

На правах рукописи

Павлова Татьяна Олеговна

**Учет матричных эффектов при РФА гетерогенных
порошковых материалов с использованием расчетных
интенсивностей рентгеновской флуоресценции**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Иркутск – 2006



Работа выполнена в Институте геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН и на кафедре физики Иркутского государственного технического университета

Научный руководитель: кандидат технических наук
Финкельштейн Александр Львович

Научный консультант: доктор химических наук
Воронов Владимир Кириллович

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Китов Борис Иванович
кандидат химических наук
Ондар Урана Владимировна

Ведущая организация: Открытое акционерное общество
“Сибирский научно-исследовательский,
конструкторский и проектный институт
алюминиевой и электродной
промышленности”.

Защита диссертации состоится 22 февраля 2006 г в 10 часов на заседании диссертационного совета ДР 212 074.16 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета

Отзывы на автореферат просим высылать по адресу:
664003, Иркутск-3, К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет,
ученому секретарю Коржовой Е.Н.

Автореферат разослан 17 января 2006 г

Ученый секретарь
диссертационного
совета, к.х.н., с.н.с.



Коржова Е.Н.

2006 А
1468

Общая характеристика работы

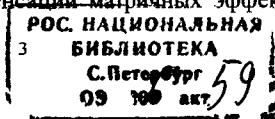
Актуальность работы. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА) - один из широко распространенных методов определения элементного состава природных и технологических материалов. Значительная часть этих материалов представляет собой многокомпонентные гетерогенные порошки, состоящие из частиц разной формы, размера и химического состава. Поэтому интенсивность линии рентгеновской флуоресценции, возбужденной в таких порошках, зависит не только от концентрации элементов, но и от химического, фазового и гранулометрического составов. Учет влияния фазового и гранулометрического составов, которые характеризуют эффект микроабсорбционной неоднородности излучателя, представляет собой сложную задачу. В практике РФА эффект гетерогенности чаще минимизируется гомогенизацией пробы с помощью сплавления образца с боратными флюсами. Этот процесс является трудо- и энергоемким, поэтому разработка способов РФА, не требующих гомогенизации образца, является актуальной задачей аналитической химии.

Предложен ряд удовлетворительных теоретических моделей [1] для расчета интенсивности флуоресценции гетерогенных порошковых материалов, в которых первичное излучение предполагалось монохроматическим. Однако спектральное распределение излучения рентгеновских трубок является необходимым и очень важным компонентом при расчете интенсивности рентгеновской флуоресценции. В практике РФА модели для расчета интенсивности флуоресценции в гетерогенных средах не получили широкого применения, так как информация о фазовом и гранулометрическом составе образца, как правило, отсутствует. В тех случаях, когда такая информация доступна, использование теоретических расчетов позволяет повысить точность определения, а также эффективность трудоемких методических процедур.

Целью работы являлось совершенствование учета матричных эффектов при РФА гетерогенных порошковых материалов с помощью расчетных интенсивностей рентгеновской флуоресценции.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Усовершенствовать модель расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции, возбужденной в порошковых материалах, с помощью учета спектрального распределения излучения рентгеновской трубки. Оценить влияние последнего на результаты расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции, возбужденной в гетерогенном образце.
- Оценить эффективность совместного применения уравнений связи и рассчитанных интенсивностей рентгеновской флуоресценции при РФА гетерогенных порошковых образцов.
- Используя расчетные интенсивности рентгеновской флуоресценции и рассеянного излучения, изучить возможности компенсации матричных эффектов, возникающих



при возбуждении флуоресценции в порошковой пробе с помощью способа стандарта-фона.

Научная новизна работы:

1. Модифицирован алгоритм расчета спектрального распределения излучения рентгеновских трубок, используемых в РФА: введены поправки на несоответствие распределения Крамерса реальному тормозному спектру в длинноволновой области и на флуоресценцию, возбужденную тормозным излучением анода. Усовершенствован расчет интенсивности рентгеновской флуоресценции вследствие учета полихроматичности первичного излучения рентгеновских трубок при РФА гетерогенных порошковых материалов.
2. Предложен способ выбора уравнений связи и оценки их параметров, основанный на модельном эксперименте с интенсивностями, рассчитанными в приближении гетерогенного образца, позволяющий анализировать гетерогенные порошковые материалы.
3. Показано, что для гетерогенных материалов схемы учета матричных эффектов способом стандарта-фона, пригодные для гомогенных материалов, являются не оптимальными. Поиск такой оптимальной схемы можно проводить, используя расчетные интенсивности флуоресцентного и рассеянного излучения для гетерогенных образцов.

Практическая значимость работы. Диссертационная работа выполнена в рамках планов НИР лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии СО РАН и кафедры физики Иркутского государственного технического университета. Согласно госбюджетным темам НИР Института геохимии СО РАН: 1). 1996г., п.п 7.2 “Уточнение алгоритма расчета спектрального распределения излучения рентгеновских трубок”; 2). 1997г., п.п. 6.1 “Разработка теоретической коррекции на матричные эффекты при РФА гетерогенных порошковых сред.”; 3). 1998-2000г., п.п. 4.1.1 “Методическое и метрологическое обеспечение анализа состава магматических пород и ряда техногенных сред Байкальского региона.”, гос. регистрация № 01.9.60002494.

Усовершенствованный алгоритм расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции для порошковых материалов включен в программно - методическое обеспечение РФА в Институте геохимии СО РАН. Уравнения связи с теоретическими коэффициентами легли в основу методики анализа продуктов цементного производства (клинкеров, шламов) и электролитов алюминиевых ванн. Результаты исследований применимости различных вариантов способа стандарта-фона положены в основу методики анализа танталониобиевых руд и концентратов в рамках тематики хоз. договорных работ с ООО ‘Тантал’ (х/д № 9/2000-2001), методики определения Ва, Sr в карбонатах.

Автор защищает:

1. Уточненный алгоритм расчета спектрального распределения излучения рентгеновских трубок, используемых в РФА. Результаты изучения влияния сделанных

уточнений при расчете интенсивностей тормозного и характеристического спектров рентгеновских трубок. Оценки влияния спектрального распределения излучения рентгеновской трубки на результаты расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции для гетерогенных порошковых образцов.

2. Результаты теоретических и экспериментальных исследований совместного применения уравнений связи и рассчитанных интенсивностей для учета матричных эффектов при РФА гетерогенных порошковых материалов – электролитов алюминиевых ванн, клинкеров и шламов цементного производства.

3. Результаты исследования возможности применения вариантов способа стандарта-фона с использованием рассчитанных и измеренных интенсивностей рентгеновской флуоресценции и некогерентно рассеянного излучения при определении макрокомпонентов в порошковых образцах - содержания Ba, Sr в карбонатах и Ta, Nb в колумбитовых рудах и концентратах.

