

## Памяти ученого

**Б.Д. Калинин\***

ООО «Прецизионные Технологии», Российская Федерация,  
196066, Санкт-Петербург, ул. Алтайская, 12

\*Адрес для переписки: Калинин Борис Дмитриевич, E-mail: kalinin\_boris@mail.ru

Поступила в редакцию 28 марта 2016 г., после исправления – 19 апреля 2016 г.

Статья посвящается научному наследию российского ученого Роберта Исааковича Плотникова. Направления его научных интересов по рентгенофлуоресцентному бескристалльному анализу сформировались в 60-е годы прошлого столетия во время работы во Всесоюзном научно-исследовательском институте разведочной геофизики; в дальнейшем исследования по этому направлению и по кристалл-дифракционному анализу продолжались в НПП «Буревестник». В статье приведена биография ученого, а также представлены его основные научные труды. Р.И. Плотниковым был выполнен цикл работ по бескристалльному анализу, где рассматривались вопросы конструкции приборов и методики их применения для анализа различных материалов. В исследованиях по кристалл-дифракционному анализу Плотниковым впервые в отечественной практике рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) изучены и применены для рентгеновских спектрометров способы множественной регрессии и теоретических поправок; способы определения химического сдвига спектральных линий и идентификации материалов. Им были исследованы и усовершенствованы способы фундаментальных параметров, стандарта-фона, а также способы определения толщины фольг и покрытий. Он разработал способы априорной оценки погрешности РФА, статистические и физически обоснованные способы выбора уравнений связи, способы математического моделирования процессов, происходящих в рентгеновском спектрометре при взаимодействии излучения с веществом; предложил способы определения легких элементов в воздушной среде с использованием рассеянного излучения. Плотников также был автором способов сепарации материалов, основанных на повышении чувствительности при измерении эффективного атомного номера материала; кроме того, он обнаружил эффект некогерентного рассеяния флуоресцентного излучения, ранее не отмеченный в научных публикациях.

**Ключевые слова:** рентгеновский анализ, рассеянное излучение, регрессия, теоретические поправки, фундаментальные параметры, стали, пульпа, легкие элементы, химический сдвиг, идентификация, сепарация.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 2, pp. 175-183

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.2.006

## In memory of a scientist

**B.D. Kalinin**

"Pretsizion Tekhnologies" Co. Lt, ul. Altai, 12, St. Petersburg, 196066, Russian Federation

\*Corresponding author: Boris D. Kalinin, E-mail: kalinin\_boris@mail.ru

Submitted 28 March 2016, received in revised form 19 April 2016

The article is devoted to the scientific heritage of Robert Isaakovich, a Russian scientist. His research interests in the areas of crystal-free X-ray fluorescence analysis were originally formed in the 60s of the last century during his work at The All-Union Scientific Research Institute of Exploration Geophysics, and were later continued at the "BOUREVESTNIK", Inc. The article presents the biography of the scientist and his fundamental scientific works. Plotnikov carried out a series of research projects in the area of crystal-free analysis, which addressed the design issues of instruments and methods and their application to the analysis of various materials. In the studies of crystal-diffraction analysis, Plotnikov was the first in Russia to consider and apply multiple regression methods and theoretical amendments as well as the methods for determining the chemical shift of the spectral lines and material identification in the X-ray fluorescence analysis (XRF) practice. He investigated and improved upon the techniques of fundamental parameters, standard-background, and the methods for determining the thickness of the foils and coatings. He developed the means of a priori

RFA error estimates, statistical and physical-based procedures for selecting the constraint equations, and the ways of mathematical modeling of processes occurring in the X-ray spectrometer during the interaction of the radiation with matter. He also suggested the methods for determining the light elements in the air using the scattered radiation, and authored the ways of materials' separation based on the sensitivity measurement of the effective atomic number of the material; moreover, he found the effect of incoherent fluorescent radiation scattering, previously unnoticed in scientific publications.

**Keywords:** X-ray analysis of the scattered radiation, regression, theoretical corrections, fundamental parameters, pulp, light elements, chemical shift, identification, separation.

## БИОГРАФИЯ

Роберт Исаакович Плотников родился в Ленинграде в 1928 году. Отец, Плотников И.С., преподавал политэкономия в различных вузах Ленинграда. В 1936 году он был репрессирован и расстрелян; в 1956 году приговор был отменен за отсутствием состава преступления, а Плотников И.С. реабилитирован посмертно. Мать, Елизавета Александровна, была отправлена в ссылку в Башкирию вместе с сыном. Брат Александр, после окончания десятилетки, ушел на фронт, погиб в 1943 году. Сестра Мария окончила геолого-почвенный факультет Ле-



Роберт Исаакович Плотников, 1928-2015 гг.  
Robert Isaakovich Plotnikov, 1928-2015

нинградского государственного университета (ЛГУ) и всю жизнь проработала во Всесоюзном геологическом институте, защитила кандидатскую диссертацию. В 1943 году в Башкирии Роберт Исаакович экстерном окончил среднюю школу с правом поступления в высшую школу без вступительных экзаменов и поступил в сельскохозяйственный институт. После трех лет обучения, когда ему исполнилось 18 лет, переехал в Ленинград, и поступил в 1946 году на химический факультет ЛГУ. По окончании в 1951 году защитил диплом по теме «Использование ультрафиолетового излучения в химическом анализе». После окончания университета работал в разных организациях, в том числе и во Всесоюзном научно-исследовательском институте разведочной геофизики (ВИРГ) в течение 9 лет, где подготовил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по теме «Пор-

тативные нейтронные генераторы для исследования скважин», которую защитил в Ленинградском политехническом институте в 1964 г.

