УДК 543.426

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ

Б.Д. Калинин, Р.И. Плотников, А.А. Речинский*

ООО «Прецизионные Технологии», Санкт-Петербург *ООО «Вебер Комеханикс СПб», Санкт-Петербург <u>kalinin_boris@mail.ru</u>

Поступила в редакцию 27 декабря 2010 г.

Рассмотрена возможность применения рентгеновской спектрометрии для идентификации органических соединений и материалов на основе легких элементов. Предложенная методика основана на измерении интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянных исследуемым объектом рентгеновских характеристических линий первичного спектра, расположенных в диапазоне длин волн 0.5-3 Å, и вычислении эвклидовых расстояний между ними в многомерном пространстве, координатами которого служат измеренные интенсивности и/или их отношения. Разработаны и опробованы алгоритм идентификации и соответствующая программа.

Экспериментальные исследования были проведены на портативных рентгеновских спектрометрах «СПАРК-1-2М» и «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV». При распознавании ряда органических соединений, полимеров и взрывчатых веществ были получены удовлетворительные результаты.

Ключевые слова: алгоритм идентификации, рентгеновская спектрометрия, когерентное и некогерентное рассеяние рентгеновского излучения, органические соединения, полимеры, взрывчатые вещества.

Калинин Борис Дмитриевич – доктор технических наук.

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы анализа в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано 170 печатных работ, в том числе монография и 8 изобретений и патентов.

Плотников Роберт Исаакович – кандидат технических наук.

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы анализа в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано около 400 печатных работ, в том числе 2 монографии и 28 изобретений и патентов.

Речинский Андрей Андреевич – ведущий инженер ООО "Вебер Комеханикс СПб". Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы анализа в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано 17 печатных работ, в том числе 6 изобретений и патентов.

Введение

Идентификация органических соединений и материалов, сводящаяся к определению состава и структуры этих объектов, является важной и актуальной проблемой, как и в чисто научном плане, при проведении научноисследовательских работ в области органической химии, так и при решении целого ряда прикладных задач, связанных с контролем качества производственных продуктов и проведения криминалистических исследований. Детальное описание множества химических, физико-химических и физических методов и аппаратуры, используемых для этих целей, приведено в работах [1-3].

Как правило, для проведения идентификации необходимо проведение полного количественного анализа элементного состава исследуемого объекта, т.е. определение массовых долей как основных элементов органических соединений (С, Н, О и N), так и других присутствующих в них элементов. Проведение такого анализа, выполняемого химическим методом, достаточно сложно и трудоемко, так как требует предварительного сжигания пробы с последующим анализом образовавшихся газов и зольного остатка.

В тоже время, если, как это часто бывает при контроле готовой продукции или поиске определенных соединений (наркотиков, взрывчатых веществ и т.д.), группа идентифицируемых объектов ограничена и известна a priori, определение элементного состава может быть достаточным для выполнения идентификации. К сожалению, широко используемый для элементного анализа рентгеноспектральный флуоресцентный анализ лишь ограничено применим для исследования органических объектов в связи с трудностями, возникающими при количественном определении углерода, кислорода и азота и невозможностью определения водорода, рентгеновский характеристический спектр которого отсутствует.

Некоторые аспекты использования рентгеновской спектрометрии для идентификации веществ приведены в работе [4].

В настоящей работе для подобных объектов исследована и показана возможность проведения их идентификации как по интенсивностям характеристических линий химических элементов с атомным номерами Z от 15 (P) и выше, так и по интенсивностям ко-



Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения *I*_{nc}, некогерентно рассеянного легкими элементами, от его энергии *E* (а – включая водород, б – для C, N и O)

герентно и некогерентно рассеянных линий первичного излучения в различных областях рентгеновского спектра. Преимуществом этого способа является возможность использования недорогой портативной (настольной) рентгеноспектральной аппаратуры при расположении исследуемого образца в воздухе, что существенно упрощает идентификацию летучих соединений, в частности, жидкостей. Другими особенностями предложенного алгоритма и реализующей его программы являются возможность использования для идентификации любых дополнительных физических констант исследуемого соединения (например, температуры плавления и т.д.) и количественная оценка вероятности, с которой выполнена идентификация.

