

Бүрэн ойлтын рентген флуоресценцийн спектрометрийг ашиглан K_{α} шугамын хэмжилтийн алдааг үнэлэх нь

Л.Одонцацраг^{1,2}, О.Сүх², Ш.Молор³, Ц.Амартайван^{2,4,*},

¹Хими биологийн инженерчлэлийн тэнхим, Хэрэглээний Шинжслэх Ухаан Инженерчлэлийн Сургууль, МУИС

²Цөмийн Физикийн Судалгааны Төв, МУИС

³Физик Технологийн Хүрээлэн, Шинжслэх Ухааны Академи

⁴Физикийн тэнхим, Шинжслэх ухааны сургууль, Монгол Улсын Их сургууль

Бид энэ ажлаар Цөмийн Физикийн Судалгааны төвд 1995 онд суурилагдсан бүрэн ойлтын рентген флуоресценцийн (БОРФ) спектрометрийн хэмжилтийн алдааг характеристик K_{α} шугамын хувьд үнэллээ. Туршилтын явцад дээж бэлтгэх, хэмжих, спектр боловсруулахад гарч болох алдааг үнэлж хэмжилтийн нийт алдааг тооцоолов. Спектр боловсруулалтын алдааг багасгахын тулд шинээр K_{α} шугамын мэдрэх чадварын тохируулгын муурыйг Ca, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Ge, Sr зэрэг элементүүдийн стандарт уусмал ашиглан байгуулав. Хэмжилтийн нийт алдаа ойролцоогоор 8% байгаа нь ихэвчлэн гэж тодорхойлсон.

Түлхүүр үг: Рентген флуоресценцийн шинжилгээний (РФА) арга, Бүрэн ойлтын рентген флуоресценцийн спектрометр, хэмжилтийн эргэлзээ, нарийвчлал

I. ОРШИЛ

БОРФ-ийн спектрометрийг Цөмийн физикийн судалгааны төвд Олон улсын Атомын энергийн агентлагийн (ОУАЭА) MON/0/005 техник хамтын ажиллагааны төслийн хүрээнд 1995 онд суурилуулсан. Энэ багажийг ашиглан Монгол орны гол мөрөн, рашаан, ундны ус, вино, даршилсан бүтээгдэхүүн зэрэг шингэн дээжинд элементийн найрлагыг тодорхойлох ажлыг бакалавр, магистр, докторын түвшний судалгаанд гүйцэтгэж ирсэн юм [1-3]. Бүрэн ойлтын рентген флуоресценцийн шинжилгээ (БОРФШ) нь Менделеевийн үелэх системийн фосфороос (P, Z=15) – уран (U, Z=92) хүртэлх элементүүдийг нэгэн зэрэг тодорхойлох боломжтой, усан суурьтай шингэн дээжинд дотоод стандартын арга дээр үндэслэн шинжилгээ хийгддэг мэдрэх чадвар маш өндөр шинжилгээний арга юм. Энэ онцлогоороо БОРФ-ийн аргыг олон улсад түгээмэл хэрэглэж байна. БОРФ-ийн спектрометр нь ердийн РФА-тай харьцуулахад дээжийн матрицаас үүдэлтэй сарнилын фон бараг байхгүй учраас пик-фоны харьцаа харьцангуй их буюу элементийн мэдрэх чадвар сайтай байдаг онцлогтой[4]. Үүнтэй уялдан өндөр нарийвчлалтай, хэмжилтийн алдаа багатай, зөв үр дүн гаргаж авахын тулд спектрометрийн тохируулга, тогтвортой байдал, хэмжилтийн эргэлзээг тогтмол хянаж байх шаардлагатай. Бид энэ

ажлаар ЦФСТ дэх БОРФ-ийн спектрометр ашиглан хийгдэж буй элементийн найрлага тодорхойлох хэмжилтийн алдааг K_{α} шугамын хувьд үнэлэхийг зорилоо.

