

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 53.043:543.429.3



003492701

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'В.С. Володин'.

Володин Владимир Сергеевич

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ
ОБЪЕКТОВ НА ПРИНЦИПАХ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 02.00.02 – АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Санкт-Петербург

2009

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Семенов Валентин Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Скоробогатов Герман
Александрович

доктор физико-математических наук,
Камзин Александр Сергеевич

Ведущая организация: ГОУ Санкт-Петербургский
государственный политехнический
университет

Защита состоится 17 декабря 2009 г., в 17.00 ч.

На заседании совета Д. 212.232.37 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43.

Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Санкт-Петербургского университета.

Автореферат разослан «13» декабря 2009 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета



Папсуева А.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Мессбауэровская спектроскопия (МС) является ядерно-физическим методом, находящим широкое применение при анализе фазового состава. Яркой иллюстрацией интереса к аналитическим возможностям МС явилась установка мессбауэровских спектрометров на марсоходах «Spirit» и «Opportunity», позволивших получить надежные данные о химических процессах на Марсе, происходивших с участием воды. С помощью МС можно решать такие актуальные задачи материаловедения, как изучение кристаллической структуры, магнитную и структурную анизотропию, параметры сверхтонких магнитных и электрических взаимодействий, электронную плотность и т.д. В практике мессбауэровских исследований, как и в случае большинства других спектральных методов, результаты фазового анализа дают информацию об изучаемом объекте, как правило, на качественном уровне. Попытки получения количественной информации до сих пор ограничиваются либо относительным количественным, либо полуколичественным анализом. Решение задачи выполнения полноценного количественного анализа для геометрии на поглощение позволит существенно повысить информативность МС и расширить области её применения.

Цель работы: теоретическая и экспериментальная разработка алгоритма проведения количественного анализа железосодержащих материалов методом мессбауэровской спектроскопии в геометрии на поглощение (МСГП) и поиск путей повышения разрешающей способности метода.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Установить закономерности влияния неоднородности и дисперсности анализируемых объектов на параметры мессбауэровских спектров.
2. Разработать общий алгоритм проведения количественного анализа с помощью МСГП.
3. Экспериментально проверить предложенный алгоритм на примере фазового количественного анализа железосодержащих образцов.
4. Проверить возможность улучшения аналитических характеристик разработанного метода анализа за счет улучшения разрешения линий в мессбауэровском спектре с помощью резонансного детектирования (РД).

Научная новизна.

Предложен, теоретически и экспериментально обоснован общий алгоритм проведения количественного фазового анализа методом МСГП. Установлены закономерности влияния дисперсности и неоднородности анализируемых образцов на величину аналитического сигнала при фазовом количественном анализе методом МСГП, предложены способы коррекции этого влияния.

Практическая значимость.

Разработана и испытана на реальных образцах методика фазового анализа продуктов коррозии сталей. Показано, что применение резонансного детектирования в МСГП позволяет повысить разрешающую способность и чувствительность метода. Предложен металлотермический способ получения конверторов для резонансных детекторов на основе гомогенных соединений FeAl и FeGe₂.

Положения, выносимые на защиту:

1. Теоретическое и экспериментальное обоснование способов учета влияния содержания резонансных атомов на параметры мессбауэровского спектра.
2. Алгоритм проведения количественного анализа в МСГП, и результаты его апробации на различных образцах.
3. Теоретическое и экспериментальное обоснование преимуществ применения резонансного детектирования при выполнении анализа методом МСГП, проявляющихся в увеличении чувствительности и разрешающей способности метода.

Личный вклад автора. Все новые результаты, сформулированные в диссертации, получены лично диссертантом. Вклад диссертанта состоит в разработке методики количественного анализа методом МСГП, в проведении экспериментальных исследований, интерпретации их результатов и формулировке выводов.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, подтверждается сравнением данных численного моделирования и статистически обработанных экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях:

1. X международной конференции “Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения”, 18-24 июня 2006 г. Ижевск
2. XII международного симпозиума “Нанозфизика и нанозлектроника”, 10-14 марта 2008 г., Нижний Новгород
3. «50 Years After – The Mössbauer Effect Today and in the Future», October 2008, 9-10, Garching, Germany
4. 5-ая зимняя молодежная школа «Магнитный резонанс и его приложения» 1-5 декабря 2008, Санкт-Петербург
5. XI Международная конференция «Мёссбауэровская спектроскопия и её применения», 1-5 июня 2009 г. Екатеринбург
6. International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME09), 19-24 July 2009, Vienna, Austria
7. XVII International Conference on Chemistry Thermodynamic, June 29 - July 3, 2009

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 10 статей и 14 тезисов докладов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, двух основных глав, выводов и списка литературы (115 наименований). Работа изложена на 108 страницах текста, содержит 15 таблиц и 34 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассматривается актуальность исследования в области количественного анализа МСПП, сформулированы цели и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость.