Личный вклад автора. Постановка задачи исследований выполнялась совместно с научным руководителем к.т.н. А.Л. Финкельштейном и научным консультантом д.х.н. В.К. Вороновым. Автор принимал активное участие в теоретических расчетах, обсуждении и публикации полученных результатов. Большая часть экспериментальных исследований, обработка результатов выполнена лично автором.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на V научно-технической конференции “Аналитика Сибири и Дальнего Востока” (Новосибирск, 1996); III Всероссийской и VI Сибирской конференции по рентгеноспектральному анализу (Иркутск, 1998); IV Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (Иркутск, 2002).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 4 статьи в центральной и зарубежной печати.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем составляет 128 страниц, в том числе 18 рисунков и 29 таблиц. Список литературы включает 136 наименований.

Расчет спектрального распределения излучения рентгеновских трубок, используемых в РФА

Тормозной спектр. Для расчета интенсивности тормозного спектра использовали уточненное выражение из работы [2]:

$$N(\lambda) = 7,52 \cdot 10^{-5} Z \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \frac{1}{\lambda} B(\lambda) \frac{T}{L} f(\chi) R \frac{1}{4\pi} W_a, \quad (1)$$

где λ и λ_0 - длина волны рентгеновского излучения и коротковолновая граница тормозного спектра; $T = \frac{\pi}{\sqrt{3}}$, $L = \ln \left(\frac{1166(2E_0 + E_\lambda)}{J} \right)$, где $J = 11,5Z$ - средний потенциал ионизации атома; энергии E_0 и E_λ (кэВ) соответствуют излучению с длиной волны λ_0 и λ . $f(\chi)$ - поправка на поглощение излучения в аноде по Филиберу, R - фактор обрат-

ного рассеяния электронов, W_a - функция, учитывающая поглощение излучения в Окне трубки.

Для коррекции тормозного спектра на несоответствие распределения Крамерса реальному тормозному спектру в длинноволновой области в выражение (1) введена функция $B(\lambda)$, которая имеет вид: $B(\lambda) = \left(\frac{\lambda}{2\lambda_0}\right)^a$. Функция $B(\lambda)$ выбрана на основе работ

(*Reed S J R, 1975, Statham P J, 1976*) и масштабирована таким образом, чтобы сохранить величину и положение максимума в спектре тормозного излучения по длинам волн ($\lambda_{\max} = 2\lambda_0$). Показатель степени a определяет отклонение реального тормозного спектра от закона Крамерса в длинноволновой области. Он слабо зависит от атомного номера материала анода и может быть выбран на основе данных работы (*Statham P.J., 1976*): $a=0,23$ для *Cr*, $a=0,17$ для *Rh* и $a=0,15$ для *W*.

На рис.1 приведены спектральные распределения излучения рентгеновских трубок с *Cr*- и *Rh*-анодами, рассчитанные по выражению (1) (пунктирная линия) и по алгоритму работы [3] (сплошная линия) в сравнении с экспериментальными данными (точки) работ (*Brown D.B., e. a., 1975, Arai T., e. a., 1986*) при напряжении 45 кВ.

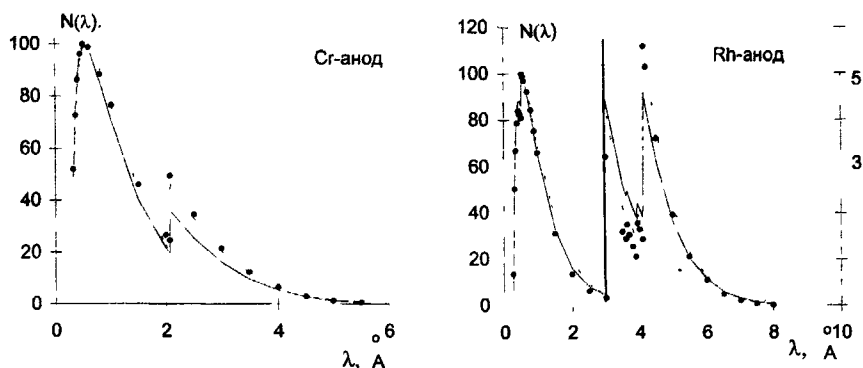


Рис.1. Спектральное распределение интенсивности тормозного спектра для трубки *Cr*- и *Rh*-анодами. Интенсивность нормирована на величину максимума в спектре (вариант трубки с заземленным анодом)

Для трубки с *Cr*-анодом алгоритм работы [3] не учитывает поправку $B(\lambda)$, поэтому в области длин волн края поглощения *Cr* величина интенсивности занижена приблизительно на 30% отн. В длинноволновой области за краем поглощения расхождения между измеренными интенсивностями и интенсивностями, рассчитанными по выражению (1), не превышают 10% отн. Для трубки с *Rh*-анодом (с боковым выходом излучения), в области длин волн 1-3 Å результаты расчета по алгоритму работы [3] ближе к экспериментальным данным, чем по выражению (1). Результаты расчета по выражению (1) лучше согласуется с экспериментальными данными для области длин волн вблизи L-края поглощения *Rh*. Расхождение между результатами расчета по ал-

горитму работы [3] и выражению (1) в длинноволновой области меньше, чем для трубки с Ст-анодом. Это объясняется тем, что с ростом атомного номера анода увеличение интенсивности, обусловленное поправкой $B(\lambda)$, компенсируется уменьшением величины фактора обратного рассеяния R и усилением его зависимости от E_0/E_v и, следовательно, от λ .

Для трубки с W-анодом относительные отклонения расчета по выражению (1) и алгоритму работы [3] от экспериментальных данных меньше, чем для трубок с Ст- и Rh-анодами, и почти во всей области длин волн не превышают 10-20%. Мы объясняем этот факт тем, что с увеличением Z , в рассматриваемой области энергий, начинает выполняться условие квазиклассического приближения, лежащего в основе теории Крамерса.

Характеристический спектр. Выражение для интенсивности характеристического излучения из работы [2], с учетом поправки на флуоресценцию, возбужденную тормозным излучением, представлено в виде:

$$N_l = \omega_q P_{lq} \frac{n_q b_q}{2Z} (U \ln U - (U-1)) \frac{1}{L} f(\chi) R W_a \frac{1}{4\pi} (1 + \Delta_q), \quad (2)$$

где ω_q – средний выход флуоресценции q -серии характеристического излучения; P_{lq} – относительная доля l -линии в серии q ; n_q – число электронов на q - уровне ($n_K=2$, $n_L=8$); b_q – параметр сечения ионизации q – оболочки; $U = E_0/E_q$
 $L = \ln \left(\frac{1166 (2E_0 + E_q)}{J} \frac{1}{3} \right)$; Δ_q – поправка на флуоресценцию, возбужденную тормозным излучением анода.