II. ХЭМЖИЛТИЙН АРГАЗҮЙ

Урвалж материал

Хэмжилтэд хэрэглэх стандарт уусмал бэлтгэхдээ Хятад улсын Үндэсний металл судлалын хүрээлэнд 2015 онд үйлдвэрлэсэн 1000 ppm агуулгатай ванади (V), 2014 онд үйлдвэрлэсэн 1000 ppm агуулгатай Титан (Ti), зэс (Cu), Герман улсын Мерк компанид үйлдвэрлэсэн 1000 ppm агуулгатай кальци (Ca), мangan (Mn), цайр (Zn), германи (Ge), стронци (Sr), гали (Ga) зэрэг стандарт уусмалыг ашиглав. Эдгээр уусмал дахь элементийн агуулга 0.7-4%-ийн дотор өөрчлөгднө.

Хэмжилтийн тохирогромуж

Спектрометр нь агаарын орчинд ажиллах бөгөөд рентген хоолой нь Mo анодтой учраас 3 кэВ-ээс 17 кэВ хүртэл энергийн завсарт

K_{α} характеристик шугам бүхий элементийн (Ca~Sr) найрлагыг тодорхойлох боломжтой юм. БОРФ-ийн спектрометрийн ерөнхий үзүүлэлт, хэмжилт хийх горимыг Хүснэгт 1-д нэгтгэн үзүүлэв.

* Electronic address: amartaivan@num.edu.mn

Хүснэгт 1. БОРФ-ийн спектрометрийн узүүлэлт, хэмжилтийн горим.

Бүрэн ойлтын рентген флуоресценцийн спектрометр	
Рентген хоолой	Мо анод
Узүүлэлт	50kV, 40 mA
Детектор	Хагас дамжуулагч Si(Li) детектор, Mn- K_{α} 5.8 кэВ шугамын хувьд 160 эВ ялгах чадвар
Ажиллах орчин тоо	Агаар 1
Дээжийн жин	5 мкг орчим
Хэмжих хугацаа	100 с-500 с
Аналитик шугам	K_{α}

Хэмжих дараалал

Агуулгыг нь тодорхойлох усан уусмал дээжийг 0.99 мл хэмжээтэй авч 1000 ppm агуулгатай галийн (Ga) уусмалыг 0.01 мл нэмж холино. Энэ үед дээж дэх галийн агуулга 10 ppm болно. Бэлтгэсэн дээжийг сайтар хольсны дараа 5 мкл-ийг урьдчилан цэвэрлэж бэлтгэсэн кварц суурин дээр дусаан хатаана. Мо анодтай рентген хоолойд генератороос 50kV хүчдэл, 10 mA-20mA гүйдэл өгч, детекторын дээд талд 10 мм орчим зайд өмнө бэлтгэсэн дээжийг байрлуулан дээжээс цацрах характеристикик рентген цацрагийг хэмжинэ. Рентген спектрийг Mn K_{α} 5.9кэВ шугамын хувьд 160эВ энергийн ялгах чадвартай Si(Li) детектороор 100 секундын хугацаатай хэмжин цуглувална. Хэмжилтийн явцад үл бүртгэх хугацааг хэмжилтийн 3%-аас ихгүй байхаар гүйцэтгэнэ. Үндсэн хэмжилт хийхээс өмнө спектрометрийн үл бүртгэх хугацаа болон хэмжилтийн фон хамгийн бага байхаар бүрэн ойлтын хэсэгт тохируулга хийсэн байна.

Спектр боловсруулах

Олон улсын атомын энергийн агентлаг (ОУАЭА)-аас хөгжиж байгаа орны судалгааны төвүүдэд зориулан бага энергийн ($E_{\gamma} < 150$ кэВ) гамма болон рентген цацрагийн спектрийг боловсруулах компьютерт зориулсан QXAS (AXIL) программыг спектр боловсруулахад ашиглав [4]. Элементийн найрлагыг тооцохын тулд юуны өмнө элемент бүрийн хувьд галийнхтай харьцуулсан пикийн талбай элементийн агуулгаас хамааруулсан тохируулгын шулууныг байгуулна. Шулууны налуугийн коэффициент нь тухайн элементийн харьцангуй мэдрэх чадвар байна.