В работах [5, 6] разработанный алгоритм был применен для идентификации сортов чая по интенсивностям линий входящих в его состав химических элементов (Mn, Fe, Ni и Zn).

Описано применение рентгеновской спектрометрии для распознавания здоровых и патологически измененных тканей по интенсивностям линий входящих в состав этих тканей микроэлементов (Ca, Mn, Fe, Cu и Zn) [7].

В работе [8] была показана возможность анализа нефтепродуктов, основными компонентами которых являются С и Н, по отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянной характеристической La линии вольфрамового анода рентгеновской трубки. Аналогичный прием был применен для идентификации некоторых полимеров [5] по отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянной линии CuKa.

В настоящей работе с целью существенного повышения достоверности идентификации органических соединений, не содержащих тяжелых элементов, предложено использовать измерение интенсивностей нескольких когерентно и некогерентно рассеянных характеристических линий первичного излучения, расположенных в разных диапазонах рентгеновского спектра.

Эффективность использования для идентификации нескольких спектральных линий очевидна из рис. 1 и 2, на которых приведены зависимости интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения от энергии основными элементами органических соединений (H, C, N и O). Расчет интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного излучения выполнялся по формулам, приведенным в работе [9], при угле рассеяния 95°.

Как следует из рисунков, интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения при энергиях 8-10 и 20 кэВ даже для соседних по атомному номеру элементов су-



Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения *I*_{cg}, когерентно рассеянного легкими элементами, от его энергии *E* (а – включая водород, б – для C, N и O)

щественно отличаются друг от друга, что и открывает возможность выполнять идентификацию и/или анализ органических соединений по линиям рассеянного излучения. Интенсивность излучения, некогерентно рассеянного водородом, практически не зависит от энергии первичного излучения (в диапазоне энергий от 8 до 20 кэВ интенсивность возрастает только на 2 %).

Первичное излучение, содержащее характеристические линии нескольких элементов, проще всего может быть получено наложением тонких фольг соответствующих металлов или сплавов на окно рентгеновской трубки. Можно применить также используемые в широко распространенных портативных спектрометрах типа «СПАРК-1-2М» (производство ОАО «НПП Буревестник», Санкт-Петербург) или «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» (производство НПО «Спектрон», Санкт-Петербург) рентгеновские трубки типа БХ-7 и БХВ-17 соответственно, спектры которых, кроме основных характеристических линий материала анода (Ag, Pd или Mo) содержат паразитные линии меди.

Алгоритм идентификации

Алгоритмы, обычно используемые для идентификации объектов по набору факторов (корреляционный анализ, кластерный анализ в сочетании с дискриминантным анализом [10] и некоторые другие) обычно ограничиваются субъективной оценкой конечного результата, что не позволяет судить о надежности идентификации.

В настоящей работе, в качестве меры близости объектов использовано эвклидово расстояние, являющееся в геометрическом смысле расстоянием между двумя точками в многомерном факторном пространстве интенсивностей линий (или их отношений), отображающими сравниваемые объекты. Разработанный алгоритм позволяет, кроме расчета количественной меры близости между объектами, оценить надежность идентификации с заданной доверительной вероятностью.

Расстояние между двумя точками *d*, соответствующими сравниваемым объектам, в *k*-мерном евклидовом пространстве факторов (интенсивностей линий и/или их отношений) может быть выражено как

$$d = \sqrt{\sum_{i=1}^{k} (x_{1i} - x_{2i})^2} , \qquad (1)$$

где k – количество факторов, x_{1i} и x_{2i} - их значения

В связи с тем, что погрешности измерения отдельных факторов не одинаковы, для придания факторам статистических весов факторы нормировались делением их на собственные погрешности.

Эти погрешности могут быть определены теоретически, по рассчитанной статистической погрешности измерений набора импульсов или экспериментально, путем многократных измерений отдельных проб исследуемого материала.

Этот экспериментальный вариант оценки погрешностей позволяет учесть, кроме погрешности измерения, и дополнительные погрешности, связанные с представительностью пробы, ее подготовкой, установкой образца в кювету спектрометра и т.д.