В первом разделе приведен обзор литературы аналитических возможностей МС. Представлены основные параметры мессбауэровского спектра, отвечающие за качественную информацию и проанализированы подходы, позволяющие извлекать эту информацию из экспериментальных спектров.

В результате показано, что основная трудность извлечения количественной информации в МСПП, это отсутствие непосредственной зависимости содержания резонансных атомов от величины наблюдаемого аналитического сигнала.

Отмечено, что важнейшей составной частью методики количественного анализа должно являться определение фактора Лэмба-Мессбауэра для резонансных атомов поглотителя f_A .

В конце раздела показана актуальность разработки полноценной методики количественного анализа методом МСГП с учетом возможных влияний на его искажение.

Во втором разделе проводится теоретическое обоснование возможности проведения количественного анализа методом МСГП и рассматриваются предлагаемые методики для разных способов анализа.

Теоретическое обоснование основано на анализе математического выражения, описывающего наблюдаемый на опыте мессбауэровский спектр, и известного как интеграл пропускания:

$$T(v) = \eta_{\Phi} + I_0 \exp(-\mu_e \cdot d)(1 - f_s) + I_0 \exp(-\mu_e \cdot d) \frac{f_s \Gamma_s}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\left(E - E_S(1 - \frac{v}{c})\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_s}{2}\right)^2} * \exp\left(-\frac{\sigma_0 \cdot f_A \cdot C_A \cdot \left(\frac{\Gamma_A}{2}\right)^2}{(E - E_A)^2 + \left(\frac{\Gamma_A}{2}\right)^2}\right) dE$$

где $T(v)$ – экспериментальный спектр от скорости источника v ; I_0 – интенсивность падающих на образец γ -квантов; η_{Φ} – интенсивность фона; μ_e – линейный нерезонансный коэффициент поглощения, см^{-1} ; f_s – фактор Лэмба-Мессбауэра для резонансных ядер, находящихся в источнике излучения; E_S и E_A – энергии резонансного перехода для ядер источника и поглотителя, соответственно; Γ_S и Γ_A – ширины на полувысоте для ядер источника и поглотителя, соответственно; σ_0 – максимальное сечение поглощения, см^2 ; C_A – количество резонансных атомов на поверхностную площадь поглотителя, см^{-2} . В этом выражении первые два слагаемых дают вклад в нерезонансную часть экспериментального спектра и для их определения необходимо проведение дополнительных экспериментов. Третье слагаемое относится к резонансной составляющей наблюдаемого спектра. Все основные сложности извлечения количественной информации из экспериментальных спектров были условно разделены на четыре. Каждой проблеме и способу её решения посвящен отдельный параграф.

Первая проблема – это искажение формы спектральных линий. Одной из причин является эффект «насыщения», который возникает за счет нахождения C_A под экспонентой. Второй важной причиной является влияние, так называемой, аппаратной функции, которая в мессбауэровской спектроскопии в основном определяется функцией источника излучения резонансных гамма квантов. Показано, что для решения этой проблемы необходимо применять процедуру развертки экспериментального спектра с последующим логарифмированием. Такой подход позволит нивелировать эффект «насыщения». В матричном виде выражение интеграла пропускания записывается:

$$\vec{T}_{norm} = L_s * \exp(-\vec{L}_A),$$

где \vec{T}_{norm} – вектор экспериментального спектра, нормированный на долю фона и фактор f_s , \vec{L}_A – вектор искомого спектра или искомой функции (ее интенсивность пропорциональна содержанию резонансных атомов C_A) и L_s – матрица аппаратной функции, представляющая наборы функции источника с энергетическим сдвигом, зависящим от величины доплеровской добавки по энергии. Функцию источника можно определять с помощью эталонного образца или воспользоваться паспортными данными на источник, если такие имеются. Задача поиска \vec{L}_A является некорректно поставленной. Для её решения мы воспользовались методом регуляризации по Лаврентьеву с параметром невязки α .

Вторая проблема количественного анализа в МСПП - это фоновая составляющая в спектре. Её наличие приводит к занижению относительной интенсивности резонансных линий и, как следствие, приводит к искажению получаемых количественных результатов. В мессбауэровской спектроскопии существует несколько источников вклад в фоновую составляющую:

- 1) более жесткое γ - и рентгеновское излучение, претерпевшее комптоновское рассеяние (перед тем как достигнуть детектора); сюда же можно отнести тормозное излучение, производимое вне детектора;
- 2) жесткое γ - и рентгеновское излучение, потерявшее в детекторе только часть своей энергии;
- 3) рентгеновское и другие виды излучения, пересекающиеся с энергетической линией мессбауэровских квантов.