$$\frac{P_{el}}{P_{Ga}} = S_{el/Ga} \cdot C_{el} \quad (1)$$

Энд, P_{el} - тухайн спекр дэх элементийн K_{α} шугамын пикийн талбай, P_{Ga} - дотоод стандарт Ga-ийн пикийн талбай, $S_{el/Ga}$ - элементийн харьцангуй мэдрэх чадвар, C_{el} - элементийн агуулга ppm нэгжээр. Олон элементийн хувьд харьцангуй мэдрэх чадварыг олсны дараа атомын дугаараас хамааруулан $S_{el/Ga}(Z)$ график байгуулж олон гишүүнт функцид дөхүүлэн багажийн мэдрэх чадварын муруйг зурна. Энэ муруйг ашиглан мэдрэх чадвар нь үл мэдэгдэх элементийн агуулгыг дараах тэгшитгэлээр тодорхойлно.

$$C_{el} = \frac{1}{S_{el/Ga}(Z_1)} \left(\frac{P_{el}}{P_{Ga}} \right)_Z \quad (2)$$

Энд, $S_{el/Ga}(Z_1)$ нь Z_1 атомын дугаартай элементийн мэдрэх чадвар. $\left(\frac{P_{el}}{P_{Ga}} \right)_Z$ нь үл мэдэгдэх дээжийн рентген спектр дэх Z_1 атомын дугаартай элементийн болон галийн пикийн талбайн харьцаа. Спектр боловсруулах явцад спектр дэх пикийн талбайн статистик, хэмжих хугацаа, тохируулгын муруй байгуулах үеийн алдааг тооцох шаардлагатай.

Хэмжилтийн алдааг тооцох

Бүрэн ойлтын рентген флуоресценцийн спектрометрийг ашиглан K_{α} шугамын хэмжилтийн алдааг үнэлэхдээ өмнө хэсэгт өгүүлсэн дээж бэлтгэх, хэмжих, спектр боловсруулах үеийн алдааг нэг бүрчлэн тооцно. Эдгээр алдаанаас туршилтын үр дүнгийн нийт алдааг тооцоолно. Зураг 1-т туршилтын үр дүнд гарах нийт алдааг тооцоолох хялбаршуулсан схемийг харуулав.



Зураг 1. Хэмжилтийн нийт алдааг тооцоолох схем.

Туршилтын хэсэг тус бүрийн хэмжилтийг гүйцэтгэсний дараа нийт алдааг (3) томъёогоор тооцоолно[5]:

$$\Delta X = \sqrt{\Delta X_{дээж}^2 + \Delta X_{хэм}^2 + \Delta X_{бол}^2} \quad (3)$$

Энд, $\Delta X_{\text{дээж}}$ – дээж бэлтгэх үеийн, $\Delta X_{\text{хэм}}$ – хэмжилт хийх үеийн, $\Delta X_{\text{бол}}$ – спектр боловсруулах үеийн харьцангуй алдаа.

III. ХЭМЖИЛТ БА ҮР ДҮН

III.1 Дээж бэлтгэхэд гарах алдаа

Хэмжилтийн дээж бэлтгэхэд хэрэглэгдэх дусаагуурын алдааг үнэлэхэд электрон жин ашиглах тул эхлээд хэрэглэх жингийн алдааг үнэлэв.

Электрон жин

Хэмжилтийг МУИС-ийн ЦФСТ-д байрлах “Стандарт хэмжилзүйн газар”-аас №0885 дугаараар баталгаажуулсан “Mettler” фирмийн AG204 серийн дугаартай электрон жин дээр хийв. Жин дээр 1 мг, 10 мг, 100 мг, 1000 мг стандарт тухайг тус бүрийг нь 10 удаа хэмжиж электрон жингийн алдааг тодорхойлсон. Хүснэгт 2-т хэмжсэн тухай тус бүрийн дундаж утгыг харуулав.

Хүснэгт 2. Электрон жин дээрх стандарт түүхайн хэмжилт.

Стандарт түүхай (мг)	Дундаж утга	Харьцангуй алдаа (%)
1	0.97±0.05	3.0
10	10.01±0.03	0.1
100	100.02±0.06	0.02
1000	999.9±0.03	0.01

Электрон жингийн хувьд 1 мг орчим масстай дээжийг хэмжихэд 3% орчим алдаатай байна.

