

Автор благодарит д.ф.-м.н., профессора Черных Н.И. за полезные замечания.

Библиографический список

1. Меленцов А.А. Приближения функций класса $W_p^\alpha([0,1]^2)$ билинейными функциями // Изв. Уральского университета. 2004. № 30. Математика и механика. Вып.6. С.90 – 116.
2. Меленцов А.А. О представлениях кусочно-полиномиальных функций, заданных на единичных квадрате и кубе³ // Проблемы электроэнергетики, информатики и образования. Вып.2. Изд. РГПШУ. Екатеринбург, 2010. С. 38 -46.

О.И. Ключников, А.В. Степанов, М.Г. Нечаева

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ К УРАВНЕНИЯМ СВЯЗИ

Переход от измеренной интенсивности аналитической линии к содержанию определяемого элемента – этап , завершающий процесс рентгеноэлектронного анализа. Его основная задача – обеспечить получение правильного значения концентрации элемента в анализируемом материале. Эту задачу решают различными путями в зависимости от типа и сложности химического состава пробы, а также требований, предъявляемых к воспроизводимости и правильности результатов анализа.

При выборе методик количественного анализа исходят из возможности получения допустимого значения величины доверительного интервала результата измерения исследуемой величины.

Многочисленные экспериментальные данные разных авторов показали тот факт, что отношение $(\frac{I_i}{C_i})$, величины интенсивности I_i к концентрации элемента в образце C_i , которое изменяется в диапазоне C_i от 0 до 1, остается практически постоянным.

Это позволило некоторым авторам, [1÷ 3] , предложить идею определения концентраций из первых принципов. Идея состоит в линейной интерполяции интенсивности сигнала I_A элемента А в твердом теле, по отношению к мо-

³ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-01-00014-а

лярному содержанию C_A чистого элемента на исследуемой глубине.

Сравнительным элементом выбирают интенсивность от 100%-го чистого образца элемента А, рассматриваемая как интенсивность I_A^{100} от массивного образца без любых поверхностных загрязнений (используются и химические соединения с поправкой на стехиометрию состава). Прямая зависимость означает связь типа

$$C_A^{100} = k \cdot I_A^{100} \quad (1)$$

где C_A^{100} –интенсивность от 100%-го чистого образца элемента А; k - коэффициент пропорциональности; I_A^{100} интенсивность от массивного 100%-го чистого образца.

Для любого элемента i коэффициент k (далее обозначаемый через S) был назван коэффициентом чувствительности, т.е.

$$S_i = \frac{I_i^{100}}{C_i^{100}} \quad (2)$$

Ввиду того, что $C_i^{100} = 1$, то чаще под S_i понимают

$$S_i = I_i^{100} \quad (3)$$

Эти коэффициенты были получены экспериментально и табулированы.

Экспериментальные данные были получены на определенном типе прибора. Ввиду различия в конструкциях приборов (электронных спектрометров) данные абсолютные величины могут отличаться от прибора к прибору. В целях унификации таблиц было предложено заменить эти величины на относительные значения, приведенные к какому-либо стандартному элементу (например, фтору; углероду и т.д.). В качестве стандартного элемента может быть выбран любой элемент, но в работах [1–3] в качестве стандартного (реперного) элемента выбран фтор (линия F1s). Таким образом, в таблицах приводят величину S_i' , которая определена как

$$S_i' = \frac{S_i}{S_{F1s}} = \frac{I_i^{100}}{I_{F1s}^{100}} \quad (4)$$

Концентрацию элемента, определяемую из первых принципов, находят

по формуле

$$C_A^x = \frac{I_A^x}{I_{F1s}^{100}} \cdot S_A' \quad (5)$$

где: C_A^x – концентрация элемента А в пробе; I_A^x – интенсивность линии определяемого элемента с концентрацией C_A^x ; I_{F1s}^{100} – интенсивность линии от стандартного (реперного) элемента (F1s – линия); S_A' - табличное значение коэффициента для элемента А.