Для расчета поправки Δ_q предложено выражение:

$$\Delta_q = 1,098 \cdot 10^{-5} Z^2 r_q \frac{E_q}{n_q b_q} L(\mu_\lambda^{\text{эф}}, \mu_l) \quad (3)$$

где $\mu_\lambda^{\text{эф}}$ – массовый коэффициент ослабления для некоторой эффективной длины волны тормозного спектра. Численные оценки показали, что среднее значение функции $L(\mu_\lambda^{\text{эф}}, \mu_l) \approx 0,75$ в диапазоне элементов с атомными номерами от 24 до 74. Оценки величин Δ_q для некоторых линий элементов, используемых в качестве анодов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Поправки на флуоресценцию Δ_q , возбужденную тормозным излучением анода

Линия	CrK α	CuK α	MoK α	RhK α	AgK α	RhL α	WL α
Расчет по (2)	0,02	0,05	0,19	0,28	0,32	0,006	0,03
Данные [4]	--	0,02	0,2	--	0,37	--	--

Как видно из табл. 1, величина поправки Δ_q для К-серии излучения трубок с Rh-, Mo- и Ag-анодами составляет заметную величину (порядка 30% отн.) и ее необходимо учитывать. Для L-серии величина поправки Δ_q мала. В табл. 1 приведены также результаты расчетов с применением двукратного численного интегрирования [4]. Расчеты по выражению (2) удовлетворительно согласуются с результатами значительно более сложных расчетов [4].

Поскольку интенсивность рентгеновской флуоресценции пропорциональна интегралу по длинам волн спектра излучения рентгеновской трубки, важной характеристикой спектра является соотношение интегральной интенсивности тормозного и характеристического излучения.

В работе сопоставлены отношения интенсивностей характеристического спектра к интегральной интенсивности тормозного спектра. Они рассчитывались по алгоритму работы [3] и по выражениям (1), (2) в сравнении с экспериментальными данными работ (Loomis T.C., e. a., 1976, Brown D.B., e. a., 1975, Arai T., e. a., 1986, Gilfrich J.V., e. a., 1971) для трубок с Cr-, W- и Rh-анодами. В качестве примера в табл. 2 приведены отношения интенсивностей для рентгеновских трубок с Cr- и Rh-анодами.

Таблица 2

Отношение интенсивностей характеристического излучения к интегральной интенсивности тормозного излучения для трубок с Cr- и Rh-анодами (напряжение 45 кВ)

Анод	Cr		Rh	
Параметры трубок				
Толщина Ве окна, см.	0,0254	0,03	0,015	0,0125
Угол отбора, град.	22	32	18	90
Отношение интенсивностей				
К-серия				
Эксперимент	2,67	2,57	0,19	0,14
Расчет [3]	2,07	2,01	0,15	0,12
Расчет наст. работы	2,68	2,59	0,20	0,15
Расчет наст. работы без учета поправки Δ_q	--	--	0,16	0,12
L-серия				
Эксперимент	--	--	0,27	0,36
Расчет [3]	--	--	0,24	0,41
Расчет наст. работы	--	--	0,28	0,46

Как видно из табл. 2, для трубки с Cr-анодом и К-серии излучения трубки с Rh-анодом алгоритм работы [3] дает заниженную величину отношения интенсивности по сравнению с экспериментальными данными и расчетом по предлагаемому выражению

ям. Отношения интенсивностей для К-серии излучения трубки с Rh-анодом, рассчитанные по предлагаемым выражениям без учета поправки Δ_p , совпадают с результатами расчетов по алгоритму работы [3]. Это еще раз подтверждает необходимость введения поправки на флуоресценцию, возбужденную тормозным излучением для К-серии излучения Rh-, Mo- и Ag-анодов.

Для трубок с W-анодом не удалось сделать вывод о предпочтительности алгоритма работы [3] или предлагаемых выражений.

Влияние спектрального распределения излучения рентгеновской трубки на результаты расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции, возбужденной в гетерогенном образце. В большинстве моделей, предложенных в литературе для расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции, возбужденной в гетерогенной порошковой среде, первичное излучение предполагается монохроматическим. Для расчета интенсивности флуоресценции с учетом спектрального распределения излучения рентгеновской трубки использовали выражение из работы [1], модифицированное заменой объемного содержания фазы C_j^v на вероятность P_j попадания фотона в частицу j -того сорта:

$$I_f = \int_{\lambda_0}^{\lambda_q} N(\lambda) \frac{k\omega\tau_{m\alpha}\rho_f C_f^a \eta P_\alpha \left[1 - \exp - \left(\mu_1^\alpha + \mu_i^\alpha \right) d \right]}{\left(\mu_1^\alpha + \mu_i^\alpha \right) (1 - J)} d\lambda + \sum_i N_i \frac{k\omega\tau_{mf}^\alpha \rho_f C_f^a \eta P_\alpha \left[1 - \exp - \left(\mu_1^\alpha + \mu_i^\alpha \right) d \right]}{\left(\mu_1^\alpha + \mu_i^\alpha \right) (1 - J)}, \quad (3)$$

где усредненный фактор пропускания J определяется выражением:

$$J = 1 - \eta + \eta \left(\sum_j P_j \exp - \left(\mu_1^j + \mu_i^j \right) d_j \right),$$

$N(\lambda)$ и N_i - интенсивности тормозного и характеристического излучения рентгеновской трубки, рассчитанные по выражениям (1) и (2). C_f^a - концентрация определяемого элемента в "флуоресцирующей" частице α , k - геометрическая постоянная; μ_1^α и μ_i^α - линейные коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения частицей α ; $\tau_{m\alpha}$ - массовый коэффициент поглощения первичного излучения частицей α ; ω - выход флуоресценции характеристического рентгеновского излучения; d и d_j - средний размер частиц α -фазы и j -того компонента; $\eta = \rho_{mat} / \rho$ - фактора упаковки, где ρ , ρ_{mat} - соответственно плотность насыпного образца и его твердой фазы; ρ_j - плотность флуоресцирующего компонента.

P_α и P_j - вероятности, которые определяются по выражению:

$$P_j = \frac{C_j/d_j}{\sum_j (C_j/d_j)}$$

Для модельных бинарных сред были рассчитаны, интенсивности рентгеновской флуоресценции в случае возбуждения флуоресценции излучением главных характеристических линий анода (монокроматическое приближение) и по выражению (3) в зависимости от размера частиц образца. Размер частиц варьировался от 1 мкм до 250 мкм. В табл. 3 приведены характеристики сред, условия возбуждения, максимальные отклонения (Δ_{\max}) и относительные стандартные отклонения (S_r), характеризующие расхождения между результатами расчетов интенсивности рентгеновской флуоресценции в монокроматическом приближении и по выражению (3). Из табл. 3, видно, что учет полихроматичности первичного излучения рентгеновских трубок при расчете интенсивности рентгеновской флуоресценции может приводить как к завышению, так и занижению результатов расчета интенсивностей флуоресценции. Расхождение между результатами расчетов в монокроматическом и полихроматическом приближении, как правило, невелико, но может достигать порядка 10% отн. для модельных сред 1 и 2. Максимальное отклонение составляет 16% отн.