Дусаагуур

Дээж бэлтгэхэд шаардагдах 0.990 мл ба 0.01мл хэмжээг тохируулсан автомат дусаагуураар нэrmэл ус соруулж тусгайлан бэлтгэсэн саванд дусааж жинг нь хэмжив. Дусаагуур бүрийн хувьд 10 удаа хэмжиж дундэжийг олов. Үр дүнг хүснэгт 3-д нэгтгэв.

Хүснэгт-3. Дусаагуурын алдаа.

Дусаах хэмжээ	Дундаж утга (мл)	Харьцангуй алдаа %
990 мл	977.8±4.5	1.2
10 мл	9.9±0.3	1.4

Дусаагуур, электрон жингийн хэмжилтийн алдааг ашиглан дээж бэлтгэлийн алдааг тооцөв. Хүснэгт 4-т дусаагуур, электрон жин тус бүрийн дундаж алдааг харуулав.

Хүснэгт 4. Дээж бэлтгэх үеийн алдаа.

	Электрон жин	990 мл дусаах	10мл дусаах
Харьцангуй алдаа (%)	3.0	1.2	1.4

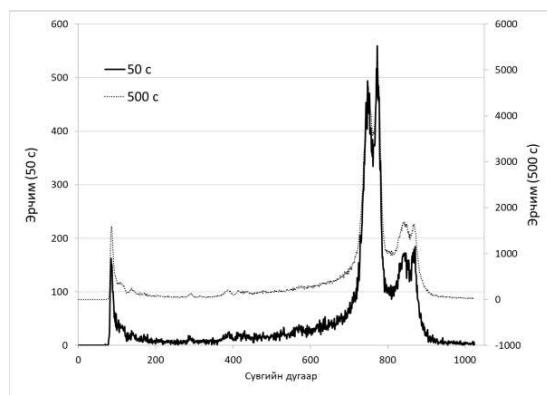
Дээж бэлтгэх үеийн нийт алдааг дундаж стандарт хазайлтын (3) томъёогоор тооцоход

$$\Delta X_{\text{дээж}} = \sqrt{3.0^2 + 1.2^2 + 1.4^2} = 3.5\%$$

гарч байна.

III.2 Хэмжилтийн алдаа

Хэмжилтийн алдааны нэг чухал хэсэг нь фон юм[3]. Фоны хэмжилтэд зориулж кварцан сууриудыг урьдчилан угааж сайтар цэвэрлэх шаардлагатай. Тиймээс цэвэрлэсэн кварцан суурийн спектрийг хэмжиж ямар нэг элементийн пик байгаа эсэхийг нягтлав. Мөн хэмжилтийн хугацааг ихэсгэн (50, 100, 200, 500 с) хэмжилтийг тус бүр 4 удаа хийж гүйцэтгэв. 50 с ба 500 с хэмжсэн спектрийг зураг 2-т харьцуулан үзүүлэв.



Зураг 2. Фоны спектр (хар шугам-50с, тасархай шугам-500 с хэмжсэн, эзүүн талын босоо тэнхлэг 500 с хэмжсэн спектрт харгалзана.)

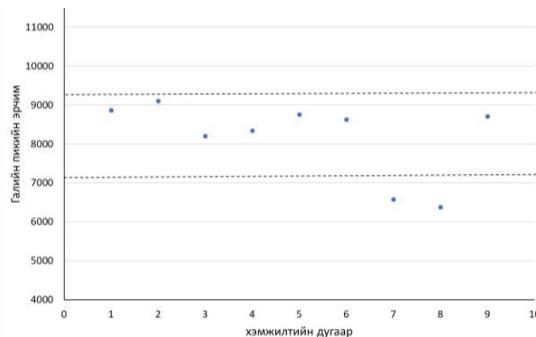
Зураг 2-оос харахад фоныг 500 с хүртэл хэмжихэд элементийн пикийн талбайд нэмэлт нөлөө үзүүлэхээргүй байгаагаас гадна бидний хэрэглэдэг кварц суурийг цэвэрлэх арга хангалттай байгаа нь харагдаж байна. Дээжийг кварц суурин дээр дусаасны дараа тасалгааны температурт тавьж эсвэл хэт ягаан тuyaагаар шарж хатаадаг. Энэ үед хэмжилтэд үзүүлэх нөлөөг судлахын тулд 10 ppm агуулгатай нэrmэл усны дээжийг 10 удаа бэлтгэж байнга хэрэглэгддэг хоёр арга буюу хэт ягаан гэрлээр шарж болон тасалгааны температурт шууд хатаав. Хүснэгт 5-д хатаалтын аргаас галийн пикийн талбай хэрхэн өөрчлөгдж байгааг нэгтгэн үзүүлэв.

