th	$M\alpha$	29°	—	—
48 Cd	$L\alpha$	27°35′	—	—	92 U	$M\alpha$	27°20′	—	—

2. Полуколичественный анализ

По окончании расшифровки спектрограммы приступают к оценке содержания элементов в анализируемой пробе — полуколичественному анализу. Предварительно должна быть установлена чувствительность определения исследуемых элементов, т. е. наименьшее их

ЭБ "Научное наследие России"

содержание, при котором самая яркая линия $K\alpha_1$ или $L\alpha_1$ выходит на пределе видимости. Если в снятом спектре линия $K\alpha_1$ какого-либо элемента вышла на пределе видимости, то содержание его легко оценить: оно равно чувствительности. Допустим, что последняя равна $0{,}1\%$. Если в снятом спектре линия $K\alpha_1$ оказалась в m раз ярче предела видимости (по оценке на глаз), то содержание элемента — около m десятых долей $\%$. При длительном навыке удается более или менее правильно оценивать интенсивность линии до $m = 10$, т. е. до содержания определяемого элемента 1%.

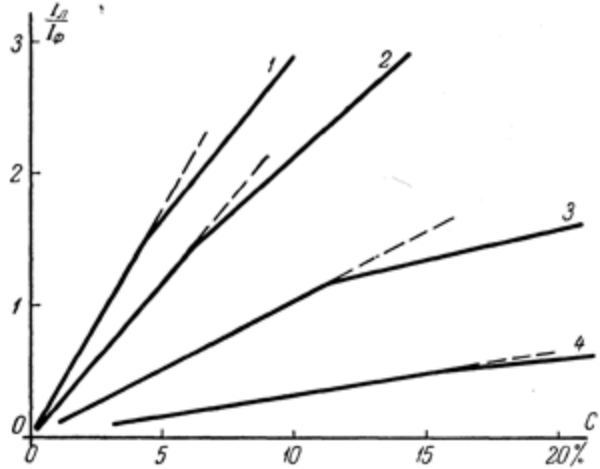

Рис. 150. Зависимость контрастности линий K-серии циркония от содержания его в пробе (по [7]).

1 — для линии $K\alpha_1$, *2* — для линии $K\alpha_2$, *3* — для линии $K\beta_1$, *4* — для линии $K\beta_2$.

В случае содержания того же элемента, превосходящего 1%, полуколичественный анализ может быть выполнен по более слабым линиям спектра. Так, линия $K\alpha_2$ вдвое слабее линии $K\alpha_1$ (см. данные об интенсивностях линий в таблицах [10], стр. 33—34); чувствительность анализа по линии $K\alpha_2$ будет равна $0{,}2\%$. Оценка содержания элемента по этой линии возможна до 2%, когда линия $K\alpha_2$ окажется в 10 раз ярче предела видимости. Линия $K\beta_1$ в 5 раз слабее линии $K\alpha_1$ и позволяет поэтому оценивать содержания элементов в пределах от 0,5 до 5%. Наконец, самая слабая линия $K\beta_2$ или $K\beta_5$ у разных элементов имеет различную интенсивность, которая в 20 — 700 раз меньше интенсивности $K\alpha_1$. Пусть, например, оценивается содержание ниобия, линия $K\beta_2$ которого в 30 раз слабее линии $K\alpha_1$. В этом случае по $K\beta_2$ возможно определение содержания ниобия в пределах от 3 до 30%. Более высокие содержания ниобия с той же точностью установлены быть не могут, так как линия $K\beta_2$ — самая слабая линия K-серии этого элемента. В этом отношении удобнее

ЭБ "Научное наследие России"

проводить полуколичественный анализ по линиям L-серии, в которой всегда имеются очень слабые линии; последние позволяют оценивать содержание элемента вплоть до 100%.

При наличии достаточного навыка полуколичественный анализ дает возможность оценивать содержания элементов с возможной ошибкой в 1,5 — 2 раза. Для сравнения укажем, что аналогичная оценка содержания по линиям оптических спектров может дать ошибку в несколько десятков раз.

Точность рентгено-спектрального полуколичественного анализа по первичному излучению заметно снижается в области больших концентраций определяемых элементов. Было замечено, что анализ дает в таких случаях заниженную оценку содержания. Исследованию этого вопроса посвящена работа Демьяникова [7], в которой исследована контрастность линий характеристических спектров некоторых элементов в зависимости от концентрации этих элементов. Контрастность определялась по отношению интенсивности $I_л$ линии к интенсивности $I_ф$ фона. Оказалось, что с возрастанием содержания элементов контрастность сначала возрастает линейно (пропорционально содержанию элементов); затем пропорциональность нарушается, возрастание контрастности замедляется. Например, на рис. 150 показана зависимость контрастности линий K-серии циркония от его содержания C. Пропорциональность между этими величинами нарушается для линии $K\alpha_1$ при $C \approx 4\%$, для линии $K\alpha_2$ при $C \approx 6\%$, для линии $K\beta_1$ при $C \approx 10\%$, для линии $K\beta_2$ при $C \approx 15\%$.

Отмеченные нарушения пропорциональности между $I_л/I_ф$ и C наблюдаются во всех случаях, когда определяемый элемент с большим атомным номером входит в состав пробы, остальное вещество которой («наполнитель») имеет малый или средний атомный номер. В этом случае с увеличением содержания определяемого элемента одновременно растет и интенсивность непрерывного спектра пробы, вследствие чего скорость возрастания контрастности уменьшается.

Качественному и полуколичественному анализу посвящен ряд работ [10—14]; см. также [15].

ЭБ "Научное наследие России"

ГЛАВА VII

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПО ПЕРВИЧНЫМ РЕНТГЕНОВСКИМ СПЕКТРАМ

Количественный рентгено-спектральный анализ по первичному излучению чаще всего проводится *методом внутреннего стандарта*; в некоторых случаях применяется также *метод внешнего стандарта*, значительно сокращающий продолжительность анализа, но обладающий меньшей точностью. В обоих случаях анализируемая проба втирается пестиком в рифленую рабочую поверхность медного или алюминиевого наконечника анода. Измерение интенсивностей линий спектра производится либо счетчиком, либо фотографированием спектра на пленку с последующим фотометрированием спектрограммы.

1. Метод внутреннего стандарта

а) Теория метода

Метод внутреннего стандарта основан на сравнении интенсивности линии определяемого элемента A с близкой к ней линией стандартного элемента B, искуственно введенного в пробу в точно известном весовом количестве. При проведении анализа принимают, что отношение интенсивностей I_A/I_B аналитических линий этих элементов пропорционально отношению весовых концентраций C_A/C_B тех же элементов:

$$\frac{C_A}{C_B} = k\,\frac{I_A}{I_B}\,, \qquad (7,1)$$

где k — так называемый *переходный коэффициент*. Формула (7,1) позволяет найти концентрацию C_A определяемого элемента, если известна концентрация C_B стандартного элемента. Переходный коэффициент k должен быть найден заранее.

Величина его определяется прежде всего отношением количеств возбужденных на аноде рентгеновской трубки атомов исследуемого и стандартного элементов, а также отношением вероятностей соответствующих переходов между уровнями этих атомов. Отношение количеств атомов этих элементов определяется не только отношением их весовых концентраций, но и отношением атомных весов. В свою

ЭБ "Научное наследие России"

очередь, отношение количеств атомов, возбужденных на аноде рентгеновской трубки, определяется не только отношением их количеств, но и отношением вероятностей ионизации соответствующих внутренних уровней. Последнее зависит от напряжения V на рентгеновской трубке, так как интенсивность линий в первом приближении следует формуле (6,1), где потенциал возбуждения V_q для элементов A и B различен. Если напряжение на трубке изменяется точно по синусоидальному закону (в рабочий полупериод), то в формуле (6,1) выражение $(V-V_q)^2$ должно быть заменено эффективным квадратом избытка напряжения V над напряжением V_q (см. [1]):

$$[(V-V_q)^2]_{эфф} = \frac{V_a^2}{2} + V_q^2 + \frac{V_a^2 \sin [2 \arcsin (V_q/V_a)] - 8 V_q V_a \cos [\arcsin (V_q/V_a)]}{2\pi - 4 \arcsin (V_q/V_a)}, \quad (7,2)$$

где V_a — амплитудное значение напряжения V.

При изменении анодного тока рентгеновской трубки большое значение могут иметь изменения формы пульсации напряжения. Последнее может существенно изменить отношение интенсивностей сравниваемых линий спектра, если в цепи высокого напряжения имеется емкость — конденсатор или кабель, подводящий напряжение к трубке. В этих случаях необходимо всегда работать при одном и том же анодном токе.

Различие в длинах волн сравниваемых линий приводит к различным изменениям интенсивностей их при выходе лучей из глубины пробы, а также при прохождении лучей через фольгу окошка рентгеновской трубки, кристалл, слой воздуха, черную бумагу конверта, в котором находится пленка при съемке на коротковолновых спектрографах, и т. д. Наконец, следует учесть также различную чувствительность фотопленки или счетчика Гейгера к разным длинам волн.

Эти факторы приводят с следующему выражению для переходного коэффициента k:

$$k = \frac{A_A F_B p_B ([V-V_{q'B})^2]_{эфф}}{A_B F_A p_A [(V-V_{qA})^2]_{эфф}} \exp \left[\sum_i (\mu_{iA} - \mu_{iB}) x_i \right], \quad (7,3)$$

где A — атомный вес, F — эффективность (спектральная чувствительность) прибора для измерения интенсивности рентгеновских лучей, p — вероятность перехода атомов из начального состояния q (для элемента A) или q' (для элемента B) в конечное состояние при испускании сравниваемых линий, μ_{iA} и μ_{iB} — линейные коэффициенты ослабления для тех же линий при прохождении рентгеновских лучей через фольгу, кристалл, слой воздуха, черную бумагу (характеризуемые индексом i), толщина которых обозначена x_i. Индексы A и B характеризуют определяемый элемент A и стандартный элемент B.

ЭБ "Научное наследие России"

Если лучи регистрируются фотографически, то определение спектральной чувствительности применяемого сорта пленки представляет собой трудоемкую задачу и обычно не производится. Для общей ориентировки на рис. 151 представлена зависимость эффективности F рентгеновской пленки типа Лауэ [2] от длины волны λ.

Вероятность перехода p с достаточной точностью может быть принята пропорциональной отношению интенсивности соответствующей линии спектра к сумме интенсивностей всех линий данной серии. Интенсивности линий, выраженные в процентах, можно найти, например, в таблицах [3] (стр. 33—34). Там же могут быть найдены

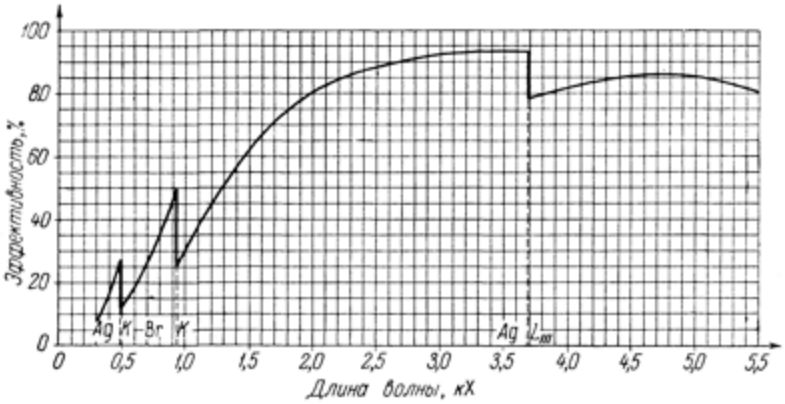

Рис. 151. Зависимость эффективности F рентгеновской пленки типа Лауэ от длины волны λ.

и потенциалы возбуждения V_q (стр. 35), а также данные, необходимые для вычисления коэффициентов ослабления (стр. 38—42).

Ввиду сложности точного учета всех факторов, оказывающих влияние на переходный коэффициент k, последний обычно определяют экспериментально. Для этого изготовляют искусственные смеси с известными весовыми концентрациями обоих элементов A и B. Выбирают стандартный режим работы рентгеновской трубки — напряжение V и, при наличии емкости, — анодный ток i_a. Если спектр регистрируется фотопленкой, то условия проявления ее (состав и температура проявителя, время проявления) также должны быть выбраны стандартными. При всех этих условиях определяют отношение интенсивностей I_A/I_B; зная для искусственной смеси отношение C_A/C_B, можно по (7,1) найти переходный коэффициент k. В дальнейшем при проведении анализа все перечисленные выше стандартные условия эксперимента должны выдерживаться строго постоянными.

При смене сорта фотопленки или при замене счетчика Гейгера другим экземпляром переходный коэффициент необходимо опреде-

ЭБ "Научное наследие России"

лить снова. Поэтому целесообразно готовить сразу достаточное количество искусственных смесей и хранить их с тем, чтобы всегда имелась возможность быстрой проверки величины переходного коэффициента. Поскольку значения этих коэффициентов зависят от многих конкретных условий эксперимента, в каждой лаборатории необходимо провести самостоятельные определения коэффициентов k. Для общей ориентировки в табл. 17 приведены примерные значения переходных коэффициентов для некоторых пар элементов.

Таблица 17

Примерные значения переходных коэффициентов k (формула (7,1)) для некоторых пар элементов A и B

Элемент A	Линия элемента A	Элемент B	Линия элемента B	k	Элемент A	Линия элемента A	Элемент B	Линия элемента B	k
21 Sc	$K\alpha_1$	57 La	Ll	0,011	73 Ta	$L\alpha_1$	74 W	$L\alpha_1$	1,40
22 Ti	$K\beta_1$	23 V	$K\alpha_2$	3,99	73 Ta	$L\beta_1$	74 W	$L\beta_1$	1,29
22 Ti	$K\beta_1$	23 V	$K\alpha_1$	7,65	81 Tl	$L\alpha_1$	82 Pb	$L\alpha_1$	1,1
30 Zn	$K\alpha_1$	28 Ni	$K\beta_1$	0,124	81 Tl	$L\beta_1$	82 Pb	$L\beta_1$	1,5
30 Zn	$K\alpha_2$	28 Ni	$K\beta_1$	0,257	82 Pb	$L\alpha_1$	83 Bi	$L\alpha_1$	0,89
39 Y	$K\alpha_1$	40 Zr	$K\alpha_1$	1,01	82 Pb	$L\beta_1$	83 Bi	$L\beta_1$	0,67
40 Zr	$K\alpha_1$	42 Mo	$K\alpha_1$	0,69	82 Pb	$L\gamma_1$	83 Bi	$L\gamma_1$	0,80
40 Zr	$K\beta_1$	42 Mo	$K\alpha_1$	3,93	90 Th	$L\alpha_1$	38 Sr	$K\alpha_1$	3,87
41 Nb	$K\alpha_1$	42 Mo	$K\alpha_1$	0,78	90 Th	$L\beta_1$	38 Sr	$K\beta_1$	0,92
57 La	$L\beta_1$	23 V	$K\alpha_2$	2,60	92 U	$L\alpha_1$	38 Sr	$K\alpha_1$	2,45
57 La	$L\beta_1$	59 Pr	$L\alpha_1$	2,08	92 U	$L\beta_1$	38 Sr	$K\beta_1$	1,49
57 La	$L\beta_1$	60 Nd	$L\alpha_1$	1,89	92 U	$L\alpha_1$	90 Th	$L\alpha_1$	0,64
58 Ce	$L\beta_1$	60 Nd	$L\alpha_1$	2,08	92 U	$L\beta_1$	90 Th	$L\beta_1$	1,60
58 Ce	$L\alpha_1$	23 V	$K\alpha_1$	4,21					

Иногда опыт показывает, что коэффициент k зависит от отношения интенсивностей I_A/I_B. В таких случаях необходимо изготовить набор искусственных смесей элементов A и B с различными отношениями C_A/C_B, найти для каждой смеси отношения I_A/I_B и построить график зависимости C_A/C_B от I_A/I_B. Этим графиком можно в дальнейшем пользоваться при проведении анализа [4].

Правильный выбор стандартного элемента основан на следующих соображениях. Сравниваемые линии должны иметь близкие длины волн. В этом случае они выйдут в одном порядке отражения недалеко друг от друга и будут иметь близкие потенциалы возбуждения. В противном случае небольшие колебания напряжения, питающего рентгеновскую трубку, могли бы существенно изменить отношение интенсивностей этих линий, что следует из формулы (6,1). Сравниваемые линии могут принадлежать к одинаковым или разным

ЭБ "Научное наследие России"

сериям спектра, но при испускании этих линий конечные состояния атомов не должны соответствовать наружным уровням, электроны которых участвуют в образовании химических связей. Если последнее условие не соблюдено, то изменение характера химической связи может привести к значительному изменению интенсивности линии.

Стандарт может быть использован или в виде чистого элемента, или в виде какого-либо его соединения. Необходимо, однако, чтобы стандартное вещество не улетучивалось сколько-нибудь заметно при нагревании до 200—300° С в вакууме (такие условия имеют место на аноде рентгеновской трубки). Наличие в лаборатории подходящего соединения в достаточном количестве также является одним из важных условий при выборе стандартного элемента. Необходимо, кроме того, чтобы ни одна из других линий этого или другого элемента, входящего во взятое соединение, не налагалась на аналитическую линию определяемого элемента. Наконец, желательно, чтобы стандартный элемент отсутствовал в исследуемой пробе; это может быть установлено предварительно по результатам качественного рентгеноспектрального анализа. В большинстве случаев особенно удобным стандартным элементом является ближайший к определяемому — соседний (по атомному номеру) элемент.

Наличие других элементов в исследуемой пробе может в некоторых случаях привести к изменению величины переходного коэффициента k, не учитываемому формулой (7,3). Так, если между сравниваемыми линиями расположен край поглощения какого-либо элемента C, присутствующего в той же пробе, то коротковолновая линия при выходе излучения из анода будет ослаблена больше, чем длинноволновая. Если между краями поглощения определяемого и стандартного элемента находится яркая линия третьего элемента D, то будет иметь место дополнительное возбуждение элемента, край которого расположен с длинноволновой стороны, и интенсивность линии этого элемента возрастет. Таким образом, переходный коэффициент k в некоторых случаях будет зависеть от состава пробы. Влияние указанных эффектов избирательного поглощения и возбуждения на интенсивность линий при возбуждении флуоресцентного рентгеновского излучения значительно больше, чем при возбуждении первичного излучения. В связи с этим избирательные эффекты будут рассмотрены в следующей главе.

Точность количественного анализа по методу внутреннего стандарта составляет примерно 5—7% от содержания определяемого элемента, если это содержание превосходит предел чувствительности более чем в 15—20 раз. Если, например, предел чувствительности равен 0,05%, то количественный анализ с указанной выше относительной точностью может быть выполнен при содержаниях определяемого элемента, бо́льших 0,7—1% При уменьшении содержания вероятная ошибка растет, достигая 100% при пределе чувствительности.

ЭБ "Научное наследие России"

б) Анализ руд неоднородного состава

Рассмотрим случаи, когда для анализа поступает проба, состоящая из разнородных зерен, — например руда, в состав которой входит несколько различных минералов. В таких случаях большое значение приобретает вопрос о *средней пробе* (или *представительной пробе*), т. е. пробе, состав которой действительно соответствует среднему составу руды. Строгое соблюдение этого условия невозможно, но во всяком случае должны быть приняты все возможные меры для того, чтобы результат анализа близко соответствовал составу средней пробы.

При рентгено-спектральном анализе по первичному излучению (а во многих случаях — и по флуоресцентному излучению) количество вещества, непосредственно используемое для получения спектра, составляет около 3 *мг*; при средней плотности пробы, например 3 *г/см*^{3}, это количество соответствует объему 1 *мм*^{3}. Отсюда видно, что для получения правильных результатов анализа должно быть обеспечено тщательное размельчение и перемешивание возможно большего количества исходной пробы.

Подготовка пробы неоднородного состава к анализу состоит в следующем. Несколько сот грамм руды заливают водой и размалывают в шаровой мельнице в течение нескольких часов. Затем пробу высушивают, насыпают круглой кучкой на лист бумаги и несколько раз (последовательно) *квартуют*. При квартовании круглая кучка руды делится ножом на 4 равных сектора, разделенных двумя взаимно перпендикулярными диаметрами. Два противоположных сектора выбрасывают, два других перемешивают, собирают в круглую кучку и снова квартуют. Этот процесс продолжают до тех пор, пока не будет отобрано 0,5—1 *г* вещества.

Выделенное последовательными квартованиями небольшое количество измельченной руды взвешивают, добавляют необходимое количество стандартного элемента, насыпают в агатовую или яшмовую ступку, наливают небольшое количество спирта и тщательно растирают, добиваясь равномерного распределения частиц самой руды и добавленного стандарта по всему объему вещества. Эта операция может быть с наибольшим удобством выполнена в механической ступке, описанной в [5]. Растирание необходимо проводить не менее 30—40 мин., доливая спирт по мере его высыхания. Закончить растирание можно лишь после высыхания последней порции спирта, когда вещество представляет собой густую кашицу. Если растирание прекратить до высыхания спирта, то при оседании взвешенных в спирту частиц произойдет послойное разделение вещества по удельному весу частиц, чего во всяком случае допускать не следует. Из подготовленной таким образом пробы берут для анализа порцию объемом около 1 *мм*^{3} и втирают в рифленую рабочую поверхность наконечника анода рентгеновской трубки.

ЭБ "Научное наследие России" Блохин

Из сказанного выше следует, что для обеспечения требуемой точности анализа необходимо вполне определенное и весьма высокое размельчение пробы. Крупность частиц растертой в ступке пробы может быть установлена ситовым анализом. Насыпав пробу в сито, перемешивают его кисточкой (без нажима); если проба вся (или почти вся) пройдет через сито, берут следующее по номеру сито с меньшими отверстиями и повторяют ту же операцию. Размер отверстий в ситах характеризуется числом *меш*, т. е. числом отверстий на 1 линейный дюйм (25,4 *мм*). В наборе сит линейные размеры отверстий отличаются в $\sqrt{2}$ раз. Так, сито 250 *меш* имеет отверстия размером 0,052 *мм*, сито 200 *меш* — 0,074 *мм*, 150 *меш* — 0,104 *мм*, 100 *меш* — 0,147 *мм*, 65 *меш* — 0,208 *мм* и т. д. Если проба прошла через сито 200 *меш*, то это условно отмечается знаком минус (— 200 *меш*), а если проба не прошла через следующее по размеру сито, — это отмечается знаком плюс (+ 250 *меш*). Таким образом, результат ситового анализа в рассмотренном примере записывают следующим образом: — 200 + 250 *меш*.

Допустим, что пробу удалось растереть до класса — 250 *меш*, т. е. линейные размеры зерен — порядка 0,05 *мм*. Число таких зерен в 1 *мм*^{3} — около 8000. Если определяемый элемент входит в состав минерала, число зерен которого составляет, например, 10% от общего числа зерен пробы, то число зерен данного минерала в 1 *мм*^{3} будет около 800.

В разных порциях пробы, объемом по 1 *мм*^{3} каждая, будут встречаться отклонения от среднего числа зерен. Среднее квадратичное отклонение для отдельной порции пробы определяется статистикой Пуассона и равно корню квадратному из числа N зерен данного минерала [см. гл. III, раздел 5, формула (3,43)]. По (3,44) находим относительное вероятное отклонение от среднего в общем случае:

$$\frac{r}{N} = \frac{2}{3}\frac{1}{\sqrt{N}} = \left(\frac{2}{3}\cdot 10^3\sqrt{\frac{l^3\rho}{kP}}\right)\%,$$

где r — вероятное отклонение, l — линейный размер зерен в *мм*, ρ — их плотность в *г*/*см*^{3} (или, что то же, в *мг*/*мм*^{3}), P — вес взятой порции пробы в *мг*, k — доля числа зерен данного минерала, выраженная в процентах от общего числа зерен пробы.

В рассмотренном примере $N = 800$, $r/N \approx 2{,}4\%$. Величина r/N характеризует вероятную ошибку результата анализа, связанную с флуктуациями состава небольших порций вещества, т. е. вызванную неоднородностью пробы.

Если в рассмотренном выше примере число зерен минерала, в который входит определяемый элемент, составляет не 10%, а 0,1% от общего числа зерен, то $N = 8$ и $r/N \approx 24\%$. Предельная возможная ошибка μ по (3,45) может быть в 4,5 раза больше вероятной, откуда $\mu/N > 100\%$. Очевидно, в этом случае количественный анализ невозможен. Для проведения анализа с прежней точностью необходимо уменьшить флуктуации числа зерен в 10 раз, т. е. увеличить число зерен в 100 раз, а их линейные размеры — уменьшить в $\sqrt[3]{100} \approx 4{,}6$ раза, доведя их до 0,01 *мм*, что представляет трудную задачу.

ЭБ "Научное наследие России"

Пусть число зерен данного минерала составляет 10% от общего числа зерен руды (как в первом из рассмотренных выше примеров), но линейные размеры зерен больше, например класс крупности их соответствует $-100+150$ *меш*. В этом случае линейные размеры зерен порядка 1/8 *мм*, общее число их в 1 $мм^3$ около 510, и $N \approx 51$, откуда $r/N \approx 9{,}3\%$. Для увеличения точности анализа в этом случае необходимо либо дополнительно измельчить пробу, либо взять для анализа большее количество вещества, что возможно в ряде случаев при переходе к анализу по спектрам рентгеновского флуоресцентного излучения.

в) Расчет необходимых навесок

При фотографическом методе регистрации отношение интенсивностей двух линий может быть измерено тем точнее, чем ближе эти интенсивности друг к другу. Опыт показал, что отношение интенсивностей линий может быть измерено с наибольшей точностью, если оно заключено в следующих сравнительно узких пределах:

$$0{,}5 < \frac{I_A}{I_B} < 2. \qquad (7{,}4)$$

Равенство интенсивностей I_A и I_B будет достигнуто, если согласно (7,1) отношение весовых концентраций C_A и C_B равно

$$\frac{C_A}{C_B} = k. \qquad (7{,}5)$$

Для выполнения этого условия к исследуемой пробе необходимо добавить такое количество стандартного элемента B, чтобы его весовая концентрация C_B была равна

$$C_B = \frac{C_A}{k}, \qquad (7{,}6)$$

где весовая концентрация C_A определяемого элемента A известна лишь ориентировочно по данным качественного (полуколичественного) анализа. Как уже указывалось в предыдущей главе, полуколичественная оценка содержания элементов может быть выполнена с ошибкой в 1,5 — 2 раза. Таким образом, расчет C_B по данным полуколичественного анализа обеспечивает соблюдение условия (7,4).

Из сказанного следует, что при фотографической регистрации спектра проведение количественного рентгено-спектрального анализа требует предварительного выполнения качественного анализа с полуколичественной оценкой содержания определяемого элемента.

Рассмотрим ход расчета необходимых навесок на конкретном примере. Пусть, например, необходимо провести количественный анализ на ниобий. Качественный анализ обнаружил из двух соседних с ниобием элементов только один — цирконий. В качестве стандартного вещества выбираем другой соседний элемент — молибден. Его окисел MoO_3 летуч и не может быть применен; однако можно использовать соединение $CaMoO_4$. Пусть по данным полуколичественного анализа в анализируемой пробе содержится около 1% ниобия, т. е. $C_{Nb} \approx 1\%$.

ЭБ "Научное наследие России"

Если переходный коэффициент $k = 0{,}78$ (см. табл. 17), то по (7,6) найдем $C_{Mo} = 1{,}28\%$. Отношение молекулярного веса $CaMoO_4$ к атомному весу Mo равно 2,08. Таким образом, весовая концентрация стандартного вещества должна быть равна

$$C_{CaMoO_4} = 2{,}08 C_{Mo} = 2{,}66\%.$$

Относительная ошибка взвешивания стандартного вещества не должна превышать 1%. Если взвешивание выполняется на весах чувствительностью 0,1 *мг*, то минимальное количество стандартного вещества, которое может быть взвешено на таких весах, равно 10 *мг*. Если в соответствии с этим навеска $CaMoO_4$ выбрана равной 10 *мг*, то это количество равно $2{,}66\%$ от анализируемой пробы, если вес последней равен

$$\frac{10\ мг}{2{,}66} \cdot 100 = 376\ мг.$$

В этих расчетах вес пробы принимают за 100%.

Взвешивание производят на кусочке кальки. Сначала отвешивают нужное количество пробы, а затем — стандартное вещество. При этом нет необходимости в точном соблюдении рассчитанных количеств. Если действительно отвешенные количества отличаются от рассчитанных не более чем на $10—15\%$, то это не скажется на окончательном результате анализа. Необходимо лишь, чтобы отвешенные количества были точно определены и по ним найдена истинная весовая концентрация C_{CaMoO_4}, а затем и истинное значение C_{Mo}. Последняя величина и принимается при расчете C_{Nb} по (7,1).

После взвешивания вещество осторожно пересыпают с кальки в ступку и длительно, тщательно перемешивают с добавлением спирта, как описано в предыдущем разделе. Отношение интенсивностей I_{Nb}/I_{Mo} должно быть найдено как средняя величина по спектрам двух-трех порций приготовленной смеси.

Если для измерения интенсивностей применяется ионизационная регистрация или сцинтилляционный счетчик, то условие (7,4) уже не является обязательным. В этом случае анализ может быть проведен с наибольшей точностью по графику, представляющему зависимость концентрации C_A определяемого элемента от отношения интенсивностей I_A/I_B *при постоянной для всех случаев концентрации* C_B *стандарта* (например, $C_B = 10\%$). В этом случае, как и в предыдущем, при расчете навесок вес пробы принимают за 100%. График строят по экспериментальным данным, полученным на искусственных смесях с известным содержанием обоих элементов — A и B.

Этот метод анализа более точен, чем описанный выше метод, основанный на уравнении интенсивностей подбором определенной концентрации стандарта. Действительно, как уже указывалось выше (в разделе 1,*а* настоящей главы), бывают случаи, когда переходный коэффициент k зависит от I_A/I_B [4]. В таких случаях анализ может быть проведен по кривой, представляющей зависимость C_A/C_B от I_A/I_B. Однако такая кривая в общем случае не однозначна: ход ее зависит от C_B. По этой причине более точный результат может

ЭБ "Научное наследие России"

быть получен при постоянном значении C_B, что далеко не всегда возможно при фотографическом методе регистрации спектров. Отсюда видно, что ионизационная регистрация спектров принципиально может дать более высокую точность количественного анализа, чем фотографическая регистрация.

г) *Специальные случаи анализа*

Оба соседних элемента присутствуют в пробе. Если качественный анализ обнаружил, что в анализируемой пробе присутствуют оба элемента, соседних с определяемым, то анализ может быть проведен при использовании «метода добавок» [4], пригодного, в частности, при анализе группы редкоземельных элементов. Один из двух соседних элементов выбирают в качестве стандартного элемента B. По спектру, полученному при проведении качественного анализа исследуемой пробы, находят отношение интенсивностей $(I_A/I_B)_0 = Q_0$. Затем к пробе добавляют некоторое известное количество стандартного элемента B. Пусть концентрация добавки, выраженная в процентах от веса исходной пробы, равна C'_B. Получив спектр смеси, снова определяют отношение интенсивностей $(I_A/I_B)_1 = Q_1$.

Концентрация определяемого элемента в процентах от веса исходной пробы в обоих случаях равна C_A, тогда как концентрация стандартного элемента в первом случае равна C_B, а во втором случае $C_B + C'_B$. По (7,1) имеем для этих двух случаев:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_0 Q_0 = \varkappa_0; \qquad \frac{C_A}{C_B + C'_B} = k_1 Q_1 = \varkappa_1, \tag{7,7}$$

где k_0 и k_1 — значения переходного коэффициента k при I_A/I_B, равном Q_0 и Q_1 соответственно. Эти значения k могут быть найдены по предварительно полученной кривой зависимости k от Q.

Система уравнений (7,7) позволяет найти обе неизвестные концентрации C_A и C_B:

$$C_A = \frac{\varkappa_0 \varkappa_1}{\varkappa_0 - \varkappa_1} C'_B; \tag{7,8}$$

$$C_B = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_0 - \varkappa_1} C'_B. \tag{7,9}$$

Отсюда видно, что кривую, представляющую зависимость k от Q, удобнее заменить другой кривой, представляющей зависимость $\varkappa = kQ$ от Q. Этим облегчается расчет концентраций C_A и C_B по (7,8) и (7,9).

Изложенный метод применяют не только в случаях, когда оба соседних элемента присутствуют в пробе, но и в ряде других; например, при анализе на молибден может оказаться, что в пробе

ЭБ "Научное наследие России"

присутствует только один из соседних элементов — Nb, тогда как соседний элемент — Tc не может быть использован в качестве стандарта. Используя в этом случае Nb в качестве стандарта, можно провести анализ по методу добавок.

Анализ проводится на все основные компоненты пробы. Если проба состоит из небольшого числа компонентов, содержания которых могут быть определены по рентгеновским спектрам, то во многих таких случаях количественный анализ может быть выполнен без домешивания стандартного элемента. Пусть, например, необходимо провести анализ латуни на медь и цинк. Пренебрегая небольшими возможными примесями других элементов, можно положить:

$$C_{Cu} + C_{Zn} = 1.$$

Найдя отношение интенсивностей I_{Cu}/I_{Zn} аналитических линий меди и цинка в латуни, определяют отношение C_{Cu}/C_{Zn} по (7,1). Зная сумму и отношение концентраций, находят каждую из них.

Анализ малых примесей к основному компоненту. В случаях, когда концентрация основного компонента пробы известна, количественный анализ на некоторые примеси также может быть выполнен без домешивания стандартного элемента [1]. Этот прием, в частности, используют при анализе специальных сталей на легирующие добавки, при определении примесей в минералах и т. д. Например, при анализе некоторых циркониевых минералов на Nb, Y и Sr оказалось возможным сравнивать интенсивность наиболее яркой линии $K\alpha_1$ этих элементов с интенсивностью слабых линий $K\beta_1$ и $K\beta_2$ циркония, содержание которого было известно по данным обычного химического анализа. Соответствующие переходные коэффициенты можно предварительно установить на искусственных смесях.

2. Метод внешнего стандарта

При проведении анализа по методу внешнего стандарта [5] сравнивают интенсивность аналитической линии определяемого элемента в спектре исследуемой пробы с интенсивностями той же линии в спектрах нескольких стандартных проб с различными точно известными содержаниями того же элемента. Существенным преимуществом этого метода является его быстрота: стандарты могут быть сняты предварительно один раз, после чего анализ выполняется по спектру пробы без добавления к ней каких-либо стандартов.

Однако то обстоятельство, что спектры пробы и стандартов получаются в разное время, приводит к значительному снижению точности анализа: относительная ошибка результата анализа достигает 15—20%.

При фотографической регистрации удобна следующая методика сравнения спектров пробы и стандартов [5]: спектрограммы стандартов (с обрезанными чистыми полями) зажимают в рамке в порядке

ЭБ "Научное наследие России"

возрастающих содержаний. Между этими спектрограммами оставляют промежутки, в которые можно затем помещать спектрограмму исследуемой пробы. Рассматривание спектрограмм и интерполирование (на глаз) интенсивностей аналитических линий производится с помощью *негатоскопа* — равномерно освещенного стекла, на которое накладывается рамка с пленками.

Стандарты удобно приготовить со следующими содержаниями определяемого элемента: 0,1%, 0,3%, 1%, 3%, 10%, ... Анализ может быть проведен одновременно на несколько элементов: в этом случае все эти элементы вводятся в стандарты в равных количествах. Наполнитель (вещество, в котором разбавлены исследуемые элементы) должен иметь состав, по возможности близкий к составу пробы. Получение спектров и проявление спектрограмм необходимо всегда проводить при одинаковых условиях.

Дополнительные сведения по методике количественного эмиссионного анализа по первичным рентгеновским спектрам при фотографической регистрации можно найти в книге Вайнштейна [6], а также в ряде работ, посвященных отдельным вопросам количественного анализа [7—21].

ЭБ "Научное наследие России"

ГЛАВА VIII

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПО ВТОРИЧНЫМ РЕНТГЕНОВСКИМ СПЕКТРАМ

Рентгено-спектральный анализ по вторичному (флуоресцентному) рентгеновскому излучению обладает целым рядом существенных преимуществ по сравнению с анализом по первичному излучению. Исследуемый образец либо располагается в воздухе вне вакуумного объема, либо вводится в вакуум через шлюз, — в обоих случаях смена образца может быть выполнена очень быстро. В ходе анализа образец не нагревается и не подвергается каким-либо заметным изменениям, что часто бывает весьма важно. При правильном проведении анализа по методу внешнего стандарта в некоторых случаях может быть получена высокая точность результата анализа без добавления в исследуемую пробу каких-либо веществ (стандартов). Наконец, одним из основных преимуществ флуоресцентного анализа является отсутствие непрерывного спектра вторичного рентгеновского излучения, благодаря чему контрастность аналитических линий, а следовательно, и чувствительность определения элементов значительно выше, чем при анализе по первичным спектрам.

Все эти преимущества флуоресцентного рентгеновского анализа привели за последние годы к широкому распространению его в промышленности США, где во многих случаях он заменил другие виды анализа, в том числе и оптический спектральный анализ. Промышленное применение флуоресцентного рентгеновского анализа началось в настоящее время и в СССР, а также в ряде других стран.

К числу недостатков этого анализа можно отнести малую интенсивность вторичных спектров, которая в несколько десятков раз меньше интенсивности первичных. Поэтому фотографическая регистрация вторичных спектров при количественном анализе в настоящее время не применяется. Однако высокая чувствительность современных счетчиков рентгеновских фотонов вполне достаточна для быстрой и точной регистрации флуоресцентных спектров.

Другим недостатком этого анализа является существенная зависимость интенсивности аналитических линий исследуемого элемента от общего состава пробы, и в особенности от наличия некоторых так называемых «мешающих» элементов, о которых подробнее будет

ЭБ "Научное наследие России"

сказано ниже. Влияние этих элементов и общего состава пробы на интенсивность аналитических линий наблюдается и при анализе по первичным спектрам, однако в последнем случае оно много меньше. Поэтому во флуоресцентном анализе приобретают особое значение теория указанных влияний и специальные приемы анализа, позволяющие получить точные результаты вне зависимости от состава пробы.

Наконец, следует отметить еще один недостаток анализа по вторичным спектрам: если чувствительность анализа по первичным K- и L-спектрам примерно одинакова, то при анализе по флуоресцентным L-спектрам чувствительность в 5—7 раз ниже, чем при анализе по K-спектрам. Этот недостаток, однако, относителен, так как чувствительность анализа по первичным L-спектрам примерно такая же, как и по вторичным L-спектрам, тогда как чувствительность флуоресцентного анализа по вторичным K-спектрам примерно в 5—10 раз выше, чем по первичным K-спектрам.