Таблица 3

Характеристики модельных сред, относительные стандартные отклонения S_r и максимальные отклонения Δ_{\max}

Среда	Фазовые составы	Содержание, масс. %	Плотность, г/см	Аналитическая линия	Массовый коэф. ослабления, см ² /г	Анод, напряжение.	S_r , %	Δ_{\max} , %
1	FeSi S	28,8 71,2	5,25 2,00	SiK α	1685 558	Ag, 50кВ	0,8	-1,5
				FeK α	87 177		10	+16
2	Cu ₂ S SiO ₂	1,1 98,9	5,1 2,6	CuK α	58 36	W, 50кВ Rh, 50кВ	4	-6
							10	+15
3	SrCl ₂ KBr	9 91	3,05 2,75	SrK α	22 95	Mo, 50кВ	4,5	+10
4	PbS H ₃ BO ₃	5 95	7,5 1,43	PbL α	100 4	Ag, 50кВ	1,5	+2

Применение уравнений связи при РФА гетерогенных порошковых образцов

Для учета матричных эффектов, в том числе обусловленных гетерогенностью образца, широко используются эмпирические и теоретические уравнения связи. Практическое применение уравнений связи, опирающихся на теоретические расчеты, для гетерогенных порошковых образцов ограничено из-за недостаточности и неопре-

деленности информации о фазовом и гранулометрическом составах. Когда такая информация доступна, использование теоретических расчетов позволяет повысить эффективность трудоемких методических процедур. Общий подход [5] включает последовательность этапов: формализация представления гетерогенной поропковской среды с привлечением априорной информации о фазовом и гранулометрическом составах изучаемых объектов, расчет интенсивности рентгеновской флуоресценции для матрицы составов, поиск вида уравнений, связывающих концентрацию и интенсивность определяемых элементов и оценка их параметров.

Вариант уравнений связи с теоретическими коэффициентами при анализе цементного клинкера. Клинкер представляет собой четырехкомпонентную смесь алита ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), белита ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), алюмината ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) и алюмоферрита кальция ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). В нем определяются четыре основных элемента: алюминий, железо, кальций и кремний, а также магний, калий и некоторые другие примесные элементы.

Интенсивность рентгеновской флуоресценции элемента i , возбужденной в многокомпонентном порошковом образце, может быть представлена в виде:

$$I_i = \sum C_j \frac{\bar{\rho}}{\rho_j} I_{ij}(d_j), \quad (4)$$

где I_i - интенсивность флуоресценции элемента i ; I_{ij} - интенсивность i -того элемента, возбужденная в j -том компоненте. Содержание элемента C_i может быть выражено через содержания компонентов C_j и содержания элементов в них W_{ij} :

$$C_i = \sum C_j W_{ij}, \quad (5)$$

Поскольку в случае анализа клинкера число основных фаз равно числу основных определяемых элементов, система уравнений для определения содержания может быть приведена к виду:

$$C_i = \sum A_{ij} I_j, \quad (6)$$

где коэффициенты A_{ij} рассчитываются как коэффициенты обратной матрицы специального вида, построенной на основе соотношений (4), (5), и если известен состав компонентов, могут быть оценены в модельном эксперименте с расчетными интенсивностями. Оценки значимости коэффициентов позволили оптимизировать объем выборки калибровочных образцов. Для учета остаточных систематических погрешностей, содержания определяемых элементов рассчитывали по уравнению:

$$C_i = a_0 + a_1 C_i^{исп}, \quad (7)$$

где $C_i^{исп}$ - концентрации определяемых элементов, исправленные на межэлементные влияния с помощью выражения (6).

Правильность определения содержания была оценена на образцах клинкера различных цементных заводов (образцы предоставлены институтом ГИПРОЦЕМЕНТ). Размер частиц порошковых образцов клинкера, определенный ви-

зуально с помощью микроскопа, варьируется в пределах от нескольких микрометров до 150 мкм. Интенсивности аналитических линий были измерены на рентгеновском спектрометре СРМ-25 (Rh-анод, напряжение 30 кВ). В табл. 4 приведены оценки погрешности определения содержания Al_2O_3 , SiO_2 , CaO и Fe_2O_3 по способу внешнего стандарта (ПСВС) и уравнениям (6) - (7) в сравнении с погрешностью аттестации Δ_{att} стандартного образца ОСО-8-12-87. Также приведены стандартные отклонения, характеризующие погрешности определения содержания элементов при гомогенизации клинкеров сплавлением с боратым флюсом [6]. Видно, что введение теоретических поправок на межэлементные влияния уменьшает погрешности определения железа и кальция в 1,5-2 раза по сравнению со способом внешнего стандарта и обеспечивает погрешность, сопоставимую с погрешностью способа анализа сплавов.

Таблица 4

Оценки погрешностей определения содержания элементов в клинкерах цементного производства, %

Опред. элемент	Диапазон содержания, %	Погрешность $\Delta = tS/\sqrt{N}$			Данные [6]
		ПСВС	Уравнения (6) - (7)	Δ_{att} ОСО-8-12-87	
Al_2O_3	3,7 - 6,7	0,12	0,1	0,1	0,13
SiO_2	19,86 - 24,58	0,33	0,28	0,2	0,25
CaO	62,62 - 66,73	0,27	0,19	0,24	0,28
Fe_2O_3	3,75 - 5,34	0,05	0,02	0,09	0,11

Процедура выбора оптимального уравнения связи на основе расчетных интенсивностей рентгеновской флуоресценции при РФА порошковых материалов была апробирована на примере определения основных элементов электролитов алюминиевых ванн и шламов цементного производства.

Электролиты алюминиевых ванн. Электролит представляет собой многокомпонентный гетерогенный порошковый материал, основными элементами которого являются Al, Na, Ca, Mg, F, O. Основными компонентами (фазами), на сумму которых приходится 70-80% состава, являются криолит и хиолит присутствуют также фазы фторидов Mg и Ca. Глубина проникновения флуоресцентного излучения определяемых элементов сопоставима или меньше размера частиц пробы (5-50 мкм), вследствие этого порошки электролитов можно принять за "грубые" или "очень грубые". Для теоретических оценок использовали модели электролитов, включающие в себя криолит (Na_3AlF_6), хиолит ($Na_5Al_3F_{14}$), веберит (Na_2MgAlF_7), фазу $CaF_2 \cdot AlF_3$ и чистую фазу NaF. Интенсивности рентгеновской флуоресценции рассчитывали в приближении гомогенного и гетерогенного образца. Максимальное относительное стандартное отклонение, характеризующие расхождения между ними составляет, 6% для фтора и

магния. Эти величины, как правило, больше требуемой точности определения содержания.