Определять долю фона предложено двумя различными способами. Первый основывается на применении метода внутреннего стандарта. Второй – из амплитудного спектра с учетом степени перекрытия энергии резонансного перехода с фоном и другими нерезонансными составляющими. На рис. 1 представлен амплитудный спектр источника ^{57}Co в матрице родия при использовании газоразрядного пропорционального детектора.

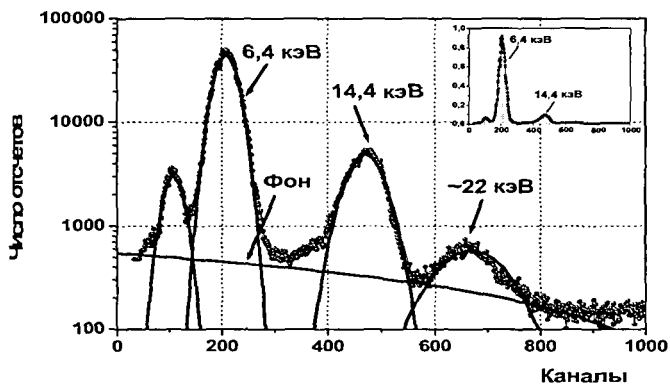


Рисунок 1. Амплитудный спектр мессбауэровского источника ^{57}Co : характеристическое излучение - 6,4кэВ, резонансные гамма-кванты - 14,4кэВ, характеристическое излучение матрицы родия - 22кэВ. В правом верхнем углу этот же спектр представлен в линейном масштабе.

Доля фона определяется с помощью интерполяции и нахождения отношения площади подставки и перекрытия соседних энергий к площади резонансной энергии, как продемонстрировано на рисунке 1. Кроме того, из амплитудного спектра можно определить массового коэффициента ослабления образца.

Третья проблема - это определение f_A . Определять фактор Лэмба-Мессбауэра предложено с помощью методики, основанной на приближении модели Дебая. Для этого необходимо измерить мессбауэровские спектры анализируемого образца при двух различных температурах T_1 и T_2 и определить площади под соответствующими спектрами S_{T1} и S_{T2} . В высокотемпературном приближении ($T > 20\text{K}$) фактор Лэмба-Мессбауэра для любой температуры T выражается, как:

$$f_A^T = \exp\left(-\frac{T \cdot \ln(S_{T1} / S_{T2})}{T_2 - T_1}\right)$$

Четвертая проблема возникает, при анализе образцов с неоднородным распределением резонансных атомов по объему поглотителя. Для фольг это проявляется в виде вариации их толщины из-за неравномерной прокатки или когда в них есть дефектные полости – «пустоты». В дисперсных веществах, неоднородное распределение наиболее сильно влияет на результаты количественного анализа. Для анализа влияния таких причин в работе проведены модельные расчеты для двух основных случаев: наличием «пустот» в поглотителе и распределением по нормальному закону толщины анализируемого слоя. Результаты этих расчетов приведены на рисунке 2.

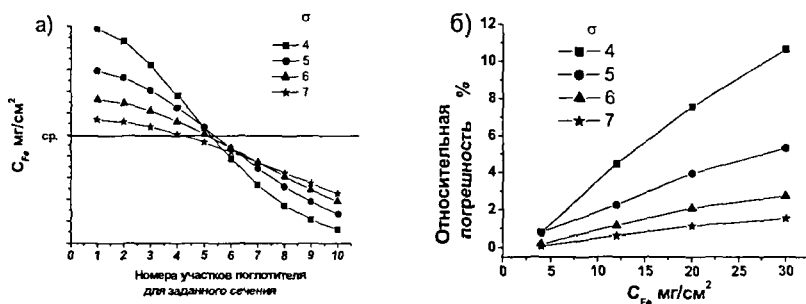


Рисунок 2. а) распределение по нормальному закону концентрации железа по всему поглотителю для разных σ . $C_{Fe} ср.$ – средняя концентрация железа; б) погрешности определения интенсивностей линий при распределении толщин по нормальному закону для разных σ .

Таким образом, продемонстрировано, что при проведении количественного анализа методом МСП необходимо строго соблюдать однородность распределения резонансных атомов в поглотителе ещё на стадии пробоподготовки. необходимым условием является

Оценка влияния статистического набора экспериментального спектра на точность определения количественной информации была проведена с помощью решения обратной задачи для модельных спектров. При развертке спектра происходит увеличение статистического разброса, что приводит к ухудшению соотношения сигнал/шум и понижению точности измерения величины аналитического сигнала. На рисунке 3 представлены семейства кривых разных

статистических наборов, при изменении относительной погрешности определения от изменения содержания железа.