В 1965 году Роберт Исаакович пришел в НПП «Буревестник» уже сложившимся ученым с опытом создания приборов и решения аналитических задач. Этим опытом он щедро делился с коллегами, с энтузиазмом брался за решение новых задач, и, благодаря его участию, любая возникающая перед коллективом ученых проблема постепенно разрешалась, изящно превращаясь в научное достижение, приносящее научный авторитет коллегам, предприятию и стране. Роберт Исаакович исключительно доброжелательно относился к интересным идеям учеников и коллег (в масштабе своего коллектива и всей страны), чем вселял в авторов идей уверенность в их развитии и реализации. Он был постоянно занят работой и при этом всегда был доступен для общения. Роберт Исаакович быстро «включался» в суть проблемы и предлагал правильное решение. Своими идеями он умел увлечь многих и поэтому в публикациях с его участием почти всегда большой коллектив авторов. Предлагаемые им решения имели научную новизну, и ко многим из них можно применить слова «впервые в мире». Роберт Исаакович принимал участие во многих разработках рентгеноспектральных приборов, выпускаемых НПП «Буревестник», ПО «Научприбор» а также заводом «Красный Октябрь». Все методические разработки в сфере рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) в НПП «Буревестник» выполнялись с его участием и под его руководством.

География его научной деятельности простирается от Монголии до Кубы, от комбинатов Норильска и Кольского полуострова до высокогорных рудников Средней Азии и Кавказа. Его коллеги были свидетелями десяти-тридцати километровых утренних пробежек ученого в тридцатиградусные уральские морозы, многочасовых заплывов и глубоких погружений в Черном и Каспийском морях, в водах Атлантического океана. Он был неизменным победителем шахматных и карточных сражений, мог на спор отжаться от пола 100 раз. Любимыми маршрутами его путешествий с палаткой были Крым, Украина, Кавказские горы, Средняя Азия.

Роберт Исаакович активно участвовал в российских и международных конференциях и научных совещаниях в стране и за рубежом, сотрудничал и публиковал совместные работы с Иркутским и Ростовским государственными университетами, с Всесоюзным научно-исследовательским конструкторским бюро «Буревестник».

торским институтом Цветметавтоматика (Москва), с Техническим университетом Дрездена и н/п "Карл Цейс Йена" (ГДР). В круг его обязанностей входило заключение договоров на поставку и внедрение аппаратуры, обучение персонала, участие в работах по запуску внедряемой аппаратуры.

В 2007 году Роберт Исаакович вышел на пенсию, однако продолжал активно работать с коллегами, выдвигая и развивая новые идеи и направления в рентгеновском анализе.

Роберт Исаакович Плотников награжден медалями в честь 250-летия и 300-летия Ленинграда, 50 лет Победы; он ветеран труда, ему присвоено звание «Лучший изобретатель приборостроения».

## **ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ ПО РФА**

### **Бескристалльный флуоресцентный рентгенорадиометрический и рентгеноспектральный анализ**

Во время своей работы в ВИРГе и в дальнейшем в НПП «Буревестник» Р.И. Плотников занимался разработкой приборов бескристалльного рентгенорадиометрического (радиоизотопный источник возбуждения) и рентгеноспектрального (источник возбуждения – рентгеновская трубка) методов анализа, а также экспрессных способов элементного анализа сырья, промежуточных материалов на различных стадиях технологических процессов и готовой продукции.

В этих работах им были развиты физические основы бескристалльного рентгенорадиометрического и рентгеноспектрального анализа, проведены исследования по выбору оптимальных источников возбуждения и детекторов рентгеновского излучения, разработаны способы повышения избирательности регистрации излучения и совершенствовались конструкции бескристалльных приборов. Эти работы были положены в основу выпуска малогабаритных бескристалльных рентгеновских приборов. Им разработаны способы учёта и устранения помех при проведении анализа и предложены способы бескристалльного анализа различных материалов. Проведённый комплекс работ был опубликован в сборниках «Аппаратура и методы рентгеновского анализа» и обобщён в книге, написанной им совместно с проф. Пшеничным Г.А. [1]. Эта книга была настольным пособием для двух поколений Ленинградских специалистов по рентгеновскому анализу.