Измерение интенсивностей флуоресцентного излучения $K\alpha$ -линий Ca, Mg, Na, Al и F проводилось на спектрометре ARL9800. Были исследованы зависимости интенсивностей основных аналитических пиков от времени измельчения (размера частиц образца). Установлено, что интенсивности флуоресцентного излучения $K\alpha$ -линий F, Al и Ca слабо изменяются с увеличением времени измельчения, а интенсивности сигнала Na и Mg изменяются на 4% и 10% отн. соответственно. Исходя из этих зависимостей, было выбрано оптимальное время измельчения.

Для расчета содержания определяемых элементов были опробованы два вида уравнений связи: линейной регрессии и типа Лачанса-Трейла:

$$c_i = a_0 + a_1 I_i + \sum_{i \neq j} a_j I_j, \quad (8)$$

$$c_i = a_0 + a_1 I_i \left(1 + \sum_{i \neq j} a_j c_j \right). \quad (9)$$

где a_0, a_1, a_j - коэффициенты, подлежащие определению.

В табл. 5 сопоставлены стандартные отклонения определения содержания Al, Na и F с использованием интенсивностей, рассчитанных в приближении гетерогенно-го образца, и измеренных интенсивностей.

Таблица 5

Стандартные отклонения определения содержания основных элементов в электролитах, %

Опред. элемент, диапазон содержания, %	Элемент, влияющий элемент	Расчетные интенсивности		Измеренные интенсивности	
		уравнение (8)	уравнение (9)	уравнение (8)	уравнение (9)
F 48,7-62,2	F	2,14	2,14	2,38	2,38
	F, Na	0,23	0,42	0,92	0,88
	F, Na, Al	0,09	0,08	0,78	0,64
Na 23,17-29,6	Na	0,57	0,57	1,25	1,25
	Na, F	0,59	0,56	1,25	1,21
	Na, F, Al	0,49	0,53	1,28	0,88
	Na, F, Al, Mg	0,002	0,08	0,49	0,66
Al 13,25-29,76	Al	0,11	0,11	0,63	0,63
	Al, Na	0,10	0,10	0,44	0,42
	Al, Na, Mg	0,01	0,03	0,25	0,41

Как видно из табл. 5, при введении дополнительных членов уменьшаются по-

грешности определения содержания Al, Na и F как для интенсивностей, рассчитанных в приближении гетерогенного образца, так и для измеренных интенсивностей.

В табл. 6 сопоставлены стандартные отклонения определения Ca и Mg, полученные с использованием интенсивностей, рассчитанных в приближении гетерогенного (I) и гомогенного (II) образца, и измеренных интенсивностей. Как видно из табл. 6, при определении Ca в электролитах поведение погрешностей при расчетах в случае (I) и (II) согласуется между собой и с поведением погрешности для измеренных интенсивностей. Аналогичный результат наблюдался и при определении содержания F, Al и Na. При определении Mg в электролитах поведение погрешности для измеренных интенсивностей согласуется с поведением погрешности при расчетах только в приближении гетерогенного образца.

Таблица 6

Стандартные отклонения результатов определения Mg и Ca в электролитах, %

Опред. элемент, диапазон содержания, %	Элемент, влияющий элемент	Расчетные интенсивности				Измеренные интенсивности	
		уравнение (8)		уравнение (9)		уравнение (8)	уравнение (9)
		I	II	I	II		
Mg (в виде MgF ₂) 1,1-2,31	Mg	0,0008	0,033	0,0008	0,033	0,23	0,23
	Mg, Na	0,0008	0,019	0,0008	0,005	0,23	0,20
Ca (в виде CaF ₂) 3,2-7,3	Ca	0,0025	0,027	0,0025	0,027	0,25	0,25
	Ca, Al	0,002	0,024	0,0006	0,011	0,22	0,16

В табл. 7 абсолютные погрешности Δ определения содержания F, Al и Na, по уравнениям, обеспечивающим минимальное стандартное отклонение (см. табл. 5 и 6), сопоставлены с погрешностью аттестации $\Delta_{\text{атт}}$ стандартного образца криолита СК-2.

Таблица 7

Абсолютные погрешности определения основных элементов электролитов алюминиевых ванн, %

Определяемый элемент	F	Al	Na	Ca(в виде CaF ₂)	Mg(в виде MgF ₂)
Δ	0,38	0,15	0,30	0,16	0,23
$\Delta_{\text{атт}}$	0,31	0,10	0,20	--	--

Как видно из табл. 7, при определении содержания Al и Na они превышают погрешность аттестации в 1,5 раза. Однако метод РФА обладает преимуществом в экспрессности и низкими затратами на пробоподготовку. Он рекомендован для быстрой оценки состава порошковых образцов электролитов.

В литературе обсуждался вопрос об оценке погрешности так называемого

криолитового отношения (КО) (мольное отношение фторида натрия к фториду алюминия) с помощью комбинированного метода рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентного метода. С развитием современной аппаратуры, позволяющей определять фтор, появилась возможность оценки КО методом РФА. Мы оценили погрешность определения КО, исходя из определенного рентгенофлуоресцентным методом состава. По нашим оценкам погрешность КО превышает 0,06. Эта погрешность больше погрешностей, приведенных в литературе (0,03-0,05), полученных при использовании комбинированного метода рентгеновской дифракции и метода РФА.

Шламы Ангарского цементного завода. Шлам представляет собой многокомпонентную систему, основными фазами которой являются мрамор с содержанием порядка 80%, зола - порядка 10-20%, огарки - до 10%. Основные определяемые элементы: Al, Si, Ca, Mg, Fe. Для оценки матричных эффектов рассчитаны интенсивности рентгеновской флуоресценции основных элементов шламов в приближении гетерогенного (I) и гомогенного (II) образцов. Для Al и Mg наблюдались наибольшие систематические расхождения: 4 и 5% отн. соответственно.

Интенсивности аналитических линий были измерены на 16-канальном рентгеновском спектрометре СРМ-25 (Rh-анод, напряжение 30 кВ). Были исследованы зависимости интенсивности основных аналитических линий от времени измельчения (размера частиц порошка). Установлено, что интенсивности флуоресцентного излучения Mg и Ca изменяются незначительно с увеличением времени измельчения, изменение интенсивностей сигнала Si и Al составляет порядка 4% отн, изменение интенсивности флуоресценции Fe не превышает 2% отн. На основании зависимостей интенсивности рентгеновской флуоресценции от времени измельчения рекомендовано оптимальное время истирания.