Теоретические основы рентгено-спектрального флуоресцентного анализа развиты в следующих основных работах: Гамош [1] — количественный анализ элемента в бинарной смеси с «немешающим» элементом; Блохин [2] — количественный анализ элемента в тройной смеси при наличии одного мешающего элемента; Шерман [3, 4] — количественный анализ всех компонентов тройных смесей с учетом любых взаимных «мешающих» влияний этих элементов; Битти и Брисси [5] — количественный анализ всех элементов любых многокомпонентных смесей. Отдельные вопросы теории можно найти в [6—10]. Методу внутреннего стандарта посвящены работы [6, 9, 11—23], методу внешнего стандарта — работы [2, 5, 7, 9, 24—34], отдельным вопросам методики анализа — работы [35—51, 68, 69], см. также обзоры [52—60, 70]; последние три работы [59, 60, 70] содержат ссылки на обширную литературу.

1. Мешающие элементы

а) Метод внешнего стандарта

В методе внешнего стандарта интенсивность аналитической линии определяемого элемента сравнивается с интенсивностью той же линии в стандарте с известным содержанием этого элемента. При ионизационной регистрации спектра такое сравнение может быть выполнено очень быстро, но требует высокой стабильности источника излучения, либо применения монитора. В первом приближении отношение интенсивностей аналитических линий определяемого элемента в анализируемой пробе и в стандарте равно отношению весовых концентраций этого элемента в пробе и стандарте.

Анализируемую пробу будем рассматривать как состоящую из определяемого элемента и «наполнителя» — остального вещества пробы. Интенсивность аналитической линии определяемого элемента существенно зависит от состава наполнителя. Если наполнитель состоит

ЭБ "Научное наследие России"

из тяжелых элементов, интенсивность аналитической линии будет значительно меньше, чем в случае наполнителя из легких элементов. Поэтому в методе внешнего стандарта необходимо готовить стандарты на наполнителе, близком по составу к наполнителю анализируемой пробы. При этом условии метод внешнего стандарта может дать точные результаты.

Однако даже при близких атомных номерах элементов, входящих в состав наполнителей пробы и стандарта, в некоторых случаях возможны резкие изменения интенсивности аналитических линий. Пусть, например, необходимо определить Mn в окисленной железной руде. Применение метода внешнего стандарта требует изготовления стандартов (иногда достаточен один), содержащих Mn в известных количествах. Допустим, что эти стандарты приготовлены на наполнителе, состоящем из чистого Fe_2O_3. Если в наполнителе руды содержится значительное количество ванадия, то, хотя этот элемент по атомному номеру близок к железу, он вызовет резкое ослабление интенсивности аналитической линии дублета $K\alpha$ марганца. Действительно, длина волны K-края поглощения ванадия равна 2264 X, а длины волн линий дублета $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ марганца равны соответственно 2097 и 2101 X, т. е. дублет расположен близко с коротковолновой стороны от края поглощения ванадия. При этих условиях будет иметь место интенсивное возбуждение K-уровней атомов ванадия фотонами дублета Mn $K\alpha$ при их выходе из глубины пробы, где они возбуждаются первичными рентгеновскими лучами. В результате этого дублет Mn $K\alpha$ будет избирательно («селективно») поглощен, тогда как такого ослабления этого дублета в стандарте не произойдет.

Если в том же примере в состав наполнителя руды вместо ванадия будет входить значительное количество кобальта, то, хотя этот элемент является ближайшим соседом железа (по атомному номеру), он вызовет резкое возрастание интенсивности дублета Mn $K\alpha$. Действительно, длина волны K-края поглощения марганца равна 1893 X, а длины волн линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ кобальта равны соответственно 1785 и 1789 X, т. е. линии этого дублета расположены возле K-края марганца с коротковолновой стороны. При этих условиях произойдет дополнительное интенсивное избирательное возбуждение K-уровня атомов марганца вторичным излучением кобальта, и интенсивность дублета Mn $K\alpha$ существенно возрастет по сравнению с интенсивностью этого дублета в стандарте, наполнитель которого не содержит кобальта.

Такие элементы, как марганец и кобальт в рассмотренных выше примерах, называются *мешающими элементами*. Несмотря на то, что атомные номера их близки к атомному номеру наполнителя стандарта, они могут вызвать значительные эффекты избирательного поглощения или возбуждения аналитических линий определяемого элемента.

ЭБ "Научное наследие России"

б) Метод внутреннего стандарта

Для определения какого-либо элемента по методу внутреннего стандарта в пробу добавляют соседний элемент (стандарт), количество которого при ионизационной регистрации спектра в значительной мере произвольно. Это позволяет при любых содержаниях определяемого элемента добавлять всегда одно и то же количество стандартного элемента. В первом приближении отношение интенсивностей обоих элементов пропорционально их весовым концентрациям.

Несмотря на то, что количественный анализ по методу внутреннего стандарта отнимает больше времени, чем анализ по методу внешнего стандарта, он нашел обширные применения во многих случаях, особенно при анализе руд различного состава. Это объясняется тем, что отношение интенсивностей близких линий значительно меньше зависит от состава пробы, чем их абсолютная интенсивность.

Однако и в методе внутреннего стандарта возможны, хотя и более редкие, случаи избирательных эффектов, существенно искажающих отношение интенсивностей сравниваемых линий. Пусть, например, необходимо определить содержание марганца в касситерите (минерал SnO_2). В качестве элемента сравнения выберем соседний элемент — Cr. Для определения переходного коэффициента k в формуле (7,1) составим смесь Mn и Cr, введенных в точно известных количествах в чистую окись SnO_2 (взятую в качестве наполнителя).

Если в анализируемом минерале имеется в качестве примеси некоторое количество железа, то аналитическая линия хрома (дублет $K\alpha$) будет избирательно возбуждена дублетом $K\alpha$ железа, тогда как дублет $K\alpha$ марганца такого возбуждения испытывать не будет. Действительно, длины волн K-края поглощения марганца 1893 X, K-края поглощения хрома 2066 X; между этими краями располагается дублет $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ железа (длины волн соответственно 1932 и 1936 X). Отсюда следует, что этот дублет сможет возбудить K-уровень хрома, но не возбудит K-уровень марганца. В результате резко уменьшится отношение интенсивностей I_{Mn}/I_{Cr}, а следовательно, соответственно возрастет переходный коэффициент k. Если это обстоятельство не будет учтено, результат анализа окажется заниженным.

Если в том же примере вместо железа имеется иная примесь — ванадий, то будет иметь место другой избирательный эффект. Действительно, длины волн линий $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ марганца и хрома равны соответственно 2097, 2101, 2285 и 2289 X. Между этими двумя дублетами находится K-край поглощения ванадия (длина волны 2264 X). Отсюда следует, что ванадий будет избирательно поглощать только дублет марганца, вследствие чего и в этом случае отношение интенсивностей I_{Mn}/I_{Cr} уменьшится, а переходный коэффициент k возрастет.

В рассмотренных примерах железо и ванадий являются мешающими элементами, вызывающими резко выраженные избирательные эффекты. Однако могут быть случаи, когда некоторые элементы

ЭБ "Научное наследие России"

приводят к обратным искажениям исследуемого отношения интенсивностей, но значительно меньшим, чем в рассмотренных выше случаях. Так, например, если яркая линия мешающего элемента расположена близко с коротковолновой стороны от K-краев поглощения обоих элементов, линии которых сравниваются, то будет иметь место дополнительное возбуждение обоих этих элементов; однако сильнее будет возбужден элемент с большим атомным номером, край поглощения которого расположен ближе к линии мешающего элемента. Нетрудно видеть, что в этом случае изменение отношения интенсивностей сравниваемых линий будет обратно тому, которое имело место в двух рассмотренных выше случаях.

Наконец, возможен случай, в котором край поглощения мешающего элемента расположен близко с длинноволновой стороны от обеих сравниваемых линий спектра. Тогда обе эти линии будут избирательно поглощены мешающим элементом, однако эффект окажется бо́льшим для линии, которая ближе к рассмотренному краю поглощения. В результате этого будет сильнее ослаблена линия элемента с меньшим атомным номером, и отношение интенсивностей изменится в том же направлении, что и в предыдущем случае.

Из сказанного ясно, что учет влияния мешающих элементов является одной из основных задач теории рентгено-спектрального анализа. Это влияние особенно велико при возбуждении флуоресцентных спектров первичными рентгеновскими лучами, которые в большинстве случаев проникают в исследуемую пробу значительно глубже, чем катодный пучок при возбуждении первичных спектров.

2. Анализ при отсутствии мешающих элементов

а) Теоретические основы анализа бинарных смесей

Рассмотрим исследуемое вещество (образец) в виде плоскопараллельного слоя размером s *см*^{2}, толщиной d, на поверхность которого падает под углом φ параллельный пучок монохроматических первичных рентгеновских лучей. Длину волны этих лучей обозначим λ_1, их интенсивность на поверхности образца — I_1. Примем, что образец представляет собой бинарную смесь определяемого элемента A и наполнителя H любого состава. Обозначим λ_i длину волны аналитической линии i вторичного спектра определяемого элемента. Пусть линия i принадлежит q-серии этого элемента. Тогда интенсивность I_2 этой линии на большом расстоянии R от образца в направлении, образующем угол ψ с его поверхностью, будет равна [см. [61], формула (6,29)]

$$I_2 = \frac{I_1}{4\pi R^2} w_q^A \frac{S_q^A - 1}{S_q^A} s \sin\varphi \frac{\tau_1^A}{\mu_1} p_i^A \frac{\frac{\lambda_1}{\lambda_i}}{1 + \frac{\sin\varphi}{\sin\psi} \cdot \frac{\mu_i}{\mu_1}} \times$$

$$\times \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu_1}{\sin\varphi} + \frac{\mu_i}{\sin\psi} \right) d \right] \right\}, \qquad (8,1)$$

ЭБ "Научное наследие России"

где w_q^A и S_q^A — соответственно отдача флуоресценции и скачок поглощения q-уровня атомов определяемого элемента A, τ_1^A — линейный коэффициент истинного поглощения первичных лучей в определяемом элементе, μ_1 и μ_i — линейные коэффициенты ослабления в образце первичного излучения и линии i соответственно, p_i^A — вероятность испускания линии i атомом A, возбужденным на q-уровень.

Из этой формулы следует, что интенсивность флуоресцентного излучения быстро убывает по мере удаления длины волны λ_1 первичного излучения от длины волны λ_q, соответствующей q-краю поглощения определяемого элемента (см. [61], рис. 92). Если спектр флуоресценции возбуждается непрерывным первичным спектром вольфрамового анода, то лишь небольшая часть первичного спектра, расположенная непосредственно с коротковолновой стороны от q-края поглощения, будет эффективно возбуждать q-серию флуоресценции определяемого элемента. Отсюда видно, что для получения наиболее интенсивных спектров флуоресценции необходимо возбуждать их наиболее яркими линиями первичного характеристического спектра анода; материал последнего должен быть в каждом случае подобран так, чтобы эти линии были расположены возможно ближе (с коротковолновой стороны) к q-краю поглощения. Для этого необходимо получать первичные рентгеновские лучи в специальной разборной трубке; анод ее должен быть снабжен набором сменных наконечников, рабочая поверхность которых покрыта различными металлами: W, Ag, Mo, Zn, Cu, Ni, Fe, Cr, Ti, ... Однако для практических целей не всегда удобно пользоваться разборной трубкой, требующей непрерывной откачки. Поэтому, особенно для возбуждения коротковолновых спектров, часто выгоднее применять запаянную рентгеновскую трубку большой мощности с вольфрамовым анодом, например трубку БФВ-70 (рис. 14).

Формула (8,1) позволяет найти зависимость интенсивности аналитической линии i определяемого элемента A от его весовой концентрации C_A в бинарной смеси с наполнителем H. Весовая концентрация наполнителя в такой смеси $C_H = 1 - C_A$. Обозначим ρ_A и ρ_H плотности элемента A и наполнителя H соответственно. Плотность ρ^0 механической смеси тех же компонентов равна

$$\rho^0 = \left(\frac{C_A}{\rho_A} + \frac{1 - C_A}{\rho_H}\right)^{-1} = \frac{\rho_A \rho_H}{\rho_A + (\rho_H - \rho_A) C_A}. \qquad (8,2)$$

Парциальные плотности компонентов A и H в объеме смеси равны $\rho^0 C_A$ и $\rho^0 (1 - C_A)$ соответственно. Здесь (и в дальнейшем) верхний индекс 0 означает «бинарная смесь».

Линейные коэффициенты ослабления μ первичного излучения в компонентах A и H связаны с массовыми коэффициентами ослабления μ_m формулами [см. [61], формула (4,5)]

$$\mu_1^A = (\mu_m)_1^A \rho^0 C_A; \quad \mu_1^H = (\mu_m)_1^H \rho^0 (1 - C_A), \qquad (8,3)$$

ЭБ "Научное наследие России"

где нижние индексы при коэффициентах ослабления характеризуют излучение (первичное), а верхние — поглощающее вещество. Массовые коэффициенты ослабления $(\mu_m)_1^A$ и $(\mu_m)_1^H$ можно в большинстве практически важных случаев заменить массовыми коэффициентами поглощения, а последние могут быть непосредственно вычислены для любых веществ (см. [61], гл. 4, раздел 1).

Используя аддитивность коэффициентов ослабления, найдем для μ_1 следующее выражение:

$$\mu_1 = \mu_1^A + \mu_1^H = (\mu_m)_1^A \rho^0 C_A + (\mu_m)_1^H \rho^0 (1 - C_A). \tag{8,4}$$

Аналогичное выражение получится и для μ_i:

$$\mu_i = (\mu_m)_i^A \rho^0 C_A + (\mu_m)_i^H \rho^0 (1 - C_A). \tag{8,5}$$

Подставим выражения (8,4) и (8,5) в (8,1) и заменим τ_1^A массовым коэффициентом поглощения $(\tau_m)_1^A$ первичных лучей в элементе A:

$$\tau_1^A = (\tau_m)_1^A \rho^0 C_A. \tag{8,6}$$

Тогда получим вместо (8,1):

$$I_2^0 = k \frac{1 - \exp[-(\alpha_H + \alpha C_A) m^0]}{\alpha_H + \alpha C_A} C_A, \tag{8,7}$$

где

$$k = \frac{I_1}{4\pi R^2} w_q^A \frac{S_q^A - 1}{S_q^A} s (\tau_m)_1^A p_i^A \frac{\lambda_1}{\lambda_i}, \tag{8,8}$$

$$\alpha_A = \frac{(\mu_m)_1^A}{\sin\varphi} + \frac{(\mu_m)_i^A}{\sin\psi}, \tag{8,9}$$

$$\alpha_H = \frac{(\mu_m)_1^H}{\sin\varphi} + \frac{(\mu_m)_i^H}{\sin\psi}, \tag{8,10}$$

$$\alpha = \alpha_A - \alpha_H, \tag{8,11}$$

$$m^0 = \rho^0 d^0. \tag{8,12}$$

Здесь k не зависит ни от концентрации C_A, ни от состава наполнителя; m^0 — поверхностная плотность образца в $г/см^2$.

Если m^0 очень мало́, то все выражение под знаком exp в (8,7) мало́, и можно применить приближенную формулу

$$e^{-x} \approx 1 - x. \tag{8,13}$$

В этом случае выражение (8,7) примет следующий простой вид:

$$I_2^0 \approx k m^0 C_A, \tag{8,14}$$

т. е. имеет место прямая пропорциональность между интенсивностью аналитической линии и концентрацией определяемого элемента, причем

ЭБ "Научное наследие России"

коэффициент пропорциональности от состава наполнителя не зависит. Точного критерия «малости» выражения под знаком exp в (8,7) нет, но можно принять следующий приближенный критерий: погрешность формулы (8,13) не превосходит 1%, если $x < 0{,}134$, что всегда может быть проверено в каждом конкретном случае. Предельная поверхностная плотность m_l^0 «тонкого» образца при выбранном критерии будет равна

$$m_l^0 = \frac{0{,}134}{\alpha_H + \alpha C_A} \tag{8,15}$$

и может быть найдена по (8,9) — (8,11).

Как видно из (8,14), анализ «тонких» образцов легко выполним; однако в тонком образце мало излучающих атомов, поэтому чувствительность анализа и точность его при малых концентрациях C_A значительно меньше, чем в случае «толстого» образца. Отсюда следует, что анализ тонких образцов выгоден лишь при больших концентрациях определяемого элемента. При проведении анализа по методу тонкого образца необходимо следить за постоянством поверхностной плотности его m^0, так как последняя определяет величину коэффициента пропорциональности в (8,14).

Рассмотрим другой предельный случай, в котором величиной exp в (8,7) можно пренебречь. Это — случай «толстого» образца. Критерием такого образца условно примем следующее неравенство:

$$\exp\left[-\left(\alpha_H + \alpha C_A\right) m^0\right] < 0{,}01,$$

откуда следует:

$$m^0 > \frac{4{,}61}{\alpha_H + \alpha C_A}. \tag{8,16}$$

Для толстого образца, пренебрегая величиной exp в (8,7), найдем:

$$I_2^0 \approx \frac{k}{\alpha_H + \alpha C_A} C_A. \tag{8,17}$$

Согласно полученному выражению, в общем случае «толстого» образца пропорциональность между I_2^0 и C_A теряется, что затрудняет проведение количественного анализа. Однако если наполнитель состоит из элемента, соседнего по атомному номеру с определяемым, то α_A близко по величине к α_H, $\alpha \ll \alpha_H$, и вторым членом в знаменателе выражения (8,17) можно пренебречь; последнее также всегда возможно при малых концентрациях C_A. Во всех таких случаях получим прямую пропорциональность между I_2^0 и C_A:

$$I_2^0 \approx \frac{k}{\alpha_H} C_A, \tag{8,18}$$

однако коэффициент пропорциональности будет зависеть от состава наполнителя. Таким образом, если желательно иметь прямую

ЭБ "Научное наследие России"

пропорциональность между интенсивностью аналитической линии и концентрацией определяемого элемента, то в случае толстого образца следует ограничиться анализом только малых содержаний этого элемента, тогда как в случае тонкого образца анализ может быть проведен лишь при больших значениях C_A.

Если по ходу работы приходится проводить анализы веществ с самым различным содержанием определяемого элемента, то желательно пользоваться единой методикой анализа. Так как тонкие образцы вообще не позволяют определять малые содержания C_A, то приходится работать по методу толстых образцов, когда справедлива формула (8,17). В этом случае I_2^0 не зависит от поверхностной плотности m^0, но необходимо учитывать, что α_H и α зависят от вещества наполнителя. Если в бинарной смеси наполнитель состоит из элемента, соседнего по атомному номеру с определяемым элементом, то при любых концентрациях C_A справедливо (8,18), и зависимость I_2^0 от C_A представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат (если из результатов непосредственных измерений вычесть фон). При $C_A = 100\%$ интенсивность $I_2^0 = k/\alpha_A$ (см. рис. 152, кривую *1*).

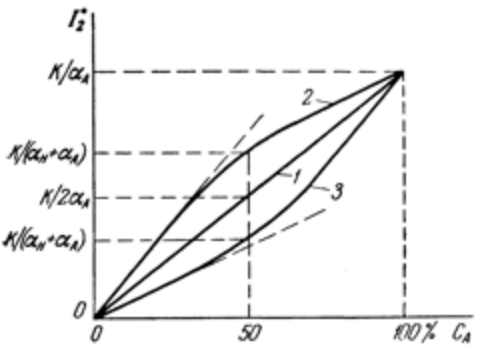

Рис. 152. Зависимость интенсивности I_2^0 аналитической линии элемента A от его концентрации C_A в толстом образце.

Кривая *1*: $\alpha_H = \alpha_A$, кривая *2*: $\alpha_H < \alpha_A$, кривая *3*: $\alpha_H > \alpha_A$. Для всех кривых принято $\alpha_A = \text{const}$.

Если наполнитель состоит из элементов, атомный номер которых значительно меньше атомного номера определяемого элемента, то наполнитель, а следовательно, и вся проба, при любой концентрации C_A поглощают меньше, чем в предыдущем случае. Поэтому при $0 < C_A < 100\%$ кривая, представляющая зависимость I_2^0 от C_A, будет проходить выше прямой, представляющей ту же зависимость при соседних атомных номерах Z_A и Z_H. Однако при $C_A = 0$ и при $C_A = 100\%$ кривая будет проходить через те же точки, что и в предыдущем случае. Отсюда видно, что эта кривая обращена выпуклостью кверху (рис. 152, кривая *2*).

Аналогичные соображения показывают, что если наполнитель состоит из элементов, атомный номер которых значительно превосходит атомный номер определяемого элемента, то зависимость I_2^0 от C_A будет представлена кривой линией с выпуклостью, обращенной вниз (рис. 152, кривая *3*).

ЭБ "Научное наследие России"

Сравнивая три кривые на рис. 152, мы видим, что состав наполнителя оказывает очень большое влияние на ход зависимости I_2^0 от C_A, даже при отсутствии мешающих элементов. Начальные участки всех кривых близки к прямым, однако область концентраций, в которой можно принять прямую пропорциональность между I_2^0 и C_A, должна быть определена экспериментально в каждом конкретном случае. Она зависит также от необходимой точности анализа.

Из сказанного следует, что для толстых образцов применение метода внешнего стандарта, основанного на измерении абсолютной интенсивности аналитической линии, возможно лишь со стандартами, приготовленными на *наполнителе, возможно более близком по составу к наполнителю анализируемых проб.*

Метод внутреннего стандарта, основанный на измерении относительной интенсивности двух близких линий спектра, в значительной мере свободен от указанного недостатка. При отсутствии мешающих элементов состав наполнителя может меняться в широких пределах, благодаря чему этот метод более удобен при анализе руд различного состава, хотя и для введения стандартного элемента внутрь пробы необходимо затрачивать много времени (обычно не менее 1 часа).

Правильное применение обоих методов позволяет получить относительную точность результатов анализа порядка 3—4% при содержаниях определяемого элемента, превосходящих предел чувствительности его определения в 25—35 раз. При уменьшении содержания элемента относительная погрешность анализа растет и достигает 100% на пределе чувствительности. Если, например, чувствительность определения какого-либо элемента составляет 0,04%, то анализ с относительной точностью 4% может быть выполнен при всех концентрациях, превосходящих 1%.

б) Анализ по методу внешнего стандарта

Если анализируемая проба состоит из близких по атомным номерам элементов, то с успехом может быть применен скоростной анализ по методу внешнего стандарта. В этом случае достаточно приготовить по одному стандарту с известным содержанием каждого из определяемых элементов.

При проведении анализа большой партии аналогичных проб прежде всего устанавливают спектрометр на аналитическую линию одного из определяемых элементов; затем поочередно измеряют время, необходимое для сосчитывания некоторого постоянного числа импульсов (например, 5000), когда на рабочем месте прибора находится соответствующий стандарт, а затем — каждая из анализируемых проб. Те же операции повторяют, устанавливая спектрометр на другой элемент, и т. д.

Интенсивность аналитических линий определяют как величину, обратную измеренным промежуткам времени, и выражают в $сек^{-1}$.

ЭБ "Научное наследие России"

Из этих интенсивностей вычитают фон, который измеряют в том же положении спектрометра, поместив на рабочее место образец, состоящий из чистого наполнителя, т. е. не содержащий определяемого элемента. Интенсивность линий после вычитания фона мы будем называть «истинной интенсивностью».

Разделив истинную интенсивность аналитической линии стандарта на содержание в нем определяемого элемента в процентах, получим истинную интенсивность, приходящуюся на 1% данного элемента. Эту величину условимся называть «единичной интенсивностью».

Деля истинные интенсивности аналитических линий определяемого элемента в анализируемых пробах на единичные интенсивности тех же линий, найдем концентрации C_A определяемых элементов.

Ввиду того что точность анализа зависит от стабильности излучения рентгеновской трубки, при анализе большой партии проб необходимо время от времени устанавливать стандарт в рабочее положение и повторно проверять единичную интенсивность.

При изготовлении стандартов необходимо учитывать, что интенсивность линий существенно зависит от плотности образца. Так, например, интенсивность аналитической линии литого металла примерно в два раза превосходит интенсивность той же линии порошкообразного металла. Поэтому, если анализируемый образец представляет собой сплав, то стандарт также должен быть приготовлен в виде сплава, если анализируемый образец — порошок, то и стандарт должен быть порошком.

Если в анализируемой пробе наполнитель состоит из элементов, далеких по атомному номеру от определяемого элемента, то также может быть применен анализ по методу внешнего стандарта, однако в этом случае он несколько усложняется. Прежде всего следует учесть, что зависимость I_2^0 от C_A будет в этом случае представлена кривой линией (рис. 152, кривые *2* и *3*), т. е. пропорциональность между I_2^0 и C_A теряется. Однако с достаточной для практических случаев точностью можно принять, что пропорциональность имеет место в области сравнительно малых концентраций — до $5—20\%$. В этом случае хорошие результаты дает метод разбавления в 5—20 раз анализируемой пробы наполнителем, на котором приготовлен стандарт [33, 34, 68]. Как уже указывалось выше, весьма важно, чтобы по своему составу наполнитель стандарта был по возможности ближе к наполнителю анализируемых проб. При соблюдении всех этих условий анализ проводится так же, как и в описанном выше случае, после чего результат анализа умножается на коэффициент разбавления пробы.

Если разбавление проб нежелательно, так как оно связано со значительной потерей времени, то для определения каждого элемента необходимо изготовить набор стандартов на наполнителе, удовлетворяющем указанным выше требованиям. В этом наборе удобно иметь

ЭБ "Научное наследие России"

следующие содержания C_A определяемого элемента: 0,1; 0,3; 1; 3; 10; 30; 50; 70 и 100% Измерив для каждого из этих стандартов истинную интенсивность I_2^0, строят график ее зависимости от C_A. В дальнейшем, при пользовании этим графиком для анализа, устанавливают на рентгеновской трубке такое же значение высокого напряжения, как и при снятии градуировочной кривой, и подбирают анодный ток таким, чтобы аналитическая линия 100%-го стандарта имела прежнюю интенсивность. После этого определение содержаний данного элемента в пробах проводится непосредственно по графику.

Для приготовления пробы (или стандарта) к анализу могут быть использованы следующие приемы. Если проба представляет собой металл или сплав, то из него может быть выточен или вырезан образец нужной формы. Если проба порошковая и образец помещается на воздухе вне рентгеновской трубки, проба может быть насыпана в плоскую алюминиевую кюветку. Поверхность такого образца должна быть совершенно ровной и должна прижиматься стеклом. Если порошковая проба помещается в рабочее положение в вакуум, где она находится рядом с анодом рентгеновской трубки, то применение кюветок исключается, так как высокое напряжение будет вырывать порошок из кюветки. В этом случае следует изготовить достаточное количество алюминиевых (или медных) пластин по форме образца и втирать пробу пестиком в их рифленую поверхность *). Если будет замечено, что проба все же вырывается электрическим полем, поверхность пластины со втертым в нее порошком можно облить разбавленным раствором целлулоида в ацетоне, после чего пластина должна быть тщательно просушена, чтобы не испортить высокого вакуума в рентгеновской трубке.

Наилучшим методом приготовления порошкового образца является прессование брикетов требуемых размеров. В качестве связующих и одновременно разбавляющих веществ добавляют крахмал, графит, сахар, алюминиевый порошок. Все эти вещества достаточно прозрачны даже для мягких рентгеновских лучей. Адлер и Аксельрод [20] тщательно смешивали 0,5 *г* пробы и 0,5 *г* тонкого алюминиевого порошка и прессовали их под давлением 2100 *кг/см*^{2} в виде круглых дисков диаметром 2,5 *см* и толщиной около 1,3 *мм*. Брикеты получались прочные, имели вид алюминиевых дисков и были удобны в обращении. Мортимор, Романс и Тьюс [15] прессовали образцы с добавлением 0,5% крахмала.

в) Анализ по методу внутреннего стандарта

Использование внутреннего стандарта для анализа требует предварительной подготовки пробы. При возбуждении спектров флуоресценции зависимость интенсивности аналитической линии определяемого

*) В спектрометре ДРУС пластины для образцов имеют форму цилиндра диаметром 20 *мм* и толщиной до 5 *мм*.

ЭБ "Научное наследие России"

элемента от его содержания в общем случае не следует прямой пропорциональности (рис. 152, кривые *2* и *3*). Это же замечание относится и к аналитической линии элемента, использованного в качестве стандарта. Если оба элемента имеют близкие атомные номера, то (при отсутствии мешающих элементов в наполнителях пробы и стандарта) кривые зависимости I_2^0 от C_A будут идти очень близко друг к другу. Тем не менее, отношение интенсивностей аналитических линий определяемого элемента и стандарта будет зависеть не только от отношения их концентраций, но и от самой концентрации стандарта.

Из сказанного вытекает следующий прием, который может быть с успехом применен при ионизационной регистрации спектра (или регистрации с помощью ФЭУ). Предварительно изготовляется серия искусственных смесей определяемого элемента со стандартом и наполнителем. Содержания определяемого элемента берут по следующей шкале: 0,1; 0,3; 1; 3; 10; 30; 50; 70; 100%. Содержание стандартного элемента во всех смесях берут одинаковым, например 10% *от суммы определяемого элемента и наполнителя, принятой при расчете за 100%*. Для всех искусственных смесей измеряют отношение истинных интенсивностей аналитических линий определяемого элемента и стандарта, после чего строят график зависимости этого отношения от концентрации C_A определяемого элемента.

Полученный таким образом график используют в дальнейшем при анализе. В каждой пробе, *приняв ее вес за 100%*, добавляют такое же количество стандарта, какое было введено в искусственные смеси (например, 10%). Затем тщательно перемешивают пробу с добавкой стандарта в ступке со спиртом (см. гл. VII, раздел 1, *б*). Измерив для такого образца отношение истинных интенсивностей аналитических линий определяемого элемента и стандарта, находят по графику искомую концентрацию C_A.

В случаях, когда проба содержит оба соседних элемента — определяемый и стандарт, в ряде работ [9,34] был с успехом применен «метод добавок» (см. гл. VII, раздел 1, *г*).

Подготовка образцов к анализу возможна одним из способов, указанных в конце предыдущего раздела. Наиболее удобно брикетирование образцов.

Как указывают Адлер и Аксельрод [19], при определении ниобия и титана в рудах хорошие результаты дал следующий метод. Предварительно изготовлялась «смесь для брикетирования»: 5 *г* MoO_3, 10 *г* $BaCO_3$, 5 *г* графита и 85 *г* сахара. Молибден был добавлен для анализа на ниобий (по линиям $K\alpha$), барий — для анализа на титан (сравнивались линии Ti$K\alpha$ и Ba$L\alpha$). 1 *г* пробы смешивался с 1 *г* смеси для брикетирования. После тщательного размешивания образец прессовался под давлением 1400 *кг/см*^{2} в виде круглого брикета диаметром 2,5 *см*, толщиной около 3,2 *мм*.

В другой работе Адлер и Аксельрод [22] при анализе на торий применили в качестве стандарта таллий. Сравнивались линии Th$L\beta_1$ и Tl$L\beta_1\beta_2$. Образцы готовились следующим способом. Проба растиралась до дисперс-

ЭБ "Научное наследие России"

ности —200 *меш* (см. гл. VII, раздел 1, *б*). Затем в механической ступке с добавлением эфира перемешивалась и растиралась в течение получаса смесь следующего состава: 0,9 *г* пробы; 0,1 *г* хлористого таллия; 0,67 *г* алюминиевого порошка и 0,33 *г* карборунда (последний добавлен в качестве абразива, обеспечивающего тщательное измельчение вещества). Полученная смесь прессовалась под давлением 1400 *кг/см*^{2} в виде круглого брикета диаметром 2,5 *см* и толщиной около 1,6 *мм*. Тем же способом готовились и искусственные смеси, необходимые для построения градуировочной кривой. В искусственных смесях проба заменялась монацитом с известным содержанием тория (9,65%). При не очень больших содержаниях тория в рудах градуировочная кривая настолько близка к прямой, что позволяет найти постоянный для всех концентраций переходный коэффициент k и пользоваться формулой (7,1). Средняя относительная ошибка определения тория при анализе руд и минералов различного состава была равна 4,7% (при содержаниях тория не менее 0,7%).

Применение метода внутреннего стандарта при ионизационной регистрации спектра встречает некоторые трудности. Действительно, при определении переходного коэфициента k предполагается, что интенсивности I_A и I_B сравниваемых аналитических линий элементов A и B измеряются в максимуме распределения интенсивности по ширине этих линий. При ионизационной регистрации спектра можно было бы один раз снять «по точкам» форму обеих линий, найти положения их максимумов и в дальнейшем проводить анализ, устанавливая щель счетчика каждый раз в эти положения и отсчитывая их по шкале спектрометра.

Однако наличие неизбежного люфта прибора не позволяет установить щель счетчика точно на максимум линии по измерениям, сделанным ранее. Для того чтобы вызванная этим ошибка была по возможности меньше, можно работать с широкой щелью, но это приводит к уменьшению разрешающей силы прибора, возрастанию интенсивности фона и падению чувствительности и точности анализа.

При ионизационной регистрации спектра можно рекомендовать следующий прием анализа по методу внутреннего стандарта, в значительной мере свободный от указанного выше недостатка. Применение формулы (7,1) не требует, чтобы интенсивности I_A и I_B были измерены непременно в максимуме. Они могут быть измерены в любой точке линии, близкой к максимуму; необходимо лишь, чтобы как в ходе анализа, так и при нахождении коэффициента k по стандартам (искусственным смесям) эти точки линий были одинаковы, т. е. находились на одном расстоянии от положения максимума интенсивности.

Отсюда вытекает следующий прием анализа: счетчик устанавливают по шкале спектрометра возможно ближе (по предварительным измерениям) к максимуму интенсивности линии A. Измеряют по очереди интенсивности этой линии в исследуемом образце I_A и в стандарте I'_A. Затем счетчик аналогичным способом устанавливают на линию B и измеряют по очереди интенсивности этой линии в стандарте I'_B и в исследуемом образце I_B. Если концентрации

ЭБ "Научное наследие России"

элементов A и B в стандарте равны C'_A и C'_B, а в исследуемом образце C_A и C_B, то по (7,1) имеем:

$$k = \frac{C'_A}{C'_B}\frac{I'_B}{I'_A} = \frac{C_A}{C_B}\frac{I_B}{I_A},$$

откуда следует:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{C'_A}{C'_B}\frac{I'_B}{I_B}\frac{I_A}{I'_A}.$$

Отношения интенсивностей I'_B/I_B и I_A/I'_A не зависят от положения точек линий, в которых произведены измерения, поскольку эти точки для исследуемого образца и стандарта одинаковы.

г) Сравнение чувствительностей анализа по K- и L-сериям

Основными факторами, определяющими интенсивность I_2 линии i серии q флуоресцентного излучения элемента A, являются согласно формуле (8,1) выход флуоресценции w_q^A, скачок поглощения S_q^A и вероятность p_i^A испускания этой линии. Сопоставим интенсивности наиболее ярких аналитических линий K-серии ($K\alpha_{1,2}$) и L-серии ($L\alpha_1$) для случаев, когда такие линии расположены в спектре очень близко друг к другу. Очевидно, что дублет $K\alpha_{1,2}$ будет принадлежать легкому элементу, а линия $L\alpha_1$ — тяжелому.

Сравнивая перечисленные выше факторы для таких случаев по данным, приведенным в [61], можно установить следующие примерные соотношения:

$$w_k \approx 1{,}5\, w_L,$$

$$S_k \approx (3 \div 3{,}5)\, S_{L_{III}},$$

$$p_{K\alpha_{1,2}} \approx 1{,}2 p_{L\alpha_1}.$$

Отсюда следует:

$$\frac{(wSp_{\alpha_{1,2}})_K}{(wSp_{\alpha_1})_L} \approx 5{,}5 \div 6{,}5.$$

В соответствии с этим экспериментальное исследование [2] показало, что расположенные рядом линии V $K\alpha_{1,2}$ и Ce $L\alpha_1$ дают примерно в 5,5 раза более высокую чувствительность определения ванадия по сравнению с церием; точно так же, расположенные рядом линии Cu $K\alpha_{1,2}$ и Ta $L\alpha_1$ дают в 7 раз более высокую чувствительность определения меди по сравнению с танталом.

Опыт показал, что легко могут быть получены следующие чувствительности флуоресцентного анализа: тяжелые элементы (Ta, Pb) по $L\alpha_1$ — 0,04 ÷ 0,05%; редкие земли по $L\alpha_1$ — 0,1 ÷ 0,2%; V, Y по $K\alpha_{1,2}$ — 0,03 ÷ 0,04%; Ni, Cu — 0,005% и т. д.

ЭБ "Научное наследие России"

3. Анализ при наличии одного мешающего элемента

Рассмотрим пробу, в состав которой входит мешающий элемент M; этот элемент может быть близок по атомному номеру к определяемому элементу A, но вызывает значительное избирательное поглощение или возбуждение флуоресцентного излучения этого элемента. Остальной состав пробы по-прежнему назовем наполнителем H и будем предполагать, что последний не содержит мешающих элементов.

а) Случай избирательного поглощения

Будем исходить из общей формулы (8,1), в которой коэффициенты ослабления и поглощения должны быть теперь представлены суммой трех членов. В прежних обозначениях получим:

$$\mu_1 = (\mu_m)_1^A \rho C_A + (\mu_m)_1^M \rho C_M + (\mu_m)_1^H \rho (1 - C_A - C_M), \quad (8,19)$$

$$\mu_i = (\mu_m)_i^A \rho C_A + (\mu_m)_i^M \rho C_M + (\mu_m)_i^H \rho (1 - C_A - C_M), \quad (8,20)$$

$$\tau_1^A = (\tau_m)_1^A \rho C_A, \quad (8,21)$$

где плотность тройной смеси ρ равна

$$\rho = \left[\frac{C_A}{\rho_A} + \frac{C_M}{\rho_M} + \frac{1 - C_A - C_M}{\rho_H} \right]^{-1}. \quad (8,22)$$

Подставив (8,19) — (8,21) в (8,1), найдем интенсивность аналитической линии i элемента A:

$$I_2 = k \frac{1 - \exp\left[-(\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M)\, m\right]}{\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M} C_A, \quad (8,23)$$

где

$$\alpha' = \alpha_M - \alpha_H, \quad (8,24)$$

$$\alpha_M = \frac{(\mu_m)_1^M}{\sin \varphi} + \frac{(\mu_m)_i^M}{\sin \psi}, \quad (8,25)$$

а m означает поверхностную плотность тройной смеси в $г/см^2$; остальные обозначения — прежние [см. (8,8) — (8,11)].