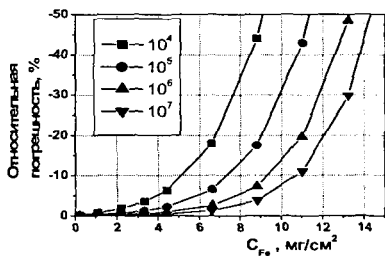


Рисунок 3. Семейства кривых для разных статистических наборов спектров 10^4 - 10^7 , при изменении относительной погрешности определения δ от изменения содержания железа C_{Fe} .

Из полученных графиков можно сделать вывод, что точность определения содержания резонансных атомов зависит от их поверхностной концентрации и от величины статистического набора.

После рассмотрения учетов факторов, влияющих на извлечение количественной информации из мессбауэровских спектров, разработан алгоритм проведения количественного анализа методом МСПП. На рисунке 4 представлена блок-схема для способа определения без использования стандартных образцов.

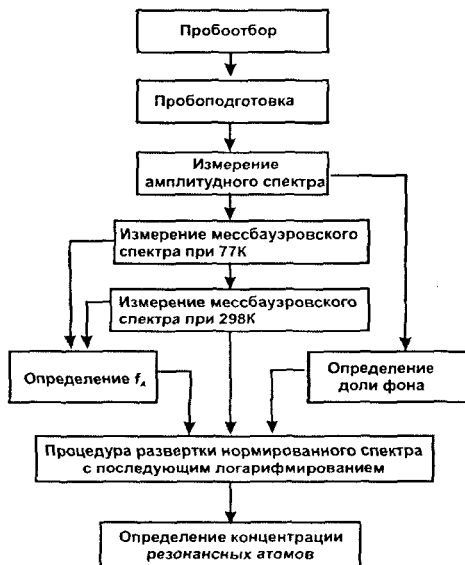


Рисунок 5. Алгоритм проведения количественного анализа методом МСПП для способа без использования стандартных образцов

Кроме того, в работе представлены разработанные алгоритмы для способа с построением градуировочного графика и способа стандартных добавок.

В конце раздела представлены особенности проведения количественного анализа методом МСП при использовании резонансного детектирования (РД). Теоретические расчеты позволили продемонстрировать преимущества применения РД перед традиционными методами детектирования с помощью газоразрядных, сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов.

Третий раздел посвящен экспериментальному подтверждению возможностей применения метода МСП для проведения количественного анализа. Рассмотрены методические аспекты пробоподготовки и измерения спектров.

В качестве стандартных образцов были выбраны однофазные соединения железа известной стехиометрии. Для способа без использования стандартов применялись образцы железной фольги α -Fe бмкм, порошок карбонильного α -Fe, порошок нитропрусида натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и порошок желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Параметры сверхтонких структур (СТС), полученные из мессбауэровских спектров выбранных образцов, соответствовали данным состояниям атомов железа. В процессе анализа были определены факторы Лэмба-Мессбауэра f_A и доли фонового излучения $\eta_{\text{фон}}$. Полученные результаты количественного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения содержания железа стандартных образцов методом МСП без использования стандартов.

| Образец | f_A $\pm 0,05$ | $\eta_{\text{фон}} \%$ $\pm 0,5$ | Введено, мг/см ² $\pm 0,2$ | Найдено, мг/см ² $\pm 0,5$ | $\delta_x, \%$ |
|--|---------------------|-------------------------------------|---|---|----------------|
| Фольга α -Fe | 0,78 | 12,0 | 4,7 | 4,8 | 2,6 |
| Частицы α -Fe | 0,82 | 12,8 | 11,7 | 11,4 | -2,6 |
| $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,43 | 14,1 | 2,6 | 2,7 | 4,4 |
| $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 0,44 | 12,4 | 8,2 | 7,9 | -3,7 |

Влияние неоднородности поглотителя наблюдалось только на образце карбонильного α -Fe и результат был скорректирован на 20%.

Для способа построения градуировочного графика были выбраны фольги α -Fe различных толщин и нитропрусида натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с различными навесками. Преимущество данного способа заключается в отсутствии необходимости определять фактор Лэмба-Мессбауэра. В таблицах 2 и 3 приведены результаты количественного анализа для фольг α -Fe и нитропрусида натрия.