Хүснэгт 5. Хатаах аргаас пикийн талбай хамаарах нь.

Хатаах арга	Гэрлээр шарж	Тасалгааны температурт
Пикийн талбай Харьцангуй алдаа (%)	8169±998 12.2	6863±314 4.6

Эндээс хараад дээжийг хэрхэн хатааснаас хамааран пикийн талбайны харьцангуй алдаа 11% хүргэлт ихэсч байна. Тиймээс дээжийг тасалгааны температурт хатаах нь харьцангуй алдааг (4.6%) бага байх нь харагдаж байна.

Үүнээс гадна маш бага агуулгатай элементийг илрүүлэхийн тулд удаан хугацаагаар хэмжих шаардлага гардаг. Энэ нь бусад элементийн пикийн талбайд нөлөөлөх эсэхийг судлахын тулд 100 секундийн үетэйгээр нэг дээжийг үргэлжлүүлэн 9 удаа хэмжив. Эндээс галийн пик хэмжих хугацаанаас хэрхэн хамаарч байгааг зураг 3-т үзүүлэв.



Зураг 3. Галийн пикийн талбай хэмжилтийн хугацаанаас хамаарах нь. Тасархай шугамаар стандарт хазайлтын мужийг тэмдэглэсэн.

Зургаас эхний 600 с-д хэмжилтийн алдаа бага байх нь харагдаж байна. Тиймээс хэмжилтийг 600 с-ээс бага хугацаанд хэмжих нь тохиромжтой. Энэ хугацаанд пикийн дундаж талбай 6888 ± 221 бөгөөд харьцангуй алдаа нь 3.2% байна. Хэмжилтийн статистик алдаа нь элементийн пикийн талбайнаас хамаарах хамаарал дараах тэгшитгэлээр илэрхийлэгдэнэ:

$$\sigma = \frac{\sqrt{P_{el}}}{P_{el}} \cdot 100\%. \quad (4)$$

Тиймээс хэмжилтийн статистик алдааг аль болох бага байлгахын тулд пикийн талбай их байх хэрэгтэй болно. БОРФ-ийн шинжилгээ хийхэд пикийн талбайг ойролцоогоор 100-5000 орчимд хэмжилтийг гүйцэтгэдэг. Пикийн талбай хэт их байхад спектр боловсруулах алдаа ихэсдэг учраас үүнээс аль болохоор их байлгахгүйгээр хэмжилтийг гүйцэтгэнэ.

Тиймээс энэ удаад хэмжилтийн статистик алдааг ойролцоогоор $\sqrt{1000}/1000 \cdot 100\% \approx 3.2\%$ байхаар тооцлов.