Применяя метод внешнего стандарта, мы сравниваем интенсивности аналитической линии i определяемого элемента A в пробе и в стандарте; последний приготовлен искусственно на наполнителе, не содержащем мешающих элементов. Если в пробе присутствует мешающий элемент, то даже *при равных концентрациях* определяемого элемента в пробе и в стандарте интенсивности аналитических линий в этих образцах не будут равны: избирательное поглощение линии i мешающим элементом M приводит к уменьшению интенсивности этой линии в пробе по сравнению со стандартом. Чтобы определить, во сколько

ЭБ "Научное наследие России"

раз уменьшается интенсивность аналитической линии из-за присутствия элемента M в пробе (по сравнению со стандартом), следует разделить интенсивность I_2^0 бинарной смеси [формула (8,7)] на интенсивность I_2 тройной смеси [формула (8,23)]:

$$\frac{I_2^0}{I_2} = \left(1 + \frac{\alpha' C_M}{\alpha_H + \alpha C_A}\right) \frac{1 - \exp\left[-(\alpha_H + \alpha C_A)\, m^0\right]}{1 - \exp\left[-(\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M)\, m\right]}. \quad (8,26)$$

При работе по методу тонкого образца, т. е. при поверхностной плотности m^0, не превосходящей предельного значения (8,15), а также при аналогичном условии для m:

$$m_l = \frac{0{,}134}{\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M} \quad (8,27)$$

выражение (8,26) можно упростить, используя приближенную формулу (8,13):

$$\frac{I_2^0}{I_2} \approx \left(1 + \frac{\alpha' C_M}{\alpha_H + \alpha C_A}\right) \frac{(\alpha_H + \alpha C_A)\, m^0}{(\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M)\, m} = \frac{m^0}{m}. \quad (8,28)$$

Если все образцы (пробы и стандарты) имеют равные поверхностные плотности, то из формулы (8,28) следует равенство интенсивностей I_2 и I_2^0. Это означает, что в случае тонких образцов при соблюдении критериев (8,15) и (8,27) мешающее влияние элемента M (избирательное поглощение) практически не будет вызывать заметного уменьшения интенсивности аналитической линии.

Таким образом, анализ по методу тонких образцов обладает не только указанным выше преимуществом — прямой пропорциональностью между интенсивностью аналитической линии и содержанием определяемого элемента, — но и еще одним важным достоинством — независимостью от мешающих элементов, избирательно поглощающих аналитическую линию. К недостаткам тонких образцов по-прежнему относятся необходимость взвешивания образцов и распределения равных навесок на равной площади, а также невозможность анализа проб с малыми содержаниями C_A, так как чувствительность определения элемента в тонком образце значительно ниже, чем в толстом. Поэтому, несмотря на все преимущества анализа по методу тонких образцов, чаще всего применяется анализ по методу толстых образцов.

Критерием поверхностной плотности образца, который мы будем называть толстым, в случае бинарной смеси является условие (8,16); для тройной смеси имеет место аналогичное условие:

$$m > \frac{4{,}61}{\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M}. \quad (8,29)$$

ЭБ "Научное наследие России"

При соблюдении этих условий можно пренебречь экспонентами в (8,26), что даст следующее простое выражение:

$$\frac{I_2^0}{I_2} \approx 1 + \frac{\alpha' C_M}{\alpha_H + \alpha C_A}. \qquad (8,30)$$

Относительное изменение интенсивности, вызванное мешающим элементом в толстой пробе, равно

$$\frac{\Delta I_2}{I_2} = \frac{I_2^0 - I_2}{I_2} \approx \frac{\alpha'}{\alpha_H + \alpha C_A} C_M. \qquad (8,31)$$

Эта величина пропорциональна содержанию C_M мешающего элемента, однако коэффициент пропорциональности зависит от концентрации C_A определяемого элемента.

Если α_A близко к α_H, т. е. если α мало́, либо (при любом α) если мало́ C_A, вторым членом в знаменателе выражения (8,31) можно пренебречь. Это дает прямую пропорциональность между относительным уменьшением интенсивности и концентрацией избирательно поглощающего элемента:

$$\frac{\Delta I_2}{I_2} \approx \frac{\alpha'}{\alpha_H} C_M, \qquad (8,32)$$

однако коэффициент пропорциональности зависит от состава наполнителя. Отсюда ясно, что в методе внешнего стандарта необходимо всегда готовить стандарты на наполнителе, состав которого возможно более близок к составу наполнителя исследуемой партии проб.

Из формулы (8,31) следует, что при малых концентрациях C_M мешающего элемента влияние его на интенсивность аналитической линии невелико и им можно пренебречь. Таким образом, учет мешающего элемента необходим лишь в случае больших содержаний его.

Сказанное выше определяет следующий прием анализа по методу внешнего стандарта. Пользоваться формулами (8,31) и (8,32), а также формулами (8,17) и (8,18), с рассчитанными теоретически параметрами α', α, α_H и k, — не рекомендуется, так как формулы выведены для монохроматического первичного рентгеновского излучения, тогда как обычно это излучение является смешанным. Поэтому при практическом анализе выведенные формулы служат лишь для оценки характера соответствующей зависимости, а все необходимые данные должны быть найдены экспериментально на искусственных смесях.

Прежде всего необходимо выяснить пределы применимости формулы (8,32). Для этого изготовляют набор искусственных тройных смесей элементов A и M с наполнителем, при постоянном содержании мешающего элемента. Это содержание выбирают равным предельно большому возможному содержанию мешающего элемента в данной партии проб. Содержания определяемого элемента выбирают по следующей шкале: 0,3; 1; 3; 10; 30; 50; 70%. Кроме

ЭБ "Научное наследие России"

того, на том же наполнителе изготовляют набор бинарных смесей с теми же концентрациями определяемого элемента (без мешающего элемента). Бинарную и тройную смеси с одинаковыми концентрациями C_A условимся называть «аналогичными».

При стандартном режиме работы рентгеновской трубки измеряют интенсивность аналитических линий элемента A в обоих наборах искусственных смесей. Находят относительное изменение интенсивности $\Delta I_2/I_2$ *) для всех аналогичных пар смесей. Наконец, строят график зависимости $\Delta I_2/I_2$ от C_A (при постоянном C_M). Такой график показан для некоторых частных случаев на рис. 153. По графику можно найти предельную концентрацию C_A, при которой она начинает влиять на величину коэффициента при C_M в формуле (8,31). Очевидно, для меньших концентраций C_A будет справедлива формула (8,32).

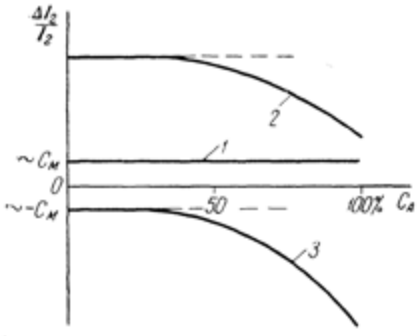

Рис. 153. Зависимость относительного уменьшения интенсивности $\Delta I_2/I_2$ аналитической линии определяемого элемента от его концентрации C_A при $C_M = \text{const}$.

Кривая *1* — наполнитель и определяемый элемент имеют соседние атомные номера; кривая *2* — наполнитель легче определяемого элемента; кривая *3* — наполнитель значительно тяжелее определяемого элемента.

Определив область применимости формулы (8,32), строят рабочий график зависимости, представляемой этой формулой. График имеет вид прямой, проходящей через начало координат. Другая точка, определяющая направление этой прямой, строится для той постоянной концентрации C_M, для которой был построен предыдущий вспомогательный график (рис. 153). Для этой концентрации принимают значение $\Delta I_2/I_2$, соответствующее начальному горизонтальному участку вспомогательного графика.

Рабочий график, позволяющий учитывать влияние мешающего элемента, обычно удобнее строить, откладывая по ординате вместо величины $\Delta I_2/I_2$ отношение интенсивностей I_2^0/I_2, равное согласно (8,31)

$$\frac{I_2^0}{I_2} = \frac{\Delta I_2}{I_2} + 1. \qquad (8,33)$$

Пример такого графика показан на рис. 154. Следует иметь в виду, что при изменении состава наполнителя наклон прямой на графике изменится: чем тяжелее наполнитель, тем меньше наклон. Если наполнитель сильнее поглощает аналитическую линию i, чем мешающий элемент, наклон прямой будет отрицателен.

*) Следует обратить внимание на то, что в знаменателе должна стоять интенсивность линии i в *тройной* смеси.

ЭБ "Научное наследие России"

Рабочий график позволяет по измеренному значению истинной интенсивности I_2 для пробы, содержащей мешающий элемент, найти *условную интенсивность* I_2^0 для пробы, свободной от этого элемента. Однако для этого необходимо прежде всего определить содержание C_M мешающего элемента. Это определение можно также выполнить методом внешнего стандарта, но здесь может встретиться следующая трудность. Если элемент M избирательно поглощает излучение элемента A, то он сам при этом избирательно возбуждается. Поэтому при определении C_M элемент A окажется мешающим: он будет увеличивать интенсивность флуоресцентного излучения элемента M.

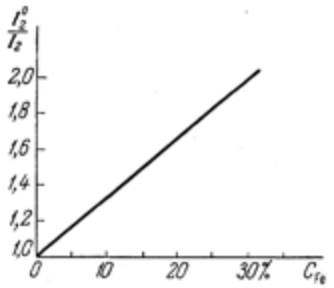

Рис. 154. Влияние примеси железа на интенсивность дублета $K\alpha$ меди.

Наполнитель — кремнезем.

Указанное обратное влияние элемента A на излучение элемента M может существенно изменить интенсивность аналитической линии этого элемента лишь при больших содержаниях элемента A. В этом случае проведение анализа рассматриваемым здесь методом встречает исключительные трудности и скорее всего невыполнимо, тем более, что при больших C_A линейная зависимость (8,32), лежащая в основе рабочего графика (рис. 154), теряется. Поэтому в дальнейшем мы будем предполагать, что C_A сравнительно мало́. С другой стороны, определение C_M может понадобиться для введения поправки по рабочему графику только в том случае, если C_M велико. При малом C_A и большом C_M обратным избирательным возбуждением аналитической линии мешающего элемента излучением элемента A можно пренебречь.

Таким образом, во многих практически важных случаях определение концентрации элемента M по методу внешнего стандарта не встречает каких-либо трудностей. Этот метод требует изготовления стандарта, состоящего из бинарной смеси наполнителя с известным содержанием элемента M. Ход проведения такого анализа был описан в разделе 2, *б* настоящей главы.

После определения C_M тем же методом внешнего стандарта определяют C_A. При этом используют стандарт, состоящий из бинарной смеси наполнителя с элементом A (без мешающего элемента). Измеренную истинную интенсивность I_2 аналитической линии элемента A умножают на отношение I_2^0/I_2, найденное по рабочему графику для данного значения C_M. Полученную условную интенсивность I_2^0 и используют при определении C_A одним из приемов, изложенных в разделе 2, *б* настоящей главы.

Описанный выше метод анализа толстого образца, содержащего один избирательно поглощающий элемент, основан на применении

ЭБ "Научное наследие России"

двух основных формул: (8,17) и (8,31). Как было показано, анализ значительно упрощается в области малых концентраций C_A, для которых формула (8,17) дает линейную зависимость, а формула (8,31) — независимость I_2^0/I_2 от C_A. Сравнивая угловые коэффициенты в обеих формулах, мы видим, что оба они практически перестают зависеть от C_A при одинаковых значениях этой концентрации. Отсюда следует, что построение вспомогательного графика типа, показанного на рис. 153, излишне: такой график служит только для того, чтобы найти предельную концентрацию C_A, при которой еще можно пренебрегать зависимостью I_2^0/I_2 от C_A. Но эта предельная концентрация C_A может быть непосредственно найдена по графику типа рис. 152: она соответствует концу начального прямолинейного участка последнего графика.

Приведенные соображения позволяют значительно сократить работу по построению рабочего графика типа рис. 154 и по выяснению области его применимости: принципиально график может быть построен по одной точке, найденной экспериментально для одной пары аналогичных искусственных бинарной и тройной смесей. Рабочий график представляет собой прямую, проведенную через эту точку и точку с координатами $C_M = 0$, $I_2^0/I_2 = 1$. Для более точного определения наклона прямой желательно изготовить 2—3 аналогичные пары смесей с различными содержаниями C_M и провести прямую, усредненную по всем точкам.

При анализе пробы, содержащей большое количество обоих элементов A и M, изложенный метод внешнего стандарта может быть с успехом применен после предварительного разбавления пробы наполнителем в 5—10 раз, до концентрации C_A, заведомо меньшей той предельной, при которой нарушается линейная зависимость I_2^0 от C_A. В этом случае и формула (8,31) может быть заменена более простой формулой (8,32).

Подводя итог, мы видим, что применение метода внешнего стандарта в случае, если в исследуемых пробах качественный анализ обнаружил один (и только один) избирательно поглощающий элемент, возможно всегда. Относительная точность такого анализа — порядка 4—5%. Однако построение двух графиков по искусственным бинарным и тройным смесям требует проведения значительной подготовительной работы для каждой большой партии аналогичных проб (например, для рудных проб из одного месторождения, при анализе легирующих добавок к сталям определенного сорта и т. д.).

Исследуем теперь, часто ли могут встретиться мешающие элементы, вызывающие избирательное поглощение аналитической линии определяемого элемента. На рис. 155 для примера приведена зависимость массового коэффициента поглощения мешающего элемента от его атомного номера Z_M для случая анализа на цинк по дублету Zn$K\alpha$. Как видно из графика, существуют три области зна-

ЭБ "Научное наследие России"

чений атомных номеров Z_M, для которых влияние мешающего элемента оказывается особенно большим. Избирательное поглощение имеет место в K-оболочках мешающих элементов, расположенных в области *I*, L-оболочках — в области *II* и M-оболочках — в области *III*. Таким образом, избирательное поглощение может быть

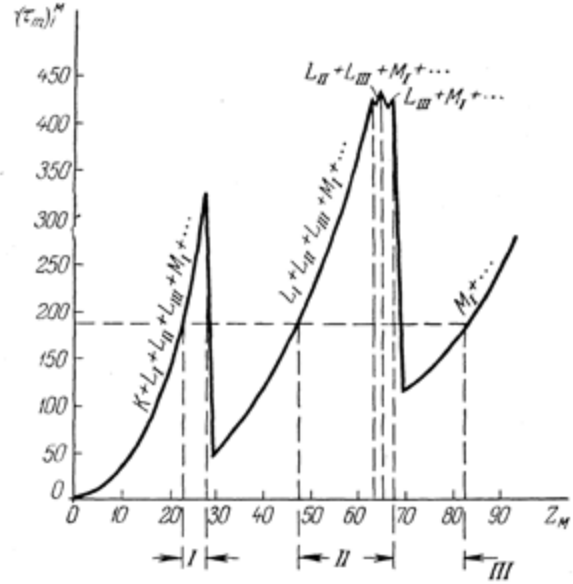

Рис. 155. Зависимость коэффициента поглощения $(\tau_m)_i^M$ мешающего элемента от его атомного номера Z_M при анализе на цинк по аналитической линии Zn$K\alpha$.

Надписи на отдельных ветвях кривой — поглощающие уровни соответствующих мешающих элементов. *I, II, III* — области избирательного поглощения. Горизонтальный пунктир проведен на уровне некоторого выбранного условно среднего значения $(\tau_m)_i^M$.

вызвано значительным количеством различных элементов, если только они входят в исследуемую пробу в больших количествах (при C_M, во всяком случае, не менее 1%).

Анализ по методу внутреннего стандарта значительно меньше зависит от состава пробы и требует меньшей подготовительной работы. Практическое проведение такого анализа было описано выше (раздел 2, *в* настоящей главы). Область мешающих элементов и степень их влияния на ход и результаты анализа также значительно меньше, чем в методе внешнего стандарта. Лишь в исключительных случаях, рассмотренных в разделе 1, *б* настоящей главы, влияние мешающего элемента может оказаться большим. Указанные особенности метода

ЭБ "Научное наследие России"

внутреннего стандарта определили довольно широкое применение его при анализе руд различного состава, минералов и других веществ, состав которых от пробы к пробе может изменяться в широких пределах. К недостаткам этого метода можно отнести дополнительную затрату времени на введение стандарта в каждую пробу, а также необходимость поочередного измерения интенсивности двух различных линий, что не позволяет работать при неподвижном спектрометре. Применение двухканального спектрометра полностью устраняет последний недостаток.

б) Случай избирательного возбуждения

Рассмотрим тройную смесь, состоящую из определяемого элемента A, мешающего элемента M и наполнителя H. Если атомные номера Z_A и Z_M элементов A и M близки и $Z_M > Z_A$, то в ряде случаев может оказаться, что линия j серии q' флуоресцентного излучения элемента M избирательно возбуждает q-уровень элемента A. При этом имеют место следующие неравенства:

$$\lambda_1 < \lambda_{q'}^M < \lambda_j^M < \lambda_q^A < \lambda_i^A, \qquad (8{,}34)$$

где λ_1 — длина волны первичного рентгеновского излучения (предполагается, что это излучение — монохроматическое); $\lambda_{q'}^M$ и λ_q^A — длины волн q'- и q-краев поглощения элементов M и A соответственно; λ_j^M и λ_i^A — длины волн линии j серии q' и линии i серии q элементов M и A соответственно. Все эти длины волн в рассматриваемом случае близки друг к другу. Линия i представляет собой аналитическую линию, используемую для определения элемента A.

При соблюдении неравенств (8,34) первичные рентгеновские лучи возбуждают одновременно оба элемента A и M. Кроме того, излучение элемента A усиливается за счет дополнительного избирательного возбуждения этого элемента флуоресцентным излучением мешающего элемента. Если при использовании внешнего стандарта последний представляет собой бинарную смесь, не содержащую мешающего элемента, результат анализа окажется завышенным. При равных содержаниях C_A элемента A в пробе и стандарте интенсивность I_2 аналитической линии в пробе окажется больше, чем в стандарте.

Учет эффекта избирательного возбуждения может быть проведен по схеме, представленной на рис. 156. Пусть образец представляет собой плоскопараллельный слой толщиной d и площадью 1 $см^2$. Параллельный пучок первичного излучения падает на поверхность образца под углом φ и имеет интенсивность I_1. Глубину x атомов A внутри образца будем отсчитывать от верхней поверхности по направлению оси x. Один из таких атомов отмечен на рис. 156 символом A. Флуоресцентное излучение атома A исследуется в направлении, образующем угол ψ с поверхностью; интенсивность I_2 этого излучения измеряется на большом расстоянии R от образца.

ЭБ "Научное наследие России"

Исследуем сначала возбуждающее действие атомов M, расположенных, во-первых, на одинаковых расстояниях r относительно атома A, а во-вторых, на одинаковой глубине под поверхностью образца. Последнее условие необходимо, так как первичное излучение, возбуждающее атомы M, ослабевает с глубиной. Область, удовлетворяющую поставленным условиям, можно выделить, взяв пространство, заключенное между двумя сферами с центрами в A и радиусами r и $r+dr$, и вырезав из него фигуру вращения, заключенную между двумя коническими поверхностями с вершинами в A и углами половинного раствора χ и $\chi+d\chi$. Пересечение выделенной таким образом фигуры с плоскостью чертежа на рис. 156 заштриховано. Объем ее обозначим dv.

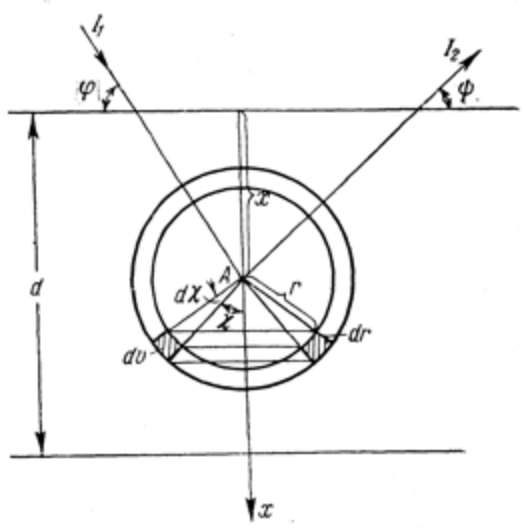

Рис. 156. Схема к расчету эффекта избирательного возбуждения.

Все атомы M, заключенные в объеме dv, оказывают на центральный атом A одинаковое возбуждающее действие. Вычислив прирост интенсивности аналитической линии i атома A под влиянием излучения одного атома M и умножив эту величину на число атомов M в объеме dv, найдем суммарное действие всех атомов M, заключенных в этом объеме. Наконец, проинтегрировав по χ, r и x, найдем полное увеличение интенсивности аналитической линии под влиянием мешающего элемента, присутствующего в образце.

Для нахождения действия, оказываемого на атом A одним атомом M, прежде всего следует найти энергию первичного излучения, поглощенную q'-уровнем этого атома. Искомая энергия определяется величиной частичного атомного коэффициента истинного поглощения $(\tau_{q'})_1^M$. Учитывая выход флуоресценции $\omega_{q'}^M$ уровня q' атома M и вероятность p_j^M испускания линии j тем же атомом, возбужденным на q'-уровень, можно найти энергию флуоресцентного излучения с длиной волны λ_j^M, испускаемого атомом M. Это позволяет рассчитать интенсивность такого излучения на расстоянии r, т. е. в точке, где находится центральный атом A.

Найденная таким путем интенсивность может быть теперь использована для определения интенсивности флуоресцентного излучения

ЭБ "Научное наследие России"

атома A под влиянием вторичного излучения атома M. Расчет проводится аналогичным приемом, с учетом частичного атомного коэффициента истинного поглощения $(\tau_q)_j^A$, выхода флуоресценции w_q^A и вероятности p_i^A испускания линии i атомом A, возбужденным на q-уровень.

Этот расчет позволяет вычислить интенсивность флуоресцентного излучения аналитической линии, возникающего под влиянием избирательного возбуждения вторичными лучами мешающего элемента. Эту интенсивность можно теперь прибавить к интенсивности того же излучения, возникшего под действием первичных рентгеновских лучей. Обозначим I_2 суммарную интенсивность аналитической линии i определяемого элемента в тройной смеси, представляющей собой анализируемую пробу. Интенсивность I_2^0 этой линии в бинарной смеси с той же концентрацией C_A, но не содержащий мешающего элемента, найдена выше. Отношение I_2/I_2^0 показывает, во сколько раз интенсивность аналитической линии возрастает за счет присутствия мешающего элемента в пробе. Ход расчета I_2/I_2^0 подробно изложен в [2].

Результаты расчетов показали, что при работе по методу *тонких образцов* относительное возрастание интенсивности за счет избирательного возбуждения выражается следующей приближенной формулой:

$$\frac{\Delta I_2}{I_2} = \frac{I_2 - I_2^0}{I_2^0} \approx \frac{m}{m^0} \frac{k' C_M}{\beta_j^H + \beta_j^{AH} C_A + \beta_j^{MH} C_M}, \tag{8,35}$$

где введены следующие обозначения:

$$k' = \frac{3}{4} (\tau_m)_1^M \frac{S_{q'}^M - 1}{S_{q'}^M} w_q^M p_j^M \left(\frac{\lambda_j^M}{\lambda_1}\right)^3, \tag{8,36}$$

$$\beta_j^H = (\mu_m)_j^H, \tag{8,37}$$

$$\beta_j^{AH} = (\mu_m)_j^A - (\mu_m)_j^H, \tag{8,38}$$

$$\beta_j^{MH} = (\mu_m)_j^M - (\mu_m)_j^H; \tag{8,39}$$

здесь, как и ранее, нижний индекс коэффициентов поглощения и ослабления характеризует излучение, а верхний индекс — поглощающее вещество.

Формула (8,35) показывает, что линейная зависимость между I_2/I_2^0 и C_M не имеет места. Форма кривой, представляющей эту зависимость, определяется составом наполнителя и концентрацией элемента A. При анализе тонких образцов по методу внешнего стандарта необходимо всегда соблюдать равенство поверхностных плотностей m (пробы) и m^0 (стандарта). Эти особенности, а также низкая чувствительность и малая точность определения малых концентраций C_A показывают, что анализ тонких образцов, содержащих зна-

ЭБ "Научное наследие России"

чительные количества избирательно возбуждающих мешающих элементов, практически невыполним или, во всяком случае, нецелесообразен.

Результаты расчетов для *толстого образца* [2], показывают, что отношение I_2/I_2^0 может быть представлено следующей приближенной формулой:

$$\frac{I_2}{I_2^0} \approx \frac{\alpha_H + \alpha C_A}{\alpha_H + \alpha C_A + \alpha' C_M}\left[1 + a\frac{k' C_M}{\beta_j^H + \beta_j^{MH} C_M}\right], \qquad (8,40)$$

где a — численный коэффициент, изменяющийся в небольших пределах от 0,7 $\left(\text{при } \lambda_1 \approx \lambda_j^M\right)$ до 1 $\left(\text{при } \lambda_1 \ll \lambda_j^M\right)$: остальные обозначения — прежние.

Полученная сложная зависимость I_2/I_2^0 от C_M показывает, что на форму соответствующей кривой существенно влияют те же факторы, что и в случае тонкого образца — состав наполнителя и концентрация C_A определяемого элемента. Таким образом, при больших концентрациях избирательно возбуждающего элемента проведение анализа толстого образца встречает значительные трудности. Преодолению их посвящен раздел 4 настоящей главы.

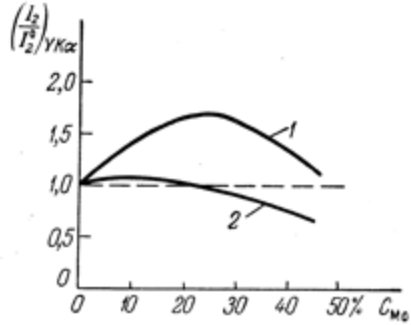

Рис. 157. Влияние примеси молибдена на интенсивность дублета $K\alpha$ иттрия.

Наполнитель — кремнезем. Кривая $1 - C_Y = 0{,}9 - 1{,}8\%$; $m = 33$ *мг/см²*; кривая $2 - C_Y = 1{,}8\%$; $m = 280$ *мг/см²*.

Сложный характер зависимости I_2/I_2^0 от C_M определяется следующими обстоятельствами. Если наполнитель поглощает аналитическую линию сильнее, чем мешающий элемент, то по мере возрастания C_M (при постоянной C_A) интенсивность I_2 будет непрерывно и быстро расти. Действительно, с возрастанием C_M часть наполнителя заменяется мешающим элементом, и поглощение аналитической линии при выходе излучения из образца уменьшается. Вместе с тем растет и возбуждающее действие элемента M на q-уровень определяемого элемента. Таким образом, оба эти фактора действуют в данном случае в одну сторону, что и приводит к непрерывному возрастанию I_2 в тройной смеси. Однако, как уже было сказано, при увеличении C_M рост отношения I_2/I_2^0 нелинеен и зависит от C_A и состава наполнителя.

Если наполнитель поглощает аналитическую линию определяемого элемента слабее, чем мешающий элемент, то с ростом C_M (при постоянной C_A) оба рассмотренные выше фактора действуют в противоположных направлениях: поглощение излучения при выходе из

ЭБ "Научное наследие России"

образца растет, что приводит к уменьшению интенсивности I_2; возрастание избирательного возбуждения одновременно ведет к увеличению этой интенсивности. Если атомный номер мешающего элемента значительно больше атомного номера наполнителя ($Z_M \gg Z_H$), то с возрастанием C_M, несмотря на избирательное возбуждение, может иметь место непрерывное уменьшение I_2/I_2^0. Если же $Z_M \ll Z_H$, то I_2/I_2^0 будет непрерывно расти. В промежуточных случаях отношение I_2/I_2^0 с возрастанием C_M сначала растет, достигает некоторого максимума, а затем уменьшается. Характер зависимости I_2/I_2^0 от C_M существенно изменяется также с поверхностной плотностью m (предполагается, что всегда $m^0 = m$). Характерный вид соответствующих кривых показан на рис. 157

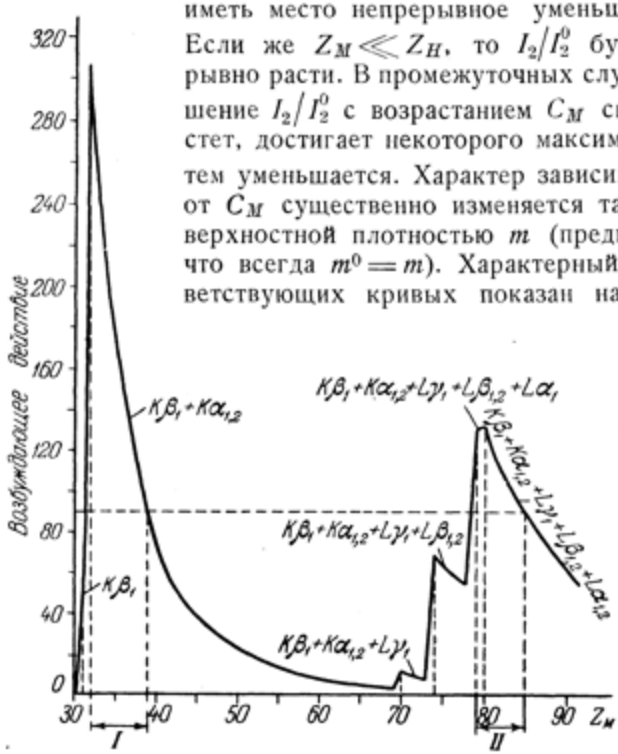

Рис. 158. Примерная зависимость возбуждающего действия (в условных единицах) мешающих элементов от их атомного номера для случая анализа на цинк по дублету $K\alpha$.

Надписи на отдельных ветвях кривой — наиболее яркие возбуждающие линии соответствующих мешающих элементов. *I*, *II* — области избирательного возбуждения. Горизонтальный пунктир проведен условно для некоторого среднего значения возбуждающего действия.

для конкретного случая определения иттрия в присутствии молибдена, избирательно возбуждающего аналитическую линию $YK\alpha$.

Чтобы продемонстрировать, насколько часто может встретиться избирательно возбуждающий мешающий элемент, на рис. 158 показана зависимость возбуждающего действия мешающих элементов от их атомного номера. Как видно из этого рисунка, области значительного избирательного возбуждения охватывают сравнительно неболь-

ЭБ "Научное наследие России"

шое число элементов. Таким образом, хотя избирательное возбуждение существенно затрудняет анализ, но соответствующие мешающие элементы могут встретиться значительно реже, чем в случае избирательного поглощения (см. рис. 155).

Применение метода внутреннего стандарта во многих случаях уменьшает влияние избирательного возбуждения и позволяет получить достаточно точный результат.

4. Анализ при наличии нескольких мешающих элементов

При анализе многокомпонентных сплавов или смесей могут встретиться различные случаи взаимного избирательного влияния составляющих пробу элементов. Общая теория анализа многокомпонентных проб и практические приемы проведения такого анализа разработаны Битти и Брисси [5] на основе уравнений Шермана [3].

а) Теоретические основы анализа многокомпонентной пробы

Теория анализа многокомпонентной пробы основана на применении общего выражения (8,1) к расчету интенсивности I_{2P} флуоресцентного излучения аналитической линии i_P элемента P. Предполагается, что анализ проводится методом внешнего стандарта последовательно на все компоненты Q пробы; для отдельных элементов Q принимает значения A, B, C, ..., P, ... Исходными экспериментальными данными являются результаты измерений (при стандартных условиях) интенсивностей I_{2P} линий i_P в пробе и интенсивностей I^P_{2P} тех же линий в соответствующих чистых элементах P, служащих стандартами.

В формуле (8,1) заменим коэффициенты поглощения и ослабления следующими общими выражениями:

$$\tau_1^P = (\tau_m)_1^P \rho C_P, \tag{8,41}$$

$$\mu_1 = (\mu_m)_1\, \rho = \rho \sum_Q (\mu_m)_1^Q C_Q, \tag{8,42}$$

$$\mu_{i_P} = (\mu_m)_{i_P} \rho = \rho \sum_Q (\mu_m)_{i_P}^Q C_Q. \tag{8,43}$$

Подставив (8,41) — (8,43) в (8,1), получим для многокомпонентной пробы:

$$I_{2P} = \frac{kC_P}{\operatorname{cosec}\varphi\,(\mu_m)_1 + \operatorname{cosec}\psi\,(\mu_m)_{i_P}} = \\ = \frac{kC_P}{\operatorname{cosec}\varphi \sum_Q (\mu_m)_1^Q C_Q + \operatorname{cosec}\psi \sum_Q (\mu_m)_{i_P}^Q C_Q}. \tag{8,44}$$

ЭБ "Научное наследие России"

Интенсивность I_{2P}^{P} аналитической линии i_P чистого элемента P может быть найдена по (8,44), если положить $C_P = 1$ и $C_{Q \neq P} = 0$:

$$I_{2P}^{P} = \frac{k}{\operatorname{cosec} \varphi\, (\mu_m)_1^P + \operatorname{cosec} \psi\, (\mu_m)_{i_P}^P}. \tag{8,45}$$

По формулам (8,44) и (8,45) найдем отношение интенсивностей I_{2P}^{P}/I_{2P}, которое обозначим $\varkappa_P$:

$$\varkappa_P = \frac{I_{2P}^{P}}{I_{2P}} = \frac{1}{C_P} \frac{\operatorname{cosec} \varphi \sum\limits_Q (\mu_m)_1^Q + \operatorname{cosec} \psi \sum\limits_Q (\mu_m)_{i_P}^Q C_Q}{\operatorname{cosec} \varphi\, (\mu_m)_1^P + \operatorname{cosec} \psi\, (\mu_m)_{i_P}^P}. \tag{8,46}$$

Величина $\varkappa_P$, как указано выше, может быть найдена по данным эксперимента. Очевидно, что $\varkappa_P \geqslant 1$.

Введем следующее обозначение:

$$q_P^Q = \frac{\operatorname{cosec} \varphi\, (\mu_m)_1^Q + \operatorname{cosec} \psi\, (\mu_m)_{i_P}^Q}{\operatorname{cosec} \varphi\, (\mu_m)_1^P + \operatorname{cosec} \psi\, (\mu_m)_{i_P}^P}, \tag{8,47}$$

где нижний индекс характеризует излучающий атом, а верхний индекс — поглощающий атом. В частности, $q_P^P = 1$. Из рассмотрения выражения (8,47) следует, что в общем случае $q_P^Q \neq q_Q^P$. Используем (8,47) для упрощения формулы (8,46):

$$\varkappa_P C_P = \sum_Q q_P^Q C_Q = C_P + \sum_{Q \neq P} q_P^Q C_Q; \tag{8,48}$$

отсюда получаем следующую систему линейных уравнений (по числу компонентов пробы):

$$-(\varkappa_P - 1) C_P + \sum_{Q \neq P} q_P^Q C_Q = 0. \tag{8,49}$$

Кроме того, очевидно, имеем:

$$\sum_Q C_Q = 1. \tag{8,50}$$

Решая систему уравнений (8,49) и (8,50), можно определить искомые концентрации C_Q, если известны все параметры q_P^Q и по данным эксперимента найдены все $\varkappa_P$. Общее число уравнений (8,49), (8,50) на единицу превышает число неизвестных C_Q. Условие совместности этих уравнений позволяет использовать «лишние» экспериментальные данные для уточнения значений C_Q.

ЭБ "Научное наследие России"

Для удобства пользования уравнениями (8,49), (8,50) выпишем их в развернутом виде:

$$\left.\begin{aligned}
-(\varkappa_A-1)C_A+q_A^BC_B+q_A^CC_C+q_A^DC_D+\ldots&=0,\\
q_B^AC_A-(\varkappa_B-1)C_B+q_B^CC_C+q_B^DC_D+\ldots&=0,\\
q_C^AC_A+q_C^BC_B-(\varkappa_C-1)C_C+q_C^DC_D+\ldots&=0,\\
q_D^AC_A+q_D^BC_B+q_D^CC_C-(\varkappa_D-1)C_D+\ldots&=0,\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots&
\end{aligned}\right\} \tag{8,51}$$

$$C_A+C_B+C_C+C_D+\ldots=1. \tag{8,52}$$

Определение параметров q_P^Q может быть выполнено либо расчетом по формуле (8,47), либо экспериментально. Учитывая, что формула (8,47) предполагает монохроматическое первичное излучение, тогда как практически это излучение всегда смешанное, следует предпочесть экспериментальный способ определения параметров q_P^Q. Выражение (8,47) показывает, что каждый из этих параметров зависит только от двух компонентов: излучающего P и поглощающего Q. Отсюда следует, что величина параметров q_P^Q не зависит от состава пробы и может быть найдена на искусственных бинарных пробах (сплавах или смесях) компонентов P и Q. Если число компонентов в анализируемых пробах равно n, то необходимое число N искусственных бинарных проб, содержащих все возможные различные пáры компонентов, равно

$$N=\frac{n(n-1)}{2}. \tag{8,53}$$

Каждая бинарная проба служит для нахождения двух параметров: q_P^Q и q_Q^P.

Рассмотрим бинарную пробу, состоящую из двух компонентов P и Q. Измерим для этой пробы интенсивности аналитических линий i_P и i_Q. При неизменных экспериментальных условиях измерим интенсивности тех же линий чистых элементов P и Q. Разделив последние интенсивности на соответствующие первые, найдем $\varkappa'_P$ и $\varkappa'_Q$. Известные концентрации элементов Q и P в бинарной пробе обозначим C'_P и C'_Q.

Составим систему уравнений (8,51) для бинарной пробы:

$$\left.\begin{aligned}
-(\varkappa'_P-1)C'_P+q_P^QC'_Q&=0,\\
q_Q^PC'_P-(\varkappa'_Q-1)C'_Q&=0.
\end{aligned}\right\} \tag{8,54}$$

ЭБ "Научное наследие России"

Из этой системы находим:

$$\left.\begin{aligned} q_P^Q &= (\varkappa'_P - 1)\frac{C'_P}{C'_Q}, \\ q_Q^P &= (\varkappa'_Q - 1)\frac{C'_Q}{C'_P}. \end{aligned}\right\} \qquad (8,55)$$

В изложенном методе для определения величин $\varkappa$ необходимо приготовить стандарты — образцы, изготовленные из чистых элементов. Для нахождения параметров q применяются бинарные пробы, составленные из тех же чистых элементов. Так как используемые для этих целей материалы могут содержать примеси, то как стандарты, так и бинарные пробы следует изготовлять из одних и тех же материалов. Следует также учесть, что интенсивность аналитической линии существенно зависит от характера поверхности образца (его шероховатости), его физического состояния (сплав, порошок, прессованный порошок и т. д.) и ряда других факторов. Отсюда следует, что стандарты и бинарные пробы должны быть приготовлены одинаково, — либо те и другие вытачиваются из металлов и сплавов и поверхности их шлифуются, либо все они прессуются из порошков при одинаковых условиях и т. д. Точно так же должны быть приготовлены и образцы из исследуемых многокомпонентных проб.