Таблица 2. Результаты количественного анализа для способа градуировочного графика на фольгах α -Fe различной толщины; $d_{\text{Истинное}}$ – истинная толщина фольги, $d_{\text{Месс}}$ – толщина фольги, определенная из мессбауэровского спектра, $\eta_{\text{фон}}$ – доля фона.

| $d_{\text{Истинное, МКМ}}$ $\pm 0,2$ | $\eta_{\text{фон, \%}}$ $\pm 0,5$ | $d_{\text{Месс, МКМ}}$ $\delta \pm 2$ | Относительная погрешность $\delta_{\text{х, \%}}$ |
|---|--------------------------------------|--|---|
| 6 | 19,5 | 6,3 | 4,3 |
| 12 | 23,9 | 11,7 | -2,5 |
| 18 | 29,8 | 17,8 | -1,1 |
| 24 | 38 | 25 | 4,2 |

Таблица 3. Результаты количественного анализа для способа градуировочного графика на образцах $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ различной навески; $C_{\text{п}}$ – содержание образца по железу по приготовлению, $C_{\text{Месс}}$ – содержание образца по железу, определенная из мессбауэровского спектра, $\eta_{\text{фон}}$ – доля фона.

| $C_{\text{п, мг/см}^2}$ $\pm 0,2$ | $\eta_{\text{фон, \%}}$ $\pm 0,5$ | $C_{\text{Месс, мг/см}^2}$ $\delta \pm 2$ | Относительная погрешность $\delta_{\text{х, \%}}$ |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--|---|
| 5,1 | 15,0 | 5,0 | -2,0 |
| 7,5 | 16,8 | 7,6 | 1,0 |
| 10,2 | 19,3 | 9,9 | -2,4 |
| 12,8 | 23,9 | 13,0 | 1,5 |
| 15,3 | 24,4 | 14,9 | -2,6 |

Из приведенных данных видно, что предложенный подход для проведения количественного анализа позволяет получать результаты с высокой точностью.

Способ стандартных добавок проводился для образца $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с природным содержанием ^{57}Fe . Добавки известного количества изотопа ^{57}Fe были проведены на стадии образования фторида железа. Общую концентрацию железа в образцах определяли с помощью фотометрии при использовании орто-фенантролина и при длине волны 490 нм. На рисунке 6 приведена зависимость аналитического сигнала t_a (интенсивность линии после процедуры развертки с учетом фона) от концентрации добавки изотопа Fe^{57} .

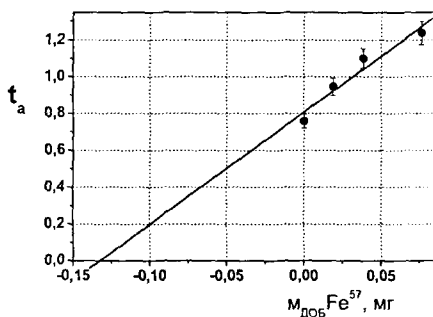


Рисунок 6. Зависимость аналитического сигнала t_a от концентрации добавки изотопа Fe^{57}

Результат природного обогащения $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составил $2,3 \pm 0,4\%$ по железу (вместо $2,17\%$).

Все приведенные данные количественного анализа позволяют утверждать, что относительная погрешность определения концентрации железа с помощью МСГП для выбранных стандартных объектов не превышает 5%.

В качестве сложных объектов для проведения фазового количественного анализа, были выбраны один стандартный образец – боксит и три образца силикатных железных руд. При проведении анализа использовался способ без использования стандартов, т.к. для сложных объектов невозможно подобрать адекватные стандартные образцы. Экспериментальные мессбауэровские спектры, результаты их разложения на отдельные подспектры и их идентификация этих подспектров по параметрам СТС приведены на рисунке 7.