Так как, расчетные данные величины C_A^x для элемента А в составе образца (а также C_i^x – для других элементов) получены из первых принципов, то они содержат значительную ошибку (что недопустимо). Действительно, контрольный расчет по формуле $\sum C_i^x = 1$, проводимый по полученным результатам C_A ; C_B ... и т.д., показывает несоответствие между суммой и 1 (как правило < 1). Расхождение указывает на необходимость коррекции полученных результатов.

Одним из методов коррекции результатов является метод Битти-Бриси. Данный способ коррекции первичной информации представляет итерационный метод расчета, [3–5]. В методе снижение погрешностей определения концентраций элементов многокомпонентных систем проводится за счет: использования итерационной процедуры вычислений; применения табличных значений коэффициентов чувствительности и одного стандартного образца. В методе предусматривается два условия:

- сумма концентраций C_j всех элементов n равна 1;
- разница между результатами концентраций двух смежных операций итерации не превышает заданной величины ΔC .

Концентрации определяют вычислением по уравнениям связи типа

$$\begin{aligned} &-(N_A - 1)C_A + q_A^B C_B + \dots + q_A^n C_n = 0; \\ &-q_B^A C_A + [-(N_B - 1)]C_B + \dots + q_B^n C_n = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

или в общей форме

$$-(N_A - 1) C_F + \sum_{j \neq A}^n (q_A C_j) = 0, \quad (7)$$

где $N_A = \frac{I_A^{100}}{I_A}$ отношение интенсивностей от 100%-го чистого образца элемента

А (I_A^{100}) к интенсивности I_A элемента А в исследуемом образце (т.е. $N_A > 1$).

Для n компонент в составе образца составляется n уравнений типа уравнения (7). В каждое уравнение входят интенсивности I_j одного из элементов j , измеренные от исследуемого образца, и интенсивности I_j^{100} - от 100%-го образца. Величины $q_A^B \dots q_A^n$ -коэффициенты, учитывающие долю влияния других компонент на результат вычисления концентрации элемента, входящего в уравнение без коэффициента q . Значения всех коэффициентов q должны быть известны, т.е. определены из независимого эксперимента с образцами известного состава.

Процедура определения коэффициентов q включает приготовление $N = \frac{n(n-1)}{2}$ бинарных (состоящих из двух компонент) смесей. Например, А-В, А-С и т.д. .Содержание элементов в бинарных смесях (C_A^{AB} и C_B^{AB}) для смеси элементов А и В, известно (например, $C_A^{AB} = 0,2$ и $C_B^{AB} = 0,8$). Из всей системы уравнений (6) остаются только два уравнения с двумя членами в каждом

$$\begin{aligned} -(N_A-1)C_A + q_A^B C_B &= 0; \\ q_B^A C_A + [-(N_B-1)]C_B &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Из эксперимента с чистыми образцами известны интенсивности I_A^{100} и I_B^{100} . Для образца-бинара с известными C_A и C_B определяют интенсивности I_A и I_B . Решая систему уравнений (8), получим уравнения для вычисления коэффициентов q_i

$$\begin{aligned} q_A^B &= (N_A-1) \frac{C_A^{AB}}{C_B^{AB}}; \\ q_B^A &= (N_B-1) \frac{C_B^{AB}}{C_A^{AB}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Аналогично определяют и другие q .

Основной недостаток такого подхода: создание на предварительном этапе ряда вспомогательных бинарных сплавов и проведение ряда дополнительных экспериментов.

Ниже приводится другой вариант получения данных о коэффициентах q , который сохраняет идею бинарных сплавов, но расчет коэффициентов осуществляется с использованием коэффициентов чувствительности.

Для образца, состоящего только из двух элементов А и В можно записать уравнение

$$q_A^B = (N_A - 1) \frac{C_A^{AB}}{C_B^{AB}};$$

Если исходить из первых принципов, то отношение концентраций можно выразить через произведение отношения экспериментальных интенсивностей на отношение коэффициентов чувствительности

$$\left(\frac{C_A^{AB}}{C_B^{AB}}\right) = \left(\frac{I_{AB}^A}{I_{F1s} \cdot S_A}\right) : \left(\frac{I_{AB}^B}{I_{F1s} \cdot S_B}\right) = \left(\frac{I_{AB}^A}{I_{AB}^B}\right) \left(\frac{S_B'}{S_A'}\right) \quad (10)$$

где: I_{AB}^A и I_{AB}^B – экспериментальные интенсивности элементов А и В от образца; S_B' и S_A' - табличные значения коэффициентов чувствительности.