Однако последнее требование не всегда может быть осуществлено, что сказывается на интенсивности аналитических линий исследуемых образцов. Наличие примесей в исходных материалах, использованных для бинарных проб и стандартов, отражается на интенсивностях аналитических линий в этих образцах. Оба эти обстоятельства могут вызвать существенные ошибки, для исключения которых Баригам, Гоуэр и Джонс [69] предложили ввести в систему уравнений (8,51) еще один параметр S, на который умножаются все величины $\varkappa$. Этот параметр учитывает конкретное состояние поверхности исследуемого образца, его физическое состояние, а также несколько уменьшает ошибки, вызванные наличием примесей в исходных материалах.

Параметр S может быть найден, если к системе уравнений (8,51) присоединить еще уравнение (8,52). Это даст для S уравнение третьей степени. Из трех корней этого уравнения два либо комплексны, либо приводят к отрицательным значениям концентраций C. Таким образом, легко может быть найдено единственное правильное значение S.

б) Пример анализа многокомпонентной пробы

Рассмотрим в качестве примера анализ четырехкомпонентного сплава, состоящего из хрома, железа, никеля и молибдена. В таком сплаве хром может избирательно поглощать излучения Fe и Ni, железо — излучение Ni; при этом одновременно имеют место ослабление излучения никеля и усиле-

ЭБ "Научное наследие России"

ние излучения хрома. Что касается излучения железа, то оно может либо ослабеть, либо усилиться, в зависимости от концентраций Cr и Ni. Таким образом, рассматриваемая проба представляет довольно сложный сплав взаимно мешающих друг другу компонентов.

Была сделана попытка определения концентраций всех четырех компонентов сплава обычным методом внешнего стандарта без учета влияния мешающих элементов. Полученные таким образом результаты содержали следующие относительные ошибки: Cr + 20,4%; Fe + 61,4%; Ni — 43,6%; Mo — 0,5%. Как видно, ошибки очень велики, за исключением молибдена, анализу которого в сплаве не мешали никакие избирательные эффекты.

Для проведения анализа по методу Битти и Брисси [5], изложенному в предыдущем разделе, необходимо прежде всего определить параметры q_P^Q.

Таблица 18

Состав вспомогательных бинарных сплавов *)

Определяемый элемент P	Бинарный партнер Q			
	Cr	Fe	Ni	Mo
Cr%	—	48,24	48,07	74,28
Fe%	50,83	—	51,53	65,33
Ni%	48,19	46,65	—	53,70
Mo%	23,53	34,44	46,27	—

*) В таблице даны C_P при определении элементов, перечисленных слева, и C_Q — при определении элементов, перечисленных сверху.

Для этого был изготовлен набор бинарных сплавов (содержавших небольшие примеси посторонних веществ). Состав сплавов приведен в табл. 18. Из сравнения результатов измерения интенсивностей аналитических линий в сплавах и в чистых элементах были найдены величины $\varkappa'_P$, приведенные

Таблица 19

Экспериментальные значения $\varkappa'_P$ для сплавов, приведенных в табл. 18

Излучающий элемент P	Бинарный партнер Q			
	Cr	Fe	Ni	Mo
Cr	1,000	1,760	1,815	1,841
Fe	3,360	1,000	1,613	1,835
Ni	2,860	3,670	1,000	1,954
Mo	3,770	2,787	2,461	1,000

ЭБ "Научное наследие России"

в табл. 19. Наконец, по формулам (8,55) были вычислены параметры q_P^Q, приведенные в табл. 20.

Таблица 20

Параметры q_P^Q для сплавов, приведенных в табл. 18

Излучающий элемент P	Поглощающий элемент Q			
	Cr	Fe	Ni	Mo
Cr	1,000	0,721	0,813	2,660
Fe	2,482	1,000	0,676	1,582
Ni	1,863	2,420	1,000	1,108
Mo	0,877	0,9435	1,260	1,000

Полученные таким образом параметры позволили составить слудующую систему уравнений по образцу (8,51):

$$-(\varkappa_{Cr}-1)\,Cr+0{,}721Fe+0{,}813Ni+2{,}660Mo=0, \tag{8,56}$$

$$2{,}482Cr-(\varkappa_{Fe}-1)\,Fe+0{,}676Ni+1{,}582Mo=0, \tag{8,57}$$

$$1{,}863Cr+2{,}420Fe-(\varkappa_{Ni}-1)\,Ni+1{,}108Mo=0, \tag{8,58}$$

$$0{,}877Cr+0{,}9435Fe+1{,}260Ni-(\varkappa_{Mo}-1)\,Mo=0, \tag{8,59}$$

где символы химических элементов условно означают их весовые концентрации, выраженные в процентах.

При анализе упомянутого сплава были найдены следующие значения отношений интенсивностей:

$$\varkappa_{Cr}=5{,}04;\quad \varkappa_{Fe}=2{,}346;\quad \varkappa_{Ni}=6{,}640;\quad \varkappa_{Mo}=15{,}34. \tag{8,60}$$

Из этих данных видно, что в сплаве содержится больше железа, чем других трех компонентов, так как $\varkappa_{Fe}$ имеет наименьшее значение. Как уже указывалось, система уравнений (8,56)—(8,59) содержит одно «лишнее» уравнение, поскольку всегда существует еще одно уравнение (8,52):

$$Cr+Fe+Ni+Mo=1. \tag{8,61}$$

Отбросим временно уравнение (8,57), содержащее $\varkappa_{Fe}$ (для компонента с наибольшей концентрацией). Остальные уравнения (8,56), (8,58) и (8,59) перепишем, разделив их на концентрацию железа и подставив численные значения всех $\varkappa$ по (8,60):

$$\left.\begin{aligned} -4{,}04\frac{Cr}{Fe}+0{,}813\frac{Ni}{Fe}+2{,}660\frac{Mo}{Fe}&=-0{,}721,\\ 1{,}863\frac{Cr}{Fe}-5{,}640\frac{Ni}{Fe}+1{,}108\frac{Mo}{Fe}&=-2{,}420,\\ 0{,}877\frac{Cr}{Fe}+1{,}260\frac{Ni}{Fe}-14{,}34\frac{Mo}{Fe}&=-0{,}9435. \end{aligned}\right\} \tag{8,62}$$

ЭБ "Научное наследие России"

Система уравнений (8,62) позволяет вычислить три отношения концентраций Cr, Ni и Mo к концентрации Fe, после чего, используя уравнение (8,61), можно определить и сами концентрации этих элементов. Обозначим через ε' определитель системы (8,62). Привлечение опущенного ранее уравнения (8,57) позволяет найти более точное значение ε этого определителя. С этой целью умножим (8,57) на отношение ε/Fe и подставим численное значение $\varkappa_{\mathrm{Fe}}$ из (8,60):

$$2{,}482\varepsilon\frac{\mathrm{Cr}}{\mathrm{Fe}}+0{,}676\varepsilon\frac{\mathrm{Ni}}{\mathrm{Fe}}+1{,}582\varepsilon\frac{\mathrm{Mo}}{\mathrm{Fe}}=1{,}346\varepsilon. \tag{8,63}$$

Решая систему (8,62), получим:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\mathrm{Cr}}{\mathrm{Fe}}&=\frac{1}{\varepsilon}\begin{vmatrix}-0{,}721 & 0{,}813 & 2{,}660\\ -2{,}420 & -5{,}640 & 1{,}108\\ -0{,}9435 & 1{,}260 & -14{,}34\end{vmatrix}=-\frac{108{,}61}{\varepsilon},\\
\frac{\mathrm{Ni}}{\mathrm{Fe}}&=\frac{1}{\varepsilon}\begin{vmatrix}-4{,}04 & -0{,}721 & 2{,}660\\ 1{,}863 & -2{,}420 & 1{,}108\\ 0{,}877 & -0{,}9435 & -14{,}34\end{vmatrix}=-\frac{163{,}42}{\varepsilon},\\
\frac{\mathrm{Mo}}{\mathrm{Fe}}&=\frac{1}{\varepsilon}\begin{vmatrix}-4{,}04 & 0{,}813 & -0{,}721\\ 1{,}863 & -5{,}640 & -2{,}420\\ 0{,}877 & 1{,}260 & -0{,}9435\end{vmatrix}=-\frac{39{,}37}{\varepsilon}.
\end{aligned}\right\} \tag{8,64}$$

Подставим найденные значения отношений концентраций в «лишнее» уравнение (8,63):

$$-2{,}482\cdot 108{,}61-0{,}676\cdot 163{,}42-1{,}582\cdot 39{,}37=1{,}346\varepsilon,$$

откуда находим уточненное значение ε определителя системы (8,62):

$$\varepsilon=-328{,}62.$$

Сложим все три отношения концентраций (8,64):

$$\frac{\mathrm{Cr}}{\mathrm{Fe}}+\frac{\mathrm{Ni}}{\mathrm{Fe}}+\frac{\mathrm{Mo}}{\mathrm{Fe}}=-\frac{311{,}40}{\varepsilon}=0{,}94760. \tag{8,65}$$

Прибавим к левой части (8,65) отношение Fe/Fe, а к правой — единицу:

$$\frac{\mathrm{Fe}+\mathrm{Cr}+\mathrm{Ni}+\mathrm{Mo}}{\mathrm{Fe}}=\frac{1}{\mathrm{Fe}}=1{,}94760,$$

где использовано (8,61). Отсюда находим:

$$\mathrm{Fe}=0{,}5135=51{,}35\%.$$

Зная ε и концентрацию Fe, легко найдем по (8,64) концентрации остальных элементов:

$$\mathrm{Cr}=16{,}97\%;\quad \mathrm{Ni}=25{,}53\%;\quad \mathrm{Mo}=6{,}15\%.$$

При сравнении с данными химического анализа того же сплава обнаружены следующие относительные ошибки найденных значений: для Cr + 3,10%, для Fe + 2,29%, для Ni — 4,70% и для Mo — 6,10%. Этот результат следует считать хорошим, особенно если принять во внимание большие взаимные мешающие влияния компонентов данного сплава.

Анализ руд возможен тем же методом, если $\varkappa$ находить как отношение интенсивностей аналитических линий в каком-либо подходящем химическом соединении (принятом в качестве стандарта) и в руде.

ЭБ "Научное наследие России"

Если, например, руда — окисленная, то стандартами могут служить чистые окислы определяемых элементов; если руда сульфидная, в качестве стандартов могут быть взяты чистые сульфиды элементов, входящих в состав руды. В первом из этих случаев результаты анализа будут представлять собой концентрации окислов определяемых элементов, во втором случае — концентрации сульфидов.

В заключение отметим существенные преимущества для целей анализа двухканальных спектрометров [16,19], обеспечивающих большую быстроту анализа, независимость от колебаний режима работы рентгеновской трубки и высокую точность измерения отношения интенсивностей сравниваемых линий как в методе внешнего стандарта, так и в методе внутреннего стандарта. Еще бо́льшие преимущества имеют многоканальные квантометры [41] (см. гл. IV, раздел 2, *г*).

5. Определение толщин покрытий

За несколько последних лет рентгеновское флуоресцентное излучение нашло еще одно важное промышленное применение [62—66] к определению толщин покрытий — тонких слоев различных веществ, нанесенных на основной материал — подкладку. При этом используются два способа определения толщины слоя: один из них основан на убывании интенсивности флуоресцентного излучения подкладки с ростом толщины покрытия, другой — на возрастании интенсивности флуоресцентного излучения покрытия с ростом его толщины.

Этими способами можно определить: поверхностную плотность слоя Zn на оцинкованной стали [62] в пределах 10,6—43,5 *мг/см*^{2} с точностью 0,3—1,9%; толщину слоя Sn луженой стали [63] в пределах 1—4,5 *мк* с точностью 3 — 4%, толщину слоя ферропорошка на органической подкладке магнитофонной ленты [63, 64] в пределах 15—25 *мк*, количество Ag в слое фотоэмульсии [64] и т. д. Минимальная толщина покрытия, которая еще может быть измерена, — порядка 0,025 *мк* [65]. Возможно также осуществить непрерывную запись измеряемой интенсивности при равномерном движении исследуемого образца в своей плоскости. Таким путем можно получить сведения о распределении толщины покрытия по поверхности подкладки [63].

В ряде случаев, рассмотренных в работе [63], разложение лучей в спектр является излишним; непосредственное использование флуоресцентного излучения возможно, в частности, если атомные номера элементов, из которых в основном состоят слой и подкладка, существенно отличаются друг от друга, и флуоресцентное излучение более легкого из них полностью поглощается в слое воздуха до попадания в счетчик; либо, если при соответственно подобранном напряжении на рентгеновской трубке флуоресцентное излучение более тяжелого элемента не возбуждается.

ЭБ "Научное наследие России"

Измерение толщины слоя основано на построении калибровочного графика по стандартам с известной толщиной слоя. После того как такой график построен, определение толщины слоя может быть произведено *без какой-либо порчи изделий*, что часто имеет решающее значение. Именно эта особенность рентгеновского метода измерения толщины и обеспечила промышленное его применение.

Особый и более трудный случай представляют определения толщин двуслойных покрытий, например при никелировке стали после предварительного меднения ее поверхности. В работе [64] применен следующий метод: измеряются и сравниваются интенсивности дифракционных линий (111) и (200) меди, полученных при действии

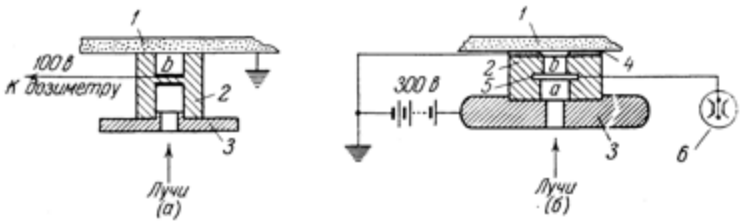

Рис. 159. Установка Гесса для измерения толщин покрытий.

а) — ионизационная камера с одним рабочим объемом *b*; *б*) — ионизационная камера с двумя рабочими объемами: нижним *а* и верхним *b*. *1* — исследуемый образец, *2* — тролитуловый корпус, *3* — свинцовый экран, *4* — контактная алюминиевая пластинка, *5* — изолированная бериллиевая пластинка, *6* — электрометр.

на исследуемую поверхность излучения рентгеновской трубки с медным анодом. Так как сравниваемые лучи проходят через верхний слой никеля под разными углами, то отношение их интенсивностей представляет однозначную функцию толщины слоя Ni; эта функция определяется экспериментально по стандартам и изображается в виде графика.

Одновременно первичное излучение трубки с медным анодом избирательно возбуждает K-серию флуоресцентного излучения железа подкладки. Это излучение проходит в счетчик через двуслойное покрытие; интенсивность его зависит только от суммарной толщины обоих слоев (Cu и Ni), так как коэффициенты поглощения меди и никеля для излучения Fe$K\alpha$ близки друг к другу. Таким образом, по стандартным образцам можно построить график зависимости интенсивности флуоресцентного излучения Fe от суммы толщин слоев Cu и Ni. Поскольку толщина слоя Ni определяется непосредственно, это позволяет найти толщину слоя Cu.

Изложенный метод дает возможность определять толщины двуслойных Cu-Ni-покрытий от 0,01 *мк* до нескольких *мк*.

Оригинальный метод измерения толщин покрытий предложен Гессом [67]. Метод основан на зависимости количества вторичных электронов, вырванных из вещества под действием первичных рентгеновских лучей, от атомного номера вещества. Если на поверхность

ЭБ "Научное наследие России"

металла или стекла нанесен слой лака или другого металла, то количество вырванных лучами электронов будет зависеть от толщины слоя покрытия. Относительное изменение количества вырванных электронов может быть найдено по изменению ионизации воздуха в объеме специальной небольшой ионизационной камеры, показанной на рис. 159, *а*. Камера открыта сверху. На нее укладывается исследуемый образец покрытием вниз. Через камеру на образец попадает пучок рентгеновских лучей, возбуждаемых при напряжениях 40—190 *кв*. В работе [67] показано, что в большинстве случаев справедлива следующая формула:

$$\ln \frac{i_n - i_c}{i - i_c} = (\tau_m)_c d, \qquad (8,66)$$

где i_n — ионизационный ток, измеренный для вещества подкладки, i_c — то же для вещества слоя (достаточно толстого), i — то же для слоя толщиной d, нанесенного на подкладку, $(\tau_m)_c$ — массовый коэффициент ослабления слоя. График этой зависимости, построенный по стандартным образцам с известной толщиной d покрытия, позволяет определять толщины слоев металла до 2—6 *мк*, либо слоев лака до 80 *мк*. Точность измерения толщины составляет от 2 до 6%. Охватываемый рентгеновскими лучами участок поверхности имеет диаметр 6—8 *мм*. Измеряемые ионизационные токи по порядку величины равны 10^{-11}—10^{-12} *а*.

В той же работе Гесса описана более совершенная ионизационная камера с двумя рабочими объемами *а* и *b* (рис. 159, *б*), разделенными изолированной бериллиевой пластинкой. Камера служит для более точных измерений толщины покрытий. Ионизация воздуха в верхнем объеме *b* определяется в основном вторичными электронами, испускаемыми исследуемым образцом, и следовательно, сопротивление R_b этого объема зависит от толщины d слоя покрытия. Ионизация воздуха в нижнем объеме *а* зависит только от интенсивности рентгеновских лучей. Сопротивление R_a этого объема является своего рода мерой этой интенсивности. Напряжение 300 *в* батареи, питающей камеру, распределяется между объемами *а* и *b* пропорционально их сопротивлениям. Отсюда следует, что потенциал V бериллиевой пластинки будет равен

$$V = 300 \frac{R_b}{R_a + R_b}. \qquad (8,67)$$

Этот потенциал измеряется электрометром и может быть проградуирован по толщине d слоя для данной пары слой — подкладка. Потенциал V практически не зависит от возможных колебаний интенсивности рентгеновских лучей.

ЭБ "Научное наследие России"

ГЛАВА IX

АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Метод элементарного анализа, основанный на поглощении рентгеновских лучей исследуемым образцом, был предложен Глокером и Фронмайером [1] еще в 1925 году. Однако лишь в последние 5—10 лет дальнейшее развитие этого метода, а также техники получения и измерения рентгеновских лучей привели к широкому применению абсорбционного анализа в некоторых отраслях промышленности, в частности — нефтяной (см. обзоры [2,3]).

1. Определение содержания элемента по скачку интенсивности вблизи края поглощения

а) Анализ по поглощению непрерывного спектра

Если пропустить рентгеновские лучи через тонкий слой исследуемой пробы, а затем разложить их в спектр, то вблизи края поглощения определяемого элемента непрерывный спектр обнаружит резкий скачок интенсивности. Отношение интенсивностей, измеренных по обе стороны от края поглощения, зависит от концентрации определяемого элемента; на этом и основан метод анализа, предложенный Глокером и Фронмайером [1].

Исследуемую пробу представим в виде бинарной смеси, состоящей из определяемого элемента A и наполнителя H. Рассеянием рентгеновских лучей мы будем в дальнейшем пренебрегать. Измерим интенсивность I_1 лучей, прошедших через однородный плоский образец с известной поверхностной плотностью m. Пусть I_1 относится к узкому участку спектра, расположенному с коротковолновой стороны от q-края поглощения определяемого элемента, в непосредственной близости от этого края ($\lambda_1 < \lambda_q$; $\lambda_1 \approx \lambda_q$). Аналогично измерим I_2 — интенсивность участка спектра (той же ширины), расположенного с длинноволновой стороны от q-края поглощения элемента A, в непосредственной близости от этого края ($\lambda_2 > \lambda_q$; $\lambda_2 \approx \lambda_q$).

Считая, что интенсивность I_0 участка непрерывного спектра той же ширины до поглощения в образце при близких длинах волн λ_1

ЭБ "Научное наследие России"

и λ_2 одинакова, получим:

$$I_1 = I_0 \exp\left[-(\tau_m)_1 m\right], \tag{9,1}$$

$$I_2 = I_0 \exp\left[-(\tau_m)_2 m\right]. \tag{9,2}$$

По правилу аддитивностей массовых коэффициентов поглощения найдем:

$$(\tau_m)_1 = (\tau_m)_1^A C_A + (\tau_m)_1^H (1 - C_A), \tag{9,3}$$

где C_A — концентрация определяемого элемента; верхние индексы при коэффициентах означают поглощающее вещество. Примем, что для близких длин волн λ_1 и λ_2 коэффициенты поглощения для наполнителя одинаковы: $(\tau_m)_2^H = (\tau_m)_1^H$. Тогда получим:

$$(\tau_m)_2 = (\tau_m)_2^A C_A + (\tau_m)_1^H (1 - C_A). \tag{9,4}$$

Подставим (9,3) и (9,4) в (9,1) и (9,2):

$$I_1 = I_0 \exp\left[-(\tau_m)_1^A mC_A\right] \cdot \exp\left[-(\tau_m)_1^H m (1 - C_A)\right], \tag{9,5}$$

$$I_2 = I_0 \exp\left[-(\tau_m)_2^A mC_A\right] \cdot \exp\left[-(\tau_m)_1^H m (1 - C_A)\right]. \tag{9,6}$$

Разделим (9,5) на (9,6):

$$\frac{I_1}{I_2} = \exp\left\{-\left[(\tau_m)_1^A - (\tau_m)_2^A\right] mC_A\right\}. \tag{9,7}$$

Отношение коэффициентов поглощения $(\tau_m)_1^A$ и $(\tau_m)_2^A$ представляет собой скачок поглощения S_q^A:

$$S_q^A = \frac{(\tau_m)_1^A}{(\tau_m)_2^A}, \tag{9,8}$$

откуда следует:

$$\frac{I_1}{I_2} = \exp\left[-(\tau_m)_1^A \left(1 - \frac{1}{S_q^A}\right) mC_A\right]. \tag{9,9}$$

Полученное выражение позволяет определить C_A:

$$C_A = -\frac{\lg (I_1/I_2)}{\varkappa_A m}, \tag{9,10}$$

где

$$\varkappa_A = 0{,}434 (\tau_m)_1^A \left(1 - \frac{1}{S_q^A}\right) = 0{,}434 \left[(\tau_m)_1^A - (\tau_m)_2^A\right]. \tag{9,11}$$

Проведение анализа изложенным методом требует тщательного экранирования прибора, измеряющего интенсивность, от проникновения посторонних лучей (прямого пучка, рассеянного излучения и т. д.). Кроме того, напряжение на рентгеновской трубке не должно превышать удвоенного потенциала возбуждения q-уровня определяемого элемента, так как в противном случае будет иметь место на-

ЭБ "Научное наследие России"

ложение спектров, отраженных в высших порядках. Однако даже при соблюдении всех указанных мер предосторожности неизбежно проникновение в измерительный прибор некоторой части постороннего излучения; вследствие этого величина измеряемого скачка интенсивности падает, коэффициент $\varkappa_A$ оказывается меньше своего теоретического значения (9,11) и чувствительность метода снижается. Отсюда, во всяком случае, следует, что коэффициент $\varkappa_A$ должен быть определен экспериментально по нескольким стандартам с различными содержаниями элемента A при одинаковом наполнителе H. Если при этом окажется, что $\varkappa_A$ зависит от C_A, то вместо формулы (9,10) можно рекомендовать построить по данным для стандартов график зависимости C_A от $\lg(I_1/I_2)$ и пользоваться им в дальнейшем при анализе.

Способы расчета оптимальной толщины образца, необходимой для получения максимальной контрастности скачка интенсивности, изложены в [4] (гл. 9, раздел 1). Там же описаны и методы приготовления поглотителей из твердых веществ. Практически абсорбционный анализ чаще всего применяют при определении сравнительно тяжелых примесей к жидкостям. Последние помещают в специальные плоские кюветы с прозрачными для рентгеновских лучей входным и выходным окошками. Наполнение кювет производят пипеткой через одно из двух имеющихся в кювете отверстий. Второе отверстие служит для выхода воздуха. После наполнения оба отверстия закрывают.

Оптимальная толщина кювет с уменьшением концентрации C_A растет. Так как максимальную контрастность важно обеспечить при малых концентрациях, то можно всегда применять кюветы стандартной толщины, рассчитанные для малых C_A. Чувствительность такого метода анализа — порядка 0,15—0,5% для элементов, K-спектры которых выходят на коротковолновых спектрометрах (28Ni — 42Mo). Относительная точность анализа — порядка 10% при содержаниях, превышающих чувствительность в 10 раз. С уменьшением содержания определяемого элемента точность анализа быстро падает.

б) Анализ по поглощению характеристического спектра

Абсорбционный анализ может быть проведен по наиболее ярким линиям характеристического спектра, расположенным по разные стороны от края поглощения определяемого элемента. Это позволяет значительно повысить чувствительность и точность анализа по сравнению с анализом по непрерывному спектру. Однако начальные интенсивности линий (до поглощения) нельзя считать одинаковыми. Кроме того, измерение интенсивностей линий приходится проводить в точках спектра, расположенных не настолько близко друг к другу, чтобы можно было пренебречь изменением массового коэффициента поглощения наполнителя.

ЭБ "Научное наследие России"

Выберем две яркие линии спектра по возможности ближе к q-краю поглощения определяемого элемента A; длины волн их λ_1 и λ_2 должны быть связаны условием:

$$\lambda_1 < \lambda_q < \lambda_2. \tag{9,12}$$

Начальные интенсивности этих линий обозначим соответственно $I_{0,1}$ и $I_{0,2}$. После прохождения через плоский образец, изготовленный из исследуемой бинарной пробы, интенсивности тех же линий будут равны

$$I_1 = I_{0,1} \exp\left[-(\tau_m)_1^A m C_A - (\tau_m)_1^H m (1 - C_A)\right], \tag{9,13}$$

$$I_2 = I_{0,2} \exp\left[-(\tau_m)_2^A m C_A - (\tau_m)_2^H m (1 - C_A)\right]. \tag{9,14}$$

Допустим, что $C_A \ll 1$, а $(\tau_m)_2^H$ связано с $(\tau_m)_1^H$ формулой

$$(\tau_m)_2^H = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^3 (\tau_m)_1^H, \tag{9,15}$$

основанной на известной пропорциональности $(\tau_m) \infty \lambda^3$. Тогда (9,13) и (9,14) примут вид

$$I_1 = I_{0,1} \exp\left[-(\tau_m)_1^A m C_A - (\tau_m)_1^H m\right], \tag{9,16}$$

$$I_2 = I_{0,2} \exp\left[-(\tau_m)_2^A m C_A - (\tau_m)_1^H m (\lambda_2/\lambda_1)^3\right]. \tag{9,17}$$

Из этих уравнений следует:

$$\ln (I_{0,1}/I_1) = (\tau_m)_1^A m C_A + (\tau_m)_1^H m, \tag{9,18}$$

$$\ln (I_{0,2}/I_2) = (\tau_m)_2^A m C_A + (\tau_m)_1^H m (\lambda_2/\lambda_1)^3. \tag{9,19}$$

Умножив уравнение (9,19) на $(\lambda_1/\lambda_2)^3$, вычтем его из уравнения (9,18):

$$\ln (I_{0,1}/I_1) - (\lambda_1/\lambda_2)^3 \ln (I_{0,2}/I_2) = \left[(\tau_m)_1^A - (\lambda_1/\lambda_2)^3 (\tau_m)_2^A\right] m C_A, \tag{9,20}$$

откуда получаем искомую концентрацию определяемого элемента:

$$C_A = \frac{2{,}30\left[\lg (I_{0,1}/I_1) - (\lambda_1/\lambda_2)^3 \lg (I_{0,2}/I_2)\right]}{m\left[(\tau_m)_1^A - (\lambda_1/\lambda_2)^3 (\tau_m)_2^A\right]}. \tag{9,21}$$

Если необходимо определить вес P_A элемента A в 1 $см^3$ раствора, то при известной толщине d кюветы найдем:

$$P_A = \frac{m C_A}{d} = \frac{2{,}30\left[\lg (I_{0,1}/I_1) - (\lambda_1/\lambda_2)^3 \lg (I_{0,2}/I_2)\right]}{d\left[(\tau_m)_1^A - (\lambda_1/\lambda_2)^3 (\tau_m)_2^A\right]}; \tag{9,22}$$

здесь d должно быть выражено в $см$, тогда P_A получится в $г/см^3$.

Для нахождения C_A или P_A по формулам (9,21) и (9,22) необходимо провести четыре измерения линий с длинами волн λ_1 и λ_2: интенсивность каждой из них должна быть измерена при прохождении лучей через пустую кювету ($I_{0,1}$ и $I_{0,2}$) и через кювету с исследуемым раствором (I_1 и I_2). Массовые коэффициенты поглощения

ЭБ "Научное наследие России"

$(\tau_m)_1^A$ и $(\tau_m)_2^A$ могут быть рассчитаны по одному из методов, изложенных в [4] (см. гл. 4, раздел 1). Это дает более или менее удовлетворительные результаты, так как для анализа используются яркие линии и влияние посторонних излучений незначительно; при этом, конечно, предполагается, что приняты все необходимые меры по защите счетчика от рассеянных и прямых лучей, а питающее рентгеновскую трубку напряжение не превосходит удвоенного потенциала возбуждения q-края элемента A. Тем не менее, лучшие результаты дает эмпирический метод, основанный на аналогичных измерениях интенсивностей лучей с длинами волн λ_1 и λ_2, проведенных

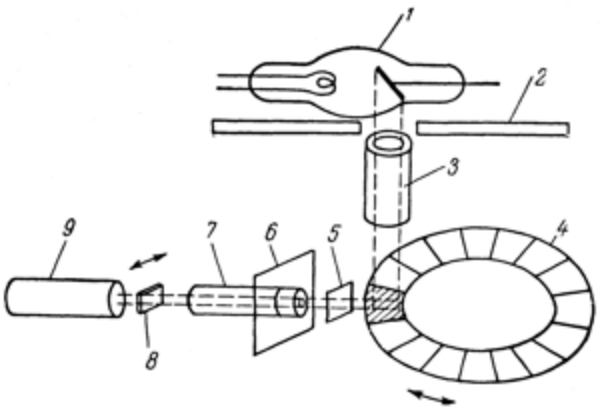

Рис. 160. Установка Энгстрёма [6] для количественного абсорбционного анализа.

1 — рентгеновская трубка, *2* — экран, *3* — коллиматор, *4* — диск с 16-ю пластинками из различных металлов, *5* — селективный фильтр, выделяющий $K\alpha$ — излучение металла заштрихованной пластинки, находящейся в рабочем положении (остальные 15 фильтров на рисунке не показаны), *6* — экран; *7* — калиброванная труба (сечение внутреннего канала 0,5 *мм*²), *8* — кювета толщиной 2 — 4 *мм*, *9* — ионизационная камера.

на стандартных образцах с известными поверхностными плотностями m и концентрациями C_A определяемого элемента. В этом случае формуле (9,21) удобно придать следующий вид:

$$C_A = \frac{\lg (I_{0,1}/I_1) - (\lambda_1/\lambda_2)^3 \lg (I_{0,2}/I_2)}{\varkappa'_A m}, \qquad (9,23)$$

где

$$\varkappa'_A = 0{,}434 \left[(\tau_m)_1^A - (\lambda_1/\lambda_2)^3 (\tau_m)_2^A\right]. \qquad (9,24)$$

Стандартные образцы служат для нахождения параметра $\varkappa'_A$.

Изложенный метод был применен Депюжолем [5] к анализу порошковых проб на спектрометре с изогнутым кристаллом. Образцы для анализа готовились по следующему рецепту. Исследуемая проба смешивалась с 20% порошкообразного метил-акрилата, полимеризированного предварительным

ЭБ "Научное наследие России"

облучением, и спекалась под давлением при 170° С в течение 10 мин. Приготовленный таким способом брикет диаметром 20 *мм* был достаточно прочен. Однако некоторая неоднородность образцов не позволила получить высокую чувствительность и точность. При определении цинка в наполнителе, состоявшем в основном из кальция или кремния, количественный анализ оказался возможным при содержаниях цинка не ниже 2%. Абсолютная ошибка анализа была около 0,5%; продолжительность анализа — около 30 мин.

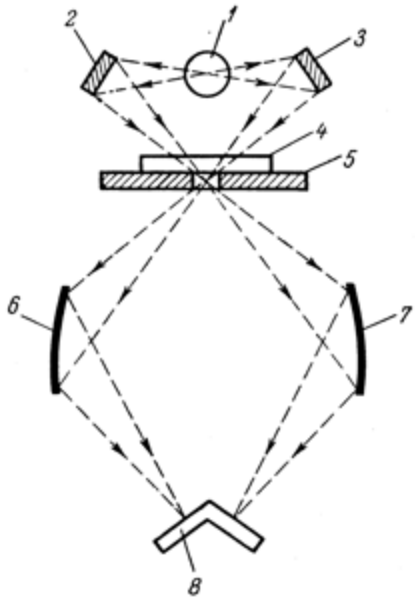

Рис. 161. Установка Драгокоупила [7] для количественного абсорбционного анализа.

1 — рентгеновская трубка, *2* и *3* — пластинки из различных металлов, *4* — исследуемый образец, *5* — экран с узким окошком для прохода лучей, *6* и *7* — изогнутые кристаллы, фокусирующие спектр по методу Иоганна, *8* — изогнутая кассета с фотопленкой.

Аналогичный метод применен Энгстрёмом [6] к определению концентрации железа в воде. Установка Энгстрёма показана на рис. 160. Нужная линия спектра — дублет $K\alpha$ того или иного металла — получается возбуждением флуоресцентного излучения одного из 16 металлов, из которых сделаны пластинки, помещенные на общем поворотном диске. Против каждой из этих пластинок укреплены особые селективные фильтры, поворачивающиеся вместе с диском. Подобрав нужную пластинку, пропускают ее излучение через наполненную раствором кювету, которая может быть простым движением держателя (не показанного на рис. 160) заменена соседней пустой кюветой. Излучение попадает в кювету через калиброванную трубу, выделяющую пучок лучей точно известного сечения (0,5 *мм*^{2}). При толщине кюветы 2—4 *мм* объем поглощающей части раствора составлял 1—2 *мм*^{3}.

Для определения железа Энгстрём применял дублеты $K\alpha$ никеля (длина волны Ni $K\alpha = 1{,}66$ Å $= \lambda_1$) и кобальта (Co $K\alpha = 1{,}79$ Å $= \lambda_2$); K-край поглощения железа имеет промежуточную длину волны: Fe $K = 1{,}74$ Å $= \lambda_Q$. Анализ проводился со значением $\varkappa'_A$, рассчитанным теоретически, при содержаниях железа от 0,4 до 1,5%. Исследования на стандартах с известным содержанием железа показали, что относительная точность метода — порядка 5—10%. Чувствительность анализа в работе Энгстрёма не указана, но она должна быть значительно выше, чем при использовании для анализа непрерывного спектра.

Оригинальную двухканальную установку с фотографической регистрацией излучения построил Драгокоупил [7]. Установка предназначена для быстрого абсорбционного анализа на определенный элемент; ход лучей в ней показан на рис. 161. Характеристические спектры нужных длин волн создаются одновременным возбуждением флуоресцентного излучения двух пластинок из различных металлов. Оба пучка лучей проходят через исследуемый образец, разлагаются в спектр двумя изогнутыми кристаллами и одновременно снимаются на двух соседних участках одной перегнутой фотопленки. Передвинув пленку в новое положение, повторяют тот же снимок без образца. Профотометрировав обе пары полученных таким образом линий, можно найти по (9,23) концентрацию определяемого элемента.

ЭБ "Научное наследие России"

В установке Драгокоупила применены кристаллы каменной соли, пластически изогнутые в масляной бане при температуре 335° С. В области длин волн порядка 1 Å линии $K\alpha$ получались за 3 мин. (без поглощающего образца). При определении содержания тяжелого элемента Pb в легких наполнителях SiO_2 и H_2O (растворы) чувствительность оказалась равной 0,2—0,6%. Относительная точность анализа растворов — порядка 7% при содержании свинца 20—75 *мкг/мм*² и порядка 30—40% при содержании свинца 7,5 *мкг/мм*².

2. Определение содержания элемента по изменению интенсивности при поглощении

Изменение содержания определяемого элемента A в пробе с наполнителем H постоянного состава приводит к изменению коэффициента поглощения пробы. Указанная зависимость позволяет построить анализ, основанный на измерении интенсивности пучка лучей, прошедших через плоскопараллельный образец. Такой анализ обладает довольно высокой чувствительностью только при определении сравнительно тяжелого элемента в легком наполнителе. Из сказанного очевидно, что проведение качественного анализа таким методом невозможно: обнаруженное изменение поглощательной способности образца может быть вызвано примесью любого элемента в соответствующем количестве или даже совокупностью многих элементов. Таким образом, рассматриваемый здесь метод анализа возможен только в случаях, когда достоверно известно, что, кроме определяемого элемента и наполнителя постоянного состава, в исследуемых пробах нет никаких других примесей в сколько-нибудь значительных количествах. Это, в частности, позволило довольно широко распространить данный метод в нефтяной промышленности для определения примеси серы в различных углеводородах.

а) Абсолютный метод

Будем исходить из общего выражения для интенсивности I пучка лучей, прошедших через образец:

$$I = I_0 e^{-\mu_m \rho d}, \tag{9,25}$$

где I_0 — начальная интенсивность пучка, μ_m — массовый коэффициент ослабления лучей в пробе, ρ — плотность пробы, d — толщина образца (для жидкостей — толщина кюветы). Для бинарной смеси, состоящей из элемента A и наполнителя H, имеем:

$$\mu_m = (\mu_m)_A C_A + (\mu_m)_H (1 - C_A) = (\mu_m)_H + \left[(\mu_m)_A - (\mu_m)_H\right] C_A. \tag{9,26}$$

Подставляя (9,26) в (9,25), получим:

$$\frac{\ln (I_0/I)}{\rho d} = (\mu_m)_H + \left[(\mu_m)_A - (\mu_m)_H\right] C_A, \tag{9,27}$$

ЭБ "Научное наследие России"

откуда следует:

$$C_A = \frac{a_{AH}}{\rho} \lg (I_0/I) - b_{AH}, \tag{9,28}$$

где параметры a_{AH} и b_{AH} зависят от конкретного состава пробы и определяются следующими выражениями:

$$a_{AH} = \frac{2{,}30}{d\,[(\mu_m)_A - (\mu_m)_H]} = \frac{2{,}30}{d\,(\mu_m)_H} b_{AH}, \tag{9,29}$$

$$b_{AH} = \frac{1}{(\mu_m)_A/(\mu_m)_H - 1}. \tag{9,30}$$

При анализе различных углеводородов на содержание серы Хьюгс и Вильчевский [8] пользовались высокостабильным источником рентгеновского излучения — радиоактивным изотопом Fe^{55} в количестве 4 *мкюри*, дававшим около $14{,}8 \cdot 10^7$ распадов типа K-захвата в секунду. После распада образовывались атомы Mn^{55} с одной вакансией на K-уровне; эти атомы излучают K-серию марганца, средняя эффективная длина волны которой 2,05 Å. Распад не сопровождается испусканием каких-либо других излучений, которые могли бы дать нежелательный фон.

Исследуемые жидкие углеводороды помещались в кюветы толщиной 5 *мм* с бериллиевыми окошками толщиной 0,45 *мм*. Объем кювет составлял около 1,5 *мл*.