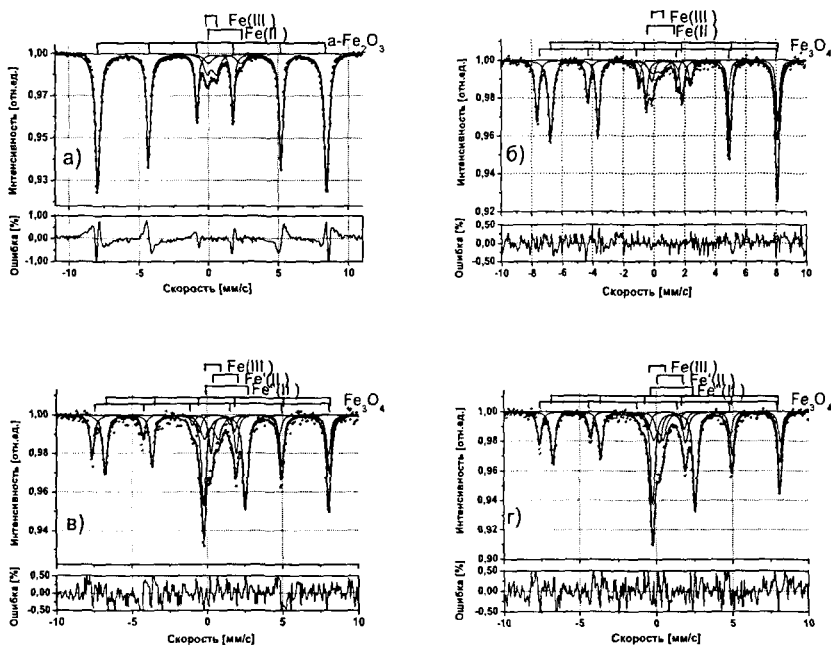


Рисунок 7. Мессбауэровские спектры боксита и силикатных железных руд и результаты их разложения на отдельные фазы по параметрам СТС; под каждым спектром приведены ошибки разложения: а) боксит б) руда №1, в) руда №2, г) руда №3.

Мессбауэровский спектр образца боксита разложен на три подспектра, что позволяет сделать заключение о наличии в образце трех неэквивалентных состояний атомов железа. По параметрам СТС удалось идентифицировать секстет – это фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, и железа в двух и трехвалентном состоянии. Небольшое расхождение подспектра секстета с экспериментом (из ошибки на рисунке 3) связано с небольшой флуктуацией окружения железа в фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Из параметров СТС, полученных из мессбауэровских спектров железных руд, удалось идентифицировать фазу магнетита Fe_3O_4 , соответствующую двум секстетам и Fe^{II} - к фазе оливина.

Результаты количественного анализа, полученные с помощью МСПП, сравнивались с известными концентрациями валового железа – $\text{Fe}_{\text{вал}}$ и двухвалентного железа - Fe(II) и приведены в таблице 4.

Таблица 4. Сравнение валового и двухвалентного относительного содержания железа в анализируемых образцах, полученных с помощью МСПП, с известными значениями (ИЗ); δ_x – относительная погрешность.

| | Боксит | | Руда№1 | | Руда№2 | | Руда№3 | |
|--------------------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| | Fe _{вал} , % | Fe(II), % | Fe _{вал} , % | Fe(II), % | Fe _{вал} , % | Fe(II), % | Fe _{вал} , % | Fe(II), % |
| МС, $\delta \pm 2$ | 16,0 | 2,0 | 45,9 | 15,2 | 37,1 | 21,3 | 36,7 | 20,5 |
| ИЗ, $\pm 0,05$ | 17,07 | 1,91 | 50,78 | 17,32 | 34,96 | 19,4 | 34,35 | 18,22 |
| δ_x , % | -6,3 | 4,7 | -9,6 | -12,2 | 6,1 | 9,8 | 6,8 | 12,5 |

Как видно из приведенных сравнительных данных, для стандартного образца боксита результат получился точнее, нежели для силикатных железных руд. Большие погрешности для последних объясняются сильным влиянием неоднородности поглотителей вследствие высоких содержаний железа.

Для проведения количественного анализа методом МСПП при использовании РД необходимо было синтезировать вещество конвертора, который должен находиться внутри рабочего объема детектора и определить аппаратную функцию мессбауэровского эксперимента для этого случая. Был отработан металлургический способ восстановления с получением материалов конверторов FeAl и FeGe₂ с обогащением по ⁵⁷Fe и получены их параметры СТС. В качестве образцов использовали фольгу α -Fe 20 ± 1 мкм и Na₂[Fe(CN)₅NO]*2H₂O с навеской $5,1 \pm 0,2$ мг/см² по железу. Для демонстрации преимущества использования РД (с материалом конвертора FeAl), выбранные образцы также измерялись с помощью газоразрядного детектора (ГД). На рисунке 8 представлены мессбауэровские спектры образца фольги α -Fe 20 ± 1 мкм - а) и Na₂[Fe(CN)₅NO]*2H₂O - б), измеренные выбранными детектирующими системами.

В результате математической обработки экспериментальных спектров было установлено, что применение РД позволило уменьшить ширины линий на 10%, а интенсивности линий в аналитическом сигнале возрасли более чем на 45%. В качестве алгоритма проведения количественного анализа с РД использовали способ без применения стандартных образцов. Факторы f_3 для выбранных образцов были определены ранее, поэтому измерения при различных температурах не проводились. Долю фона определяли с помощью метода внутреннего стандарта.

Результаты количественного анализа с помощью МСГП при использовании РД, представлены в таблице 5.