### **Способ множественной регрессии**

Проведены исследования способа множественной регрессии в РФА с целью изучения возможности применения его для учета межэлементных влияний и расчета содержаний элементов в анализируемых материалах на рентгеновских спектрометрах и как следствие были созданы первые в СССР программные комплексы (ПК) на ЭВМ «МИР-2» и «М-6000», реализующие данный способ для

расчетов результатов РФА. Дальнейшие исследования Плотникова были направлены на повышение информативности проводимых расчётов, оценки значимости коэффициентов регрессии, разработки приемов снижения погрешности при определении следовых содержаний элементов [2-4]. Результаты этих разработок были использованы при создании программного обеспечения серийных рентгеновских спектрометров.

### **Способ теоретических поправок**

Проведено опробование способа теоретических поправок при РФА легированных сталей [5]. Предложен способ теоретических поправок с отдельным учетом влияющих факторов. Показано, что способ теоретических поправок с отдельным учетом матричного поглощения, избирательного возбуждения и полихроматичности возбуждающего излучения позволяет получить высокоточные значения содержаний определяемых элементов при использовании постоянных теоретических коэффициентов без ограничения диапазона содержаний определяемого и влияющих элементов [6]. Установлены критерии применимости способа теоретических поправок к определению элементов при анализе конкретных материалов, в том числе и гетерогенных. Проведены исследования зависимости поправочных коэффициентов и погрешности способов теоретических поправок и фундаментальных параметров от условий возбуждения при рентгеноспектральном анализе [7].

### **Вариант способа фундаментальных параметров**

Разработан способ полуколичественного анализа с переменными теоретическими коэффициентами (абсорбционными факторами). Способ анализа с учетом матричных эффектов с помощью абсорбционных факторов эквивалентен способу теоретических поправок с использованием диагональных членов матрицы коэффициентов влияния, отражающих кривизну аналитических графиков для определяемых элементов. При анализе сплавов по найденным интенсивностям линий производится распознавание типа сплава, каждому из которых соответствует заранее введенный вектор абсорбционных факторов – постоянных или линейно зависящих от состава анализируемого образца. В дальнейшем для повышения точности анализа использовались абсорбционные факторы, определяемые по программе расчета теоретических интенсивностей при уточнении состава в итерационном процессе [6]. Разработанный способ анализа является вариантом способа фундаментальных параметров, преимуществом которого является использование в качестве стандартов одноэлементных образцов ( $C_i = 100\%$ ), интенсивности аналитических линий которых являются кон-

стантами для функционирующего в заданном режиме спектрометра.

### **Разработка программного обеспечения рентгеновских спектрометров**

В программном обеспечении многоканальных рентгеновских спектрометров СРМ-18, СРМ-25, СРМ-27 была использована формула с отдельным учетом матричного поглощения, избирательного возбуждения и полихроматичности первичного возбуждения, что позволило учитывать особенности решаемых задач на конкретном типе рентгеновского спектрометра. Эмпирические коэффициенты полиномиальной части формулы позволяют учесть приборные факторы (чувствительность, фон, наложение спектральных линий, нелинейность счетной характеристики), а также возможную неадекватность модели, связанную, например, с гетерогенностью исследуемого материала. Это позволило обеспечить проведение анализа всех типов сплавов на основе железа по единой методике, а также решить аналитические задачи аглодомного производства и анализа шлаков доменного и сталеплавильного производств.

Для сканирующих рентгеновских спектрометров серии СПАРК и серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» было использовано комбинированное уравнение, позволяющее реализовать способ множественной регрессии, способ стандарта-фона, отношения интенсивностей и способ теоретических поправок, который позволяет отдельно учитывать матричное поглощение и избирательное возбуждение [6].

Кроме традиционных аналитических программ, интересы Роберта Исааковича были обращены на разработку программного обеспечения для решения таких задач как рентгеноспектральная идентификация материалов, в том числе и органических соединений, рентгеноспектральное определение вещественного состава и химический сдвиг рентгеновских линий. Получено в РОСПАТЕНТ РФ 22 свидетельства об официальной регистрации программ для ЭВМ.

### **Выбор уравнений связи**

Показано, что при рентгеноспектральном анализе для оценки погрешности, обусловленной межэлементными влияниями, следует учитывать наличие корреляций между концентрациями элементов в исследуемом продукте. На основе этих исследований предложен алгоритм ступенчатого метода поиска оптимальных форм регрессионных уравнений в рентгеноспектральном анализе, позволяющий отказаться от произвольного перебора форм уравнений и существенно уменьшить число опробуемых вариантов. Предложен способ построения физически обоснованных уравнений связи на основе оценки и

минимизации ожидаемого среднего квадратического отклонения результатов определения, а также на основе оценки ожидаемого максимального отклонения. Установлены эффекты снижения межэлементных влияний при использовании в качестве аналитического параметра отношения интенсивностей аналитических линий и разработаны способы прогнозирования и количественной оценки этих эффектов [8].

В 1991 году им была выпущена монография, в которой изложены физические основы РФА, дано подробное описание выпускаемой в те годы отечественной и зарубежной рентгеноспектральной аппаратуры, программного и методического обеспечения рентгеновских спектрометров. Рассмотрены основные метрологические характеристики РФА и области его практического применения в черной и цветной металлургии, геологии, цементной промышленности, агрохимии, анализа нефтепродуктов, медицине и контроле состояния окружающей среды [9].