Большая стабильность источника излучения (период полураспада Fe^{55} — около 2,94 года) позволила измерять интенсивность I_0 пучка лучей, прошедшего через пустую кювету, лишь один раз в две недели. По мере падения активности источника последний приближался к счетчику до обеспечения прежней интенсивности. Таким образом, при каждом анализе достаточно сделать лишь одно измерение интенсивности I пучка лучей, прошедшего через кювету, наполненную анализируемой жидкостью.

Определение C_A по величине $\lg (I_0/I)$ требует знания параметров a_{AH} и b_{AH} [см. формулу (9,28)]. Эти параметры зависят в свою очередь от $(\mu_m)_A$ для серы и $(\mu_m)_H$ для данного углеводорода. Применяя формулу (9,27) к анализу двух стандартов — чистого наполнителя (углеводорода) и того же наполнителя с известным содержанием определенного элемента (серы), получим:

$$\frac{\ln (I_0/I_H)}{\rho_H d} = (\mu_m)_H, \tag{9,31}$$

$$\frac{\ln (I_0/I)}{\rho d} = (\mu_m)_H + [(\mu_m)_A - (\mu_m)_H]\, C_A, \tag{9,32}$$

ЭБ "Научное наследие России"

где I_H — интенсивность пучка лучей, прошедших через кювету с чистым наполнителем, ρ_H — плотность наполнителя. Из уравнений (9,31) и (9,32) находим:

$$(\mu_m)_A = \frac{1}{dC_A}\left[\frac{\ln(I_0/I)}{\rho} - \frac{\ln(I_0/I_H)}{\rho_H}\right] + (\mu_m)_H. \qquad (9,33)$$

Формула (9,33) позволяет по двум указанным выше стандартам найти массовый коэффициент ослабления $(\mu_m)_A$ для серы, входящей в состав исследуемых жидкостей. Он оказался равным $(\mu_m)_A = 206$. Теперь остается еще найти $(\mu_m)_H$ для анализируемого углеводорода. Обозначим массовые коэффициенты ослабления для водорода и углерода соответственно $(\mu_m)_1$ и $(\mu_m)_2$, а концентрации этих элементов в чистом углеводороде C_1 и C_2 соответственно. Тогда будем иметь:

$$(\mu_m)_H = (\mu_m)_1 C_1 + (\mu_m)_2 C_2. \qquad (9,34)$$

Отношение концентраций C_2 и C_1 обозначим r и выразим в (9,34) C_1 и C_2 через r. Из равенств

$$\frac{C_2}{C_1} = r; \qquad C_1 + C_2 = 1 \qquad (9,35)$$

вытекает:

$$C_1 = \frac{1}{1+r}; \qquad C_2 = \frac{r}{1+r}. \qquad (9,36)$$

Подставив (9,36) в (9,34), получим:

$$(\mu_m)_H = \frac{(\mu_m)_1 + (\mu_m)_2 r}{1+r}. \qquad (9,37)$$

Таким образом, $(\mu_m)_H$ зависит только от одной переменной величины r, известной для каждого углеводорода. Это позволяет построить график зависимости $(\mu_m)_H$ от r и пользоваться им в ходе анализа. График строят по значениям $(\mu_m)_H$, экспериментально определенным на той же установке. Для чистого углеводорода с известным r значение $(\mu_m)_H$ находят по формуле (9,31). Зависимость величины $(\mu_m)_H$ от r представлена на рис. 162. Для изооктана, например, $r = 5{,}30$, для цетана 5,61, циклогексана 5,96, толуола 10,4, бензола 11,9 и т. д.

Зная $(\mu_m)_A$ для серы и $(\mu_m)_H$ для данного углеводорода, можно по (9,29) и (9,30) найти численные значения параметров a_{AH} и b_{AH} и подставить их в основную формулу (9,28), которая и служит для расчета содержания серы по измеренным значениям I и I_0. Плотность ρ жидкости определяют ареометром. Абсолютная точность определения содержания серы оказалась равной 0,05%.

Аналогичный метод был применен Комовским, Никольским и Воскресенской [9] к анализу малых содержаний C_A тяжелого компонента в некоторых растворах и бинарных порошкообразных смесях

ЭБ "Научное наследие России"

с легким наполнителем. В качестве источника излучения была применена рентгеновская трубка, режим работы которой все время поддерживался постоянным. Интенсивность излучения измерялась селеновым фотоэлементом, покрытым специальным составом, люминесцирующим под действием рентгеновских лучей зеленым светом. Фототок определялся непосредственно гальванометром.

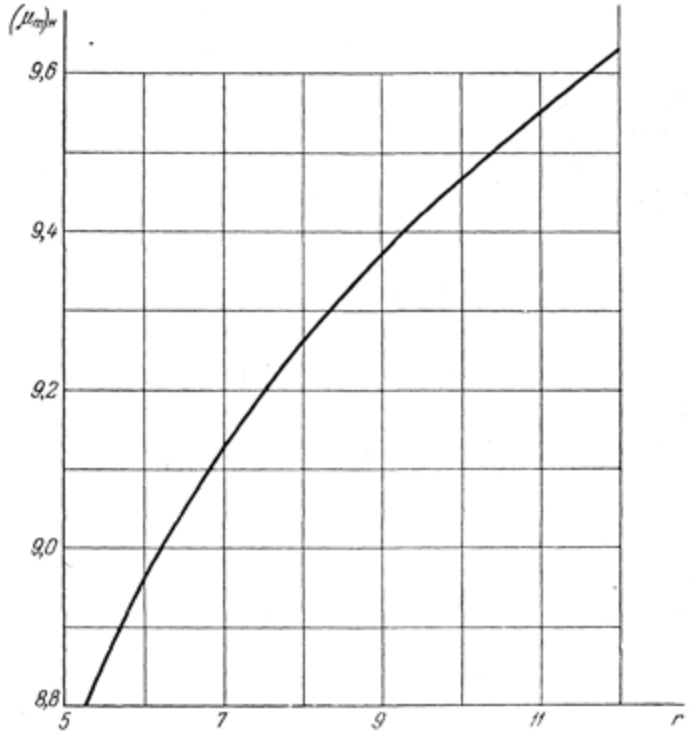

Рис. 162. Зависимость массового коэффициента ослабления $(\mu_m)_H$ чистых углеводородов от отношения r концентрации C_2 углерода к концентрации C_1 водорода при эффективной длине волны $\lambda = 2{,}05$ Å.

При соблюдении следующих условий, часто встречающихся в практической работе:

$$\left.\begin{aligned} C_A &\ll 1, \\ (\mu_m)_H &\ll (\mu_m)_A, \\ (\mu_m)_H\, m &\ll 1, \end{aligned}\right\} \qquad (9{,}38)$$

будем иметь:

$$\frac{I}{I_0} \approx \exp\{-[(\mu_m)_A C_A + (\mu_m)_H]\, m\} \approx$$
$$\approx 1 - [(\mu_m)_A C_A + (\mu_m)_H]\, m \approx 1 - (\mu_m)_A\, m C_A, \qquad (9{,}39)$$

ЭБ "Научное наследие России"

откуда следует:

$$C_A \approx \frac{1 - I/I_0}{(\mu_m)_A m} = p - qI, \tag{9,40}$$

где

$$p = \frac{1}{(\mu_m)_A m}; \quad q = \frac{p}{I_0}. \tag{9,41}$$

Так как $C_A \ll 1$, то m практически не зависит от C_A; поэтому параметры p и q также можно считать независимыми от C_A и находить их экспериментально по нескольким стандартам с известными содержаниями определяемого элемента.

В работе [9] зависимость C_A от I изображалась графически *) по экспериментальным данным, полученным при исследовании стандартов. В области малых концентраций экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую с отрицательным угловым коэффициентом, что согласуется с формулой (9,40). Построенная таким образом прямая служила для дальнейших анализов. Абсолютная точность анализа лежала в пределах от нескольких десятых до 1%.

б) Относительный метод

Оригинальный метод абсорбционного анализа углеводородов на содержание серы предложен Крастоном, Мэттьюзом и Эвансом [10]; схема их установки показана на рис. 163. Два пучка рентгеновских лучей, выходящих через окошко *2* из одного источника (рентгеновской трубки *1*), одновременно проходят сквозь сосуды с входными и выходными окошками из фтористого лития. В один из этих сосудов *3* наливается исследуемая жидкость, в другой *4* — чистый наполнитель (углеводород, не содержащий серы). Пройдя через сосуды, каждый пучок лучей действует на свой флуоресцирующий экран (*7* и *8*). Метод основан на уравнивании интенсивностей обоих пучков после прохождения через сравниваемые жидкости. Для этой цели служат два аттенюатора *5* и *6*, представляющие собой плоскопараллельные стеклянные пластинки, каждая толщиной l, устанавливаемые сначала перпендикулярно к лучам; поворачивая пластинку на угол θ, изменяют длину пути луча внутри нее; это и позволяет регулировать интенсив-

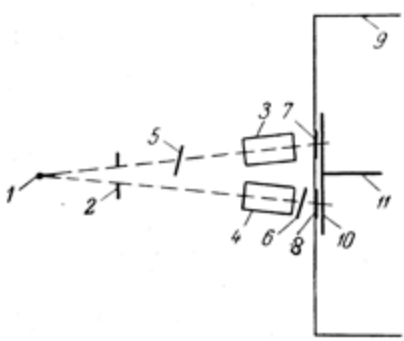

Рис. 163. Установка Крастона, Мэттьюза и Эванса [10] для количественного абсорбционного анализа.

*) В работе [9] приведена неверная аналитическая зависимость C_A от I.

ЭБ "Научное наследие России"

ность луча. Длина пути луча внутри пластинки, повернутой на угол θ, равна $l \sec \theta$.

Пусть θ_H означает фиксированный угол поворота аттенюатора *6* (рис. 163), стоящего на пути «контрольного луча» и служащего для начальной регулировки установки. Этот угол выбирается произвольно, однако не менее некоторой величины, зависящей от плотности исследуемой жидкости. Перед началом измерений на пути обоих лучей устанавливают пустые сосуды и регулируют угол поворота аттенюатора *5*, стоящего на пути «рабочего луча», до тех пор, пока не будет достигнуто равенство интенсивностей обоих лучей после прохождения через окошки сосудов и аттенюаторы. Соответствующий угол поворота аттенюатора *5* обозначим θ_0, а полученные равные интенсивности пусть будут I_0.

Налив в сосуд *3* исследуемую жидкость, а в сосуд *4* — чистый наполнитель, устанавливают оба сосуда на прежние места. Теперь оба луча ослабеют, однако рабочий луч, прошедший через аттенюатор *5* и сосуд *3* с жидкостью, содержащей примесь определяемого элемента *A* (серу), ослабеет больше; интенсивность его обозначим I. Интенсивность контрольного луча, прошедшего через фиксированный аттенюатор *6* и сосуд *4* с чистым наполнителем, обозначим I_H. Для уравнивания интенсивностей обоих лучей теперь придется уменьшить угол поворота аттенюатора *5* до некоторого нового значения $\theta_A < \theta_0$. При этом длина пути рабочего луча в аттенюаторе *5* уменьшится на величину $l(\sec \theta_0 - \sec \theta_A)$, интенсивность его возрастет и станет равна I_H:

$$I \exp [\mu l (\sec \theta_0 - \sec \theta_A)] = I_H, \tag{9,42}$$

где μ — линейный коэффициент ослабления стекла, из которого сделан аттенюатор. Из равенства (9,42) следует:

$$\ln \frac{I_H}{I} = \mu l (\sec \theta_0 - \sec \theta_A). \tag{9,43}$$

С другой стороны, учитывая изменения равных начальных интенсивностей обоих лучей при дополнительном прохождении их через исследуемую жидкость (в сосуде *3*) и чистый наполнитель (в сосуде *4*), получим соответственно формулы (9,32) и (9,31), где d — длина сосудов. При малых концентрациях C_A определяемого элемента можно пренебречь изменением плотности ρ исследуемой жидкости по сравнению с плотностью ρ_H чистого наполнителя и положить $\rho_H = \rho$. Вычитая (9,31) из (9,32), найдем:

$$\frac{\ln (I_H/I)}{\rho d} = [(\mu_m)_A - (\mu_m')_H] C_A, \tag{9,44}$$

откуда можно вычислить искомую концентрацию C_A серы:

$$C_A = \frac{\ln (I_H/I)}{\rho d [(\mu_m)_A - (\mu_m)_H]}. \tag{9,45}$$

ЭБ "Научное наследие России"

Подставляя в (9,45) значение $\ln(I_H/I)$ из (9,43), получим:

$$C_A = K\frac{\sec\theta_0 - \sec\theta_A}{\rho}, \tag{9,46}$$

где

$$K = \frac{\mu l}{d\left[(\mu_m)_A - (\mu_m)_H\right]}. \tag{9,47}$$

Как видно из (9,47), при определении серы в различных углеводородах параметр K будет зависеть от $(\mu_m)_H$. Можно, однако, выбрать

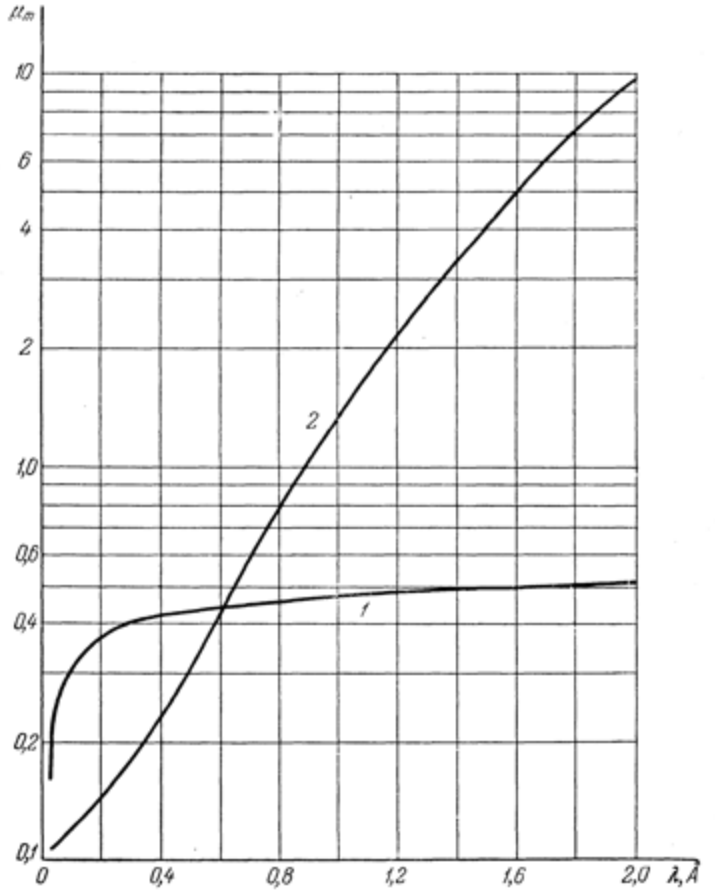

Рис. 164. Зависимость массовых коэффициентов ослабления μ_m водорода (кривая *1*) и углерода (кривая *2*) от длины волны λ.

такую длину волны, при которой для всех углеводородов $(\mu_m)_H$ окажется одинаковым. Действительно, согласно (9,37) $(\mu_m)_H$ зависит от отношения $r = C_2/C_1$ содержаний углерода и водорода. На рис. 164 приведены кривые зависимостей $(\mu_m)_1$ для водорода и $(\mu_m)_2$ для

ЭБ "Научное наследие России"

углерода от длины волны λ. Как видно из графиков, при длине волны, близкой к 0,6 Å, кривые пересекаются; следовательно, при этой длине волны $(\mu_m)_1 = (\mu_m)_2$, откуда по (9,37) получаем:

$$(\mu_m)_H = (\mu_m)_1 = (\mu_m)_2 = \text{const}\,(r). \qquad (9{,}48)$$

Исходя из этого, Кранстон, Мэттьюз и Эванс [10] подбирали такое напряжение на рентгеновской трубке, чтобы эффективная длина волны рентгеновского излучения была близка к 0,6 Å. Коэффициент K определялся экспериментально по жидкостям с известным содержанием серы. Независимость K от состава углеводородов свидетельствовала о правильном подборе режима работы трубки. Удовлетворительные результаты получены при амплитудном значении напряжения 38 *кв*.

Как уже указывалось выше, уравнивание интенсивностей рабочего и контрольного лучей производится подбором угла поворота аттенюатора *5* при фиксированном положении аттенюатора *6*. Равенство интенсивностей устанавливалось в работе [10] следующим методом. После прохождения сосудов и аттенюаторов оба луча падали на флуоресцирующие экраны: рабочий луч — на экран *7*, контрольный — на экран *8* (см. рис. 163). Экраны расположены в светонепроницаемом ящике *9* и обращены светящимися слоями во внутрь. Специальная оптическая система направляет свет, исходящий от обоих экранов, на фотокатод электронного умножителя (на рис. 163 не показано).

Рентгеновская трубка питалась высоким напряжением при однополупериодном выпрямлении. В соответствии с этим свечение обоих экранов пульсировало 50 раз в секунду. Непосредственно за экранами находился вращаемый на оси *11* синхронным мотором диск-прерыватель *10* с одним отверстием, которое по очереди открывало экраны *7* и *8*. Вращение диска синхронизировалось с частотой пульсаций света, исходящего из экранов. Диск делал 25 оборотов в секунду. Особое электромеханическое устройство позволяло произвести фазировку диска так, чтобы он приоткрывал каждый экран в момент максимума его свечения.

При равенстве интенсивностей свечения экранов токи ФЭУ, возникавшие при открывании любого экрана, были равны и пульсировали с частотою 50 *гц*. Если же равенство интенсивностей нарушалось, то появлялась дополнительная составляющая тока с частотой пульсаций 25 *гц*, которая и могла быть обнаружена специальной чувствительной электронной схемой. Этот метод позволял с большой точностью балансировать интенсивности рабочего и контрольного лучей.

Абсолютная точность определения серы изложенным методом — порядка 0,03—0,1%; продолжительность одного анализа 5—15 мин.

ЭБ "Научное наследие России"

ПРИЛОЖЕНИЯ

ЭБ "Научное наследие России"

ЭБ "Научное наследие России"

I. ЗНАЧЕНИЯ $k\pi/2$ и $k \cdot \mathrm{si}\,(k\pi/2)$

k	$\frac{k\pi}{2}$	$k \cdot \mathrm{si}\,\frac{k\pi}{2}$	k	$\frac{k\pi}{2}$	$k \cdot \mathrm{si}\,\frac{k\pi}{2}$
1	1,571	— 0,200	37	58,12	— 0,011
3	4,712	+ 0,113	39	61,26	+ 0,012
5	7,854	— 0,075	41	64,40	— 0,012
7	11,00	+ 0,055	43	67,54	+ 0,013
9	14,14	— 0,044	45	70,69	— 0,005
11	17,28	+ 0,035	47	73,83	+ 0,005
13	20,42	— 0,031	49	76,97	— 0,010
15	23,56	+ 0,028	51	80,11	+ 0,010
17	26,70	— 0,025	53	83,25	— 0,011
19	29,85	+ 0,017	55	86,39	+ 0,011
21	32,99	— 0,017	57	89,54	— 0,006
23	36,13	+ 0,016	59	92,68	+ 0,006
25	39,27	— 0,015	61	95,82	— 0,006
27	42,41	+ 0,016	63	98,96	+ 0,006
29	45,55	— 0,020	65	102,10	— 0,006
31	48,69	+ 0,015	67	105,24	+ 0,007
33	51,84	— 0,010	69	108,39	— 0,007
35	54,98	+ 0,010			

ЭБ "Научное наследие России"

II. ЧЕТЫРЕХЗНАЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ $\sin k\varphi$

Приведенные четырехзначные числа представляют собой значения $10^4 \cdot \sin k\varphi$. При $\sin k\varphi = 1$ в тех же колонках стоит одна цифра «1».

k \ φ	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
1	+ 0175	+ 0349	+ 0523	+ 0698	+ 0872	+ 1045	+ 1219
3	+ 0523	+ 1045	+ 1564	+ 2097	+ 2588	+ 3090	+ 3584
5	+ 0872	+ 1736	+ 2588	+ 3420	+ 4226	+ 5000	+ 5736
7	+ 1219	+ 2419	+ 3584	+ 4695	+ 5736	+ 6691	+ 7547
9	+ 1564	+ 3090	+ 4540	+ 5878	+ 7071	+ 8090	+ 8910
11	+ 1908	+ 3746	+ 5446	+ 6947	+ 8192	+ 9135	+ 9744
13	+ 2250	+ 4384	+ 6293	+ 7880	+ 9063	+ 9781	+ 9998
15	+ 2588	+ 5000	+ 7071	+ 8660	+ 9659	+ 1	+ 9659
17	+ 2924	+ 5592	+ 7771	+ 9272	+ 9962	+ 9781	+ 8746
19	+ 3256	+ 6157	+ 8387	+ 9703	+ 9962	+ 9135	+ 7314
21	+ 3584	+ 6691	+ 8910	+ 9945	+ 9659	+ 8090	+ 5446
23	+ 3907	+ 7193	+ 9336	+ 9994	+ 9063	+ 6691	+ 3256
25	+ 4226	+ 7660	+ 9659	+ 9848	+ 8192	+ 5000	+ 0872
27	+ 4540	+ 8090	+ 9877	+ 9511	+ 7071	+ 3090	— 1564
29	+ 4848	+ 8480	+ 9986	+ 8988	+ 5736	+ 1045	— 3907
31	+ 5150	+ 8829	+ 9986	+ 8290	+ 4226	— 1045	— 6018
33	+ 5446	+ 9135	+ 9877	+ 7431	+ 2588	— 3090	— 7771
35	+ 5736	+ 9397	+ 9659	+ 6428	+ 0872	— 5000	— 9063
37	+ 6018	+ 9613	+ 9336	+ 5299	— 0872	— 6691	— 9816
39	+ 6293	+ 9781	+ 8910	+ 4067	— 2588	— 8090	— 9986
41	+ 6561	+ 9903	+ 8387	+ 2756	— 4226	— 9135	— 9563
43	+ 6820	+ 9976	+ 7771	+ 1392	— 5736	— 9781	— 8572
45	+ 7071	+ 1	+ 7071	0000	— 7071	— 1	— 7071
47	+ 7314	+ 9976	+ 6293	— 1392	— 8192	— 9781	— 5150
49	+ 7547	+ 9903	+ 5446	— 2756	— 9063	— 9135	— 2924
51	+ 7771	+ 9781	+ 4540	— 4067	— 9659	— 8090	— 0523
53	+ 7986	+ 9613	+ 3584	— 5299	— 9962	— 6691	+ 1908
55	+ 8192	+ 9397	+ 2588	— 6428	— 9962	— 5000	+ 4226
57	+ 8387	+ 9135	+ 1564	— 7431	— 9659	— 3090	+ 6293
59	+ 8572	+ 8829	+ 0523	— 8290	— 9063	— 1045	+ 7986
61	+ 8746	+ 8480	— 0523	— 8988	— 8192	+ 1045	+ 9205
63	+ 8910	+ 8090	— 1564	— 9511	— 7071	+ 3091	+ 9877
65	+ 9063	+ 7660	— 2588	— 9848	— 5736	+ 5000	+ 9962
67	+ 9205	+ 7193	— 3584	— 9994	— 4226	+ 6691	+ 9455
69	+ 9336	+ 6691	— 4540	— 9945	— 2588	+ 8090	+ 8387

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\sin k\varphi$

k \ φ	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°
1	+ 1392	+ 1564	+ 1736	+ 1908	+ 2079	+ 2250	+ 2419
3	+ 4067	+ 4540	+ 5000	+ 5446	+ 5878	+ 6293	+ 6691
5	+ 6428	+ 7071	+ 7660	+ 8192	+ 8660	+ 9063	+ 9397
7	+ 8290	+ 8910	+ 9397	+ 9744	+ 9945	+ 9998	+ 9903
9	+ 9511	+ 9877	+ 1	+ 9877	+ 9511	+ 8910	+ 8090
11	+ 9994	+ 9877	+ 9397	+ 8572	+ 7431	+ 6018	+ 4384
13	+ 9703	+ 8910	+ 7660	+ 6018	+ 4067	+ 1908	— 0349
15	+ 8660	+ 7071	+ 5000	+ 2588	0000	— 2588	— 5000
17	+ 6947	+ 4540	+ 1736	— 1219	— 4067	— 6561	— 8480
19	+ 4695	+ 1564	— 1736	— 4848	— 7431	— 9205	— 9976
21	+ 2079	— 1564	— 5000	— 7771	— 9511	— 9986	— 9135
23	— 0698	— 4540	— 7660	— 9563	— 9945	— 8746	— 6157
25	— 3420	— 7071	— 9397	— 9962	— 8660	— 5736	— 1736
27	— 5878	— 8910	— 1	— 8910	— 5878	— 1564	+ 3090
29	— 7880	— 9877	— 9397	— 6561	— 2079	+ 2924	+ 7193
31	— 9272	— 9877	— 7660	— 3256	+ 2079	+ 6820	+ 9613
33	— 9945	— 8910	— 5000	+ 0523	+ 5878	+ 9336	+ 9781
35	— 9848	— 7071	— 1736	+ 4226	+ 8660	+ 9962	+ 7660
37	— 8988	— 4540	+ 1736	+ 7314	+ 9945	+ 8572	+ 3746
39	— 7431	— 1564	+ 5000	+ 9396	+ 9511	+ 5446	— 1045
41	— 5299	+ 1564	+ 7660	+ 9998	+ 7431	+ 1219	— 5592
43	— 2756	+ 4540	+ 9397	+ 9205	+ 4067	— 3256	— 8829
45	0000	+ 7071	+ 1	+ 7071	0000	— 7071	— 1
47	+ 2756	+ 8910	+ 9397	+ 3907	— 4067	— 9455	— 8829
49	+ 5299	+ 9877	+ 7660	+ 0175	— 7431	— 9925	— 5592
51	+ 7431	+ 9877	+ 5000	— 3584	— 9511	— 8387	— 1045
53	+ 8988	+ 8910	+ 1736	— 6820	— 9945	— 5150	+ 3746
55	+ 9848	+ 7071	— 1736	— 9063	— 8660	— 0872	+ 7660
57	+ 9945	+ 4540	— 5000	— 9986	— 5878	+ 3584	+ 9781
59	+ 9272	+ 1564	— 7660	— 9455	— 2079	+ 7314	+ 9613
61	+ 7880	— 1564	— 9397	— 7547	+ 2079	+ 9563	+ 7193
63	+ 5878	— 4540	— 1	— 4540	+ 5878	+ 9877	+ 3090
65	+ 3420	— 7071	— 9397	— 0872	+ 8660	+ 8192	— 1736
67	+ 0698	— 8910	— 7660	+ 2924	+ 9945	+ 4848	— 6157
69	— 2079	— 9877	— 5000	+ 6293	+ 9511	+ 0523	— 9135

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\sin k\varphi$

k \ φ	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°
1	+ 2588	+ 2756	+ 2924	+ 3090	+ 3256	+ 3420	+ 3584
3	+ 7071	+ 7431	+ 7771	+ 8090	+ 8387	+ 8660	+ 8910
5	+ 9659	+ 9848	+ 9962	+ 1	+ 9962	+ 9848	+ 9659
7	+ 9659	+ 9272	+ 8746	+ 8090	+ 7314	+ 6428	+ 5446
9	+ 7071	+ 5878	+ 4540	+ 3090	+ 1564	0000	— 1564
11	+ 2588	+ 0698	— 1219	— 3090	— 4848	— 6428	— 7771
13	— 2588	— 4695	— 6561	— 8090	— 9205	— 9848	— 9986
15	— 7071	— 8660	— 9659	— 1	— 9659	— 8660	— 7071
17	— 9659	— 9994	— 9455	— 8090	— 6018	— 3420	— 0523
19	— 9659	— 8290	— 6018	— 3090	+ 0175	+ 3420	+ 6293
21	— 7071	— 4067	— 0523	+ 3090	+ 6293	+ 8660	+ 9877
23	— 2588	+ 1392	+ 5150	+ 8090	+ 9744	+ 9848	+ 8387
25	+ 2588	+ 6428	+ 9063	+ 1	+ 9063	+ 6428	+ 2588
27	+ 7071	+ 9511	+ 9877	+ 8090	+ 4540	0000	— 4540
29	+ 9659	+ 9703	+ 7314	+ 3090	— 1908	— 6428	— 9336
31	+ 9659	+ 6947	+ 2250	— 3090	— 7547	— 9848	— 9336
33	+ 7071	+ 2079	— 3584	— 8090	— 9986	— 8660	— 4540
35	+ 2588	— 3420	— 8192	— 1	— 8192	— 3420	+ 2588
37	— 2588	— 7880	— 9998	— 8090	— 2924	+ 3420	+ 8387
39	— 7071	— 9945	— 8387	— 3090	+ 3584	+ 8660	+ 9877
41	— 9659	— 8988	— 3907	+ 3090	+ 8572	+ 9848	+ 6293
43	— 9659	— 5299	+ 1908	+ 8090	+ 9877	+ 6428	— 0523
45	— 7071	0000	+ 7071	+ 1	+ 7071	0000	— 7071
47	— 2588	+ 5299	+ 9816	+ 8090	+ 1219	— 6428	— 9986
49	+ 2588	+ 8988	+ 9205	+ 3090	— 5150	— 9848	— 7771
51	+ 7071	+ 9945	+ 5446	— 3090	— 9336	— 8660	— 1564
53	+ 9659	+ 7880	— 0175	— 8090	— 9563	— 3420	+ 5446
55	+ 9659	+ 3420	— 5736	— 1	— 5736	+ 3420	+ 9659
57	+ 7071	— 2079	— 9336	— 8090	+ 0523	+ 8660	+ 8910
59	+ 2588	— 6947	— 9744	— 3090	+ 6561	+ 9848	+ 3584
61	— 2588	— 9703	— 6820	+ 3090	+ 9816	+ 6428	— 3584
63	— 7071	— 9511	— 1564	+ 8090	+ 8910	0000	— 8910
65	— 9659	— 6428	+ 4226	+ 1	+ 4226	— 6428	— 9659
67	— 9659	— 1392	+ 8572	+ 8090	— 2250	— 9848	— 5446
69	— 7071	+ 4067	+ 9986	+ 3090	— 7771	— 8660	+ 1564

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

sin $k\varphi$

k \ φ	22°	22°,5	23°	24°	25°	26°	27°
1	+ 3746	+ 3827	+ 3907	+ 4067	+ 4226	+ 4384	+ 4540
3	+ 9135	+ 9239	+ 9336	+ 9511	+ 9659	+ 9781	+ 9877
5	+ 9397	+ 9239	+ 9063	+ 8660	+ 8192	+ 7660	+ 7071
7	+ 4384	+ 3827	+ 3256	+ 2079	+ 0872	— 0349	— 1564
9	— 3090	— 3827	— 4540	— 5878	— 7071	— 8090	— 8910
11	— 8829	— 9239	— 9563	— 9945	— 9962	— 9613	— 8910
13	— 9613	— 9239	— 8746	— 7431	— 5736	— 3746	— 1564
15	— 5000	— 3827	— 2588	0000	+ 2588	+ 5000	+ 7071
17	+ 2419	+ 3827	+ 5150	+ 7431	+ 9063	+ 9903	+ 9877
19	+ 8480	+ 9239	+ 9744	+ 9945	+ 9063	+ 7193	+ 4540
21	+ 9781	+ 9239	+ 8387	+ 5878	+ 2588	— 1045	— 4540
23	+ 5592	+ 3827	+ 1908	— 2079	— 5736	— 8480	— 9877
25	— 1736	— 3827	— 5736	— 8660	— 9962	— 9397	— 7071
27	— 8090	— 9239	— 9877	— 9511	— 7071	— 3090	+ 1564
29	— 9903	— 9239	— 7986	— 4067	+ 0872	+ 5592	+ 8910
31	— 6157	— 3827	— 1219	+ 4067	+ 8192	+ 9976	+ 8910
33	+ 1045	+ 3827	+ 6293	+ 9511	+ 9659	+ 6691	+ 1564
35	+ 7660	+ 9239	+ 9962	+ 8660	+ 4226	— 1736	— 7071
37	+ 9976	+ 9239	+ 7547	+ 2079	— 4226	— 8829	— 9877
39	+ 6691	+ 3827	+ 0523	— 5878	— 9659	— 9135	— 4540
41	— 0349	— 3827	— 6820	— 9945	— 8192	— 2419	+ 4540
43	— 7193	— 9239	— 9998	— 7431	— 0872	+ 6157	+ 9877
45	— 1	— 9239	— 7071	0000	+ 7071	+ 1	+ 7071
47	— 7193	— 3827	+ 0175	+ 7431	+ 9962	+ 6157	— 1564
49	— 0349	+ 3827	+ 7314	+ 9945	+ 5736	— 2419	— 8910
51	+ 6691	+ 9239	+ 9986	+ 5878	— 2588	— 9135	— 8910
53	+ 9976	+ 9239	+ 6561	— 2079	— 9063	— 8829	— 1564
55	+ 7660	+ 3827	— 0872	— 8660	— 9063	— 1736	+ 7071
57	+ 1045	— 3827	— 7771	— 9511	— 2588	+ 6691	+ 9877
59	— 6157	— 9239	— 9925	— 4067	+ 5736	+ 9976	+ 4540
61	— 9903	— 9239	— 6018	+ 4067	+ 9962	+ 5592	— 4540
63	— 8090	— 3827	+ 1564	+ 9511	+ 7071	— 3090	— 9877
65	— 1736	+ 3827	+ 8192	+ 8660	— 0872	— 9397	— 7071
67	+ 5592	+ 9239	+ 9816	+ 2079	— 8192	— 8480	+ 1564
69	+ 9781	+ 9239	+ 5446	— 5878	— 9659	— 1045	+ 8910

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\sin k\varphi$

k \ φ	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°
1	+ 4695	+ 4848	+ 5000	+ 5150	+ 5299	+ 5446	+ 5592
3	+ 9945	+ 9986	+ 1	+ 9986	+ 9945	+ 9877	+ 9781
5	+ 6428	+ 5736	+ 5000	+ 4226	+ 3420	+ 2588	+ 1736
7	— 2756	— 3907	— 5000	— 6018	— 6947	— 7771	— 8480
9	— 9511	— 9877	— 1	— 9877	— 9511	— 8910	— 8090
11	— 7880	— 6561	— 5000	— 3256	— 1392	+ 0523	+ 2419
13	+ 0698	+ 2924	+ 5000	+ 6820	+ 8290	+ 9336	+ 9903
15	+ 8660	+ 9659	+ 1	+ 9659	+ 8660	+ 7071	+ 5000
17	+ 8988	+ 7314	+ 5000	+ 2250	— 0698	— 3584	— 6157
19	+ 1392	— 1908	— 5000	— 7547	— 9272	— 9986	— 9613
21	— 7431	— 9336	— 1	— 9336	— 7431	— 4540	— 1045
23	— 9703	— 7986	— 5000	— 1219	+ 2756	+ 6293	+ 8829
25	— 3420	+ 0872	+ 5000	+ 8192	+ 9848	+ 9659	+ 7660
27	+ 5878	+ 8910	+ 1	+ 8910	+ 5878	+ 1564	— 3090
29	+ 9994	+ 8572	+ 5000	+ 0175	— 4695	— 8387	— 9976
31	+ 5299	+ 0175	— 5000	— 8746	— 9994	— 8387	— 4384
33	— 4067	— 8387	— 1	— 8387	— 4067	+ 1564	+ 6691
35	— 9848	— 9063	— 5000	+ 0872	+ 6428	+ 9659	+ 9397
37	— 6947	— 1219	+ 5000	+ 9205	+ 9703	+ 6293	+ 0349
39	+ 2079	+ 7771	+ 1	+ 7771	+ 2079	— 4540	— 9135
41	+ 9272	+ 9455	+ 5000	— 1908	— 7880	— 9986	— 7193
43	+ 8290	+ 2250	— 5000	— 9563	— 8988	— 3584	+ 3746
45	0000	— 7071	— 1	— 7071	0000	+ 7071	+ 1
47	— 8290	— 9744	— 5000	+ 2924	+ 8988	+ 9336	+ 3746
49	— 9272	— 3256	+ 5000	+ 9816	+ 7880	+ 0523	— 7193
51	— 2079	+ 6293	+ 1	+ 6293	— 2079	— 8910	— 9135
53	+ 6947	+ 9877	+ 5000	— 3907	— 9703	— 7771	+ 0349
55	+ 9848	+ 4226	— 5000	— 9962	— 6428	+ 2588	+ 9397
57	+ 4067	— 5446	— 1	— 5446	+ 4067	+ 9877	+ 6691
59	— 5299	— 9998	— 5000	+ 4848	+ 9994	+ 5446	— 4384
61	— 9994	— 5150	+ 5000	+ 9998	+ 4695	— 5446	— 9976
63	— 5878	+ 4540	+ 1	+ 4540	— 5878	— 9877	— 3090
65	+ 3420	+ 9962	+ 5000	— 5736	— 9848	— 2588	+ 7660
67	+ 9703	+ 6018	— 5000	— 9925	— 2756	+ 7771	+ 8829
69	+ 7431	— 3584	— 1	— 3584	+ 7431	+ 8910	— 1045