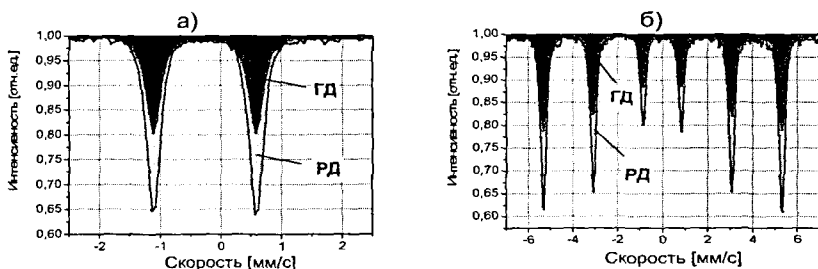


Рисунок 8. Экспериментальные мессбауэровские спектры $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – а) и фольги $\alpha\text{-Fe}$ 20 мкм – б), измеренные с помощью газоразрядного детектора ГД (темный фон) и РД (светлый фон).

Таблица 5. Результаты количественного анализа без использования стандартов методом МСГП при РД фольги $\alpha\text{-Fe}$ и нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\eta_{\text{фон}}$ – доля фона, C_A – поверхностная концентрация железа.

| Образец | $\eta_{\text{фон}}, \%$ $\pm 0,5$ | $C_A, \text{мг/см}^2$ (истинные значения) | $C_A, \text{мг/см}^2$ (измеренное значение) | $\delta_x, \%$ |
|---|--------------------------------------|--|--|----------------|
| Фольга $\alpha\text{-Fe}$ | 8,0 | $16,0 \pm 0,5$ | $14,8 \pm 0,5$ | -7,5 |
| $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 8,0 | $5,1 \pm 0,5$ | $4,6 \pm 0,5$ | -9,8 |

Из полученных количественных результатов видно, что значения относительных погрешностей выше при использовании РД, по сравнению с газоразрядным детектированием (табл.1). Это связано с погрешностью определения фона и неточным определением аппаратной функции для РД.

ВЫВОДЫ.

1. Теоретически и экспериментально обоснован алгоритм количественного фазового анализа методом МСГП.
2. Проведено численное моделирование аналитического сигнала в МСГП. Изучены роль и степень влияния факторов, влияющих на величину аналитического сигнала, и предложены способы их учета.
3. Разработаны методики количественного анализа методом МСГП в различных модификациях – без использования стандартных образцов, с построением градуировочного графика и с использованием метода стандартных добавок.
4. Адекватность разработанных методик подтверждена на примерах определения содержания железа в однофазных контрольных образцах и на примере проведения количественного фазового анализа сложных объектов – ГСО боксита и железных руд.
5. В качестве способов повышения чувствительности и разрешающей способности МСГП предложено использовать процедуру развертки экспериментального спектра и резонансное детектирование.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

1. Васильева Е.С., Толочко О.В., Семенов В.Г., Володин В.С., Kim D. Применение метода Мессбауэровской спектроскопии для анализа фазового состава наночастиц на основе железа // Письма в ЖТФ. 2007, том 33, вып.1 с.81-87
2. Matveev V.V., Bregan A.D., Volodin V.S., Lavrov S.A., Pleshakov I. V., Folmanis G.E.. Nuclear Magnetic Resonance in Nanocrystalline Iron // Technical Physics Letters. 2008, Vol.34, No10, pp.832-834
3. Матвеев В.В., Бреган А.Д., Лавров С.А., Плешаков И.В., Фолманис Г.Э., Володин В.С. Ядерный магнитный резонанс в нанокристаллическом железе // Письма в ЖТФ. 2008, том 34, вып.19, с. 34-39
4. Belyaev A.A., Irkaev S.M., Panchuck V.V., Semenov V.G., Volodin V.S. Resonance Counters as the Best Tool for the Investigations in Material Science // Messbauer spectroscopy in material science, New York. 2008, Vol.1070, pp. 147-161
5. Голубева О.Ю., Семенов В.Г., Володин В.С., Гусаров В.В. Структурная стабилизация Fe^{3+} в перовскитоподобных фазах на основе системы $BiFeO_3-SrFeO_3$ // Физика и химия стекла. 2009, т.35, №3, с. 404-413
6. Ефимов А.А., Семенов В.Г., Гусев Б.А., Володин В.С. Анализ фазового состава отложений продуктов коррозии на поверхностях трубного пучка