### **НОВЫЕ ИДЕИ И НАПРАВЛЕНИЯ В РАЗВИТИИ МЕТОДОВ И СПОСОБОВ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА**

Основные проблемы при проведении методических работ по РФА связаны с учетом межэлементных влияний и подготовкой проб к анализу. Учет межэлементных влияний успешно решается с применением способов фундаментальных параметров, эмпирических и теоретических уравнений связи. Вопросы пробоподготовки, связанные с гетерогенностью и крупностью анализируемого материала, традиционно решаются измельчением и сплавлением проб.

В своей ежедневной практике в НПП «Буревестник» в процессе решения традиционных задач, Плотников открывал новые возможности применения рентгеновского анализа, в том числе и для решения задач, для которых возможности РФА считались ограниченными. К таким задачам, успешно решаемым в последнее время, можно отнести:

- автоматизация методических работ и создание рентгеновской информационно-вычислительной среды;
- априорная оценка ожидаемой погрешности анализа;
- новые способы градуировки;
- определение элементов с атомными номерами менее 10 в воздушной среде, включая водород, для которого не существует рентгеновских спектров;
- проведение вещественного анализа;
- идентификация веществ по рассеянному и флуоресцентному излучению;
- разделение и концентрирование рентгеновскими методами;
- обнаружение некогерентного рассеяния флуоресцентного излучения.

## Моделирование и вычислительная среда

При исследовании взаимодействия рентгеновского излучения с веществом представляются исключительные возможности для использования информационных подходов. Причина этого заключается в том, что происходящие процессы обусловлены электронными переходами во внутренних оболочках атомов. Энергия этих переходов значительно превышает энергию разного рода химических взаимодействий, в результате чего соответствующие процессы могут быть рассчитаны из первых принципов. Иными словами может быть построена содержательная рентгеновская информационно-вычислительная среда (РИВС), на количественном уровне описывающая процесс генерации сигнала в зависимости от условий эксперимента. Параметрами такой модели являются атомные постоянные и хорошо известные экспериментальные данные. Р.И. Плотников был идеологом и участником работ по разработке методологии и созданию вариантов РИВС. РИВС содержит справочную информацию по фундаментальным параметрам, элементам рентгеновских спектрометров и анализируемым материалам. Она позволяет проводить моделирование процессов в рентгеновских спектрометрах, содержит симулятор спектрометра и позволяет моделировать процесс проведения градуировки и анализа, что обеспечивает возможность автоматизации проведения методических работ и сокращает время на их выполнение. РИВС предназначена для следующих групп пользователей: студент, аналитик, приборостроитель, продавец [10, 11].

## Априорная оценка ожидаемой погрешности анализа

Плотниковым Р.И. было установлено, что метрологические параметры количественного РФА (статистический предел обнаружения  $C_0$  по критерию  $3s$ , дифференциальная чувствительность ( $h$ -скорость счета на процент изменения содержания элемента) и инструментальная воспроизводимость измерения содержания элемента  $sC$ ) выражаются через основные аналитические характеристики рентгеновского спектрометра: интегральную чувствительность ( $J_0$  – скорость счета на одноэлементном образце), контрастность ( $K$  – отношение интегральной чувствительности к скорости счета фона), основную аппаратную погрешность  $A_0$  и теоретические коэффициенты ( $P$  – абсорбционные факторы) для исследуемого материала при известных условиях возбуждения флуоресценции и условиях измерения [12]. Разработанный способ с использованием ограниченного ряда аналитических характеристик спектрометра, позволяет оценить метрологические параметры РФА и выбрать условия возбуждения флуоресценции и условия измерения до проведения экспериментальных исследований.

## Новые способы градуировки

С участием Р.И. Плотникова разработаны и опробованы новые способы градуировки.

**Анализ при отсутствии для градуировки адекватных стандартных образцов.** Предложен способ количественного рентгенофлуоресцентного определения легирующих и примесных элементов, для которых отсутствуют стандартные образцы для проведения градуировки. Способ реализуется с использованием имеющихся в наличии стандартных образцов других материалов. Экспериментальная проверка способа при определении содержания элементов в стандартных образцах сталей и сплавов показала результаты, удовлетворяющие требованиям ГОСТов на выполнения этих определений [13].

### **Разбавление тяжелым наполнителем.**

Определение высоких содержаний тяжелых элементов в среде с малым эффективным атомным номером обычно связано с высокой погрешностью, обусловленной малым наклоном аналитического графика, т.е. с низкой дифференциальной чувствительностью  $\eta = \partial C / \partial I$  (так называемое концентрационное вырождение). Типичным примером таких материалов являются рудные концентраты тяжелых металлов. Показано, что, при сравнительно невысоком разбавлении анализируемого концентрата сильно поглощающим его характеристическое излучение разбавителем, наблюдается существенное снижение погрешности до уровня, требуемого ГОСТом на этот вид продукции; в отдельных случаях снижение может оказаться даже меньше аппаратной погрешности или погрешности пробоподготовки [14].