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\sin k\varphi$

k \ φ	35°	36°	37°	38°	39°	40°	41°
1	+ 5736	+ 5878	+ 6018	+ 6157	+ 6293	+ 6428	+ 6561
3	+ 9659	+ 9511	+ 9336	+ 9135	+ 8910	+ 8660	+ 8387
5	+ 0872	0000	— 0872	— 1736	— 2588	— 3420	— 4226
7	— 9063	— 9511	— 9816	— 9976	— 9986	— 9848	— 9563
9	— 7071	— 5878	— 4540	— 3090	— 1564	0000	+ 1564
11	+ 4226	+ 5878	+ 7314	+ 8480	+ 9336	+ 9848	+ 9998
13	+ 9962	+ 9511	+ 8572	+ 7193	+ 5446	+ 3420	+ 1219
15	+ 2588	0000	— 2588	— 5000	— 7071	— 8660	— 9659
17	— 8192	— 9511	— 9998	— 9613	— 8387	— 6428	— 3907
19	— 8192	— 5878	— 2924	+ 0349	+ 3584	+ 6428	+ 8572
21	+ 2588	+ 5878	+ 8387	+ 9781	+ 9877	+ 8660	+ 6293
23	+ 9962	+ 9511	+ 7547	+ 4384	+ 0523	— 3420	— 6820
25	+ 4226	0000	— 4226	— 7660	— 9659	— 9848	— 8192
27	— 7071	— 9511	— 9877	— 8090	— 4540	0000	+ 4540
29	— 9063	— 5878	— 1219	+ 3746	+ 7771	+ 9848	+ 9455
31	+ 0872	+ 5878	+ 9205	+ 9903	+ 7771	+ 3420	— 1908
33	+ 9659	+ 9511	+ 6293	+ 1045	— 4540	— 8660	— 9986
35	+ 5736	0000	— 5736	— 9397	— 9659	— 6428	— 0872
37	— 5736	— 9511	— 9455	— 5592	+ 0523	+ 6428	+ 9744
39	— 9659	— 5878	+ 0523	+ 6691	+ 9877	+ 8660	+ 3584
41	— 0872	+ 5878	+ 9744	+ 8829	+ 3584	— 3420	— 8746
43	+ 9063	+ 9511	+ 4848	— 2419	— 8387	— 9848	— 6018
45	+ 7071	0000	— 7071	— 1	— 7071	0000	+ 7071
47	— 4226	— 9511	— 8746	— 2419	+ 5446	+ 9848	+ 7986
49	— 9962	— 5878	+ 2250	+ 8829	+ 9336	+ 3420	— 4848
51	— 2588	+ 5878	+ 9986	+ 6691	— 1564	— 8660	— 9336
53	+ 8192	+ 9511	+ 3256	— 5592	— 8986	— 6428	+ 2250
55	+ 8192	0000	— 8192	— 9397	— 2588	+ 6428	+ 9962
57	— 2588	— 9511	— 7771	+ 1045	+ 8910	+ 8660	+ 0523
59	— 9962	— 5878	+ 3907	+ 9903	+ 6293	— 3420	— 9816
61	— 4226	+ 5878	+ 9925	+ 3746	— 6293	— 9848	— 3256
63	+ 7071	+ 9511	+ 1564	— 8090	— 8110	0000	+ 8910
65	+ 9063	0000	— 9063	— 7660	+ 2588	+ 9848	+ 5736
67	— 0872	— 9511	— 6561	+ 4384	+ 8986	+ 3420	— 7314
69	— 9659	— 5878	+ 5446	+ 9781	+ 1564	— 8660	— 7771

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\sin k\varphi$

k \ φ	42°	43°	44°	45°	46°	47°	48°
1	+ 6691	+ 6820	+ 6947	+ 7071	+ 7193	+ 7314	+ 7431
3	+ 8090	+ 7771	+ 7431	+ 7071	+ 6691	+ 6293	+ 5878
5	— 5000	— 5736	— 6428	— 7071	— 7660	— 8192	— 8660
7	— 9135	— 8572	— 7880	— 7071	— 6157	— 5150	— 5592
9	+ 3090	+ 4540	+ 5878	+ 7071	+ 8090	+ 8910	+ 9511
11	+ 9781	+ 9205	+ 8290	+ 7071	+ 5592	+ 3907	+ 2079
13	— 1045	— 3256	— 5299	— 7071	— 8480	— 9455	— 9945
15	— 1	— 9659	— 8660	— 7071	— 5000	— 2588	0000
17	— 1045	+ 1908	+ 4695	+ 7071	+ 8829	+ 9816	+ 9945
19	+ 9781	+ 9925	+ 8988	+ 7071	+ 4384	+ 1219	— 2079
21	+ 3090	— 0523	— 4067	— 7071	— 9135	— 9986	— 9511
23	— 9135	— 9998	— 9272	— 7071	— 3746	+ 0175	+ 5592
25	— 5000	— 0872	+ 3420	+ 7071	+ 9397	+ 9962	+ 8660
27	+ 8090	+ 9877	+ 9511	+ 7071	+ 3090	— 1564	— 5878
29	+ 6691	+ 2250	— 2756	— 7071	— 9613	— 9744	— 7431
31	— 6691	— 9563	— 9703	— 7071	— 2419	+ 2924	+ 7431
33	— 8090	— 3584	+ 2079	+ 7071	+ 9781	+ 9336	+ 5878
35	+ 5000	+ 9063	+ 9848	+ 7071	+ 1736	— 4226	— 8660
37	+ 9135	+ 4848	— 1392	— 7071	— 9903	— 8746	— 5592
39	— 3090	— 8387	— 9945	— 7071	— 1045	+ 5446	+ 9511
41	— 9781	— 6018	+ 0698	+ 7071	+ 9976	+ 7986	+ 2079
43	+ 1045	+ 7547	+ 9994	+ 7071	+ 0349	— 6561	— 9945
45	+ 1	+ 7071	0000	— 7071	— 1	— 7071	0000
47	+ 1045	— 6561	— 9994	— 7071	+ 0349	+ 7547	+ 9945
49	— 9781	— 7986	— 0698	+ 7071	+ 9976	+ 6018	— 2079
51	— 3090	+ 5446	+ 9945	+ 7071	— 1045	— 8387	— 9511
53	+ 9135	+ 8746	+ 1392	— 7071	— 9903	— 4848	+ 5592
55	+ 5000	— 4226	— 9848	— 7071	+ 1736	+ 9063	+ 8660
57	— 8090	— 9336	— 2079	+ 7071	+ 9781	+ 3584	— 5878
59	— 6691	+ 2924	+ 9703	+ 7071	— 2419	— 9563	— 7431
61	+ 6691	+ 9744	+ 2756	— 7071	— 9613	— 2250	+ 7431
63	+ 8090	— 1564	— 9511	— 7071	+ 3090	+ 9877	+ 5878
65	— 5000	— 9962	— 3420	+ 7071	+ 9397	+ 0872	— 8660
67	— 9135	+ 0175	+ 9272	+ 7071	— 3746	— 9998	— 5592
69	+ 3090	+ 9986	+ 4067	— 7071	— 9135	+ 0523	+ 9511

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\sin k\varphi$

k \ φ	49°	50°	51°	52°	53°	54°	55°
1	+ 7547	+ 7660	+ 7771	+ 7880	+ 7986	+ 8090	+ 8192
3	+ 5446	+ 5000	+ 4540	+ 4067	+ 3584	+ 3090	+ 2588
5	— 9063	— 9397	— 9659	— 9848	— 9962	— 1	— 9962
7	— 2924	— 1736	— 0523	+ 0698	+ 1908	+ 3090	+ 4226
9	+ 9877	+ 1	+ 9877	+ 9511	+ 8910	+ 8090	+ 7071
11	+ 0175	— 1736	— 3584	— 5299	— 6820	— 8090	— 9063
13	— 9925	— 9397	— 8387	— 6947	— 5150	— 3090	— 0872
15	+ 2588	+ 5000	+ 7071	+ 8660	+ 9659	+ 1	+ 9659
17	+ 9205	+ 7660	+ 5446	+ 2756	— 0175	— 3090	— 5736
19	— 5150	— 7660	— 9336	— 9994	— 9563	— 8090	— 5736
21	— 7771	— 5000	— 1564	+ 2079	+ 5446	+ 8090	+ 9659
23	+ 7314	+ 9397	+ 9986	+ 8988	+ 6561	+ 3090	— 0872
25	+ 5736	+ 1736	— 2588	— 6428	— 9063	— 1	— 9063
27	— 8910	— 1	— 8910	— 5878	— 1564	+ 3090	+ 7071
29	— 3256	+ 1736	+ 6293	+ 9272	+ 9925	+ 8090	+ 4226
31	+ 9816	+ 9397	+ 6293	+ 1392	— 3907	— 8090	— 9962
33	+ 0523	— 5000	— 8910	— 9945	— 7771	— 3090	+ 2588
35	— 9962	— 7660	— 2588	+ 3420	+ 8192	+ 1	+ 8192
37	+ 2250	+ 7660	+ 9986	+ 8290	+ 3256	— 3090	— 8192
39	+ 9336	+ 5000	— 1564	— 7431	— 9986	— 8090	— 2588
41	— 4848	— 9397	— 9336	— 4695	+ 2250	+ 8090	+ 9962
43	— 7986	— 1736	+ 5446	+ 9703	+ 8746	+ 3090	— 4226
45	+ 7071	+ 1	+ 7071	0000	— 7071	— 1	— 7071
47	+ 6018	— 1736	— 8387	— 9703	— 4848	+ 3090	+ 9063
49	— 8746	— 9397	— 3584	+ 4695	+ 9744	+ 8090	+ 0872
51	— 3584	+ 5000	+ 9877	+ 7431	— 0523	— 8090	— 9659
53	+ 9744	+ 7660	— 0523	— 8290	— 9455	— 3090	+ 5736
55	+ 0872	— 7660	— 9659	— 3420	+ 5736	+ 1	+ 5736
57	— 9986	— 5000	+ 4540	+ 9945	+ 6293	— 3090	— 9659
59	+ 1908	+ 9397	+ 7771	— 1392	— 9205	— 8090	+ 0872
61	+ 9455	+ 1736	— 7771	— 9272	— 1219	+ 8090	+ 9063
63	— 4540	— 1	— 4540	+ 5878	+ 9877	+ 3090	— 7071
65	— 8192	+ 1736	+ 9659	+ 6428	— 4226	— 1	— 4226
67	+ 6820	+ 9397	+ 0523	— 8988	— 7547	+ 3090	+ 9962
69	+ 6293	— 5000	— 9877	— 2079	+ 8387	+ 8090	— 2588

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\sin k\varphi$

k \ φ	56°	57°	58°	59°	60°	61°	62°
1	+ 8290	+ 8387	+ 8480	+ 8572	+ 8660	+ 8746	+ 8829
3	+ 2079	+ 1564	+ 1045	+ 0523	0000	— 0523	— 1045
5	— 9848	— 9659	— 9397	— 9063	— 8660	— 8192	— 7660
7	+ 5299	+ 6293	+ 7193	+ 7986	+ 8660	+ 9205	+ 9613
9	+ 5878	+ 4540	+ 3090	+ 1564	0000	— 1564	— 3090
11	— 9703	— 9986	— 9903	— 9455	— 8660	— 7547	— 6157
13	+ 1392	+ 3584	+ 5592	+ 7314	+ 8660	+ 9563	+ 9976
15	+ 8660	+ 7071	+ 5000	+ 2588	0000	— 2588	— 5000
17	— 7880	— 9336	— 9976	— 9744	— 8660	— 6820	— 4384
19	— 2756	+ 0523	+ 3746	+ 6561	+ 8660	+ 9816	+ 9903
21	+ 9945	+ 8910	+ 6691	+ 3584	0000	— 3584	— 6691
23	— 4695	— 7771	— 9613	— 9925	— 8660	— 6018	— 2419
25	— 6428	— 2588	+ 1736	+ 5736	+ 8660	+ 9962	+ 9397
27	+ 9511	+ 9877	+ 8090	+ 4540	0000	— 4540	— 8090
29	— 0698	— 5446	— 8829	— 9998	— 8660	— 5150	— 0349
31	— 8988	— 5446	— 0349	+ 4848	+ 8660	+ 9998	+ 8480
33	+ 7431	+ 9877	+ 9135	+ 5446	0000	— 5446	— 9135
35	+ 3420	— 2588	— 7660	— 9962	— 8660	— 4226	+ 1736
37	— 9994	— 7771	— 2419	+ 3907	+ 8660	+ 9925	+ 7193
39	+ 4067	+ 8910	+ 9781	+ 6293	0000	— 6293	— 9781
41	+ 6947	+ 0523	— 6157	— 9816	— 8660	— 3256	+ 3746
43	— 9272	— 9336	— 4384	+ 2924	+ 8660	+ 9744	+ 5592
45	0000	+ 7071	+ 1	+ 7071	0000	— 7071	— 1
47	+ 9272	+ 3584	— 4384	— 9563	— 8660	— 2250	+ 5592
49	— 6947	— 9986	— 6157	+ 1908	+ 8660	+ 9455	+ 3746
51	— 4067	+ 4540	+ 9781	+ 7771	0000	— 7771	— 9781
53	+ 9994	+ 6293	— 2419	— 9205	— 8660	— 1219	+ 7193
55	— 3420	— 9659	— 7660	+ 0872	+ 8660	+ 9063	+ 1736
57	— 7431	+ 1564	+ 9135	+ 8387	0000	— 8387	— 9135
59	+ 8988	+ 8387	— 0349	— 8746	— 8660	— 0175	+ 8480
61	+ 0698	— 8387	— 8829	— 0175	+ 8660	+ 8572	— 0349
63	— 9511	— 1564	+ 8090	+ 8910	0000	— 8910	— 8090
65	+ 6428	+ 9659	+ 1736	— 8192	— 8660	+ 0872	+ 9397
67	+ 4695	— 6293	— 9613	— 1219	+ 8660	+ 7986	— 2419
69	— 9945	— 4540	+ 6691	+ 9336	0000	— 9336	— 6691

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

sin kφ

k \ φ	63°	64°	65°	66°	67°	67°,5	68°
1	+ 8910	+ 8988	+ 9063	+ 9135	+ 9205	+ 9239	+ 9272
3	— 1564	— 2079	— 2588	— 3090	— 3584	— 3827	— 4067
5	— 7071	— 6428	— 5736	— 5000	— 4226	— 3827	— 3420
7	+ 9877	+ 9994	+ 9962	+ 9781	+ 9455	+ 9239	+ 8988
9	— 4540	— 5878	— 7071	— 8090	— 8910	— 9239	— 9511
11	— 4540	— 2756	— 0872	+ 1045	+ 2924	+ 3827	+ 4695
13	+ 9877	+ 9272	+ 8192	+ 6691	+ 4848	+ 3827	+ 2756
15	— 7071	— 8660	— 9659	— 1	— 9659	— 9239	— 8660
17	— 1564	+ 1392	+ 4226	+ 6691	+ 8572	+ 9239	+ 9703
19	+ 8910	+ 6947	+ 4226	+ 1045	— 2250	— 3827	— 5299
21	— 8910	— 9945	— 9659	— 8090	— 5446	— 3827	— 2079
23	+ 1564	+ 5299	+ 8192	+ 9781	+ 9816	+ 9239	+ 8290
25	+ 7071	+ 3420	— 0872	— 5000	— 8192	— 9239	— 9848
27	— 9877	— 9511	— 7071	— 3090	+ 1564	+ 3827	+ 5878
29	+ 4540	+ 8290	+ 9962	+ 9135	+ 6018	+ 3827	+ 1392
31	+ 4540	— 0698	— 5736	— 9135	— 9925	— 9239	— 7880
33	— 9877	— 7431	— 2588	+ 3090	+ 7771	+ 9239	+ 9945
35	+ 7071	+ 9848	+ 9063	+ 5000	— 0872	— 3827	— 6428
37	+ 1564	— 4695	— 9063	— 9781	— 6561	— 3827	— 0698
39	— 8910	— 4067	+ 2588	+ 8090	+ 9986	+ 9239	+ 7431
41	+ 8910	+ 9703	+ 5736	— 1045	— 7314	— 9239	— 9994
43	— 1564	— 7880	— 9962	— 6691	+ 0175	+ 3827	+ 6947
45	— 7071	0000	+ 7071	+ 1	+ 7071	+ 3827	0000
47	+ 9877	+ 7880	+ 0872	— 6691	— 9998	— 9239	— 6947
49	— 4540	— 9703	— 8192	— 1045	+ 6820	+ 9239	+ 9994
51	— 4540	+ 4067	+ 9659	+ 8090	+ 0523	— 3827	— 7431
53	+ 9877	+ 4695	— 4226	— 9781	— 7547	— 3827	+ 0698
55	— 7071	— 9848	— 4226	+ 5000	+ 9962	+ 9239	+ 6428
57	— 1564	+ 7431	+ 9659	+ 3090	— 6293	— 9239	— 9945
59	+ 7071	+ 0698	— 8192	— 9135	— 1219	+ 3827	+ 7880
61	— 9877	— 8290	+ 0872	+ 9135	+ 7986	+ 3827	— 1392
63	+ 1564	+ 9511	+ 7071	— 3090	— 9877	— 9239	— 5878
65	+ 7071	— 3420	— 9962	— 5000	+ 5736	+ 9239	+ 9848
67	— 9877	— 5299	+ 5736	+ 9781	+ 1098	— 3827	— 8290
69	+ 4540	+ 9945	+ 2588	— 8090	— 8307	— 3827	+ 2079

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\sin k\varphi$

k \ φ	69°	70°	71°	72°	73°	74°	75°
1	+ 9336	+ 9397	+ 9455	+ 9511	+ 9563	+ 9613	+ 9659
3	— 4540	— 5000	— 5446	— 5878	— 6293	— 6691	— 7071
5	— 2588	— 1736	— 0872	0000	+ 0872	+ 1736	+ 2588
7	+ 8387	+ 7660	+ 6820	+ 5878	+ 4848	+ 3746	+ 2588
9	— 9877	— 1	— 9877	— 9511	— 8910	— 8090	— 7071
11	+ 6293	+ 7660	+ 8746	+ 9511	+ 9925	+ 9976	+ 9659
13	+ 0523	— 1736	— 3907	— 5878	— 7547	— 8829	— 9659
15	— 7071	— 5000	— 2588	0000	+ 2588	+ 5000	+ 7071
17	+ 9986	+ 9397	+ 7986	+ 5878	+ 3256	+ 0349	— 2588
19	— 7771	— 9397	— 9994	— 9511	— 7986	— 5592	— 2588
21	+ 1564	+ 5000	+ 7771	+ 9511	+ 9986	+ 9135	+ 7071
23	+ 5446	+ 1736	+ 9986	— 5878	— 8572	— 9903	— 9659
25	— 9659	— 7660	— 4226	0000	+ 4226	+ 7660	+ 9659
27	+ 8910	+ 1	+ 8910	+ 5878	+ 1564	— 3090	— 7071
29	— 3584	— 7660	— 9816	— 9511	— 6820	— 2419	+ 2588
31	— 3584	+ 1736	+ 6561	+ 9511	+ 9744	+ 7193	+ 2588
33	+ 8910	+ 5000	— 0523	— 5878	— 9336	— 9781	— 7071
35	— 9659	— 9397	— 5736	0000	+ 5736	+ 9397	+ 9659
37	+ 5446	+ 9397	+ 9563	+ 5878	— 0175	— 6157	— 9659
39	+ 1564	— 5000	— 9336	— 9511	— 5446	+ 1045	+ 7071
41	— 7771	— 1736	+ 5150	+ 9511	+ 9205	+ 4384	— 2588
43	+ 9986	+ 7660	+ 1219	— 5878	— 9816	— 8480	— 2588
45	— 7071	— 1	— 7071	0000	+ 7071	+ 1	+ 7071
47	+ 0523	+ 7660	+ 9925	+ 5878	— 1908	— 8480	— 9659
49	+ 6293	— 1736	— 8572	— 9511	— 3907	+ 4384	+ 9659
51	— 9877	— 5000	+ 3584	+ 9511	+ 8387	+ 1045	— 7071
53	+ 8387	+ 9397	+ 2924	— 5878	— 9998	— 6157	+ 2588
55	— 2588	— 9397	— 8192	0000	+ 8192	+ 9397	+ 2588
57	— 4540	+ 5000	+ 9986	+ 5878	— 3584	— 9781	— 7071
59	+ 9336	+ 1736	— 7547	— 9511	— 2250	+ 7193	+ 9659
61	— 9336	— 7660	+ 1908	+ 9511	+ 7314	— 2419	— 9659
63	+ 4540	+ 1	+ 4540	— 5878	— 9877	— 3090	+ 7071
65	+ 2588	— 7660	— 9063	0000	+ 9063	+ 7660	— 2588
67	— 8387	+ 1736	+ 9744	+ 5878	— 5150	— 9903	— 2588
69	+ 9877	+ 5000	— 6293	— 9511	— 0523	+ 9135	+ 7071

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\sin k\varphi$

k \ φ	76°	77°	78°	79°	80°	81°	82°
1	+ 9703	+ 9744	+ 9781	+ 9816	+ 9848	+ 9877	+ 9903
3	— 7431	— 7771	— 8090	— 8387	— 8660	— 8910	— 9135
5	+ 3420	+ 4226	+ 5000	+ 5736	+ 6428	+ 7071	+ 7660
7	+ 1392	+ 0175	— 1045	— 2250	— 3420	— 4540	— 5592
9	— 5878	— 4540	— 3090	— 1564	0000	+ 1564	+ 3090
11	+ 8988	+ 7986	+ 6691	+ 5150	+ 3420	+ 1564	— 0349
13	— 9994	— 9816	— 9135	— 7986	— 6428	— 4540	— 2419
15	+ 8660	+ 9659	+ 1	+ 9659	+ 8660	+ 7071	+ 5000
17	— 5299	— 7547	— 9135	— 9925	— 9848	— 8910	— 7193
19	+ 0698	+ 3907	+ 6691	+ 8746	+ 9848	+ 9877	+ 8829
21	+ 4067	+ 0523	— 3090	— 6293	— 8660	— 9877	— 9781
23	— 7880	— 4848	— 1045	+ 2924	+ 6428	+ 8910	+ 9976
25	+ 9848	+ 8192	+ 5000	+ 0872	— 3420	— 7071	— 9397
27	— 9511	— 9877	— 8090	— 4540	0000	+ 4540	+ 8090
29	+ 6947	+ 9563	+ 9781	+ 7547	+ 3420	— 1564	— 6157
31	— 2756	— 7314	— 9781	— 9455	— 6428	— 1564	+ 3746
33	— 2079	+ 3584	+ 8090	+ 9986	+ 8660	+ 4540	— 1045
35	+ 6428	+ 0872	— 5000	— 9063	— 9848	— 7071	— 1736
37	— 9272	— 5150	+ 1045	+ 6820	+ 9848	+ 8910	+ 4384
39	+ 9945	+ 8387	+ 3090	— 3584	— 8660	— 9877	— 6691
41	— 8290	— 9925	— 6691	— 0175	+ 6428	+ 9877	+ 8480
43	+ 4695	+ 9455	+ 9135	+ 3907	— 3420	— 8910	— 9613
45	0000	— 7071	— 1	— 7071	0000	+ 7071	+ 1
47	— 4695	+ 3256	+ 9135	+ 9205	+ 3420	— 4540	— 9613
49	+ 8290	+ 1219	— 6691	— 9998	— 6428	+ 1564	+ 8480
51	— 9945	— 5446	+ 3090	+ 9336	+ 8660	+ 1564	— 6691
53	+ 9272	+ 8572	+ 1045	— 7314	— 9848	— 4540	+ 4384
55	— 6428	— 9962	— 5000	+ 4226	+ 9848	+ 7071	— 1736
57	+ 2079	+ 9336	+ 8090	— 0523	— 8660	— 8910	— 1045
59	+ 2756	— 6820	— 9781	— 3256	+ 6428	+ 9877	+ 3746
61	— 6947	+ 2924	+ 9781	+ 6561	— 3420	— 9877	— 6157
63	+ 9511	+ 1564	— 8090	— 8910	0000	+ 8910	+ 8090
65	— 9848	— 5736	+ 5000	+ 9962	+ 3420	— 7071	— 9397
67	+ 7880	+ 8746	— 1045	— 9563	— 6428	+ 4540	+ 9976
69	— 4067	— 9986	— 3090	+ 7771	+ 8660	— 1564	— 9781

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\sin k\varphi$

k \ φ	83°	84°	85°	86°	87°	88°	89°	90°
1	+ 9925	+ 9945	+ 9962	+ 9976	+ 9986	+ 9994	+ 9998	+ 1
3	— 9336	— 9511	— 9659	— 9781	— 9877	— 9945	— 9986	— 1
5	+ 8192	+ 8660	+ 9063	+ 9397	+ 9659	+ 9848	+ 9962	+ 1
7	— 6561	— 7431	— 8192	— 8829	— 9336	— 9703	— 9925	— 1
9	+ 4540	+ 5878	+ 7071	+ 8090	+ 8910	+ 9511	+ 9877	+ 1
11	— 2250	— 4067	— 5736	— 7193	— 8387	— 9272	— 9816	— 1
13	— 0175	+ 2079	+ 4226	+ 6157	+ 7771	+ 8988	+ 9744	+ 1
15	+ 2588	0000	— 2588	— 5000	— 7071	— 8660	— 9659	— 1
17	— 4848	— 2079	+ 0872	+ 3746	+ 6293	+ 8290	+ 9563	+ 1
19	+ 6820	+ 4067	+ 0872	— 2419	— 5446	— 7880	— 9455	— 1
21	— 8387	— 5878	— 2588	+ 1045	+ 4540	+ 7431	+ 9336	+ 1
23	+ 9455	+ 7431	+ 4226	+ 0349	— 3584	— 6947	— 9205	— 1
25	— 9962	— 8660	— 5736	— 1736	+ 2588	+ 6428	+ 9063	+ 1
27	+ 9877	+ 9511	+ 7071	+ 3090	— 1564	— 5878	— 8910	— 1
29	— 9205	— 9945	— 8192	— 4384	+ 0523	+ 5299	+ 8746	+ 1
31	+ 7986	+ 9945	+ 9063	+ 5592	+ 0523	— 4695	— 8572	— 1
33	— 6293	— 9511	— 9659	— 6691	— 1564	+ 4067	+ 8387	+ 1
35	+ 4226	+ 8660	+ 9962	+ 7660	+ 2588	— 3420	— 8192	— 1
37	— 1908	— 7431	— 9962	— 8480	— 3584	+ 2756	+ 7986	+ 1
39	— 0523	+ 5878	+ 9659	+ 9135	+ 4540	— 2079	— 7771	— 1
41	+ 2924	— 4067	— 9063	— 9613	— 5446	+ 1392	+ 7547	+ 1
43	— 5150	+ 2079	+ 8192	+ 9903	+ 6293	— 0698	— 7314	— 1
45	+ 7071	0000	— 7071	— 1	— 7071	0000	+ 7071	+ 1
47	— 8572	— 2079	+ 5736	+ 9903	+ 7771	+ 0698	— 6820	— 1
49	+ 9563	+ 4067	— 4226	— 9613	— 8387	— 1392	+ 6561	+ 1
51	— 9986	— 5878	+ 2588	+ 9135	+ 8910	+ 2079	— 6293	— 1
53	+ 9816	+ 7431	— 0872	— 8480	— 9336	— 2756	+ 6018	+ 1
55	— 9063	— 8660	— 0872	+ 7660	+ 9659	+ 3420	— 5736	— 1
57	+ 7771	+ 9511	+ 2588	— 6691	— 9877	— 4067	+ 5446	+ 1
59	— 6018	— 9945	— 4226	+ 5592	+ 9986	+ 4695	— 5150	— 1
61	+ 3907	+ 9945	+ 5736	— 4384	— 9986	— 5299	+ 4848	+ 1
63	— 1564	— 9511	— 7071	+ 3090	+ 9877	+ 5878	— 4540	— 1
65	— 0872	+ 8660	+ 8192	— 1736	— 9659	— 6428	+ 4226	+ 1
67	+ 3256	— 7431	— 9036	+ 0349	+ 9336	+ 6947	— 3907	— 1
69	— 5446	+ 5878	+ 9659	+ 1045	— 8910	— 7431	+ 3584	+ 1

ЭБ "Научное наследие России"

III. ЧЕТЫРЕХЗНАЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ cos $k\varphi$

Приведенные четырехзначные числа представляют собой значения $10^4 \cdot \cos k\varphi$. При $\cos k\varphi = 1$ в тех же колонках стоит одна цифра «1».

k \ φ	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
1	+ 9998	+ 9994	+ 9986	+ 9976	+ 9962	+ 9945	+ 9925
3	+ 9986	+ 9945	+ 9877	+ 9781	+ 9659	+ 9511	+ 9336
5	+ 9962	+ 9848	+ 9659	+ 9397	+ 9063	+ 8660	+ 8192
7	+ 9925	+ 9703	+ 9336	+ 8829	+ 8192	+ 7431	+ 6561
9	+ 9877	+ 9511	+ 8910	+ 8090	+ 7071	+ 5878	+ 4540
11	+ 9816	+ 9272	+ 8387	+ 7193	+ 5736	+ 4067	+ 2250
13	+ 9744	+ 8988	+ 7771	+ 6157	+ 4226	+ 2079	— 0175
15	+ 9659	+ 8660	+ 7071	+ 5000	+ 2588	0000	— 2588
17	+ 9563	+ 8290	+ 6293	+ 3746	+ 0872	— 2079	— 4848
19	+ 9455	+ 7880	+ 5446	+ 2419	— 0872	— 4067	— 6820
21	+ 9397	+ 7431	+ 4540	+ 1045	— 2588	— 5878	— 8387
23	+ 9205	+ 6947	+ 3584	— 0349	— 4226	— 7431	— 9455
25	+ 9063	+ 6428	+ 2588	— 1736	— 5736	— 8660	— 9962
27	+ 8910	+ 5878	+ 1564	— 3090	— 7071	— 9511	— 9877
29	+ 8746	+ 5299	+ 0523	— 4384	— 8192	— 9945	— 9205

cos $k\varphi$

k \ φ	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°
1	+ 9903	+ 9877	+ 9848	+ 9816	+ 9781	+ 9744	+ 9703
3	+ 9135	+ 8910	+ 8660	+ 8387	+ 8090	+ 7771	+ 7431
5	+ 7660	+ 7071	+ 6248	+ 5736	+ 5000	+ 4226	+ 3420
7	+ 5592	+ 4540	+ 3420	+ 2250	+ 1045	— 0175	— 1392
9	+ 3090	+ 1564	0000	— 1564	— 3090	— 4540	— 5878
11	+ 0349	— 1564	— 3420	— 5150	— 6691	— 7986	— 8988
13	— 2419	— 4540	— 6248	— 7986	— 9135	— 9816	— 9994
15	— 5000	— 7071	— 8660	— 9659	— 1	— 9659	— 8660
17	— 7193	— 8910	— 9848	— 9925	— 9135	— 7547	— 5299
19	— 8829	— 9877	— 9848	— 8746	— 6691	— 3907	— 0698
21	— 9781	— 9877	— 8660	— 6293	— 3090	+ 0523	+ 4067
23	— 9976	— 8910	— 6248	— 2924	+ 1045	+ 4848	+ 7880
25	— 9397	— 7071	— 3420	+ 0872	+ 5000	+ 8192	+ 9848
27	— 8090	— 4540	0000	+ 4540	+ 8090	+ 9877	+ 9511
29	— 6157	— 1564	+ 3420	+ 7547	+ 9781	+ 9563	+ 6947

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\cos k\varphi$

k \ φ	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°
1	+ 9659	+ 9613	+ 9563	+ 9511	+ 9455	+ 9397	+ 9336
3	+ 7071	+ 6691	+ 6293	+ 5878	+ 5446	+ 5000	+ 4540
5	+ 2588	+ 1736	+ 0872	0000	— 0872	— 1736	— 2588
7	— 2588	— 3746	— 4848	— 5878	— 6820	— 7660	— 8387
9	— 7071	— 8090	— 8910	— 9511	— 9877	— 1	— 9877
11	— 9659	— 9976	— 9925	— 9511	— 8746	— 7660	— 6293
13	— 9659	— 8829	— 7547	— 5878	— 3907	— 1736	+ 0523
15	— 7071	— 5000	— 2588	0000	+ 2588	+ 5000	+ 7071
17	— 2588	+ 0349	+ 3256	+ 5878	+ 7986	+ 9397	+ 9986
19	+ 2588	+ 5592	+ 7986	+ 9511	+ 9998	+ 9397	+ 7771
21	+ 7071	+ 9135	+ 9986	+ 9511	+ 7771	+ 5000	+ 1564
23	+ 9659	+ 9903	+ 8572	+ 5878	+ 2250	— 1736	— 5446
25	+ 9659	+ 7660	+ 4226	0000	— 4226	— 7660	— 9659
27	+ 7071	+ 3090	— 1564	— 5878	— 8910	— 1	— 8910
29	+ 2588	— 2419	— 6820	— 9511	— 9816	— 7660	— 3584

$\cos k\varphi$

k \ φ	22°	22°,5	23°	24°	25°	26°	27°
1	+ 9272	+ 9239	+ 9205	+ 9135	+ 9063	+ 8988	+ 8910
3	+ 4067	+ 3827	+ 3584	+ 3090	+ 2588	+ 2079	+ 1564
5	— 3420	— 3827	— 4226	— 5000	— 5736	— 6428	— 7071
7	— 8988	— 9239	— 9455	— 9781	— 9962	— 9994	— 9877
9	— 9511	— 9239	— 8910	— 8090	— 7071	— 5878	— 4540
11	— 4695	— 3827	— 2924	— 1045	+ 0872	+ 2756	+ 4540
13	+ 2756	+ 3827	+ 4848	+ 6691	+ 8192	+ 9272	+ 9877
15	+ 8660	+ 9239	+ 9659	+ 1	+ 9659	+ 8660	+ 7071
17	+ 9703	+ 9239	+ 8572	+ 6691	+ 4226	+ 1392	— 1564
19	+ 5299	+ 3827	+ 2250	— 1045	— 4226	— 6947	— 8910
21	— 2079	— 3827	— 5446	— 8090	— 9659	— 9945	— 8910
23	— 8290	— 9239	— 9816	— 9781	— 8192	— 5299	— 1564
25	— 9848	— 9239	— 8192	— 5000	— 0872	+ 3420	+ 7071
27	— 5878	— 3827	— 1564	+ 3090	+ 7071	+ 9511	+ 9877
29	+ 1392	+ 3827	+ 6018	+ 9135	+ 9962	+ 8290	+ 4540

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

cos $k\varphi$

k \ φ	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°
1	+ 8829	+ 8746	+ 8660	+ 8572	+ 8480	+ 8387	+ 8290
3	+ 1045	+ 0523	0000	— 0523	— 1045	— 1564	— 2079
5	— 7660	— 8192	— 8660	— 9063	— 9397	— 9659	— 9848
7	— 9613	— 9205	— 8660	— 7986	— 7193	— 6293	— 5299
9	— 3090	— 1564	0000	+ 1564	+ 3090	+ 4540	+ 5878
11	+ 6157	+ 7547	+ 8660	+ 9455	+ 9903	+ 9986	+ 9703
13	+ 9976	+ 9563	+ 8660	+ 7314	+ 5592	+ 3584	+ 1392
15	+ 5000	+ 2588	0000	— 2588	— 5000	— 7071	— 8660
17	— 4384	+ 6820	— 8660	— 9744	— 9976	— 9336	— 7880
19	— 9903	— 9816	— 8660	— 6561	— 3746	— 0523	+ 2756
21	— 6691	— 3584	0000	+ 3584	+ 6691	+ 8910	+ 9945
23	+ 2419	+ 6018	+ 8660	+ 9925	+ 9613	+ 7771	+ 4695
25	+ 9397	+ 9962	+ 8660	+ 5736	+ 1736	— 2588	— 6428
27	+ 8090	+ 4540	0000	— 4540	— 8090	— 9877	— 9511
29	— 0349	— 5150	— 8660	— 9998	— 8829	— 5446	— 0698

cos $k\varphi$

k \ φ	35°	36°	37°	38°	39°	40°	41°
1	+ 8192	+ 8090	+ 7986	+ 7880	+ 7771	+ 7660	+ 7547
3	— 2588	— 3090	— 3584	— 4067	— 4540	— 5000	— 5446
5	— 9962	— 1	— 9962	— 9848	— 9659	— 9397	— 9063
7	— 4226	— 3090	— 1908	— 0698	+ 0523	+ 1736	+ 2924
9	+ 7071	+ 8090	+ 8910	+ 9511	+ 9877	+ 1	+ 9877
11	+ 9063	+ 8090	+ 6820	+ 5299	+ 3584	+ 1736	— 0175
13	— 0872	— 3090	— 5150	— 6947	— 8387	— 9397	— 9925
15	— 9659	— 1	— 9659	— 8660	— 7071	— 5000	— 2588
17	— 5736	— 3090	— 0175	+ 2756	+ 5446	+ 7660	+ 9205
19	+ 5736	+ 8090	+ 9563	+ 9994	+ 9336	+ 7660	+ 5150
21	+ 9659	+ 8090	+ 5446	+ 2079	— 1564	— 5000	— 7771
23	+ 0872	— 3090	— 6561	— 8988	— 9986	— 9397	— 7314
25	— 9063	— 1	— 9063	— 6428	— 2588	+ 1736	+ 5736
27	— 7071	— 3090	+ 1564	+ 5878	+ 8910	+ 1	+ 8910
29	+ 4226	+ 8090	+ 9925	+ 9272	+ 6293	+ 1736	— 3256

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\cos k\varphi$

k \ φ	42°	43°	44°	45°	46°	47°	48°
1	+ 7431	+ 7314	+ 7193	+ 7071	+ 6947	+ 6820	+ 6691
3	— 5878	— 6293	— 6691	— 7071	— 7431	— 7771	— 8090
5	— 8660	— 8192	— 7660	— 7071	— 6428	— 5736	— 5000
7	+ 4067	+ 5150	+ 6157	+ 7071	+ 7880	+ 8572	+ 9135
9	+ 9511	+ 8910	+ 8090	+ 7071	+ 5878	+ 4540	+ 3090
11	— 2079	— 3907	— 5592	— 7071	— 8290	— 9205	— 9781
13	— 9945	— 9455	— 8480	— 7071	— 5299	— 3256	— 1045
15	0000	+ 2588	+ 5000	+ 7071	+ 8660	+ 9659	+ 1
17	+ 9945	+ 9816	+ 8829	+ 7071	+ 4695	+ 1908	— 1045
19	+ 2079	— 1219	— 4384	— 7071	— 8988	— 9925	— 9781
21	— 9511	— 9986	— 9135	— 7071	— 4067	— 0523	+ 3090
23	— 4067	— 0175	+ 3746	+ 7071	+ 9272	+ 9998	+ 9135
25	+ 8660	+ 9962	+ 9397	+ 7071	+ 3420	— 0872	— 5000
27	+ 5878	+ 1564	— 3090	— 7071	— 9511	— 9877	— 8090
29	— 7431	— 9744	— 9613	— 7071	— 2756	+ 2250	+ 6691

$\cos k\varphi$

k \ φ	49°	50°	51°	52°	53°	54°	55°
1	+ 6561	+ 6428	+ 6293	+ 6157	+ 6018	+ 5878	+ 5736
3	— 8387	— 8660	— 8910	— 9135	— 9336	— 9511	— 9659
5	— 4226	— 3420	— 2588	— 1736	— 0872	0000	+ 0872
7	+ 9563	+ 9848	+ 9986	+ 9976	+ 9816	+ 9511	+ 9063
9	+ 1564	0000	— 1564	— 3090	— 4540	— 5878	— 7071
11	— 9998	— 9848	— 9336	— 8480	— 7314	— 5878	— 4226
13	+ 1219	+ 3420	+ 5446	+ 7193	+ 8572	+ 9511	+ 9962
15	+ 9659	+ 8660	+ 7071	+ 5000	+ 2588	0000	— 2588
17	— 3907	— 6428	— 8387	— 9613	— 9998	— 9511	— 8192
19	— 8572	— 6428	— 3584	— 0349	+ 2924	+ 5878	+ 8192
21	+ 6293	+ 8660	+ 9877	+ 9781	+ 8387	+ 5878	+ 2588
23	+ 6820	+ 3420	— 0523	— 4384	— 7547	— 9511	— 9962
25	— 8192	— 9848	— 9659	— 7660	— 4226	0000	+ 4226
27	— 4540	0000	+ 4540	+ 8090	+ 9877	+ 9511	+ 7071
29	+ 9455	+ 9848	+ 7771	+ 3746	— 1219	— 5878	— 9063