При сравнении двух многократно измеренных образцов погрешность разности средних значений факторов можно рассчитать по формуле

$$\overline{\sigma} = \sqrt{\frac{(n_{1i} - 1) \cdot \sigma_{1i}^2 + (n_{2i} - 1) \cdot \sigma_{2i}^2}{n_{1i} + n_{2i} - 2}} \left(\frac{1}{n_{1i}} + \frac{1}{n_{2i}}\right) , \quad (2)$$

где σ_{1i} и σ_{2i} – среднеквадратичные погрешности единичного измерения для двух сравниваемых образцов по каждому *i* фактору, n_{1i} и n_{2i} – число измерений первого и второго образцов *i*-го фактора.

При сравнении двух образцов только по одному фактору (например, отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного излучения одной характеристической линии) мерой близости двух образцов является критерий Стьюдента (*t*-критерий)

$$t_n = \frac{|x_1 - x_2|}{\overline{\sigma}} \,. \tag{3}$$

Приняв в качестве нулевой гипотезы H0 утверждение "образцы идентичны" и сравнив полученное число *t*_n с его табличным критическим значением при конкретном числе степеней свободы, можно принять или отклонить H0 с заданной доверительной вероятностью.

В *к*-мерном пространстве нормированное эвклидово расстояние между двумя образцами составит

$$d_{n} = \sqrt{\sum_{i=1}^{k} \left(\frac{x_{1i} - x_{2i}}{\overline{\sigma}_{i}^{2}}\right)^{2}} .$$
 (4)

Как известно из теории, сумма квадратов из k величин, имеющих нормальное распределение, имеет распределение χ^2 [11].

В случае если погрешности σ_і оценены теоретически или заданы *а priori*, число степеней свободы равно бесконечности.

Принимая, что каждый фактор имеет нормальный закон распределения, критические значения расстояний для k факторов, соответствующие заданной доверительной вероятности, могут быть найдены по распределению $\sqrt{\chi^2}$. Плотность распределения χ^2 при f степенях свободы имеет вид

$$\chi^{2}(t,f) = \frac{t^{\frac{f}{2}-1} * \exp\left(-\frac{t}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{f}{2}\right) * 2^{\frac{f}{2}}} \quad . \tag{5}$$

Для нахождения плотности распределения $\sqrt{\chi^2}$ воспользуемся правилом преобразования функции плотности: если случайная величина *U* имеет плотность распределения p(u), то плотность распределения любой функции от случайной величины T = t(U), получающаяся с помощью монотонной функции t(u), определяется выражением $p(u(t)) \cdot u'(t)$, где u(t) – обратная функция t(u), преобразующая *T* в *U*, а u'(t) – её производная по dt [11].

Исходя из этого, можно определить плотность распределения нормированного расстояния d_n при известных ошибках факторов σ_i . В качестве функции t(u) в данном случае выходит $t(u) = \sqrt{u}$, соответственно обратная величина $u(t) = t^2$.

Отсюда плотность распределения d_n при известных ошибках факторов σ_i вычисляется как 2· $t \chi^2(t^2, f)$, в результате получаем

$$p_{d_n}(t,f) = \frac{t^{f-1} * \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right)}{2^{\frac{f}{2}-1} * \Gamma\left(\frac{f}{2}\right)} \quad . \tag{6}$$

Если погрешности измерения факторов найдены на основе многократных измерений и имеют ограниченное число степеней свободы, суммируемые величины квадратов под корнем в формуле (4) имеют не нормальное распределение, а распределение Стьюдента

$$S(t,f) = \frac{\Gamma\left(\frac{f+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{f}{2}\right) \cdot \sqrt{f \cdot \pi}} \cdot \left(1 + \frac{t^2}{f}\right)^{-\frac{(f+1)}{2}}.$$
 (7)

Для нахождения плотности распределения суммы двух независимых непрерывных случайных величин ξ_1 и ξ_2 с плотностями р(ξ_1) и р(ξ_2) используется формула свёртки [10, 11]

$$p_{\xi_1+\xi_2}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} p_{\xi_1}(y) \cdot p_{\xi_2}(x-y) dy \quad . \tag{8}$$

Если факторов больше двух, то соответствующее выражение становится практически неприменимо для дальнейших расчётов критических расстояний. Поэтому расчёт критических расстояний для большого числа факторов был нами выполнен методом Монте-Карло в математическом пакете Matlab по следующему алгоритму:

1. Используем функцию моделирования случайной величины по нормальному закону распределения в зависимости от математического ожидания M(x) и дисперсии D(x). M(x) и D(x) произвольные, т.к. впоследствии происходит нормировка и все сводится к стандартным значениям 0 и 1.