Для расчета содержания определяемых элементов было опробовано уравнение линейной регрессии (8). В табл. 8 сопоставлены стандартные отклонения определения содержания основных элементов шламов с использованием интенсивностей, рассчитанных в приближении гетерогенного (I) и гомогенного (II) образцов, и измеренных интенсивностей, а также указаны элементы, влияние которых учитывается при расчете содержания определяемых элементов.

Как видно из табл. 8, при определении содержания оксидов Ca, Si в шламах поведение погрешностей при использовании интенсивностей, рассчитанных в приближении гетерогенного (I) и гомогенного (II) образцов, согласуется между собой и с поведением погрешности для измеренных интенсивностей. При определении Mg в шламах поведение погрешности для измеренных интенсивностей согласуется с поведением погрешности при расчетах только в приближении гетерогенного образца.

В табл. 9 приведены стандартные отклонения определения содержания основных элементов шламов, полученные по уравнениям, параметры которых определялись с использованием интенсивностей, рассчитанных в приближении гетерогенного образца, обеспечивающим минимальную погрешность определения, и стандартные

отклонения, полученные при анализе гомогенизированных образцов путем сплавления с боратыми флюсами [6].

Таблица 8

Стандартные отклонения определения содержания основных элементов в шлаках цементного производства, %

Опред. элемент, диапазон содержания, %	Элемент, влияющий элемент	Расчетные интенсивности		Измеренные интенсивности
		I	II	
Fe ₂ O ₃ 1,87 – 2,98	Fe	0,03	0,06	0,13
	Fe, Ca	0,02	0,04	0,13
	Fe, Ca, Si	0,005	0,03	0,13
CaO 38,57 – 43,88	Ca	0,017	0,028	0,28
	Ca, Fe	0,009	0,023	0,23
	Ca, Fe, Si	0,007	0,012	0,12
SiO ₂ 12,77 – 15,97	Si	0,039	0,012	0,34
	Si, Ca	0,005	0,007	0,21
	Si, Ca, Mg	0,003	0,005	0,16
Al ₂ O ₃ 3,27 – 5,95	Al	0,029	0,075	0,1
	Al, Mg	0,005	0,013	0,09
MgO 2,19 – 3,43	Mg	0,006	0,094	0,11
	Mg, Al, Si	0,005	0,012	0,09

Таблица 9

Сопоставление стандартных отклонений определения содержания основных элементов в шлаках цементного производства

Опред. элемент	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
S, абс. %	0,11	0,09	0,16	0,12	0,13
S, абс. %, по данным [6]	--	0,13	0,25	0,28	0,11

Как видно из табл.9, для шламов цементного производства уравнения, выбранные на основании теоретических оценок с использованием интенсивностей, рассчитанных в приближении гетерогенного образца, обеспечивают точность определения, сопоставимую с точностью методики, использующей процедуру сплавления с боратыми флюсами.

Сравнение вариантов способа стандарта-фона при рентгенофлуоресцентном определении макрокомпонентов в порошковых пробах

Благодаря простоте пробоподготовки, измерения и градуировки, способ стандарта-фона широко распространен при рентгенофлуоресцентном определении низких содержаний элементов, тяжелее Fe, в геологических и геохимических пробах. В литературе предложены следующие варианты способа стандарта-фона:

$$C_i \sim R_i = (I_i/I_s), \quad (\text{Anderman G., Kemp J., 1957}), \quad (10)$$

$$C_i = bR_i + cR_i^2, \quad (11)$$

$$C_i = a \frac{I_i}{I_s^b}, \quad (\text{Franzini M., e.a. 1976, Livingstone L.G., 1982}), \quad (12)$$

$$C_i = aI_i + bR_i, \quad (\text{Смирнова И.С., Таланова В.Н., 1977}), \quad (13)$$

$$C_i = R_i \frac{1}{a + \sum b_j I_j}, \quad (\text{Бахтияров А.В., 1978}), \quad (14)$$

где C_i , I_i – содержания и интенсивность определяемого элемента; I_s – интенсивность рассеянного излучения; I_j – интенсивности линий определяемого и мешающих элементов, края поглощения которых расположены между аналитической линией и линией рассеянного излучения; a и b – параметры уравнения, определяемые методом наименьших квадратов.

Было проведено сопоставление погрешностей определения макросодержания Ва и Sr в карбонатитах и Та, Nb в колумбитовых рудах и концентратах по уравнениям (10)–(14). Сопоставление проведено на модельном эксперименте с интенсивностями флуоресцентного и рассеянного излучения, рассчитанными с учетом эффекта микроабсорбционной неоднородности порошковых проб. Интенсивность некогерентно рассеянного излучения AgK α -линии трубки, использованного в качестве стандарта-фона, рассчитывалась по выражению из работы [1]. Предварительно, для условий возбуждения излучения на спектрометре VRA-30, сопоставлены рассчитанные и измеренные интенсивности некогерентно рассеянного излучения для порошков со средними атомными номерами в диапазоне от 7 до 27. Диапазон изменения коэффициентов ослабления от 0,7 до 22,7 см²/г. Между рассчитанными и измеренными интенсивностями наблюдались систематические расхождения, характеризуемые остаточным стандартным отклонением 0,02.

В численном эксперименте образцы карбонатитов и колумбитовых руд моделировались как трехкомпонентные смеси, состоящие из компонента, содержащего определяемый элемент, и двух компонентов вмещающей матрицы, с относительно низким и высоким средним атомным номером. Для карбонатитов – ВаСО₃ или SrСО₃ в смеси с альбитом (NaAlSi₃O₈) и кальцитом (CaСО₃); для колумбитовых руд – колумбит FeNb₂O₆ или танталит FeTa₂O₆ в смеси с альбитом и разновидностью граната (Fe₃Al₂Si₃O₈). Для примера в табл. 10 приведены относительные стандартные отклонения, полученные при определении содержания SrO в карбонатитах и Nb₂O₅ в ко-

лумбитовых рудах по различным типам уравнений способа стандарта-фона с использованием расчетных интенсивностей. Расчеты выполнены для порошков с частицами трех размеров 5 мкм, 40 мкм и 100 мкм, что соответствует случаю тонкого помола, приблизительно среднему размеру частиц при обычном помоле и довольно грубому помолу.