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

cos $k\varphi$

k \ φ	56°	57°	58°	59°	60°	61°	62°
1	+ 5592	+ 5446	+ 5299	+ 5150	+ 5000	+ 4848	+ 4695
3	— 9781	— 9877	— 9945	— 9986	— 1	— 9986	— 9945
5	+ 1736	+ 2588	+ 3420	+ 4226	+ 5000	+ 5736	+ 6428
7	+ 8480	+ 7771	+ 6947	+ 6018	+ 5000	+ 3907	+ 2756
9	— 8090	— 8910	— 9511	— 9877	— 1	— 9877	— 9511
11	— 3090	— 0523	+ 1392	+ 3256	+ 5000	+ 6561	+ 7880
13	+ 9903	+ 9336	+ 8290	+ 6820	+ 5000	+ 2924	+ 0698
15	— 5000	— 7071	— 8660	— 9659	— 1	— 9659	— 0866
17	— 6157	— 3584	— 0698	+ 2250	+ 5000	+ 7314	+ 8988
19	+ 9613	+ 9986	+ 9272	+ 7547	+ 5000	+ 1908	— 1392
21	— 1045	— 4540	— 7431	— 9336	— 1	— 9336	— 7431
23	— 8829	— 6293	— 2756	+ 1219	+ 5000	+ 7986	+ 9703
25	+ 7660	+ 9659	+ 9848	+ 8192	+ 5000	+ 0872	— 3420
27	+ 3090	— 1564	— 5878	— 8910	— 1	— 8910	— 5878
29	— 9976	— 8387	— 4695	+ 0175	+ 5000	+ 8572	+ 9994

cos $k\varphi$

k \ φ	63°	6.°	65°	66°	67°	67°,5	68°
1	+ 4540	+ 4384	+ 4226	+ 4067	+ 3907	+ 3827	+ 3746
3	— 9877	— 9781	— 9659	— 9511	— 9336	— 9239	— 9135
5	+ 7071	+ 7660	+ 8192	+ 8660	+ 9063	+ 9239	+ 9397
7	+ 1564	+ 0349	— 0872	— 2079	— 3256	— 3827	— 4384
9	— 8910	— 8090	— 7071	— 5878	— 4540	— 3827	— 3090
11	+ 8910	+ 9613	+ 9962	+ 9945	+ 9563	+ 9239	+ 8829
13	— 1564	— 3746	— 5736	— 7431	— 8746	— 9239	— 9613
15	— 7071	— 5000	— 2588	0000	+ 2588	+ 3827	— 5000
17	+ 9877	+ 9903	+ 9063	+ 7431	+ 5150	+ 3827	+ 2419
19	— 4540	— 7193	— 9063	— 9945	— 9744	— 9239	— 8480
21	— 4540	— 1045	+ 2588	+ 5878	+ 8387	+ 9239	+ 9781
23	+ 9877	+ 8480	+ 5736	+ 2079	— 1908	— 3827	— 5592
25	— 7071	— 9397	— 9962	— 8660	— 5736	— 3827	— 1736
27	— 1564	+ 3090	+ 7071	+ 9511	+ 9877	+ 9239	+ 8090
29	+ 8910	+ 5592	+ 0872	— 4067	— 7986	— 9239	— 9903

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\cos k\varphi$

k \ φ	69°	70°	71°	72°	73°	74°	75°
1	+ 3584	+ 3420	+ 3256	+ 3090	+ 2924	+ 2756	+ 2588
3	— 8910	— 8660	— 8387	— 8090	— 7771	— 7431	— 7071
5	+ 9659	+ 9848	+ 9962	+ 1	+ 9962	+ 9848	+ 9659
7	— 5446	— 6428	— 7314	— 8090	— 8746	— 9272	— 9659
9	— 1564	0000	+ 1564	+ 3090	+ 4540	+ 5878	+ 7071
11	+ 7771	+ 6428	+ 4848	+ 3090	+ 1219	— 0698	— 2588
13	— 9986	— 9848	— 9205	— 8090	— 6561	— 4695	— 2588
15	+ 7071	+ 8660	+ 9659	+ 1	+ 9659	+ 8660	+ 7071
17	— 0523	— 3420	— 6018	— 8090	— 9455	— 9994	— 9659
19	— 6293	— 3420	— 0175	+ 3090	+ 6018	+ 8290	+ 9659
21	+ 9877	+ 8660	+ 6293	+ 3090	— 0523	— 4067	— 7071
23	— 8387	— 9848	— 9744	— 8090	— 5150	— 1392	+ 2588
25	+ 2588	+ 6428	+ 9063	+ 1	+ 9063	+ 6428	+ 2588
27	+ 4540	0000	— 4540	— 8090	— 9877	— 9511	— 7071
29	— 9336	— 6428	— 1908	+ 3090	+ 7314	+ 9703	+ 9659

$\cos k\varphi$

k \ φ	76°	77°	78°	79°	80°	81°	82°
1	+ 2419	+ 2250	+ 2079	+ 1908	+ 1736	+ 1564	+ 1392
3	— 6691	— 6293	— 5878	— 5446	— 5000	— 4540	— 4067
5	+ 9397	+ 9063	+ 8660	+ 8192	+ 7660	+ 7071	+ 6428
7	— 9903	— 9998	— 9945	— 9744	— 9397	— 8910	— 8290
9	+ 8090	+ 8910	+ 9511	+ 9877	+ 1	+ 9877	+ 9511
11	— 4384	— 6018	— 7431	— 8572	— 9397	— 9877	— 9994
13	— 0349	+ 1908	+ 4067	+ 6018	+ 7660	+ 8910	+ 9703
15	+ 5000	+ 2588	0000	— 2588	— 5000	— 7071	— 8660
17	— 8480	— 6561	— 4067	— 1219	+ 1736	+ 4540	+ 6947
19	+ 9976	+ 9205	+ 7431	+ 4848	+ 1736	— 1564	— 4695
21	— 9135	— 9986	— 9511	— 7771	— 5000	— 1564	+ 2079
23	+ 6157	+ 8746	+ 9945	+ 9563	+ 7660	+ 4540	+ 0698
25	— 1736	— 5736	— 8660	— 9962	— 9397	— 7071	— 3420
27	— 3090	+ 1564	+ 5878	+ 8910	+ 1	+ 8910	+ 5878
29	+ 7193	+ 2924	— 2079	— 6561	— 9397	— 9877	— 7880

ЭБ "Научное наследие России"

Продолжение

$\cos k\varphi$

k \ φ	83°	84°	85°	86°	87°	88°	89°	90°
1	+ 1219	+ 1045	+ 0872	+ 0698	+ 0523	+ 0349	+ 0175	0000
3	— 3584	— 3090	— 2588	— 2079	— 1564	— 1045	— 0523	0000
5	+ 5736	+ 5000	+ 4226	+ 3420	+ 2588	+ 1736	+ 0872	0000
7	— 7547	— 6691	— 5736	— 4695	— 3584	— 2419	— 1219	0000
9	+ 8910	+ 8090	+ 7071	+ 5878	+ 4540	+ 3090	+ 1564	0000
11	— 9744	— 9135	— 8192	— 6947	— 5446	— 3746	— 1908	0000
13	+ 9998	+ 9781	+ 9063	+ 7880	+ 6293	+ 4384	+ 2250	0000
15	— 9659	— 1	— 9659	— 8660	— 7071	— 5000	— 2588	0000
17	+ 8746	+ 9781	+ 9962	+ 9272	+ 7771	+ 5592	+ 2924	0000
19	— 7314	— 9135	— 9962	— 9703	— 8387	— 6157	— 3256	0000
21	+ 5446	+ 8090	+ 9659	+ 9945	+ 8910	+ 6691	+ 3584	0000
23	— 3256	— 6691	— 9063	— 9994	— 9336	— 7193	— 3907	0000
25	+ 0872	+ 5000	+ 8192	+ 9848	+ 9659	+ 7660	+ 4226	0000
27	+ 1564	— 3090	— 7071	— 9511	— 9877	— 8090	— 4540	0000
29	— 3907	+ 1045	+ 5736	+ 8988	+ 9986	+ 8480	+ 4848	0000

IV. ЕСТЕСТВЕННЫЕ ШИРИНЫ γ_0 ЛИНИЙ $K\alpha_1$ И $K\alpha_2$

Элемент	$(\gamma_0)_{K\alpha_1}$, эв	$(\gamma_0)_{K\alpha_2}$, эв	Элемент	$(\gamma_0)_{K\alpha_1}$, эв	$(\gamma_0)_{K\alpha_2}$, эв
22 Ti	1,38	1,90	32 Ge	2,73	2,94
23 V	1,58	2,21	38 Sr	4,5	4,6
24 Cr	1,96	2,43	40 Zr	5,2	5,4
25 Mn	2,46	2,96	41 Nb	5,8	5,4
26 Fe	2,65	3,00	42 Mo	5,86	6,18
27 Co	2,45	3,12	44 Ru	6,8	6,7
28 Ni	2,26	3,03	45 Rh	7,3	7,2
29 Cu	2,31	3,21	46 Pd	7,8	7,9
30 Zn	2,44	2,90	47 Ag	8,6	8,7
31 Ga	2,40	2,55	74 W*)	(43,0)	(43,3)

*) Данные для 74 W, возможно, занижены.

ЭБ "Научное наследие России"

V. ШИРИНЫ K-УРОВНЯ

Элемент	γ_K', эв	Элемент	γ_K', эв	Элемент	γ_K', эв
12 Mg	0,44	24 Cr	0,84	40 Zr	3,55
13 Al	0,48	25 Mn	0,92	42 Mo	4,10
14 Si	0,51	26 Fe	1,00	45 Rh	5,38
15 P	0,54	27 Co	1,09	47 Ag	6,28
16 S	0,57	28 Ni	1,19	50 Sn	7,98
17 Cl	0,60	29 Cu	1,30	55 Cs	12,0
18 Ar	0,63	30 Zn	1,40	60 Nd	17,7
19 K	0,65	31 Ga	1,53	65 Tb	26
20 Ca	0,68	32 Ge	1,67	70 Yb	36
21 Sc	0,71	34 Se	1,98	75 Re	48
22 Ti	0,74	36 Kr	2,37	79 Au	61
23 V	0,79	38 Sr	2,82		

VI. ШИРИНЫ L_{II}- И L_{III}-УРОВНЕЙ

Элемент	$\gamma_{L_{II}}'$, эв	$\gamma_{L_{III}}'$, эв	Элемент	$\gamma_{L_{II}}'$, эв	$\gamma_{L_{III}}'$, эв
22 Ti	1,16	0,64	32 Ge	1,27	1,06
23 V	1,42	0,79	38 Sr	1,78	1,68
24 Cr	1,59	1,12	40 Zr	2,05	1,85
25 Mn	2,04	1,54	41 Nb	1,69	2,09
26 Fe	2,00	1,65	42 Mo	2,08	1,76
27 Co	2,03	1,36	44 Ru	1,84	1,94
28 Ni	1,84	1,07	45 Rh	1,82	1,92
29 Cu	1,91	1,01	46 Pd	1,89	1,99
30 Zn	1,50	1,04	47 Ag	2,42	2,32
31 Ga	1,02	0,87			

ЭБ "Научное наследие России"

ЛИТЕРАТУРА

К главе I

1. Piore E. R., Harvey G. G., Gyorgy E. M. and Kingston R. H. Rev. Sci. Instr. **23**, № 1, 8—12 (1952).
2. Eisenstein A., Rev. Sci. Instr. **13**, № 5, 208—212 (1942).
3. Bearden J. A. and Schwarz G., Phys. Rev. **79**, № 4, 674—684 (1950).
4. Нарбутт К. И., Изв. АН СССР, сер. физ. **17**, № 2, 249—254 (1953).
5. Блохин М. А., Приборы и стенды, тема 3, № П—56—453 (1956).
6. Старый И. Б., Зав. лаб. **20**, № 5, 626—627 (1954).
7. Нарбутт К. И., Гильварг А. Б., Вайнштейн Э. Е. и Беляев Л. М., Зав. лаб. **17**, № 12, 1485—1491 (1951).
8. Nilsson Å. and Ohlin P., Ark. Mat., Astr. och Fysik, **33A**, № 23 (1946). См. перевод в сборнике «Проблемы современной физики», 1956 г., № 10, стр. 25—32.
9. Nilsson Å., Ark. Fysik **6**, № 6, 513—592 (1953). См. перевод в сборнике «Проблемы современной физики», 1956 г., № 10, стр. 67—140.
10. Борисов Н. Д. и Фогель Я. М., ЖТФ **7**, № 9, 931—937 (1937).
11. Duane W., Proc. Nat. Acad. Sci. **13**, 662 (1927); **14**, 450 (1928); **15**, 805 (1929).
12. Björkesson A., Zs. f. Phys. **55**, 327 (1929).
13. Cauchois Y. et Hulubei H., C. R. Acad. Sci. **196**, 1590 (1933); **197**, 644 (1933).
14. Wilhelmy E., Phys. Rev. **47**, 324 (1935).
15. Bačkovský J., C. R. Acad. Sci. **202**, 1671 (1936).
16. Kunzl V. et Svobodova-Joanelli M., Bull. Intern. de l'Acad. Tcheque des Sciences **47**, 12 (1946).
17. Groven L., C. R. Acad. Sci. **208**, 182 (1939); Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belgique **25**, 329 (1939).
18. Groven L., Ann. de Phys. **4**, 62—104 (1949).
19. Groven L. et Lagasse A., C. R. Acad. Sci. **228**, № 21, 1642—1644 (1949).
20. Alexander E. und Faessler A., Zs. f. Phys. **68**, 260—266 (1931).
21. Борисов Н. Д. и Фогель Я. М., ЖЭТФ **5**, № 8, 744—750 (1935); ЖТФ, **8**, № 20, 1799—1804 (1938); **17**, № 5, 599—612 (1947).
22. Красников А. И., ЖЭТФ **4**, № 2, 170—177 (1934).
23. Friedman H. and Birks L. S., Rev. Sci. Instr. **19**, № 5, 323—330 (1948).
24. Adler I. and Axelrod J. M., J. Opt. Soc. Amer. **43**, № 9, 769—772 (1953).
25. Werner O., Arch. Eisenhüttenw. **26**, № 12, 721—737 (1955).
26. Красников А. И., ЖЭТФ **4**, № 2, 178—182 (1934); Зав. лаб. **7**, № 3, 307—312 (1938); **8**, № 4—5, 458—461 (1939).
27. Блохин М. А., Зав. лаб. **16**, № 6, 681—687 (1950).
28. Блохин М. А., Зав. лаб. **16**, № 8, 941—948 (1950).

ЭБ "Научное наследие России"

29. Нарбутт К. И. и Фридман Е. М., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, № 1, 136—141 (1956).
30. Раков В. И., Электронные рентгеновские трубки, Госэнергоиздат, Л.—М., 1952 г.

К главе II

1. Шмелев В. К., Рентгеновские аппараты, Госэнергоиздат, М. — Л., 1949 г.
2. Дмоховский В. В. и Рудерман А. И., Рентгенографический справочник, М., 1949 г.
3. Beckman O., Ark. Fysik **9**, № 32, 495—529 (1955).
4. Баев Б. В., Воротников П. Е., Гохберг Б. М., Сидоров Н. И., Шуф А. В. и Яньков Г. Б., ДАН СССР **101**, № 4, 637—639 (1955).
5. Горлов Г. В., Гохберг Б. М., Морозов В. М. и Отрощенко Г. А., ДАН СССР **102**, № 2, 237—239 (1955).
6. Шпольский Э. В., Атомная физика, т. II, Гостехиздат, 1950 г.
7. Намиас М. Е., Ядерная энергия, ИЛ, 1955 г.
8. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, изд. 2, Гостехиздат, 1957 г.
9. Skinner H. W. B. and Johnston J. E., Proc. Roy. Soc. **161A**, 420—440 (1937).
10. Фройман-А. И., Изв. АН СССР, сер. физ. **17**, № 2, 237—241 (1953).
11. Блохин М. А., Приборы и стенды, тема 3, № П—56—453 (1956).
12. LeMieux A. F. and Beeman W. W., Rev. Sci. Instr. **17**, № 4, 130—132 (1946).
13. Lees C. S. and Armitage M. D., Rev. Sci. Instr. **27**, № 8, 300—301 (1950).
14. McKeown P. J. A. and G. R. Ubbelohde, J. Sci. Instrum. **31**, № 9, 321—326 (1954).
15. Stone R. G., J. Sci. Instrum. **32**, № 8, 322—323 (1955).
16. Bearden J. A. and Schwarz G., Phys. Rev. **79**, № 4, 674—684 (1950).
17. Eisenstein A., Rev. Sci. Instr. **13**, № 5, 208—212 (1942).
18. Pepinsky R., Amer. Mineral. **33**, № 11—12, 771 (1948).
19. Williamson G. K. and Smallman R. E., J. Sci. Instrum. **31**, № 2, 68—69 (1954).
20. van Friesen S., Диссертация, Упсала, 1935 г.
21. Ohlin P., Диссертация, Упсала, 1941 г.
22. Parratt L. G. and Trischka J. W., Rev. Sci. Instr. **13**, № 1, 17—23 (1942).
23. Brogren G., Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. **14**, № 4, 1—64 (1949).
24. Nilsson Å., Ark. Fysik **6**, № 49, 513—592 (1953).
25. Pepinsky R. and Long H. M., Amer. Mineral. **33**, № 11—12, 772—773 (1948).
26. Хараджа Ф. Н., Общий курс рентгенотехники, Оборонгиз, 1940 г.
27. Савинский К. А., Зав. лаб. **21**, № 9, 1111—1127 (1955).
28. Ланис В. А. и Левина Л. Е., Практические основы вакуумных испытаний, Госэнергоиздат, 1955 г.
29. Спыну Г. А., Вакуумные уплотнения, Машгиз, Киев, 1956 г.
30. Электронная микроскопия, под ред. акад. Лебедева А. А., Гостехиздат, 1954 г.
31. Королев Б. И., Основы вакуумной техники, Госэнергоиздат, 1950 г.
32. Яккель Р., Получение и измерение вакуума, ИЛ, 1952 г.
33. Вакуумное оборудование и вакуумная техника, под ред. Гутри А. и Уокерлинга Р., ИЛ, 1951 г.
34. Holland-Merten E. L., Handbuch der Vakuumtechnik, Halle, 1953.
35. Иванов А. А., Электровакуумная технология, Госэнергоиздат, 1944 г.
36. Дэшман С., Научные основы вакуумной техники, ИЛ, 1950 г.
37. Heinze W., Einführung in die Vakuumtechnik, B. 1, Berlin, 1955.

ЭБ "Научное наследие России"

К главе III

1. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, изд. 2, Гостехиздат, 1957 г.
2. Хршановский С. А., Зав. лаб. **17**, № 4, 484—486 (1951).
3. Блохин М. А., Зав. лаб. **17**, № 12, 1501—1503 (1951).
4. Skinner H. W. B. and Johnston J. E., Proc. Roy. Soc. **161A**, 420 — 440 (1937).
5. Cady W. M. and Tomboulian D. H., Phys. Rev. **59**, № 4, 381—385 (1941).
6. Протопопов В. Н., Зав. лаб. **9**, № 11—12, 1283 (1940).
7. Протопопов В. Н., Зав. лаб. **14**, № 2, 196—201 (1948).
8. Протопопов В. Н., Зав. лаб. **14**, № 6, 687—692 (1948).
9. Terrey J. and Barrett A., J. Phys. Chem. **35**, 1156 (1931).
10. Демьяников И. Г., Изв. АН СССР, сер. физ. **15**, № 2, 239—242 (1951).
11. Демьяников И. Г., Зав. лаб. **19**, № 7, 817—820 (1953).
12. Sampson R., Monthly Notices Roy. Astr. Soc. **83**, 174 (1923).
13. Baker E., Proc. Roy. Soc. Edinburg **45**, 166 (1924—25).
14. Блохин М. А., Изв. АН СССР, сер. физ. **17**, № 2, 224—235 (1953).
15. Прокофьев В. К., Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Часть II, Методика, Гостехиздат, 1951 г.
16. Вайнштейн Э. Е., Методы количественного рентгено-спектрального анализа, Изд. АН СССР, 1956 г.
17. Honerjäger-Sohm M. und Kaiser H., Spectrochimica Acta **2**, 396 (1944).
18. Kaiser H., Spectrochimica Acta **3**, 159 (1948).
19. Вайнштейн Э. Е., Шевалеевский И. Д. и Кахана М. М., ЖАХ **7**, № 6, 363—376 (1952).
20. Вайнштейн Э. Е., ДАН СССР **92**, № 4, 723—725 (1953).
21. Вайнштейн Э. Е. и Кахана М. М., ЖАХ **9**, № 2, 113—115 (1954).
22. Блохин М. А. и Гусатинский А. Н., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, № 1, 125—132 (1956).
23. Льюис В. Б., Методы электрического счета альфа- и бета-частиц, Гостехиздат, 1949 г.
24. Дмоховский В. В. и Рудерман А. И., Рентгенотехнический справочник, М., 1949 г., стр. 261.
25. Nürnberg A., Agfa-Photomaterialien für Wissenschaft und Technik VEB W.Knapp Verlag, Halle (Saale), 1954 г., стр. 31, 114 и 118.
26. Шинтльмейстер И., Электронная лампа как прибор для физических измерений, Гостехиздат, 1949 г.
27. Элмор В. и Сендс М., Электроника в ядерной физике, ИЛ, 1953.
28. Бонч-Бруевич А. М., Применение электронных ламп в экспериментальной физике, Гостехиздат, 1954 г.
29. Taylor J. and Parrish W., Rev. Sci. Instr. **26**, № 4, 367—373 (1955).
30. Поройков И. В., Рентгенометрия, Гостехиздат, 1950 г.
31. Аглинцев К. К., Дозиметрия ионизирующих излучений, Гостехиздат, 1950 г.
32. Райский С. М. и Смирнов В. Ф., Физические основы метода радиоактивных индикаторов, Гостехиздат, 1956 г.
33. Векслер В., Грошев Л., и Исаев Б., Ионизационные методы исследования излучений, Гостехиздат, 1949 г.
34. Росси Б. и Штауб Г., Ионизационные камеры и счетчики, ИЛ, 1951 г.
35. Исаев Б. и Ступников Н., ЖЭТФ **8**, № 4, 492—497 (1938).
36. Боровский И. Б. и Блохин М. А., Изв. АН СССР, сер. физ. **5**, № 2—3, 196—200 (1941).
37. Jaffe A. A., Bull. Res. Council Israel **3**, № 4, 316—320 (1954).
38. Harrison G. R., Crawford R. C. and Hopkins J. I., Phys. Rev. **100**, № 3, 841—844 (1955).

ЭБ "Научное наследие России"

39. Miller D. G., Nucleonics **13**, № 2, 58—60 (1955).
40. Cockroft A. L. and Curran S. C., Rev. Sci. Instr. **22**, 37 (1951).
41. Amrehn H. und Kulenkampff H., Zs. f. Phys. **140**, № 4, 452—464 (1955).
42. Amrehn H., Zs. f. Phys. **144**, № 5, 529—537 (1956).
43. Taylor D. and Kilbey L. A., Atomics **4**, № 7, 155—164 (1953). См. также перевод в сборнике статей «Применение метода меченых атомов в физике и технике», ИЛ, 1955 г., стр. 53.
44. Taylor D., Nucleonics **11**, № 3, 40—43 (1953). См. также перевод в сборнике статей «Применение метода меченых атомов в физике и технике», ИЛ, 1955 г., стр. 64.
45. Kolb W., Röntgen-Bl. **9**, № 8, 241—254 (1956).
46. Jaeger R. und Kolb W., Strahlentherapie, Sonderband **35**, 285—289 (1956).
47. Rogosa G. L. and Peed W. F., Phys. Rev. **101**, № 2, 591—593 (1956).
48. Hendee C. F., Fine S. and Brown W. B., Rev. Sci. Instr. **27**, № 7, 531—535 (1956).
49. The General Electric X-ray diffraction unit., Atoms for Peace Digest **1**, № 25, 4—5 (1956).
50. West D., Progr. Nucl. Phys. **3**, 18—62 (1954).
51. Geiger H., Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534 (1913); Phys. Zs. **14**, 1129 (1913).
52. Geiger H. und Müller W., Phys. Zs. **29**, 839 (1928); **30**, 489 (1929).
53. Friedman H. and Birks L. S., Rev. Sci. Instr. **19**, № 5, 323—330 (1948).
54. Liebson S. H. and Friedman H., Rev. Sci. Instr. **19**, № 5, 303—306 (1948).
55. Блохин М. А., Зав. лаб. **16**, № 8, 941—948 (1950).
56. Блохин М. А., Зав. лаб. **16**, № 6, 681—687 (1950).
57. Bleeksma J., Kloos G. und Di Giovanni H. J., Philips' Techn. Rundsch. **10**, № 1, 1—13 (1948).
58. DuMond, Rev. Sci. Instr. **18**, № 9, 626—638 (1947). См. перевод в сборнике статей «Исследование радиоактивных излучений кристалл-дифракционным методом» (под ред. И. Б. Боровского), ИЛ, 1949 г., стр. 52—64.
59. Rogers J. L. and Chalklin F. C., Proc. Phys. Soc. **64A**, № 382, 935—936 (1951).
60. Rogers J. L. and Chalklin F. C., Proc. Phys. Soc. **67B**, № 412, 348—356 (1954).
61. Корф С., Счетчики электронов и ядерных частиц, ИЛ, 1947 г.
62. Блохин М. А., Рентгено-спектральная аппаратура, Приборы и стенды, тема 3, № П—56—453, М., 1956 г.
63. Nelson J. T., and Ellickson R. T., J. Opt. Soc. Amer. **45**, № 11, 984—986 (1955).
64. Brogren G. and Rylander C. G., Ark. Fysik **4**, H. 6, № 33, 495—499 (1952).
65. Mougin B., J. Phys. et Rad. **16**, № 4, 339 (1955).
66. Чечик Н. О., Файнштейн С. М. и Лифшиц Т. М., Электронные умножители, Гостехиздат, 1954 г.
67. Маркус Дж. и Целюф В., Технические применения электронно-ламповых схем, ИЛ, 1954 г.
68. Brentano J. C. M. and Ladany J., Rev. Sci. Instr. **25**, № 10, 1028—1029 (1954).
69. Morton G. A. and Robinson R. W., Nucleonics **7**, № 4, 25 (1949).
70. Lindell B., Acta Radiologica **41**, 353—376 (1954).
71. Ehrlich M., J. Res. Nat. Bur. Stand. **54**, № 2, 107—118 (1955).
72. Engelkemeir D. W., Rev. Sci. Instr. **27**, № 8, 589—591 (1956).
73. West. H. J., Meyerhof W. E. and Hofstadter R., Phys. Rev. **81**, № 1, 141—142 (1951).
4. Wright G. T., J. Sci. Instrum. **31**, № 12, 462—465 (1954).

ЭБ "Научное наследие России"

75. Беляев Л. М., Нарбутт К. И., Столярова Е. Л., Константинов И. Е., Алексеев В. А., Гильварг А. Б. и Смирнова И. С., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, № 7, 801—808 (1956).
76. Garlick G. F. J. and Wright G. T., Proc. Phys. Soc. **65B**, 415 (1952).
77. Биркс Дж., Сцинтилляционные счетчики, ИЛ, 1955 г.
78. Hutchinson G. W., Nucleonics **11**, № 2, 24 (1953).
79. Meyerhof W. E. and West H. J., Rev. Sci. Instr. **25**, № 10, 1025 (1954).
80. Лифшиц Т. М., УФН 50, № 3, 365—432 (1953).
81. Garlick G. F. J., J., Sci. Instrum. **32**, № 10, 369—371 (1955).
82. Allen J. S., Phys. Rev. **55**, 966—971 (1939).
83. Eisenstein A. and Gingrich N. S., Rev. Sci. Instr. **12**, № 12, 582—586 (1941).
84. Allen J. S., Rev. Sci. Instr. **18**, № 10, 739—749 (1947).
85. Gyorgy E. M. and Kingston R. H., Phys. Rev. **83**, № 1, 220 (1951).
86. Kingston R. H., Phys. Rev. **84**, № 5, 944—949 (1951).
87. Piore E. R., Harvey G. G., Gyorgy E. M. and Kingston R. H., Rev. Sci. Instr. **23**, № 1, 8—12 (1952).
88. Ефремов А. И. и Тютиков А. М., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, № 7, 794—797 (1956).
89. Frerichs R., Phys. Rev. **72**, № 7, 594—601 (1947).
90. Zizzo S. and Platt J. B., Phys. Rev. **76**, № 5, 704—705 (1949).
91. Schnürer E., Ann. d. Physik **15**, № 1, 15—20 (1954).
92. Коноваленко Б. М., Рывкин С. М. и Тучкевич В. М., ЖТФ **25**, № 1, 18—20 (1955).
93. Рывкин С. М., ЖТФ **26**, № 12, 2667—2683 (1956).
94. Simon H., Ann. d. Physik **12**, 45 (1953). См. также реферат: УФН **51**, № 3, 416—418 (1953).
95. Dufford R. T. and Hammond H. E., Phys. Rev. **33**, 124 (1929).
96. Blet G., C. R. Acad. Sci. **238**, № 1, 72—73 (1954).
97. Комовский Г. Ф., Никольский В. С. и Воскресенская Л. А., Зав. лаб. **20**, № 5, 571—574 (1954).
98. Rump W., Zs. f. Phys. **27**, 257—284 (1924).
99. Laughlin J. S., Beattie J. W., Henderson W. J. and Harvey R. A., Amer. J. Roentgenol. and Therapy **70**, № 2, 294—312 (1953).
100. Кольрауш Ф., Краткое руководство к практическим занятиям по физике, Изд. 2-е, Матезис, Одесса, 1924 г.
101. Яковлев К. П., Математическая обработка результатов измерений, Гостехиздат, 1950 г.
102. Маликов М. Ф., Точные измерения, Стандартгиз, 1935 г.
103. Alexander L., Kummer E. and Klug H., J. Appl. Phys. **20**, № 8, 735—740 (1949).
104. Eisenstein A., Rev. Sci. Instr. **13**, № 5, 208—212 (1942).
105. Pepinsky R. and Long H. M., Amer. Mineral. **33**, № 11—12, 772—773 (1948).
106. Pepinsky R., Amer. Mineral. **33**, № 11—12, 771 (1948).
107. Hall W. H., Arndt U. W. and Smith R. A., Proc. Phys. Soc. **62A**, № 358, 631—638 (1949).
108. Coyle R. A., Hale K. F. and Wainwright C., J. Sci. Instrum. **30**, № 5, 151—155 (1953).
109. Arndt U. W., Coates W. A. and Riley D. P., Proc. Phys. Soc. **66B**., № 408, 1009—1016 (1953).
110. Williamson G. K. and Smallman R. E., J. Sci. Instrum. **30**, № 9, 341 (1953).
111. Eastabrook J. N. and Hughes J. W., J. Sci. Instrum. **30**, № 9, 317—320 (1953).
112. Hughes J. W. and Pike E. R., J. Sci. Instrum. **33**, № 5, 204 (1956).

ЭБ "Научное наследие России"

113. Yoneda Y., Kohra K. and Futagami T., Mem. Fac. Engng Kyushu Univ. **15**, № 1, 165—179 (1955).
114. Граевская Я. И., Иверонова В. И. и Тарасова В. П., Кристаллография **1**, № 4, 442—445 (1956).
115. Gillam E. and Cole D. G., J. Sci. Instrum. **30**, № 11, 429—430 (1953).
116. Gillam E. and Heal H. T., Brit. J. Appl. Phys. **3**, 353—358 (1952).
117. Bond W. L., Acta Cryst. **8**, 741—746 (1955).
118. Benedict T. S., Acta Cryst. **8**, 747—752 (1955).
119. Jones C. K., Rev. Sci. Instr. **24**, № 5, 380—387 (1953).
120. Rothe H. und Kramer L., Exp. Techn. d. Phys. **5**, № 1, 17—13 (1957).

К главе IV

1. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, изд. 2, Гостехиздат, 1957 г.
2. Bragg W. L., Proc. Cambr. Phil. Soc. **17**, 43 (1913).
3. Bragg W. H., and W. L. Proc. Roy. Soc. **88A**, 428 (1913).
4. Борисов Н. Д., ЖЭТФ **6**, 433 (1936).
5. Soller W., Phys. Rev. **24**, 158—167 (1924).
6. v. Hámos L., Naturwiss. **20**, № 38, 705 (1932).
7. v. Hámos L., Ann. d. Physik **17**, № 6, 716—724 (1933).
8. Kunzl V., C. R. Acad. Sci. **201**, № 16, 656—658 (1935).
9. Dolejšek V. et Tayerle M., C. R. Acad. Sci. **205**, 605—607 (1937).
10. Dolejšek V. et Tayerle M., C. R. Acad. Sci. **205**, 1143—1145 (1937).
11. Van der Berg C. B. and Brinkman H., Physica **21**, №-2, 85—102 (1955).
12. Johann H. H., Zs. f. Phys. **69**, № 3/4, 185—206 (1931).
13. Борисов Н. Д., Тр. Ин-та черной металлургии АН УССР **6**, 110—115 (1953).
14. Brogren G., Ark. Fysik **9**, № 3, 287—292 (1955).
15. Протопопов В. Н., Зав. лаб. **14**, № 2, 196—201 (1948).
16. Протопопов В. Н., Зав. лаб. **17**, № 5, 570—575 (1951).
17. Johansson T., Zs. f. Phys. **82**, 507—528 (1933).
18. Cauchois Y., Tiedema T. J. et Burgers W. G., Acta Cryst. **3**, № 5, 372—374 (1950).
19. Tiedema T. J., Acta Cryst. **2**, № 5, 261—262 (1949).
20. Cauchois Y., Phys. et Rad. **3**, № 7, 320 (1932).
21. Cauchois Y., Phys. et Rad. **4**, № 2, 61 (1933).
22. Ingelstam E., Zs. f. Phys. **84**, 801—810 (1933).
23. Блохин М. А., Зав. лаб. **16**, № 6, 681—687 (1950).
24. Блохин М. А., Приборы и стенды, тема **3**, № П—56—453 (1956).
25. Нарбутт К. И., Изв. АН СССР, сер. физ. **17**, № 2, 249—254 (1953).
26. Despujoles J., J. Phys. et Rad., Physique appl. **13**, suppl. au № 2, 31A—41A (1952).
27. Протопопов В. Н., ЖТФ **10**, № 15, 1281—1288 (1940).
28. DuMond J. W. M., Rev. Sci. Instr. **18**, № 9, 626—638 (1947).
29. Brogren G., Ark. Fysik **8**, № 4, 371—382 (1954).
30. Протопопов В. Н., Зав. лаб. **16**, № 6, 706—708 (1950).
31. Комовский Г. Ф., Зав. лаб. **14**, № 1, 59 (1948).
32. Гильварг А. Б., Зав. лаб. **15**, № 12, 1482—1486 (1949).
33. Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И. и Гильварг А. Б., Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, № 6, 207—244 (1951).
34. Faessler A. und Kupferle G., Zs. f. Phys. **93**, 237 (1935).
35. Ingelstam E., Ark. Mat., Astr. o Fysik, **27B**, H. 1., № 4 (1940).
36. Brogren G., Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsal. IV, **14**, № 4, 1—64 (1949).
37. Brogren G., Ark. Fysik **6**, H. 6, № 46, 479—490 (1953).
38. Brogren G. and Friskopp K. G., Ark. Mat., Astr. o. Fys. **36B**, H. 2, № 4, 1—5 (1948).

ЭБ "Научное наследие России"

39. Brogren G. and Haeggblom L. E., Ark. Fysik **6**, H. 2, № 18, 171—176 (1953).
40. Brogren G., Ark. Mat., Astr. o. Fysik **36B**., H. 2, № 3, 1—3 (1948).
41. Вайнштейн Э. Е. и Кахана М. М., Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии, Изд. АН СССР, 1953 г.
42. Brogren G., Ark. Fysik **6**, H. 4, № 31, 321—334 (1953).
43. Hirsh F. R. and DuMond J. W. M., Phys. Rev. **54**, 789 (1938).
44. Bozorth R. M., and Haworth F. E., Phys. Rev. **53**, № 7, 538—544 (1938).
45. Birks L. S. and Brooks E. J., Rev. Sci. Instr. **24**, № 10, 992 (1953).
46. Albert L., Zs. f. Phys. **143**, № 5, 513—532 (1956). См. перевод в сборнике «Проблемы современной физики», № 10, 51—66 (1956).
47. DuMond J. W. M., Lind D. A. and Cohen E. R., Rev. Sci. Instr. **18**, № 9, 617—626 (1947).
48. Нарбутт К. И., Гильварг А. Б., Вайнштейн Э. Е. и Беляев Л. М., Зав. лаб. **17**, № 12, 1485—1491 (1951).
49. Wooster W. A., J. Sci. Instrum. **26**, № 5, 156—157 (1949).
50. Гильварг А. Б., ДАН СССР **72**, № 3, 489—491 (1950).
51. Kiyono S., Sci. Rep. Tohoku Univ. **34**, № 1, 49—51 (1950).
52. Красников А. И., ЖЭТФ **9**, № 10, 1194—1203 (1939).
53. Красников А. И., ЖЭТФ **2**, № 1, 78—81 (1932).
54. Friedman H. and Birks L. S., Rev. Sci. Instr. **19**, № 5, 323—330 (1948).
55. Werner O., Arch. Eisenhüttenw. **26**, № 12, 721—737 (1955).
56. Lang G., Zs. Metallkunde **46**, № 9, 616—620 (1955).
57. Birks L. S., Rev. Sci. Instr. **22**, № 12, 891—894 (1951).
58. Dyroff G. V. and Skiba P., Anal. Chem. **26**, № 11, 1774—1778 (1954).
59. Hendee C. F., Fine S. and Brown W. B., Rev. Sci. Instr. **27**, № 7, 531—535 (1956).
60. Watson B. B., Rev. Sci. Instr. **8**, № 12, 480—485 (1937).
61. Edwards J. E., Pool M. L. and Blake F. C., Phys. Rev. **67**, № 5/6, 150—152 (1945).
62. Борисов Н. Д. и Фогель Я. М., Авт. свид. № 45749 от 13 мая 1935 г.
63. Нарбутт К. И., Вайнштейн Э. Е., Гильварг А. Б. и Беляев Л. М., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, № 1, 152—160 (1956).
64. Haglund Ph., Ark. Mat., Astr. o. Fysik **28A**, № 8, 1—29 (1941).
65. Rule K. C., Phys. Rev. **66**, № 7/8, 199—209 (1944).
66. Sandström A. E., Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsal. **9**, № 11, 1—92 (1935).
67. Sanner H., Диссертация, Упсала, 1941 г.
68. Старый И. Б., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, № 7, 798—800 (1956).
69. Трапезников В. А. и Немнонов С. А., Физ. мет. и металловед. **1**, № 3, 562—563 (1955).
70. Борисов Н. Д., Тр. Ин-та черной металлургии АН УССР. **6**, 101—109 (1953).
71. Morlet J., Acad. Roy. Belgique, Bull. Cl. Sci. **39**, № 2, 205—215 (1953).
72. Marmier P., Blaser J.-P., Preiswerk P. et Scherrer P., Helv. Phys. Acta **22**, 155—163 (1949).
73. Beckman O., Ark. Fysik **9**, № 32, 495—529 (1955).
74. DuMond J. W. M., Rev. Sci. Instr. **18**, № 9, 626—638 (1947). См. перевод в сборнике «Исследование радиоактивных излучений кристалл-диффракционным методом», ИЛ, 1949 г., стр. 52.
75. Боровский И. Б. и Ильин Н. П., ДАН СССР **106**, № 4, 654—656 (1956).
76. Боровский И. Б. и Ильин Н. П., в сб. «Исследования по жаропрочным сплавам», М., Издат. АН СССР, 1956 г., стр. 25—32.