Моделируем *n* измерений факторов *x*1 и *x*2 первого и второго образцов (в конкретном случае может быть число измерений разным). *М*(*x*) и *D*(*x*) в обоих случаях одинаковы.

2. Рассчитываем *t*1-критерий для первого фактора по формуле (3), при этом в качестве средней погрешности берем погрешность, рассчитанную из смоделированных массивов факторов по формуле (2).

3. Повторяем расчет пунктов 1 и 2 столько раз, сколько желаем иметь факторов для идентификации.

4. Вычисляем «расстояние» по формуле (4). Таким образом, мы смоделировали одно «расстояние» между образцами.

5. Повторяем моделирование «расстояний» (1-4 пункт) *m* раз, так как чем выше *m*, тем точнее результат.

6. Сортируем в порядке возрастания полученный массив чисел из *m* смоделированных «расстояний».

7. Конечный результат, т.е. критические значения в полученном сортированном массиве находятся соответственно на $(0.9 \cdot m)$, $(0.95 \cdot m)$, $(0.99 \cdot m)$ и $(0.999 \cdot m)$ местах, где 0.9, 0.95, 0.99 и 0.999 - доверительные вероятности. В качестве примера критические расстояния при P = 0.99 для факторов, имеющих равное число степеней свободы *f*, приведены в табл. 1.

Таблица 1

f	Число факторов к											
/	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	63.7	127.7	191	253	316	380	444	507	570	630		
2	9.92	14.22	17.6	20.3	22.9	25.1	27	29.22	30.78	32.49		
3	5.84	7.6	8.87	9.9	10.7	11.4	12.12	12.77	13.34	13.94		
4	4.6	5.75	6.56	7.2	7.7	8.2	8.64	8.96	9.36	9.68		
5	4.03	4.95	5.58	6.06	6.5	6.86	7.19	7.47	7.74	8		
6	3.71	4.5	5.05	5.49	5.84	6.16	6.44	6.71	6.94	7.17		
7	3.5	4.21	4.72	5.11	5.44	5.72	5.99	6.23	6.45	6.66		
8	3.36	4.03	4.49	4.86	5.17	5.45	5.7	5.93	6.12	6.33		
9	3.25	3.89	4.33	4.69	4.99	5.24	5.49	5.71	5.91	6.11		
10	3.17	3.79	4.21	4.55	4.84	5.1	5.34	5.55	5.74	5.93		
∞	2.58	3.04	3.37	3.64	3.88	4.1	4.3	4.48	4.66	4.82		

Критические расстояния для доверительной вероятности 0.99

Последняя строка таблицы соответствует погрешности измерений, заданной априори или следующей из теоретических соображений, которая была рассчитана, как указывалось выше, используя распределение $\sqrt{\chi^2}$ по формуле (6). Расположенные выше строки соответствуют погрешности, определенной методом Монте-Карло при числе измерений n = f + 1.

Как следует из таблицы, с уменьшение числа измерений (или числа степеней свободы), т.е. с уменьшением надежности оценки погрешности, критическое расстояние возрастает. Аналогичный рост критического расстояния, особенно выраженный при малом значении *f*, происходит и с увеличением числа используемых факторов.

Таким образом, и в случае многих факторов, как и для обычного однофакторного критерия Стьюдента (*k* = 1), можно принять, или отвергнуть H0 гипотезу идентичности двух образцов с заданной доверительной вероятностью.

Описанный алгоритм идентификации реализован в соответствующих программах для рентгеновских спектрометров ОАО «НПП Буревестник» «СПАРК-1-2М» и «БРА-18» [12, 13]. Кроме того, эти программы могут быть использованы для идентификации объектов по любым параметрам, полученным с любыми измерительными приборами, так как ввод данных может быть выполнен не только из прибора, но и из файла или вручную с клавиатуры.

Экспериментальные результаты

На рис. 3 приведен типичный спектр чая в интервале длин волн 1.45-2.15 Å, полученный на спектрометре «СПАРК-1-2М». Как следует из рисунка, в указанном спектральном диапазоне находятся интенсивные линии 4-х элементов,





присутствующих в заметном количестве в объекте. Проведенное по интенсивностям этих линий сопоставление 15 сортов чая показало, что с вероятностью более 95% эти сорта отличаются друг от друга и могут быть идентифицированы [5].