**Эмпирические коэффициенты в теоретических уравнениях связи.** В теоретических уравнениях связи используются коэффициенты влияния. Расчет коэффициентов проводится по программам расчета теоретических интенсивностей. При реализации этих программ используются фундаментальные и аппаратные параметры, которые известны с определенными погрешностями. Эти погрешности сказываются на результатах анализа. Предложен способ применения эмпирических коэффициентов в теоретических уравнениях связи, что позволяет в несколько раз снизить погрешность градуировочного уравнения [15].

## Новые применения метода РФА

Исследования возможностей рентгеновских спектрометров позволили Р.И. Плотникову предложить и экспериментально подтвердить новые возможности применения метода рентгенофлуоресцентного анализа.

**Определение элементов с атомными номерами менее 10 в воздушной среде на кристалл-дифракционных спектрометрах.** Показана возможность количественного определения

содержаний водорода, углерода и кислорода в органических соединениях с использованием когерентного и некогерентного рассеянного рентгеновского излучения характеристических линий первичного спектра. Для моделей органических соединений были рассчитаны интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения  $\text{CuK}_\alpha$  и  $\text{PdK}_\alpha$  линий, проведена градуировка и оценены погрешности определения содержаний указанных элементов. Экспериментальные исследования были проведены на портативном рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV». Получены удовлетворительные остаточные погрешности градуировочных характеристик [16].

**Проведение вещественного анализа.** Для определения валентного состояния элементов обычно измеряют сдвиг его спектральных линий. Использование для этих целей обычных лабораторных сканирующих спектрометров, в связи с их недостаточным разрешением (5-20 эВ, что на порядок и более превосходит величину измеряемого сдвига) и ограниченной точностью установки на линию, требует разработки специальной стратегии выполнения измерений и алгоритмов обработки информации. Разработаны методики, позволяющие найти химическое (валентное) состояние элемента в неизвестном образце на обычных спектрометрах, или, если в образце присутствует один и тот же элемент в двух валентных состояниях, найти соотношение между ними [17].

**Идентификация веществ по рассеянному излучению.** Рассмотрена возможность применения рентгеновской спектрометрии для идентификации органических соединений и материалов на основе легких элементов. Предложенная методика основана на измерении интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного излучения 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 [18].

**Сепарация: разделение и концентрирование рентгеновскими методами.** Проведено исследование соотношений интенсивностей флуоресцентного, релеевского (когерентного) и комптоновского (некогерентного) рассеянных излучений в зависимости от конструктивных элементов рентгеновских трубок, энергодисперсионного спектрометра, рентгеновского сепаратора и пропорци-

онального, сцинтилляционного и полупроводниковых детекторов. Полученные результаты позволили предложить конструкции приборов и схемы проведения эксперимента, повышающие чувствительность при измерении эффективного атомного номера анализируемого (облучаемого) материала. Такие приборы используются для анализа объектов и потоков материалов, состоящих из малых содержаний ценного элемента или вредной примеси и высоких содержаний мешающего элемента, для сортировки металлического лома, для обнаружения примесей с более высоким атомным номером в особоочистых материалах, для сепарации алмазосодержащей породы. Большинство патентов Р.И. Плотникова было разработано для решения таких задач. Положительные решения на два последних патента были получены уже после смерти Р.И. Плотникова [19, 20].

### Некогерентное рассеяние флуоресцентного излучения

При изучении рентгеновских К-спектров элементов середины Периодической системы Д.И. Менделеева в материалах с малыми эффективными атомными номерами на энергодисперсионном спектрометре с полупроводниковым детектором, экспериментально обнаружено ранее не отмеченное в научных публикациях появление пиков некогерентно рассеянного излучения  $K_\alpha$ -линий элементов образца. Эти пики, практически отсутствующие у Со, возрастают для более тяжелых элементов. Их интенсивность доходит, например, для линии  $\text{SnK}_\alpha$  до 10-15 % от интенсивности флуоресцентного пика. В отличие от пиков некогерентно рассеянного излучения характеристического излучения анода рентгеновской трубки, эти пики вплотную примыкают к флуоресцентному пику, образуя непрерывную область некогерентного рассеяния. Это обусловлено широким диапазоном углов рассеяния (от 0 до 180°). Поскольку в кристалл-дифракционных спектрометрах угол рассеяния имеет фиксированное значение, эффект некогерентного рассеяния излучения флуоресцентных линий не наблюдается. Появление в спектрах пиков некогерентно рассеянного излучения характеристических линий элементов образца ведет к необходимости их учета из-за возможности их наложения на характеристические линии других элементов [21].

### АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Рентгеноспектральный анализ пульп.** С 1972 года Роберт Исаакович принимал участие в создании первого в СССР многоканального рентгеновского спектрометра для анализа пульп и растворов в потоке КРФ-13 и его методического и программного обеспечения, его испытаниях и внедрении. Применена многофакторная регрессия для анализа потоков пульп (определения содержания твер-

дой фазы и содержания элементов в ней). Запатентованы спектрометр, элементы спектрометра и способ оценки потоков металлов, проходящих через контролируемые точки. В сборнике «Аппаратура и методы рентгеновского анализа» в период с 1973 по 1982 гг. опубликовано 16 работ, посвященных разработке методик анализа пульпы и опыта внедрения на предприятиях цветной металлургии.

**Рентгеноспектральный анализ сталей и сплавов.** В первых работ по рентгеноспектральному анализу сталей было показано, что аппаратура, разработанная в НПП «Буревестник» позволяет определять в сталях широкий круг химических элементов. Дальнейшие работы были направлены на разработку способов учёта межэлементных влияний (множественной регрессии, теоретических поправок, фундаментальных параметров) при рентгеноспектральном анализе сталей и сплавов. Эти работы явились основой для широкого внедрения аппаратуры НПП «Буревестник» и ПО «Науч-прибор» (г. Орёл) в промышленность, в том числе на Челябинском металлургическом заводе [22], на машиностроительном объединении «Большевик» [23], на металлургических и машиностроительных предприятиях Румынии [24].

**Рентгеноспектральный анализ в геологии, горнодобывающей и горноперерабатывающей промышленности.** При разведке, добыче и переработке полезных ископаемых особо важен вопрос о датчиках состава в полевых условиях и в системах комплексной автоматизации предприятий горнодобывающей и горноперерабатывающей промышленности. Работы Р.И. Плотникова по приборам и методикам бескристалльного флуоресцентного рентгенорадиометрического и рентгеноспектрального анализа [1] и по рентгеноспектральному анализу пульпы были направлены на решение этой проблемы. Он принимал активное участие при внедрении приборов и методик на предприятиях горнодобывающей промышленности и цветной металлургии.

**Рентгеноспектральное определение толщины фольг и покрытий.** Для портативного рентгеновского спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» рассмотрена возможность определения толщины пленок. Для одноэлементных фольг толщиной до 10 мкм рассчитаны таблицы зависимости интенсивности флуоресценции излучения характеристических линий элемента от толщины пленки. Для пленок свыше 10 мкм предложено оценивать толщину пленки по интенсивности аналитической линии элемента подложки, и рассчитаны таблицы зависимости интенсивности аналитической линии элемента подложки (молибдена) от толщины пленки. Рассмотрен случай дополнительного возбуждения элементом покрытия аналитической линии элемента подложки (цинковое покрытие на стали). Проведена оценка глубины выхода флуоресцент-

ного излучения для аналитических линий элементов в различных материалах [25].

**Рентгеноспектральный анализ объектов окружающей среды.** Для определения содержаний тяжелых металлов в объектах окружающей среды разработаны, аттестованы и включены в Госреестр методик, допущенных для целей государственного экологического контроля и мониторинга, методики анализа для портативного рентгеновского спектрометра СПАРК-1М. Градуировка спектрометра при анализе почв проводилась по стандартным образцам горных пород, почв и донных отложений; для анализа воды использовалось концентрирование на сорбционных фильтрах, и градуировка проводилась с использованием стандартных образцов растворов [26].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плотников Р.И. по праву считается основателем школы рентгенофлуоресцентного анализа НПП «Буревестник»; он подготовил трех кандидатов наук, является автором около 400 научных работ в отечественных и зарубежных изданиях, двух монографий, 46 авторских свидетельств и патентов, 22 свидетельства об официальной регистрации программ для ЭВМ. Большинство его разработок завершились внедрением в производство. По его работам можно проследить большой творческий путь, который совпал с развитием отечественного рентгеновского приборостроения от первых серийных приборов и простейших методик до современных спектрометров, систем аналитического контроля и глубоко обоснованных способов РФА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М.: Атомиздат, 1973. 264 с.
2. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Оценка погрешности рентгеноспектрального анализа // Заводская лаборатория. 1992. Т. 58, № 9. С. 21-22.
3. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ следов вещества // Заводская лаборатория. 1998. Т. 64, № 2. С. 16-24.
4. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Статистическая погрешность рентгенофлуоресцентного определения следовых содержаний элементов // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 231-235.
5. Ревенко А.Г., Величко Ю.И., Калинин Б.Д., Попов Н.В., Павлинский Г.В., Плотников Р.И. Учет взаимных влияний элементов при рентгеноспектральном анализе легированных сталей // Заводская лаборатория. 1974. Т. 40, № 6. С. 15-19.
6. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Развитие способа уравнений связи с теоретическими коэффициентами в рентгенофлуоресцентном анализе // Заводская лаборатория. 2008. Т. 74, № 3. С. 19-24.
7. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Сергеев Ю.И. Влияние неопределенности условий возбуждения на погрешность способа фундаментальных параметров в

рентгенофлуоресцентном анализе // Заводская лаборатория. 2010. Т. 75, № 8. С. 15-17.

8. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Способы построения уравнений связи в количественном рентгенофлуоресцентном анализе на основе теоретических коэффициентов влияния // Заводская лаборатория. 2009. Т. 75, № 7. С. 16-20.

9. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука, 1991. 173 с.

10. Плотников Р.И., Савельев С.К., Федоров С.И. Моделирование энергодисперсионного рентгеновского спектрометра в вычислительной среде X-ENERGO // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78, №1. С. 174-176.

11. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Савельев С.К. Моделирование процессов в рентгенофлуоресцентном анализе // VII Всероссийская конференции по рентгеноспектральному анализу: тез. докл. Новосибирск, 2011. С. 14.

12. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Токтарева Е.Г. Инструментальная погрешность рентгеноспектрального анализа продуктов черной металлургии // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48, №12. С. 26-28.

13. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентное определение легирующих и примесных элементов в гомогенных материалах при отсутствии адекватных градуировочных образцов // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 236-242.

14. А.с. RU 2 372 611 С1, МПК GOIN 23/223 (2006/01). Способ рентгенофлуоресцентного анализа материалов / Лукьянченко Е.М.(RU), Плотников Р.И. (RU) № 2008114550/28, заявл.14.04.2008, опубл.10.11.2009. Бюл. № 31. 7с.

15. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Савельев С.К. Развитие способов градуировки в рентгенофлуоресцентном анализе // VII Всероссийская конференции по рентгеноспектральному анализу: тез. докл. Новосибирск, 2011. С. 12.

16. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Речинский А.А. К возможности определения состава органических соединений по интенсивности рассеянного рентгеновского излучения // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 163-169.

17. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Костиков Ю.П. К возможности использования портативного рентгеновского спектрометра СПАРК-1М для исследования химической связи // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74, Вып.11. С. 1825-1828.

18. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Речинский А.А. Применение рентгеновской спектрометрии для идентификации органических соединений и материалов // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 56-63.

19. Яфясов А.М., Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Универсальная рентгеновская трубка для энергодисперсионных рентгеновских спектрометров // Патент РФ на изобретение. Заявка:2014153961/28(086315) от 26.12.2014. Решение о выдаче патента РФ на ИЗ от 19.01.2016.

20. Яфясов А.М., Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Устройство для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа на основе вторичных излучателей // Патент РФ на изобретение. Заявка:2014151533/28(082549) от 18.12.2014. Решение о выдаче патента РФ на ИЗ от 14.01.2016.

21. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рассеяние флуоресцентного рентгеновского излучения в веществе // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 382-385.

22. Никольский А.П., Калинин Б.Д., Бердичевский Г.В., Вершинин А.С., Гамаюнова М.А., Замараев В.П., Лобашева Н.М., Лякишев В.Т., Плотников Р.И., Чебукина В.М. Автоматизированная система рентгеноспектрального контроля состава металла в процессе плавки // Заводская лаборатория. 1982. Т. 48, №9. С. 37-38.

23. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Подвальный Я.А. Рентгеноспектральный анализ сталей и сплавов // Заводская лаборатория. 1993. Т. 59, № 9. С. 16-20.

24. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгеноспектральный анализ сталей и его промышленное внедрение // Заводская лаборатория. 1986. Т. 52, № 2. С. 22-30.

25. Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Савельев С.К. Оценка глубины выхода флуоресцентного излучения из проб исследуемых материалов и определение толщин плёнок и покрытий на рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10, № 3-4 С. 282-289.

26. Калинин Б.Д., Карамышев Н.И., Плотников Р.И., Пшеничный Г.А., Шимараев М.В., Набоков А.М., Сорокина Н.М., Цизин Г.И. Применение портативного спектрометра СПАРК-1М для определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды. // Заводская лаборатория. 1998. Т. 64, № 8. С. 15-19.

## REFERENCES

- Plotnikov R.I., Pshenichnyi G.A. *Fluorescent X-ray radiometric analysis* [Fluorescent X-ray radiometric analysis]. Moscow, Atom Publ., Leningrad, 1973. 264 p. (in Russian).
- Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [An error estimate for X-ray analysis]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1992, vol. 58, no. 9, pp. 21-22 (in Russian).
- Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [X-ray fluorescence analysis of trace substances]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1998, vol. 64, no. 2, pp. 16-24 (in Russian).
- Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [The statistical error of X-ray fluorescence determination of trace element contents]. *Analitika i kontrol'* [Analytcs and control], 2010, vol. 14, no. 4, pp. 231-235 (in Russian).
- Revenko A.G., Velichko Yu.I., Kalinin B.D., Popov N.V., Pavlinskiy G.V., Plotnikov R.I. [Consideration of mutual influences with elements of X-ray analysis of alloyed steel]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1974, vol. 40, no. 6. pp. 15-19 (in Russian).
- Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [Development of the method of equations due to the theoretical analysis of the coefficients in the X-ray fluorescence]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2008, vol. 74, no. 3, pp. 19-24 (in Russian).
- Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Sergeev Yu.I. [The impact of uncertainty on the excitation conditions error method of fundamental parameters in X-ray fluorescence analysis]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2010, vol. 75, no. 8, pp. 15-17 (in Russian).
- Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [Methods for constructing the constraint equations in quantitative X-ray fluorescence analysis on the basis of theoretical influence coefficients]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2009, vol. 75, no. 7, pp. 16-20 (in Russian).
- Afonin V.P., Komyak N.I., Nikolaev V.P., Plotnikov R.I. *Rentgenofluorescentnyi analiz* [X-ray fluorescence analysis]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1991. 173 p. (in Russian).
- Plotnikov R.I., Savelev S.K., Fedorov S.I. [Simulation of energy dispersive X-ray spectrometer in a computing envi-