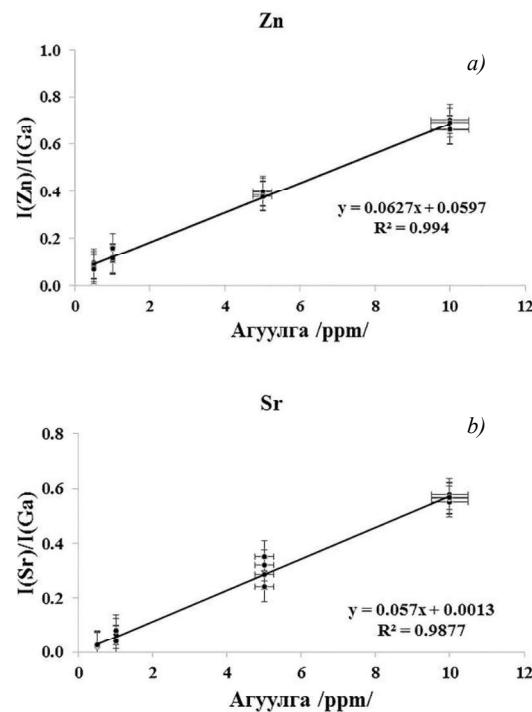
Хэмжих үеийн нийт алдааг тооцоход

$$\Delta X_{\text{хэмжилт}} = \sqrt{4.6^2 + 3.2^2 + 3.2^2} = 6.4\% \\ 6.4\% \text{ харьцангуй алдаатай байна.}$$

III.3 Боловсруулалтын алдаа

Багажийн тохируулгын муруй байгуулахад Ca, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Ge, Sr зэрэг стандарт элементүүдийн дөрвөн өөр агуулгын хувьд уусмал бэлтгэж хэмжив. Дээж тус бүрийг 2 удаа хэмжиж спектрийг боловсруулав.

П.4 хэсэгт дурьсаны дагуу элемент бүрийн хувьд харьцангуй пикийн талбай элементийн агуулгаас хамаарсан шулуун байгуулж тэгшитгэлийг олов. Zn, Sr элементийн хувьд байгуулсан тохируулгын муруйг зураг 4 а, б-д үзүүлэв.



Зураг 4. a) Цайрын, b) Стронцийн тохируулгын шулуун.

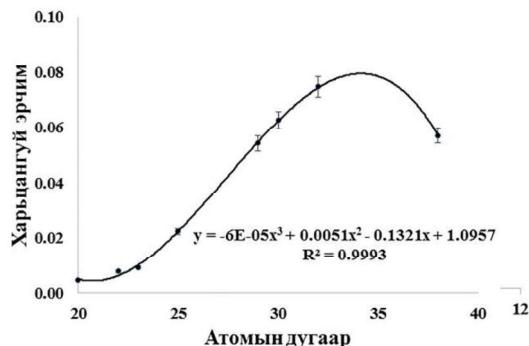
Элемент бүрийн тохируулгын шулууны тэгшилтгэл, регрессийн коэффициент, харьцангуй алдаа Хүснэгт 6-д нэгтгэв.

Хүснэгт 6. Элемент бүрийн тохируулгын шулууны тэгшилтгэл.

Эл. т	Тохируулгын шулууны тэгшилтгэл	Рег. коэфф	Харьцанг уй алдаа (%)
----------	--------------------------------------	---------------	-----------------------------

Ca	$0.0044 C_{el} + 0.03$ 72	0.9592	4.2
Ti	$0.0077 C_{el} + 0.00$ 42	0.9666	3.4
V	$0.0092 C_{el} + 0.00$ 04	0.9458	5.5
Mn	$0.0223 C_{el} + 0.00$ 29	0.9667	3.3
Cu	$0.0542 C_{el} + 0.03$ 74	0.9721	2.8
Zn	$0.0627 C_{el} + 0.05$ 97	0.9940	0.6
Ge	$0.0747 C_{el} + 0.07$ 47	0.9978	0.2
Sr	$0.0570 C_{el} + 0.00$ 13	0.9870	1.3

Тохируулгын шулуун байгуулах үеийн харьцангуй алдаа элементтээс хамааран 0.2-оос 5.5% хүртэл өөрчлөгдөж байна. Атомын дугаар багатай элементийн хувьд тохируулгын шулуун алдаа ихтэй гарч байгаа нь рентген спектрийн энэ мужид хагас дамжуулагч детекторын ялгах чадвар муу болон фон өндөр байдагтай холбоотой. Элемент бүрийн тохируулгын шулууны коэффициентийг ашиглан мэдрэх чадварын муурдгийн байгуулж олон гишүүнтэй функцэд дөхүүлэн тэгшитгэлийг гарган авав (Зураг 5).