При необходимости для идентификации могут быть дополнительно использованы линии еще 4-х элементов (K, Ca, Rb и Sr), также содержащихся в чае и других растительных материалах (содержание металлов в растении определяется как его видом, так и составом почвы места произрастания).

На том же спектрометре было выполнено сопоставление нескольких полимерных материалов и борной кислоты. Параметром, характеризующим близость образцов друг к другу, служило отношение интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянной линии CuK α . Это отношение является функцией эффективного атомного номера исследуемого материала Z_{eff} (рис. 4). Z_{eff} рассчитывали по формуле

$$Z_{eff} = \sqrt[3]{\frac{\sum_{i} C_{i} \cdot Z_{i}^{3}}{3}}$$

где *С*_і – массовая доля элемента *Z*_і.

Расчеты, проведенные для членов гомологических рядов углеводородов С_nH_{n+2}, спир-



Рис. 4. Зависимость отношения R интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянной линии СиК α от $Z_{\rm eff}$

тов C_nH_{n+1}OH и карбоновых кислот C_{n-1}H_{n-1}COOH, показали, что при использовании первичного излучения Кα линий металлов третьего периода таблицы Менделеева, уверенное распознавание соседних членов гомологических рядов возможно до *n* = 15-20.

Измерения полимеров проводили на спектрометре «СПАРК-1-2М» при анодном напряжении 25 кВ, при длинах волн 1.542 и 1.576 Å (максимумы пиков когерентного и некогерентно рассеянной линии СиКа) с экспозицией 10 с на каждой линии. Для повышения интенсивности линий меди и снижения фона тормозного излучения перед окном рентгеновской трубки был установлен фильтр из медной фольги толщиной 10 мкм. Кроме полимеров был измерен также образец борной кислоты. Для оценки погрешности каждый образец измеряли 10 раз.

Полученные результаты (эвклидовы расстояния между образцами, в данном случае *t*-критерии) приведены в табл. 2. Расстояния между образцами менее критического значения 3.25 при числе степеней свободы *f* = 9 при доверительной вероятности *P* = 0.99 отмечены полужирным шрифтом.

Результаты эксперимента, приведенные в табл. 2, показали, что полиэтилен и полипропилен (образцы 4 и 5), имеющие тождественный элементный состав $(CH_2)_n$ и одинаковые Z_{eff} , не различаются друг от друга, но уверено отличаются от полистирола $(CH)_n$ (образец 6). Близкие рентгеновские свойства были получены и для образцов 3 и 6 (полиамид и полистирол).

Все остальные образцы уверенно отличаются друг от друга.

Идентификация органических соединений выполнялась на рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» с углом рассеяния 95°. Исследовался целый ряд органических соединений. Были измерены интенсивности когерентно и некогерентно рассеянной линии анода рентгеновской трубки РdKa (21,13 и 20.22 кэВ или 0.587 Å и 0.611 Å) и паразитной линии Cu Ka (8.04 и 7.91 кэВ или 1.542 Å и 1.566 Å).

Таблица 2

Эвклидовы расстояния между образцами полимеров. Ана	алитический параметр R =	// _{nc} //	ca.
---	--------------------------	---------------------	-----

							-	
Nº	Полимер Номера образцов							
п/п		1	2	3	4	5	6	7
1	Фторопласт-4 (С ₂ F ₄) _n	-	16.8	37.8	44.7	43.7	39.9	33.5
2	Борная кислота H ₃ BO ₃	-	-	21	27.9	26.9	23.1	16.7
3	Полиамид-6 (С ₆ Н ₁₁ ON)	-	-	-	6.89	5.9	2.1	4.3
4	Полиэтилен (С ₂ Н ₄),	-	-	-	-	1,0	4.8	11.2
5	Полипропилен (С ₃ Н ₆)	-	-	-	-	-	3.8	10.3
6	Полистирол (С ₈ Н ₈),	-	-	-	-	-	-	6.4
7	Полиметилметакрилат (С ₅ H ₈ O ₂)	-	-	-	-	-	-	-