Таблица 10

Относительные стандартные отклонения определения содержания элементов по различным типам уравнений способа стандарта-фона, %

Определяемый элемент	SrO			Nb ₂ O ₅		
	5	40	100	5	40	100
Размер частиц, (мкм).						
$C_i = bR_i$, ($R_i = I_i/I_s$) (10)	9,5	9,5	9,5	7,5	7,0	10,0
$C_i = bR_i + cR_i^2$ (11)	5,0	4,0	3,0	4,0	2,0	5,0
$C_i = a(I_i/I_s)^b$ (12)	11,0	14,0	13,5	16,5	15,0	10,0
$C_i = aI_i + bR_i^2$ (13)	8,5	8,0	7,0	7,5	6,0	3,5
$C_i = R_i/(a + bI_i)$ (14)	1,0	2,5	5,5	3,0	7,5	14,5
Диапазон содержания, матрица.	1 – 40%, SrCO ₃ , кальцит, альбит			1 – 40%, FeNb ₂ O ₆ , альбит, альмандин		
Диапазон μ (см ² /г).	6 - 15			3,9 - 16		
Отн. вариации I_s .	0,5 – 3,5			0,2 – 2,8		

На основании расчетных данных сделан вывод о предпочтительности некоторых из рассмотренных типов уравнений для моделей тонкого или грубого помола. Из теоретических расчетов следует, что для порошков “тонкого” помола предпочтительно уравнение (14). Для “средних” и “грубых” порошков модели (11) и (13) обеспечивают уменьшение погрешности.

В табл. 11 приведены оценки относительных стандартных отклонений определения содержания для различных типов уравнений способа стандарта-фона, полученные по результатам измерений образцов известного состава, а также диапазоны содержания определяемых компонентов, пределы изменения интенсивности некогерентно рассеянного излучения AgK α -линии трубки, отражающие вариации среднего атомного номера матрицы анализируемых объектов. Экспериментальная проверка, выполненная на образцах карбонатитов и тантало-ниобиевых руд известного состава показала, что для порошковых образцов со средним размером частиц (30-40 мкм) квадратичное уравнение (11) обеспечивает минимальное относительное стандартное отклонение в большинстве из рассмотренных случаев, что позволяет делать обоснованный выбор на основании теоретических расчетов.

Таблица 11

Относительные стандартные отклонения определения содержания Sr, Ba в карбонатах и Nb, Ta в концентратах руд, %

Определяемый элемент	SrO	BaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
Диапазон содержания, %	0,53-10,38	1,3 – 31,85	0,11 – 41	0,64 – 23,7
$C_i = a + bR_i$ (10)	2,9	4,6	1,9	6,2
$C_i = bR_i + cR_i^2$ (11)	2,9	4,5	1,5	6,8
$C_i = a(I_i/I_r^b)$ (12)	4,0	10,3	1,9	11,5
$C_i = aI_i + bR_i$ (13)	2,7	4,4	2,0	2,2
$C_i = R_i/(a + bI_i)$ (14)	2,6	6,8	2,9	8,6
Отн. вариации I_s	1,0-3,5		1-7,8	

Заключение

В работе предложена усовершенствованная модель расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции для гетерогенных порошковых образцов за счет учета спектрального распределения излучения рентгеновских трубок. Исследованы возможности ее применимости при разработке методик РФА гетерогенных порошковых материалов с использованием расчетных интенсивностей флуоресценции для учета матричных эффектов.

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. Уточнен алгоритм расчета спектрального распределения излучения рентгеновских трубок. В выражение для расчета интенсивности тормозного излучения введена поправка, на несоответствие распределения Крамерса реальному тормозному спектру в длинноволновой области. Введена поправка на флуоресценцию, возбужденную тормозным излучением в выражение для расчета интенсивности характеристического излучения. Установлено, что предложенное уточнение улучшило согласие расчетного спектрального распределения излучения с измеренным в длинноволновой области для трубки с Sr-анодом. Для трубок с W- и Rh-анодами уточнение не является необходимым, если не учитывается зависимость фактора обратного рассеяния от энергии излучения. Поправку на флуоресценцию, возбужденную тормозным излучением анода необходимо учитывать при расчете интенсивности K-серии характеристического излучения рентгеновских трубок с Rh-, Mo- и Ag-анодами.
2. Установлено, что расчет интенсивности рентгеновской флуоресценции с учетом спектрального распределения излучения рентгеновских трубок в гетерогенных порошковых средах может приводить к систематическому завышению или занижению результатов по сравнению с расчетом в монохроматическом приближении. Относительное стандартное отклонение, характеризующее расхождение между ними, как правило, невелико, но может достигать 10%.

3. Апробирован вариант уравнений связи с теоретическими коэффициентами при РФА гетерогенных порошковых образцов, на примере портландцементных клинкеров. Предложенный подход позволяет уменьшить погрешности определения основных элементов клинкеров по сравнению со способом внешнего стандарта. Погрешности определения кальция и железа уменьшаются приблизительно в 1,5-2 раза.
4. На основе теоретических оценок выбраны оптимальные уравнения для расчета содержания Al, Na, Ca, Mg, F в электролитах алюминиевых ванн и оксидов Mg, Si, Fe, Al, Ca в шламах цементного производства. Показано, что между интенсивностями, рассчитанными в приближении гетерогенного и гомогенного образца, наблюдается систематическое расхождение с максимальным относительным стандартным отклонением, равными 6% для фтора и магния в электролитах алюминиевых ванн и 5% для оксида магния в шлаках цементного производства.
5. Показано, что при определении основных элементов в электролитах алюминиевых ванн и в шлаках цементного производства для получения требуемой точности теоретические оценки необходимо проводить в приближении гетерогенного порошкового образца. Такие оценки позволяют сформулировать рекомендации по выбору уравнений, обеспечивающих минимальные стандартные отклонения.
6. Установлено, что погрешность определения криолитового отношения в электролитах алюминиевых ванн, основанная на определении состава с помощью только рентгенофлуоресцентного метода, превышает погрешность определения криолитового отношения с использованием комбинацию рентгеновского дифрактометрического и флуоресцентного метода.
7. Продемонстрировано, что выбор вида уравнения при РФА способом стандарта-фона для гетерогенных порошковых образцов, можно проводить, используя рассчитанные интенсивности флуоресцентного и рассеянного излучения, что освобождает от необходимости проводить громоздкий эксперимент.
8. Показано, что рассчитанные интенсивности некогерентно рассеянного излучения удовлетворительно согласуются с измеренными интенсивностями с погрешностью 2% отн. и могут быть использованы для апробации способов коррекции учета матричных эффектов с использованием рассеянного излучения при РФА порошковых проб.