Зураг 5. К шугамын мэдрэх чадварын муурдгийн

Элемент бүрийн мэдрэх чадвар буюу тохируулгын шулууны коэффициент, дөхүүлсэн олон гишүүнтэй функц ашиглан бодсон утга, харьцангуй алдааг нэгтгэн тооцоход 3.5% байна. Спектр боловсруулах үеийн нийт алдаа нь тодорхойлж байгаа элементтээс хамааран хамгийн ихдээ

$$\Delta X_{\text{боловсруулах}} = \sqrt{5.5^2 + 3.5^2} = 6.5\% \text{ хамгийн багадаа}$$

$$\Delta X_{\text{боловсруулах}} = \sqrt{0.2^2 + 3.5^2} = 3.5\% \text{ байна.}$$

III.4 Нийт алдаа

Үүнд дээж бэлтгэлийн үеийн дундаж стандарт хазайлтын алдаа, хэмжилт хийх үеийн дундаж стандарт хазайлтын алдаа, хэмжилт боловсруулах үеийн дундаж стандарт хазайлтын алдаа зэргээс хэмжилтийн нийт алдааг тооцвол

$$\Delta X_{\text{хэмжилт}} = \sqrt{3.5^2 + 6.4^2 + 6.5^2} = 9.8\%$$

$$\Delta X_{\text{хэмжилт}} = \sqrt{3.5^2 + 3.5^2 + 6.5^2} = 8.2\% \text{ буюу } 8.2\text{-оос } 9.8\%-ийн хооронд байна.$$

IV. ДҮГНЭЛТ

- БОРФШ-ийн аргыг хэрэгдэж хэмжилт хийхэд дээж бэлтгэх үед 3.5%, спектрометр дээр хэмжилт хийх үеийн алдаа 6.4% болон спектр боловсруулах үеийн алдаа 3.5-6.5% байна.
- Элементийн агуулга тодорхойлох хүртэлх шинжилгээний аргын нийт алдаа тодорхойлж буй элементтээс хамааран 8.2-9.8% хүртэл байна. Энэ нь элементийн агуулга тодорхойлж байгаа багажийн хувьд хангалттай үзүүлэлт болно.
- Хэмжилтийн алдааг багасгахын тулд энергийн бага мужид спектр хэмжих, боловсруулалтыг анхаарах шаардлагатай.

НОМ ЗҮЙ

- [1] Ж.Баярмаа, “Исгэлтийн бүтээгдэхүүн, ундны усанд биогений болон хортой элемент тодорхойлох бүрэн ойлтын рентген флуоресценцийн шинжилгээний аргын боловсруулалт, хэрэглээ”, Физикийн ухааны докторын диссертаци, 2007 он
- [2] Л.Одонцацрал, “Бүрэн ойлтын рентген флуоресценцийн спектрометр ашиглан тэмрийн уурхайн орчмын микро элементийн судалгаа”, Магистрийн ажил, МУИС, 2014 он
- [3] Ш.Молор, “Бүрэн ойлтын рентген флуоресценцийн спектрометрийн хэмжилтийн алдааны үнэлгээ”, Магистрын ажил, МУИС, 2016 он
- [4] QXAS handbook, A-2444 Seibersdorf, Austria, 2005
- [5] Л.Энхтөр, Р.Галбадрах, Д.Сангаа, Хэмжилтийн үр дүнгийн

боловсруулалт, Улаанбаатар хот, 2010
ОН

- [6] E.Van Greiken, A.Markowicz, Handbook of X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker, 2002
- [7] E.Margui, R.Van Grieken, X-ray fluorescence spectrometry and related techniques, Momentum press, 2013
- [8] Wedell.R, Langhoff.N, kanngieber.B, Handbook of practical X-ray fluorescence analysis, Germany (2006)
- [9] TXRF spectrometer manual, 1996
- [10] G.H.Floor, I.Queralt, M.Hidalgo, E.Margui, Measurement uncertainty in TXRF, Spectrochimica Acta, Part B111, pp. 30-37, 2015
- [11] R.Klockenkamper, A.von Bohlen Determination of the critical thickness and the sensitivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, Spectrochimica Acta Vol.44B, No. 5, pp. 461-469, (1989).