Образцы	парафин	полиэтилен	пропанол	метанол	оргстекло	сахар	нафталин	ализарин	аспирин	малеино
парафин		76.38	318.42	792.42	858.26	932.23	557.93	675.51	938.58	1372.23
полиэтилен			244.19	720.16	786.19	862.89	633.01	608.28	870.08	1306.09
пропанол				477.64	543.65	624.23	869.81	380.08	633.14	1072.89
метанол					66.44	185.38	1328.33	221.11	204.71	614.84
оргстекло						138.70	1393.05	262.41	161.12	552.73
сахар							1461.97	276.42	24.85	468.26
нафталин								1209.80	1465.74	1874.23
ализарин									278.85	735.13
аспирин										460.63
малеинова:										
						-				-

Рис. 5. Эвклидовы расстояния между измеренными образцами органических соединений. Относительная погрешность измерения интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянных Кα линий Си и Pd составляла менее 1 %

Полученные результаты были сопоставлены с интенсивностями этих линий, рассчитанными теоретически по формулам вида

$$I = I_0 \cdot \frac{\sum_i \frac{d\sigma_i}{d\Omega} \cdot C_i}{\frac{\mu_{m1}}{\sin(\varphi)} + \frac{\mu_{m2}}{\sin(\psi)}} , \qquad (9)$$

где $\frac{d\sigma_i}{d\Omega}$ – дифференциальные массовые коэффициенты рассеяния (когерентного и некогерентного) элементов, входящих в состав измеренных соединений; C_i - их концентрации; μ_{1m} и μ_{2m} - массовые коэффициенты ослабления соединений для когерентного и некогерентного рассеяния (для когерентного рассеяния μ_{1m} = μ_{2m}); ϕ и ψ - углы падения первичного и отбора вторичного излучения (55 и 40° соответственно); I_0 - постоянный множитель.

Коэффициент корреляции при сопоставлении измеренных и рассчитанных интенсивностей некогерентно рассеянной линии CuKa составил 0.984.

На рис. 5 приведен выходной экран расчета эвклидовых расстояний между измеренными образцами органических препаратов (экспозиция 100 с), полученный с помощью программы Идентификация-W [12].

Как следует из рисунка, почти для всех исследованных препаратов, даже таких близких по составу как парафин и полиэтилен, доверительная вероятность распознания превышает 0.999. Лишь для близких по Z_{eff} сахару и аспирину она находится в диапазоне 0.99-0.999. Для тех же образцов при использовании отношения двух линий меди в диапазоне P < 0.999 находились 4 пары препаратов (парафин - полиэтилен, сахар - аспирин, сахар - ализарин и аспирин - малеиновая кислота).

В качестве примера в табл. 3 приведены теоретические результаты распознавания нескольких типичных взрывчатых веществ, интенсивности рассеянного излучения которых были рассчитаны по формуле (9). Аналитическими параметрами служили отношения интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния линии CuK α и интенсивности когерентного рассеяния линии TiK α и некогерентного рассеяния линии MoK α . Относительная погрешность параметров была принята равной 2 % отн.

Как следует из таблицы, все помещенные в таблице вещества (кроме пар тетрил - гексоген и сахар – глюкоза) идентифицируются с доверительной вероятности свыше 0.99.

При использовании одного параметра – отношения интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния линии Си Ка – пять пар соединений идентифицируются с доверительной вероятностью менее 0.95, что наглядно демонстрирует эффективность предложенного способа.

Выводы

Как следует из приведенных данных, разработанный простой, экспрессный и высокоточный прием может быть рекомендован для распознавания и идентификации разнообразных органических материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертин Д., Моррилл Т. Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983. 704 с.

2. Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. 180 с.

3. Нахмансон М.В. Фекличев Г.Л. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами. Л.: Машиностроение, 1990. 357 с.

4. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. 329 с. С. 290-324.