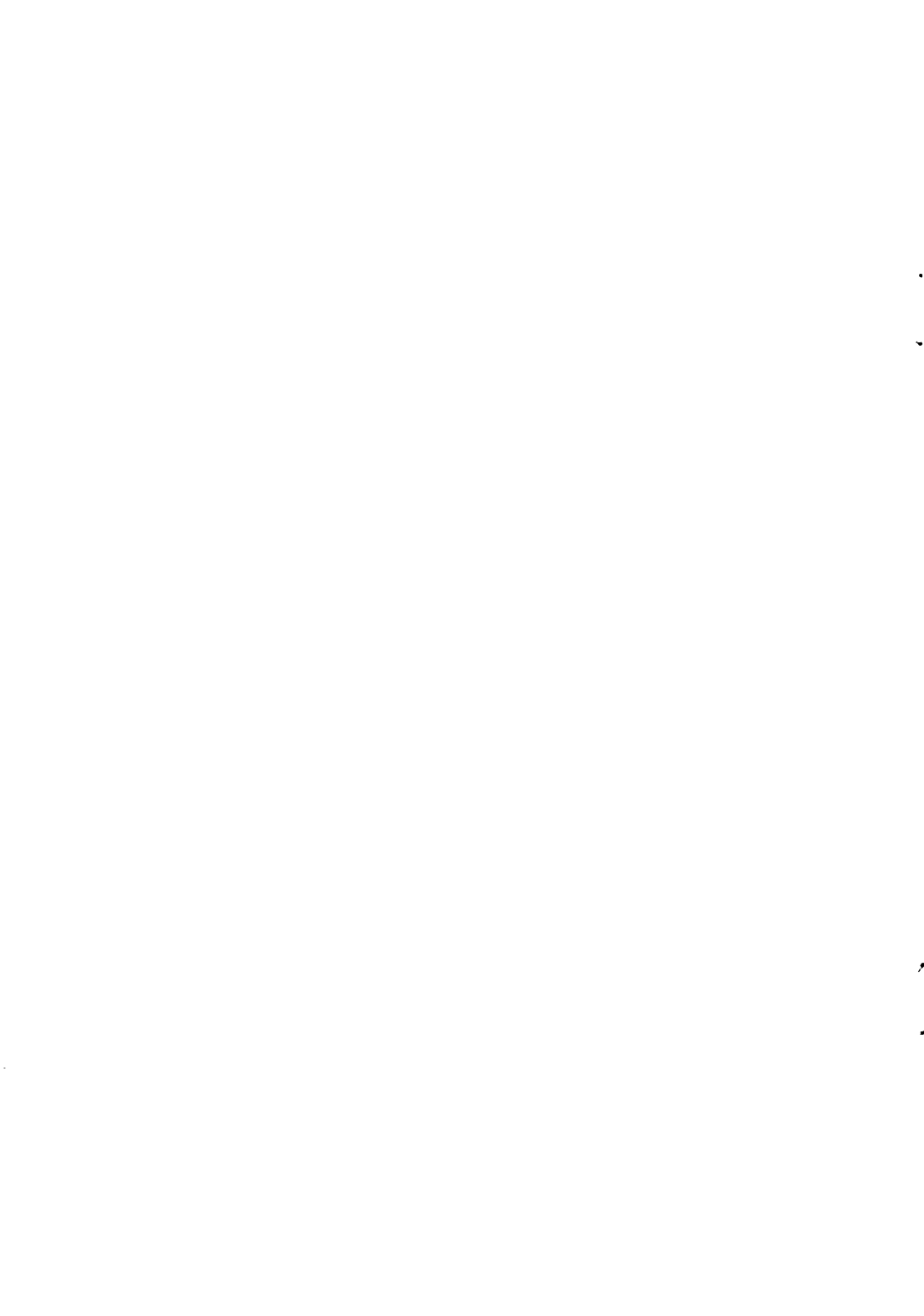
Цитируемая литература

1. Berry P.F., Furuta T., Rhodes J.R. Particle size effect in X-Ray Spectrometry // Adv. X-ray Analysis. – 1969. - V. 12, - P. 612-632.
2. Финкельштейн А.Л., Гуничева Т.Н., Афонин В.П., Парадина Л.Ф., Пискунова Л.Ф. Расчет спектрального распределения первичного излучения при рентгенофлуоресцентном анализе // Завод. лаб. – 1981. - Т. 47, - № 4. - С. 28-31.

3. Pella P.A., Feng L., Small J.A. An analytical algorithm for calculation of spectral distribution of X-ray tube for quantitative X-ray fluorescence analysis // X-Ray Spectrom. – 1985. - V. 14, - N 3. - P. 125-135.
4. Афонин В.П., Павлинский Г.В. О способе определения флуоресцентной доли характеристического рентгеновского излучения в чистом элементе // Завод. лаб. 1966. - Т. 32, - № 11. - С. 1343-1347.
5. Смагунова А.Н., Лосев Н.Ф., Ревенко А.Г., Межевич А.И. Обобщенная схема разработки методик рентгеноспектрального анализа // Завод. лаб. - 1974. - Т. 40, № 12. - С. 1461-1465.
6. Богданова И.В., Григорьян С.С., Саенко Н.И. Использование метода эмпирических коэффициентов для учета взаимного влияния элементов при рентгеноспектральном анализе цементных сырьевых смесей // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. - Л.: Машиностроение, 1977. - Вып.19. - С. 202-204.

Список публикаций по теме диссертации

1. Павлова Т.О., Финкельштейн А.Л. Вариант способа георетических поправок для рентгенофлуоресцентного анализа гетерогенных порошковых образцов // Тез. докл. V конференция “Аналитика Сибири и Дальнего Востока”. – Новосибирск, 1996. – С. 196.
2. Финкельштейн А.Л., Павлова Т.О. О расчете спектрального распределения излучения рентгеновских трубок в рентгенофлуоресцентном анализе // Завод. лаб., 1997. – Т. 48, № 4 – С. 16-20.
3. Павлова Т.О., Финкельштейн А.Л. Сравнение вариантов уравнений способа стандарта-фона при рентгенофлуоресцентном определении макрокомпонентов в порошковых пробах // Тез. докл. III Всесоюзная и VI Сибирская конференция по рентгеноспектральному анализу. - Иркутск, 1998. – С. 86.
4. Finkelshtein A.L., Pavlova T.O. Calculation of X-Ray tube spectral distribution // X-Ray Spectrom. – 1999. - V.28, N 1. – P. 27-32.
5. Павлова Т.О., Финкельштейн А.Л., Воронов В.К. Сравнение вариантов уравнений способа стандарта-фона при рентгенофлуоресцентном определении макрокомпонентов в порошковых пробах // Завод. лаб., 2000. Т. 66, № 3 – С. 6-9.
6. Павлова Т.О., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение главных элементов электролита алюминиевых ванн // Тез. докл. IV Всесоюзная конференция по рентгеноспектральному анализу. - Иркутск, 2002. - С. 54.
7. Павлова Т.О., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение главных элементов электролита алюминиевых ванн // Аналитика и контроль, 2003 - № 1 - С. 45-49.





2006A
1468

№ - 1468