- ronment X-ENERGO]. *Optika i spektroskopiia* [Optics and Spectroscopy], 1995, vol.78, no. 1, pp. 174-176 (in Russian).
11. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Savelev S.K. [Modeling of processes in X-ray fluorescence analysis]. *VII Vserossiyskaia konferentsiia po rentgenospektral'nomu analizu* [VII All-Russian Conference on X-ray analysis]. Novosibirsk, 2011, pp. 14 (in Russian).
  12. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. Toktareva E.G. [Instrumental error of X-ray analysis of ferrous metallurgy products]. *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1982, vol. 48, no. 12, pp. 26-28 (in Russian).
  13. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [X-ray fluorescence determination of alloying and impurity elements in homogeneous materials in the absence of adequate calibration samples]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2010, vol. 14, no. 4, pp. 236-242 (in Russian).
  14. Lukyanchenko E.M., Plotnikov R.I. *Sposob rentgenofluorestsennogo analiza materialov* [Method X-ray analysis of materials]. Patent RF no. 2372611, 2009 (in Russian).
  15. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Savelev S.K. [Development of calibration methods in XRF analysis]. *VII Vserossiyskaia konferentsiia po rentgenospektral'nomu analizu* [VII All-Russian Conference on X-ray analysis]. Novosibirsk, 2011, p. 12 (in Russian).
  16. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Rechinskiy A.A. [By the possibility of determining the composition of the organic compounds of the scattered x-ray intensity]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2011, vol. 15, no. 2, pp. 163-169 (in Russian).
  17. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Kostikov Yu.P. [By the possibility of determining the composition of the organic compounds of the scattered x-ray intensity]. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2001, vol. 74, no. 11, pp. 1825-1828 (in Russian).
  18. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Rechinskiy A.A. [The use of X-ray spectrometry for the identification of organic compounds and materials]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2011, vol. 15, no. 1, pp. 56-63 (in Russian).
  19. Yafyasov A.M., Kalinin B.D., Plotnikov R.I. *Universalnaiia rentgenovskaia trubka dlia energodispersionnykh rentgenovskikh spektrometrov* [Universal X-ray tube for energy-dispersive X-ray spectrometers]. Patent RF, application no. 2014153961/28(086315) from 26.12.2014, the decision to grant a patent from 19.01.2016 (in Russian, unpublished).
  20. Yafyasov A.M., Kalinin B.D., Plotnikov R.I. *Ustroistvo dlia energodispersionnogo rentgenofluorestsennogo analiza na osnove vtorichnykh izluchatelei* [Device for energy dispersive X-ray analysis based on secondary radiators]. Patent RF, application no. 2014151533/28(082549) from 18.12.2014, the decision to grant a patent from 14.01.2016 (in Russian, unpublished).
  21. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [The scattering of the fluorescent X-rays in matter]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2013, vol. 17, no. 4, pp. 382-385 (in Russian).
  22. Nikolskiy A.P., Kalinin B.D., Berdichevskiy G.V., Vershinin A.S., Gamayunova M.A., Zamaraev V.P., Lobasheva N.M., Lyakishev V.T., Plotnikov R.I., Chebukina V.M. [Automated X-ray monitoring system composition of the metal in the smelting process]. *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1982, vol. 48, no. 9, pp. 37-38 (in Russian).
  23. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Podvalnyiy Ya.A. [X-ray spectral analysis of steels and alloys]. *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1993, vol. 59, no. 9, pp. 16-20 (in Russian).
  24. Kalinin B.D., Plotnikov R.I. [X-ray analysis of steel and its industrial application]. *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1986, vol. 52, no. 2, pp. 22-30 (in Russian).
  25. Dudik S.L., Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Savelev S.K. [Evaluation of the depth of the output fluorescence from the samples of the materials and determining the thickness of films and coatings on the X-ray spectrometer "SPECTROSCAN MAX-GV"]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2006, vol. 10, no. 3-4, pp. 282-289 (in Russian).
  26. Kalinin B.D., Karamyishev N.I., Plotnikov R.I., Pshenichnyiy G.A., Shimaraev M.V., Nabokov A.M., Sorokina N.M., Tsizin G.I. [The use of a portable spectrometer SPARK-1M for the determination of heavy metals in the environment]. *Zavodskaiia laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1998, vol. 64, no. 8, pp. 15-19 (in Russian).