- парогенератора ПГ-440 методом мессбауэровской спектроскопии // Теплоэнергетика. 2009, №2, с.64-66.
7. Отрепина И.В., Володин В.С., Зверева И.А., Луи Дж.-Ш. Исследование процесса образования оксида $GdSrFeO_4$ // Физика и химия стекла. 2009, т. 35, №4, с.558-567
 8. Беляев А.А., Володин В.С., Иркаев С.М., Панчук В.В., Семенов В.Г. Особенности резонансного детектирования в мессбауэровской спектроскопии // Научное приборостроение. 2009, т.19, №3, с.41-50
 9. Поваров В.Г., Семенов В.Г., Володин В.С., Яроцкий В.А., Панчук В.В. Синтез сплавов $AlFe$ и $FeGe_2$ методом металлотермического восстановления хлорида железа (II) // Вестник СПбГУ. 2009, серия 4, вып.3, с.52-59
 10. Володин В.С., Панчук В.В., Семенов В.Г. Повышение разрешения и качества спектров в методе ядерного гамма-резонанса // Вестник СПбГУ. 2009, серия 4, вып.3, с.148-152

Тезисы докладов:

1. Семенов В.Г., Володин В.С., Панчук В.В., Матвеев В.В. Исследование наноразмерных частиц железа в матрице полиэтилена высокого давления (ПЭВД) методом Мессбауэровской спектроскопии // Материалы X Симпозиума. Март 2006г. Нижний Новгород, т.2, с. 285-287
2. Панчук В.В., Семенов В.Г., Иркаев С.М., Володин В.С. Методологические проблемы мессбауэровской спектроскопии при проведении количественного анализа // Тезисы докладов X международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применение». Июнь 2006г. Ижевск, с.71
3. Semenov V.G., Irkaev S.M., Panchuk V.V., Volodin V.S. Abstracts book «International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect». Rio de Janeiro, 2006 T6-P54
4. Матвеев В.В., Пичкин Д.С., Акатьев Н.Г., Володин В.С. ЯМР-исследование нанокompозита $FeCo$ // Тез.3-ей зимней молодежной школы «Магнитный резонанс и его приложения». Декабрь 2006, с.66
5. Володин В.С., Панчук В.В. Исследование состояний атомов железа в оболочке наночастиц $FeCo$ методом ЯГРС // Тез.3-ей зимней молодежной школы «Магнитный резонанс и его приложения». Декабрь 2006, с.144-146
6. Семенов В.Г., Калямин А.В., Панчук В.В., Володин В.С. Мессбауэровские исследования состояния атомов железа в ультратонких пленках, получаемых методом ионного наплавления // тезисы докладов XII международного симпозиума “Нанофизика и нанoeлектроника”. Март 2008 г., с. 166-168
7. Semenov V.G., Volodin V.S., Golubeva O.Yu., Gusarov V.V. Mossbauer study of solid solution in the system $Bi_{1-x}Sr_xFeO_{3.5}$ // Тезисы докладов International Symposium on the Applications of the Mossbauer Effect. August, 2008, p.168
8. Irkaev S.M., Beljaev A.A., Volodin V.S., Semenov V.G., Panchuk V.V. Application of resonance counters in mossbauer spectroscopy // Тезисы докладов 50 Years after – the Mossbauer effect today and in the future. October, 2008, p.42
9. Володин В.С. Решение проблемы деконволюции мессбауэровского спектра для количественного // Тезисы докладов II научной конференции студентов и аспирантов химического ф-та СПбГУ. 2008

10. Беляев А.А., Володин В.С., Иркаев С.М., Панчук В.В., Семенов В.Г. Методологические проблемы количественного анализа в мессбауэровской спектроскопии // Тезисы докладов XI Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Июнь, 2009, с. 173
11. Беляев А.А., Володин В.С., Иркаев С.М., Панчук В.В., Семенов В.Г. Примененне резонансных детекторов в мессбауэровской спектроскопии // Тезисы докладов XI Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». Июнь, 2009, с. 169
12. Irkaev S.M., Semenov V.G., Panchuk V.V., Belyaev A.A., Volodin V.S. Application of resonance counters in mossbauer spectroscopy // International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect. July, 2009, p. 86
13. Semenov V.G., Irkaev S.M., Volodin V.S., Panchuk V.V. Metodological problems of mossbauer spectroscopy to quantitative analysis // International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect. July, 2009, p. 99
14. Povarov V.G., Sokolova O.B., Pavlova N.S., Volodin V.S., Garkov D.E. Time-dimensional and isotope distribution of iron in process of bioaccumulation // XVII International Conference on Chemistry Thermodynamic. June, 2009, V.1, p.406

Подписано к печати 09.11.09. Формат 60×84 $\frac{1}{8}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая. Печ. л. 1,00.
Тираж 100 экз. Заказ 4539.

Отпечатано в Отделе оперативной полиграфии химического факультета СПбГУ
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26
Тел.: (812) 428-4043, 428-6919