ЭБ "Научное наследие России"

77. Ohlin P., Диссертация, Упсала, 1941 г.
78. Блохин М. А., Зав. лаб. **16**, № 8, 941—948 (1950).
79. Birks L. S., Rev. Sci. Instr. **22**, № 12, 891—894 (1951).
80. Sandström A. E., Ark. Fysik **4**, H. 6, № 36, 517—534 (1952).
81. Sandström A. E., Ark. Fysik **8**, № 10, 129—146 (1954).
82. Birks L. S. and Brooks E. J., Anal. Chem. **27**, № 3, 437—440 (1955).
83. Элмор В. и Сендс М., Электроника в ядерной физике, ИЛ, 1953.
84. Drahokoupil J., Mareš J., Českosl. časop. fys. **4**, № 6, 720 (1954).
85. Birks L. S. and Brooks E. J., Anal. Chem. **27**, № 7, 1147—1149 (1955).
86. Adler J. and Axelrod J. M., J. Optical Soc. Amer. **43**, № 9, 769—772 (1953).
87. Hasler M. F., Kemp J. W. and. Jones J. L., Bull. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. March, 1954.
88. Kemp J. W., Hasler M. F., Jones J. L. and Zeitz L., Spectrochim. Acta **7**, № 3, 141—148 (1955).
89. Lüscher E., Chem. Rundschau **6**, № 18, 307—308 (1953).
90. Lüscher E., Microchimica Acta, № 2—3, 696—702 (1955).
91. Чечик Н. О., Файнштейн С. М. и Лифшиц Т. М., Электронные умножители, Гостехиздат, 1954 г.
92. v. Hámos L., J. Sci. Instrum. **15**, 87—94 (1938).
93. v. Hámos L., Ark. Mat., Astr. o. Fysik **31A**, № 25, 1—11 (1944).
94. Castaing R., Rech. Aeronaut. № 23, 41—50 (1951).
95. Castaing R., Off. Nat. d'Etudes et de Rech. Aéronaut. № 55, 1—92 (1952).
96. Castaing R. and. Guinier A., Anal. Chem. **25**, № 5, 724—726 (1953).
97. Castaing R. et Descamps J., C. R. Acad. Sci. **237**, № 20, 1220—1222 (1953).
98. Castaing R. et Descamps J., Phys. et Rad. **16**, № 4, 304—317 (1955).
99. Cosslett V. and Duncum P., Nature **177**, № 4521, 1172—1173 (1956).
100. Вайнштейн Э. Е., Светосильная аппаратура для рентгеноспектрального анализа, Изд. АН СССР, 1957 г.
101. Birks L. S. and Brooks E. J., Rev. Sci. Instr. **28**, № 9, 709—712 (1957).

К главе V

1. Haglund Ph., Ark. Mat., Astr. o. Fysik **28A**, № 8, 1—70 (1941).
2. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, изд. 2, Гостехиздат, 1957 г.
3. Вайнштейн Э. Е., ЖАХ **8**, № 5, 311—313 (1953).
4. Блохин М. А., Зав. лаб. **17**, № 12, 1501—1503 (1951).
5. Tournarie M., J. Phys. et Rad. **15**, suppl. au № 1, 16A —22A (1954).
6. Spenser R. C., Phys. Rev. **38**, 618 (1931).
7. v. Cittert P. H., Zs. f. Phys. **69**, 298—308 (1931).
8. Burger H. C. und v. Cittert P. H., Zs. f. Phys. **79**, 722—730 (1932).
9. Ornstein L. S. und v. Wyk W. R., Zs. f. Phys. **78**, № 11/12, 734—743 (1932).
10. Smith L. P., Phys. Rev. **46**, № 5, 343—351 (1934).
11. Шорыгин П. П., ЖФХ **15**, 1072 (1941).
12. Вайнштейн Э. Е., Усп. химии **15**, № 3, 269—296 (1946).
13. Чулановский В. М. и Тиморева А. В., Изв. АН СССР, сер. физ. **11**, № 4, 376—381 (1947).
14. Сущинский М. М., ЖЭТФ **25**, № 1, 87—94 (1953).
15. Пейсахсон И. В., Изв. АН СССР, сер. физ. **18**, № 6, 680 (1954).
16. Пейсахсон И. В., Вести. Ленингр. ун-та, № 5, 129—143 (1955).
17. Stokes A. R., Proc. Phys. Soc. **61**, 382—391 (1948).
18. Bracewell R. N., Austr. J. Phys. **8**, № 1, 61—67 (1955).
19. Блохин М. А., ДАН СССР **107**, № 1, 33—36 (1956).
20. Блохин М. А., ДАН СССР **107**, № 2, 229—232 (1956).
21. Блохин М. А., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, № 1, 142—151 (1956).

ЭБ "Научное наследие России"

22. Никифоров И. Я., Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, № 10, 1362—1366 (1957).
23. Brogren G., Ark. Fysik **8**, № 4, 391—400 (1954).
24. Блохин М. А. и Саченко В. П., Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, № 10, 1343—1350 (1957).
25. Фадеева В. Н. и Терентьев Н. М., Таблицы значений интеграла вероятностей от комплексного аргумента, Гостехиздат, 1954 г.
26. Сегал Б. И. и Семендяев К. А., Пятизначные математические таблицы, Изд. АН СССР, 1950 г.
27. Skinner H. W. B., Rep. Progr. Phys. **5**, 257—283 (1939).
28. Weisskopf V. und Wiegner E., Zs. f. Phys. **63**, № 1/2, 54—73 (1930).

К главе VI

1. Davis E. N. and van Nordstrand R. A., Anal. Chem. **26**, № 6, 973—977 (1954).
2. Hendee C. F., Fine S. and Brown W. B., Rev. Sci. Instr. **27**, № 7, 531—535 (1956).
3. Dyroff G. V. and Skiba P., Anal. Chem. **26**, № 11, 1774—1778 (1954).
4. Macdonald G. L. and Harwood M. G., Brit. J. Appl. Phys. **6**, № 5, 168—172 (1955).
5. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, изд. 2, Гостехиздат, 1957 г.
6. Unnewehr E. C., Phys. Rev. **22**, 536 (1923).
7. Демьяников И. Г., Зав. лаб. **18**, № 10, 1223—1226 (1952).
8. Блохин М. А., Зав. лаб. **5**, № 9, 1126 (1936).
9. Блохин М. А., Зав. лаб. **15**, № 3, 365—366 (1949).
10. Вайнштейн Э. Е. и Кахана М. М., Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии, Изд. АН СССР, 1953 г.
11. Боровский И. Б. и Блохин М. А., Изв. АН СССР, сер. геолог., № 1, 185—193 (1937).
12. Боровский И. Б. и Блохин М. А., Изв. АН СССР, сер. геолог., № 5, 929—936 (1937).
13. Боровский И. Б., Блохин М. А. и Гржибовская Л. А., Изв. АН СССР, сер. физ. **4**, № 1, 122—124 (1940).
14. Иванов А. А., Боровский И. Б. и Ярош Н. А., Тр. Горно-геологич. ин-та УФАН, Свердловск, 1944 г.
15. Блохин М. А., Зав. лаб. **11**, № 11/12, 1069—1074 (1945).
16. Вайнштейн Э. Е., Методы количественного рентгено-спектрального анализа, Изд. АН СССР, 1956 г.

К главе VII

1. Блохин М. А., ЖТФ **7**, № 18—19, 1924—1927 (1937).
2. Хевеши Г. и Александер Э., Применение рентгеновых лучей в химическом анализе, ОНТИ, 1935 г.
3. Вайнштейн Э. Е. и Кахана М. М., Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии, Изд. АН СССР, 1953 г.
4. Вайнштейн Э. Е. и Туранская Н. В., ЖАХ **4**, № 6, 323—331 (1949).
5. Вайнштейн Э. Е., Штауберг И. Ф. и Мосальский А. Т., Опыт применения рентгено-спектрального метода анализа для контроля технологического процесса получения индивидуальных редкоземельных элементов. В сб. «Редкоземельные элементы», стр. 217—238, Изд. АН СССР, 1958 г.
6. Вайнштейн Э. Е., Методы количественного рентгено-спектрального анализа, Изд. АН СССР, 1956 г.

ЭБ "Научное наследие России"

7. Боровский И. Б. и Блохин М. А., Изв. АН СССР, сер. геолог., № 1, 185—193 (1937).
8. Боровский И. Б., и Блохин М. А., Изв. АН СССР, сер. геолог., № 5, 929—936 (1937).
9. Борисов Н. Д. и Фогель Я. М., Зав. лаб. **8**, 461—465 (1939).
10. Борисов Н. Д. и Фогель Я. М., ЖТФ **10**, № 13, 1085—1092 (1940).
11. Блохин М. А., Зав. лаб. **11**, № 11/12, 1069—1074 (1945).
12. Воронова Л. А., Зав. лаб. **11**, № 11/12, 1075—1077 (1945).
13. Иванов А. А., Боровский И. Б. и Ярош Н. А., Тр. Горно-геологич. ин-та УФАН, № 5, 1944 г.
14. Боровский И. Б., Зав. лаб. **14**, № 11, 1335—1343 (1948).
15. Боровский И. Б., Блохин М. А. и Гржибовская Л. А., Изв. АН СССР, сер. физ. **4**, № 1, 122—124 (1940).
16. Демьяников И. Г., Изв. АН СССР, сер. физ. **15**, № 2, 239—242 (1951).
17. Despujoles J., J. Phys. et Rad., Phys. appl. **13**, suppl. au № 2, 31A—41A (1952).
18. Демьяников И. Г., Зав. лаб. **19**, № 7, 817—820 (1953).
19. Вайнштейн Э. Е. и Туранская Н. В., ЖАХ **7**, № 6, 363—377 (1952).
20. Вайнштейн Э. Е. и Туранская Н. В., ЖАХ **8**, № 6, 346—352 (1953).
21. Вайнштейн Э. Е., Шевалеевский И. Д. и Штауберг И. Ф., ЖАХ **10**, № 1, 14—19 (1955).

К главе VIII

1. v. Hámos L., Ark. Mat. Astr. o. Fysik **31A**, № 25, 1—11 (1945).
2. Блохин М. А. Методы рентгено-спектрального анализа, Докт. диссертация, М., 1951.
3. Scherman J., ASTM Spec. Techn. Publ. № 157, 27—33 (1954).
4. Scherman J., Spectrochim. Acta **7**, № 5, 283—306 (1955).
5. Beattie H. J. and Brissey R. M., Anal. Chem. **26**, № 6, 980—983 (1954).
6. Koh P. K., Caugherty B. and Burket R. E., J. Appl. Phys. **23**, № 6, 668 (1952).
7. Despujoles J., J. Phys. et Rad., Phys. appl. **13**, suppl. au № 2, 31A—41A (1952).
8. Gillam E. and Heal H. T., Brit. J. Appl. Phys. **3**, 353—358 (1952).
9. Campbell W. J. and Carl H. F., Anal. Chem. **26**, № 5, 800—805 (1954).
10. Friedman H., Birks L. S. and Brooks E. J., ASTM Spec. Techn. Publ. № 157, 3—26 (1954).
11. Борисов Н. Д. и Фогель Я. М., ЖТФ **5**, № 8, 744—750 (1935).
12. Борисов Н. Д. и Фогель Я. М., ЖТФ **8**, № 20, 1799—1804 (1938).
13. Birks L. S. and Brooks E. J., Anal. Chem. **22**, № 8, 1017—1020 (1950).
14. Kokotailo G. T. and Damon G. F., Anal. Chem. **25**, № 8, 1185—1187 (1953).
15. Mortimore D. M., Romans P. A. and Tews J. L., Appl. Spectroscopy **8**, № 1, 24—28 (1954).
16. Drahokoupil J., Mareš J., Čescosl. časop. fys. **4**, № 6, 720 (1954).
17. Stevenson J. S., Amer. Mineral. **39**, № 5—6, 436—443 (1954).
18. Clark G. L. and Terford H. C., Anal. Chem. **26**, № 9, 1416—1418 (1954).
19. Adler I. and Axelrod J. M., J. Opt. Soc. Amer. **43**, № 9, 769—772 (1953).

ЭБ "Научное наследие России"

20. Adler I. and Axelrod J. M., Anal. Chem. **26**, № 5, 931—932 (1954).
21. Adler I. and Axelrod J. M., Spectrochim. Acta **7**, № 2, 91—99 (1955).
22. Adler I. and Axelrod J. M., Anal. Chem. **27**, № 6, 1002—1003 (1955).
23. King A. G. and Dunton P., Science **122**, № 3158, 72 (1955).
24. Блохин М. А., Зав. лаб. **16**, № 6, 681—687 (1950).
25. Блохин М. А., Зав. лаб. **16**, № 8, 941—948 (1950).
26. Brissey R. M. and Chase G. A., Amer. Machinist **97**, № 22, 886—887 (1953).
27. Dyroff G. V. and Sciba P., Anal. Chem. **26**, № 11, 1774—1778 (1954).
28. Michalisin J. R., Iron Age **174**, № 3, 108—110 (1954).
29. Birks L. S. and Brooks E. J., Anal. Chem. **27**, № 3, 437—440 (1955).
30. Gulbransen L. B., Anal. Chem. **27**, № 7, 1181—1182 (1955).
31. Grubb W. T. and Zemany P. D., Nature **176**, № 4474, 221 (1955).
32. Блохин М. А., Тимофеева Э. В. и Чухлов Г. З., Изв. АН СССР, сер. физ. **20**, № 7, 809—810 (1956).
33. Ивойлов А. С. и Лосев Н. Ф., Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, № 10, 1465—1468 (1957).
34. Лосев Н. Ф. Освоение и разработка флуоресцентных методов количественного рентгено-спектрального анализа, Отчет. Иргиредмет, Иркутск, 1957 г.
35. Koh P. K. and Caugherty B., J. Appl. Phys. **23**, № 4, 427 (1952).
36. Brissey R. M., Anal. Chem. **24**, № 6, 1034—1035 (1952).
37. Brissey R. M. and Chase G. A., Amer. Machinist **97**, № 9, 132—133 (1953).
38. Adler I. and Axelrod J. M., Anal. Chem. **26**, № 3, 423 (1954).
39. Pfeiffer H. G. and Zemany P. D., Nature **174**, № 4426, 397 (1954).
40. Tournay M., Bull. Soc. Franç. Minéral. et Cristallogr. **77**, № 4—6, 725—733 (1954).
41. Hasler M. F. and Kemp J. W., ASTM Spec. Techn. Publ. № 157, 34—42 (1954).
42. Clark G. L. and Terford H. C., Anal. Chem. **26**, № 9, 1416 (1954).
43. Brissey R. M., Liebhafsky H. A. and Pfeiffer H. G., ASTM Spec. Techn. Publ., № 157, 43—56 (1954).
44. Noakes G., ASTM Spec. Techn. Publ. № 157, 57—62 (1954).
45. Carl H. F. and Campbell W. J., ASTM Spec. Techn. Publ., № 157, 63—68 (1954).
46. Campbell W. J. and Carl H. F., Anal. Chem. **27**, № 12, 1884—1886 (1955).
47. Trail R. J., Canad. Mining J. **3**, № 76, 55—58 (1955).
48. The X-ray analysis of metallic elements in nonmetallic material, Spectrogr. News Letter **7**, № 3, 1—3 (1955).
49. Lamb F. W., Niebilsky L. M. and Kiefer E. W., Anal. Chem. **27**, 129, (1955).
50. Davis E. N. and Hoeck B. C., Anal. Chem. **27**, № 12, 1880—1884 (1955).
51. Rhodin T. N., Anal. Chem. **27**, № 12, 1857—1861 (1955).
52. Хевеши Г. и Александер Э., Применение рентгеновых лучей в химическом анализе. ОНТИ, 1935 г.
53. Хевеши Г., Рентгено-химический анализ и его применения, Госхимиздат, Л. — М., 1940 г.
54. Birks L. S., Brooks E. J. and Friedman H., Anal. Chem. **25**, № 5, 692—697 (1953).
55. Lüscher E., Chem. Rundschau **6**, № 18, 307—308 (1953).
56. Lüscher E., Microchim. Acta, № 2—3, 696—702 (1955).
57. Lang G., Zs. Metallkunde **46**, № 9, 616—620 (1955).
58. Werner O., Arch. Eisenhüttenw. **26**, № 12, 721—737 (1955).
59. Liebhafsky H. A., Anal. Chem. **26**, № 1, 26—31 (1954).

ЭБ "Научное наследие России"

60. Liebhafsky H. A. and Winslow E. H., Anal. Chem. **28**, № 4, 583—591 (1956).
61. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, изд. 2, Гостехиздат, 1957.
62. Recent advances in X-ray quantometry Spectrogr. News Letter **7**, № 2, 1—2 (1954).
63. Legrand C. et Trillat J.-J., Rev. Métallurgie **53**, № 8, 645—648 (1956).
64. Legrand C., J. Chim. Phys. et Phys.—Chim. Biol. **53**, № 7—8, 587—592 (1956).
65. New X-ray instrument measures metal coating to millionth of an inch, J. Opt. Soc. Amer. **46**, № 11, 1004—1005 (1956).
66. Liebhafsky H. A. and Zemany P. D., Anal. Chem. **28**, № 4, 455—459 (1956).
67. Hess B., Zs. Angew. Phys. **6**, № 1, 19—22 (1954).
68. Gunn E. L., Anal. Chem. **29**, № 2, 184—189 (1957).
69. Burnham H. D., Hower J. and Jones L. C., Anal. Chem. **29**, № 12, 1827—1834 (1957).
70. Libhafsky H. A. and Winslow E. H., Anal. Chem. **30**, № 4, Part 2, 580—589 (1958).

К главе IX

1. Glocker R. und Frohmayer W., Ann. d. Physik **76**, 369 (1925).
2. Liebhafsky H. A., Anal. Chem. **26**, № 1, 26—31 (1954).
3. Liebhafsky H. A. and Winslow E. H., Analyt. Chem. **28**, № 4, 583—591 (1956).
4. Блохин М. А., Физика рентгеновских лучей, изд. 2, Гостехиздат, 1957 г.
5. Despujoles J., J. Phys. et Rad. Phys. appl. **13**, suppl. au № 2, 31A—41A (1952).
6. Engström A. Rev. Sci. Instr. **18**, № 9, 681—682 (1947).
7. Драгокоупил Ю., Чехословацк. физич. журн. **1**, № 3—4, 157—165 (1952).
8. Hughes H. K. and Wilczewski J. W., Anal. Chem. **26**, № 12, 1889—1893 (1954).
9. Комовский Г. Ф., Никольский В. С. и Воскресенская Л. А., Зав. лаб. **20**, № 5, 571—574 (1954).
10. Cranston R. W., Matthews F. W. H. and Evans N., J. Inst. Petroleum **40**, № 362, 55—63 (1954).

ЭБ "Научное наследие России"

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Анализ качественный 164, 271—281
— количественный 284—330, 333—346
— полуколичественный 281—283
— руд 299, 329
— тройной смеси 311, 318
— углеводородов 340—342, 345, 346
— четырехкомпонентного сплава 326—329
Антисовпадений схема 96
Апертура кристалла 156—158, 165, 167, 177, 179, 181, 184, 207
— —, автоматическое регулирование 185, 186
Аттенюатор 344, 346

Бериллиевое окошко 30,31
Бескристальная спектрометрия 97, 115, 116
Брикеты, изготовление 307, 308

Вакуум 11, 13, 14, 33, 45, 49, 51, 54, 136
—, допустимая скорость натекания 52
—, измерение 53—55
—,— разрядником 53, 54
—, продолжительность откачки 51
—, скорость откачки 50, 51
— черный 54
Вакуумметр ионизационный 54
— комбинированный 54
— магнитный электроразрядный 55
Вакуумная канализация 50
— течь 52, 53
— установка 49, 50
Вакуумный вентиль 185
Вероятность перехода 286, 310
Взвешивание пробы 292
Время счета необходимое 127, 128
Вуаль пленки 57
Высоковольтный аппарат 32, 33
— —, внутреннее сопротивление 143, 144
— — «ВС-50-50» 33
— — конденсаторный полуволновый 38, 39
— — — стабиливольт 40
— — однокенотронный 34, 35
— — полуволновый 38
— — «УРС-70-К1» 32
— — четырехкенотронный 37
— — «ЭАЯ-160» 33
Высокочастотные затухающие волны 24, 25
— — колебания 26
Выход флуоресценции, см. Отдача флуоресценции

Газовыделение 51
Гармонический анализ графический по синусам 252—257
— — — и косинусам 261—267
Гейгеровская область 87, 103
— —, порог 103, 105
Гелиевое наполнение 178, 271
Генератор Ван-де-Граафа, см. Электростатический генератор
Гониометр вертикальный 211

Датчик интенсивности 46
Действие фотографическое 58, 59, 70—74, 78
Декатрон 97, 140
Денситометрическая характеристика 59, 60, 70, 72
— —, метод двух экспозиций 62, 63
— —, — дублетов 63—66
— —, — многих экспозиций 61
— — полулогарифмическая 60, 61, 68
Дефлектор электронов магнитный 22, 23
— — электростатический 192, 193
Дефокусировка 151
Диафрагма вакуумная 50
— Соллера, см. Многопластинчатая диафрагма
Динод 111, 112, 120
—, активация 120
Дискриминатор амплитуд импульсов 96, 103, 115
Дискриминация космического фона 135, 136
Дисперсия обратная волновая 211
— — линейная 148, 151, 161, 276, 277, 279, 280
— — угловая 148
Диффрактометр 98
Дифракционная решетка 32
— — плоская 271
Дозиметр рентгеновский 122

Единица X 226

Закон Вульфа-Брэгга 146, 166, 202, 211
Запись интенсивности непрерывная 142
Зернистость пробы 290

Избирательное возбуждение 298
— поглощение 298
Измерение спектрограммы 224
Интегральная гауссова кривая 259
Интегральное уравнение типа свертки 236
Интегральный синус 252, 261, 349
Интегратор импульсов 109, 203, 204
— —, время выжидания 110
— —, инерционность 232, 233
— тока 200
Интенсивность интегральная 137
— линии 137, 272
— —, влияние плотности образца 306
— —, — физического состояния образца 326
— —, — характера поверхности образца 326
— —, измерение 66—68, 108, 109, 305, 306
— — истинная 306
— —, относительное изменение 313, 314, 320
— — условная 315
— эмиссионного спектра 268
Ионизационная камера 41, 84, 89, 331, 332
— — контрольная, см. Монитор
— регистрация 41, 44, 81, 222, 293
Ионизационный прибор 82, 83
— —, амплитуда импульса 84
— —, входное окошко 87, 100

ЭБ "Научное наследие России"

Ионизационный прибор, мертвое пространство 87, 94, 99
— —, эффективность 89, 96, 102
— ток, измерение методом зарядки 90
— —, — — постоянного отклонения 90
— —, — — разряда 91
— —, область ограниченной пропорциональности 86, 103
— —, усиление газовое 85
— —, — электронное 83
Ионизация начальная 84, 95
— ударная 85, 86, 105
Ирисовый затвор 30
Искажение спектра гауссово 249
— — — дисперсионной линии 249, 250
— — геометрическое 236
— — дисперсионное 237, 238, 249, 252, 258
— — диффракционное 236
— —, общий случай 259—263
Искажения краевые 252, 267
Искра вакуумная высоковольтная 40
— — —, источник питания 40
Испарение в вакууме 23
Исправление полуступени 246—248
— спектра, метод столбиков 236, 238—248
— —, — ступеней 236
— —, —тригонометрических рядов 236, 249—268
— — поглощения 243, 257—259, 267
— столбика, см. Столбик единичный

Калориметр рентгеновский 123, 124
Калориметрическое тело 123—125
Камера-обскура 179
Кассета 180, 181, 183, 187
—, механизм для качания 184
Квантометр восьмиканальный 215, 216
— двухканальный, см. Спектрометр двухканальный
— трехканальный 213
— четырехканальный 213, 214, 330
—, ячейка дисперсионная 215
—, — недисперсионная 215, 216
Квартование пробы 289
Кенотрон 35—37
—, вольтамперная характеристика 36
Киловольтметр 47—49
— электростатический 47, 48

Кинопленка 57
Коллиматор Соллера 148, 176—178
Комбинационное рассеяние 236
Компаратор 224, 228
— с координатным столиком 228
Конденсатор 38—40
Коэффициент биномиальный 241
— вторичной электронной эмиссии 112, 119
— газового усиления 85
— ослабления 286, 341
— —, аддитивность 302
— — водорода 345
— — углеводородов 342
— — углерода 345
— переходный 284, 285, 288, 291, 292, 299, 309
— —, примерные значения 287
— поглощения 228, 229, 268, 270, 302, 317, 323, 334, 336, 337
Кристаллодержатель 172, 180, 184, 187, 207
Кристаллы 32
— алюминия 160, 167, 169
— гипса 167, 169, 171
— —, характер излома 169
—, изгиб пластический 171
—, — упругий 171
—, — чистый 172, 180
—, интенсивность отражения 168, 169
— кальцита 167—171
— каменной соли 151, 167—171, 177, 339

Кристаллы кварца 167, 168, 170, 171, 179—181, 281
— —, отжиг 175
—, косые плоскости 157, 158, 176
— люминесцирующие, см. Кристаллы сцинтиллирующие
—, межплоскостные расстояния 168—170, 224
—, — —, поправка на порядок отражения 170
—, — —, —температурная 170
—, методы изгиба 171—173, 339
—, — —, контроль оптический 172, 173
—, — —, — рентгеновский 173, 174
— мусковита, см. Кристаллы слюды
— слюды 167, 169, 171
— —, фигуры удара 169
— сцинтиллирующие 110, 111
— —, установка 111
— топаза 167—170
—, травление 171
— флюорита 167—170, 177
— фтористого лития 168
—, шлифовка и полировка 171

Линии спектра, дисперсионная форма 238, 249
— —, интерполирование 224—227
— —, контрастность 273, 274, 282
— — стандартные 222, 223, 248, 249, 250, 260, 277

Магнитная фокусировка 22
Межплоскостные расстояния, см. Кристаллы, межплоскостные расстояния
Метод добавок 293
— клина 68, 69
— разбавления пробы 306, 316
Меш 290
Мешающий элемент 298—300, 311, 312, 314—318, 321—323
Микроанализатор Бёркса и Брукса 218
— Боровского и Ильина 219
— Гамоша 217
— Кастена и Гинье 217, 218
—, топография примесей 220
Микрофотограмма 67, 74, 221, 223, 224, 227, 228
—, разметка 223, 227
Микрофотометр 57, 58, 66, 221—224, 230, 231
Мишень 22, 23, 30
Многопластинчатая диафрагма 163—166, 193, 196, 201, 204
Многопластинчатый коллиматор, см. Коллиматор Соллера
Монитор 45, 46, 82, 136—145, 208
—, применения 138, 139
—, учет мертвого времени 141
Монокристаллы, см. Кристаллы

Наконечник анода 15, 18, 28, 275, 276
— —, рифление 275, 276
Наполнитель 297, 305, 318
—, влияние на интенсивность линий 304
Напряжение среднее 48, 49
—эффективное 49, 230
Насос паромасляный 49
— форвакуумный 49
Негатоскоп 295
Недодержка фотографическая 60
Нить накала 11, 18
— — вольфрамовая 13
— — оксидированная 13, 14, 33
— — —, отравление 33
— —, тепловая инерция 144
— — торированного вольфрама 13

Образцы, приготовление 307, 308, 337, 338
Одноканальный амплитудный анализатор 96, 97, 116

ЭБ "Научное наследие России"

Оже-электрон 95, 119
Оксидная паста 11, 13
Оксидный катод 11, 16
— —, активирование 13
— —, керн 11, 14, 15
— — подогревный 15, 23, 44
Оптический контакт 171, 179
Отдача флуоресценции 301, 310, 319
Относительная интенсивность линий 108, 127, 227
— — —, метод измерения 309
Ошибка вероятная 127
— средняя квадратичная 127

Передержка фотографическая 60
Пересчетная схема двоичная 97
— — декадная 97, 140
Пик потери 94—96, 118, 119
Пленка рентгеновская 56, 79
— —, зернистость 75—78
— —, контрастность 61, 73, 74
— —, — наибольшая 73, 74, 80
— —, чувствительность 57
— —, эффективность 286
Плоскость спайности 167—170
Плотность бинарной смеси 301
— тройной смеси 311
Поглотитель 228, 229
—, оптимальная толщина 335
—, приготовление 230
—, установка 230
Подаватель образцов 28—30
Порядок отражения 146, 170, 279
Постоянная времени ламповой схемы 91, 139, 231—233
Потенциал возбуждения 286
Почернение фотопленки 58
Представительная проба 289
Приводное устройство спектрометра 205, 206
Пробой газа 87
Пропорциональный счетчик 86, 92, 93, 97, 98
— —, амплитудный спектр 94
— —, разрешающая способность 98
— —, электрод выравнивающий 93
— —, — защитный 93
— усилитель 41, 85, 91, 92, 97
Пропускная способность газов 88, 178
— — нитрата целлюлозы 103
— — слюды 87
Пространственный заряд 12
Просчеты счетчика 130, 131
— —, влияние пульсаций напряжения 131—133
Проявитель 79, 80
Проявление 79, 80
—, быстрое прекращение 80
—, оптимальное время 80
P-функция 71, 72, 228, 229

Работа выхода 12
Радиус спектрографа 148
Разрешающая сила 150, 151, 158, 176, 237
— — обратная 153
Разряд в вакууме 54
— самостоятельный 87, 103, 104
Распределение Гаусса 117
— интенсивности, см. Форма спектра
— Пуассона 77, 117, 126, 290
Распыление вещества 14, 45, 82, 232
Расширение линий 151, 155, 156, 158, 159, 162, 165, 175
Регистрация ионизационная, см. Ионизационная регистрация
— непрерывная 232—234
— ступенчатая 140, 141
— фотографическая 56—78, 286, 291, 293—295
Рекомбинация ионов 83
Рентгеновская пленка, см. Пленка рентгеновская
— трубка 11, 16, 36
— —, анод 11, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 27, 28
— —, вольтамперная характеристика 36
— — запаянная 11, 27, 30, 31, 176
— — ионная 24
— —, катод 11, 17, 18, 21—23, 28
— —, критический режим 144
— —, мощность 37
— —, окошко 17, 23, 30, 31
— — разборная 11, 17—22, 27—29, 32
— —, сетка 14, 44, 145
— —, тренировка 33, 44
— — трехэлектродная 14, 15, 145
— — флуоресцентная 26—31
Рентгеновские лучи, поглощение газами 88
— спектры мягкие 40
— — паров и газов 24, 25
— — поглощения 31
— —, расшифровка 276—280
— — флуоресценции 26, 27, 30, 31, 190
— — —, интенсивность 300
— — характеристические 25, 41
Реципиент 50, 51
Ридберг 225

Светосила 150, 151, 153, 157, 159, 166
Селективное возбуждение, см. Избирательное возбуждение
— поглощение, см. Избирательное поглощение
Сильфон 17, 28
Синусный механизм 197
Ситовый анализ 290
Скачок поглощения 301, 310
Скважность 132, 133, 135, 136
Скорость счета 99, 129—135
— — измеренная 129
— — — средняя 132—135
— — истинная 129, 130
— — — средняя 133—135
— — — —, градуировка методом многих фольг 133, 134, 228
— — — —, — по силе анодного тока 134, 135
Смесь для брикетирования 308
Собственное время, см. Постоянная времени ламповой схемы
Соляризация 59
Сопротивление буферное 33, 42
Спектрограмма 276, 277
Спектрограф 32, 148
Спектрометр 148
— двукристальный 146, 237
— двухканальный 212, 330
— Норелко 178
— «XRD-3S» 178
Средняя проба 289
Стабилизатор анодного напряжения «СН-1» 45
— — тока 43, 44
— феррорезонансный 44
Стабилизация анодного тока 42, 44
— интенсивности 136
— безынерционная 145
Стабильность анодного напряжения 44, 45
Стандарт 292, 294, 295, 307, 330
Стандартные линии спектра, см. Линии спектра стандартные
Стандартный элемент 287, 288, 293, 294
— —, расчет концентрации 291, 292, 306, 308
Статистика Пуассона, см. Распределение Пуассона
Столбик единичный 239, 241, 242
Схема лагометра 142
— логарифмирования тока 142
— совпадений 114, 115

ЭБ "Научное наследие России"

Сцинтиллирующий кристалл, см. Кристалл сцинтиллирующий
Счетчик Гейгера 41, 87, 98
— —, время восстановления 105
— —, гасящие пары 106
— —, гашение разряда внешнее 104, 106
— —, — — внутреннее 106
— — для мягких лучей 102, 103
— —, источник питания 104
— —, конструкция 99—102
— —, ложные импульсы 87, 103, 104
— —, мертвое время 105—107, 129, 130
— —, — —, измерение методом двух источников 131
— —, механизм работы 105
— — многокамерный 101, 102
— Гейгера—Мюллера 98
— — —, плато характеристики 103, 106
— — —, рентгеновский 98
— — —, схема питания и регистрации 107
— — — торцовый 99
— — —, ультрафиолетовое излучение 105
— — —, характеристика 103
— — —, эффективность, см. Ионизационный прибор, эффективность
— контрольный, см. Монитор
— кристаллический 120—122
— рабочий 137
— сцинтилляционный 41, 110, 111
— —, амплитуда импульса 117
— —, мертвое время 114
— —, разрешающая сила 117, 118
— —, чувствительность 114
— —, эффективность 114

Таймер 108, 109
Термистор 123—125
Течеискатель гелиевый 53
Ток насыщения 12
Толстый образец 303—305, 312, 315, 321
— —, критерий 303, 312
Тонкий образец 303, 304, 312, 320
— —, критерий 303, 312
Точность количественного анализа 288, 294, 305, 329, 346
Трансформатор высоковольтный 33, 42
— накала кенотрона 34
— — трубки 34
— Тесла 26

Угол Вульфа—Брэгга 281
Удваивание напряжения 40

Фиксаж 80, 81
Фиксирование 79, 81
Фильтры селективные 338
Флуоресцентное излучение 26, 27, 30, 31, 95, 119
Флуоресцентный анализ 296, 297
Фокальная окружность 148, 151, 155, 199, 209
Фокальный круг Роуланда, см. Фокальная окружность
Фокусировка спектра одновременная 150, 153, 154
— — разновременная 147
Фокусирующий колпачок 14, 21, 22, 36
Фокусное пятно анода 14, 17, 21, 26, 35, 36, 147, 153, 164, 179
Форма внутреннего уровня 269
— спектра 221, 228, 230, 234, 236
— — истинная 237, 249
— —экспериментальная 237—239, 249, 253, 260, 262, 266
Фотометрирование 66, 67, 73, 222, 227, 231
Фотоплотность 58—78, 228, 229
— условная 69—72, 228
—, флуктуации 76—78
Фотопроводимость 120
Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) 110—119
— —, амплитуда импульса 112, 115, 117—119
— —, дискриминация фона 113—115
— —, схема включения 112, 116
— —, термовой ток 112—115, 120
— —, фотокатод 111—113, 120
— —, —, термоэлектронная эмиссия 112—115
Фотоэлемент 122, 123

Числовой треугольник 241
Чувствительность анализа 128, 129, 179, 272—274, 305, 310, 335

Шаровой разрядник 46, 47
Ширина внутреннего уровня 268
— линий естественная 212, 237, 369
— — измеренная 237
— щели оптимальная 275
Шлюз вакуумный 27—29, 203

Экран усиливающий 56
Экспозиция оптимальная 72—75, 78
Электроизмерительный шкаф 196, 203, 208
Электрометр зеркальный 57, 58, 230
— —, период колебаний 230, 231
Электромеханический счетчик импульсов 107
Электронная пушка 192, 193
— спусковая схема 200
Электронный зонд 217, 218
Электростатический генератор 199, 200
Элемент стандартный, см. Стандартный элемент
Эмиттер, см. Динод
Энергия фотона, измерение 225, 226
Эффективный квадрат избытка напряжения 285

ЭБ "Научное наследие России"

ЧИТАТЕЛИ!

Своевременно заказывайте необходимую литературу. Заказы покупателей определяют тираж книг.

Количество экземпляров книги, поступающей для продажи в магазины, зависит от числа заказов покупателей.

О выходящих книгах можно узнать в книжных магазинах или из объявлений и реклам Издательства.

Предварительный заказ оформляется на почтовой открытке в книжном магазине. О поступлении заказанной литературы в книжный магазин покупатель извещается магазином по почте. Заказ сохраняется в течение недели с момента извещения.

Предварительные заказы можно также направлять отделам «Книга — почтой» по адресам:

Москва, К-9, Петровка, д. 15,
Москва, Центр, ул. Кирова, д. 6.

Предварительные заказы экономят время и обеспечивают покупку книг в первые дни продажи.

ЭБ "Научное наследие России"

Михаил Арнольдович Блохин.

Методы рентгено-спектральных исследований.

Редактор *В. И. Рыдник.*

Техн. редактор *С. С. Гаврилов.*

Корректор *И. Л. Едская.*

Сдано в набор 28/X 1958 г. Подписано к печати 7/IV 1959 г. Бумага 60×92¹/₁₆. Физ. печ. л. 24,25. Условн. печ. л. 24,25. Уч.-изд. л. 26,01. Тираж 5000 экз. Т-00956. Цена 15 р. Заказ № 3621.

Государственное издательство
физико-математической литературы.
Москва, В-71, Ленинский проспект, 15.

Типография № 2 им. Евг. Соколовой
УПП Ленсовнархоза.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

ЭБ "Научное наследие России"