Тогда можно записать (делая соответствующие преобразования)

$$q_A^B = (N_A - 1) \frac{C_A^{AB}}{C_B^{AB}} = \left[\left(\frac{I_{AB}^{100}}{I_{AB}^A} - 1\right)\right] \cdot \left[\left(\frac{I_{AB}^A}{I_{AB}^B}\right) \left(\frac{S_B'}{S_A'}\right)\right] = q_A^B = \left[\left(\frac{S_A' \cdot I_{F1s} - I_{AB}^A}{I_{AB}^B}\right)\right] \cdot \left(\frac{S_B'}{S_A'}\right) \quad (11)$$

Данное уравнение показывает, что в расчете участвуют только интенсивности I_{AB}^A и I_{AB}^B от элементов А и В; интенсивность от стандартного образца - I_{F1s} ; табличные величины коэффициентов чувствительности - S_B' и S_A' .

Учитывая постоянство независимых коэффициентов чувствительности и то, что в уравнение входят величины только экспериментальных интенсивностей, можно заключить, что в качестве стандарта может быть использован любой образец известного состава.

Таким образом можно сделать заключение, что для получения коэффициентов q_j^i и q_i^j (а также и других коэффициентов) в эксперименте можно выбрать всего два образца известного состава: один – для получения величины I_{F1s} , другой – сертифицированный образец с многоэлементным составом для получения интенсивностей элементов.

В этом случае, можно считать, что для определения коэффициентов q , входящих в состав системы уравнений и содержащих элементы интересующие исследователя образца, достаточно на предварительном этапе использовать образец – стандарт (например, NaF) и, желательно, сертифицированный (стан-

дартный) образец (либо: образец –репер с известным составом, например, стандартный образец предприятия; либо любой другой образец известного состава) многоэлементного состава.

В этом случае, для любой пары взаимосвязанных элементов (А-В; В-С; С-А и т.д.) можно определить коэффициенты q_j^i и q_i^j по одной из формул:

$$q_A^B = (N_A - 1) \cdot \left(\frac{C_A^X}{C_B^X} \right) = \left(\frac{S_A' \cdot I_{F1s}}{I_A^X} - 1 \right) \cdot \left(\frac{S_B'}{S_A'} \right) = q_B^A \quad (12)$$

с использованием известных коэффициентов и экспериментальных интенсивностей; либо

$$q_A^B = (N_A - 1) \cdot \frac{C_A^X}{C_B^X} = \left(\frac{S_A' \cdot I_{F1s}}{I_A^X} - 1 \right) \cdot \left(\frac{C_A^X}{C_B^X} \right) \quad (13)$$

с использованием коэффициентов, концентраций и интенсивностей.

Таким образом, применение коэффициентов чувствительности значительно сокращает вычисления коэффициентов уравнений связи; позволяет значительно сократить число стандартных образцов; снизить время эксперимента на предварительном этапе анализа.

Библиографический список

1. *Barrie A., Street F.J.*, An Auger and x-ray photoelectron spectroscopy of sodium metal and sodium oxides// J. Elec Spec. Rel.Phén. 1975.V.7,N1.P.I-31
2. *Wagner C.D.* , Sensitivity factors for XPS analysis of surface atoms// J..Elect.Spect.Rel.Phén. 1983.V.32, №12. P.99-102
3. *Wagner C.D.*, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer, 189p.
4. *Reilman R.F., Mzesane A., Manson S.T.*, Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules //J.Elect.Spect.Rel.Phén.1976.V.8,N5.P.827 – 855
5. *Клюшников О.И.* Методы коррекции результатов количественного анализа в рентгеноэлектронной спектроскопии //Журн.струк.хим. 1998.Т.29,№6. С. 1142-1145