5. Brytov I.A., Plotnikov R.I., Rechinski A.A., Sokolov M.A. Identification of the compound material

Таблица 3

Результаты распознавания взрывчатых	веществ и	некоторых	близких	по Z _{eff}	препаратов*.	Критиче-
ское расстояние для <i>P</i> = 0.99 – 17.6.				cii		

	r				1				-	-
Образцы	Тро-	Te-	Гек-	ТНПЭ	Амми-	Аммо-	Аммо-	Щаве-	Сахар	Ілюко-
-	тил	трил	соген		ачная	нит	нал	левая		за
					селитра			кислота		
Тротил	-	75.1	87.7	200	191.5	143.6	317.7	246.5	129.4	171.5
Тетрил	-	-	14.9	125	117.2	69.7	242.9	171.4	204.1	229.7
Гексоген	-	-	-	112.6	103.8	56.0	231.9	159.4	215.9	239.4
ТНПЭ	-	-	-	-	18.4	58.7	121.1	46.9	328.5	340.9
Аммиачная	-	-	-	-	-	48.0	135.2	60.0	318.8	331.6
селитра										
Аммонит	-	-	-	-	-	-	179.7	105.5	271.0	287.6
Аммонал	-	-	-	-	-	-	-	75.2	447.0	453.4
Щавелевая	-	-	-	-	-	-	-	-	375.2	384.9.6
кислота										
Сахар	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.4
Глюкоза	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: * - тротил $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$; тетрил $C_6H_2(NO2)_3N(NO_2)CH_3$; гексоген $(CH_2)_3N_3(NO_2)_3$; ТНПЭ – тетранитропентаэрит $C(CH_2ONO_2)_4$; аммиачная селитра NH_4NO_3 ; аммонит – смесь аммиачной селитры с тротилом (20 %); аммонал – смесь аммиачной селитры с тротилом (15 %) и алюминиевой пудрой (4.5 %); щавелевая кислота (COOH)₂; сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$; глюкоза $C_6H_{12}O_6$.

using portable X-ray spectrometer // Book of Abstr. The 52-nd Annual Denver Conf., 4-8 Aug. 2003, Denver Marriott Tech Center, Denver Colorado, USA. P. 129, F43.

6. Брытов И.А. Плотников Р.И, Речинский А.А. Идентификация материалов по рентгеновским спектрам // Завод. лаборатория. 2005. Т. 71, №7. С. 11-17.

7. Farquharson M.J., Geraki K. The use of combined trace element XRF and EDXRD data as a histopathology tool using a multivariate analysis approach in characterizing breast tissue // X-Ray Spectrometry. 2004. V. 33, № 4. P. 240-245.

8. Dwiggins C.W. Quantitative determination of low atomic number elements using intensity ratio of coherent to incoherent scattering of X-Rays determination of hydrogen and carbon // Analyt. Chem. 1961. V. 33, № 1. P. 67-72.

9. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М.: Атомиздат, 1973. 264 с. С. 16-22.

10. Боровков А.А. Теория вероятностей. М.: Наука, 1986. 432 с.

11. Колемаев В.А., Калинина В.Н. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Инфра-М, 1997. 302 с.

12. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2005610649 Рос. Федерация. Программа ИДЕНТИФИКАЦИЯ-W / Е.А. Воеводская, Р.И. Плотников, А.А. Речинский; РОСПАТЕНТ, Москва, 27.05.2004 г.

13. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2008610270 Рос. Федерация. Программа ИДЕНТИФИКАЦИЯ-W БРА-18 / Е.А. Воеводская, Д.К. Петраков, Р.И. Плотников, Е.М. Лукъянченко, А.Д. Гоганов, И.С. Анчугов ; РОСПАТЕНТ, Москва, 09.01.2008 г.

THE USING OF X-RAY SPECTROMETRY FOR IDENTIFICATION ORGANIC COMPOUNDS AND MATERIALS

B.D. Kalinin, R.I. Plotnikov, A.A. Rechinsky

The possibility of using X-ray spectrometry for identification of organic compounds and materials, consisting out of the light elements, is considered and approbate. The offered method is based on measuring the intensities of coherently and incoherently scattered X-ray characteristic lines in the spectral region 0.5 - 3 Å by the investigated objects and calculation the Euclidean distances between them in multidimensional space of intensities and/ore their relations. The appropriate algorithm and program was developed and proved. The experiments were performed on a portable x-ray spectrometers «SPARK-1-2M» and «SPECTROSCAN MAX-GV». The satisfactory results where achieved under identification several organic compounds, polymers and high explosives.

Key words: identification, X-ray spectrometry, coherent and incoherent scattering of X-ray radiation, organic compounds, polymers, explosives.