

УДК 543.426

ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ ТОРМОЗНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ: ОБОБЩЕНИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МОНОХРОМАТИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

К.В. Осолок, О.В. Моногарова

(кафедра аналитической химии; e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru)

В работе систематически изложены и сопоставлены различные подходы к описанию процесса возбуждения рентгеновской флуоресценции тонкопленочных объектов тормозным излучением в рамках монохроматического приближения. Предложены новые аналитические выражения для расчета длины волны виртуального монохроматического источника возбуждения. Показано, что некоторые из них могут быть успешно использованы при проведении количественного рентгенофлуоресцентного анализа полубесконечных образцов с учетом матричных эффектов при отсутствии априорной информации об объекте.

Важной проблемой количественного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) сложных многоэлементных систем является корректный учет матричных эффектов, к числу которых относится *эффект фильтрации* полихроматического спектра испускания рентгеновской трубки (РТ) поверхностными слоями анализируемого образца. Вследствие сильной зависимости коэффициента поглощения от длины волны рентгеновского излучения, природы и содержания определяемых и матричных компонентов рентгеновская флуоресценция (РФ) более глубоких слоев пробы возбуждается первичным излучением существенно иного спектрального состава. Для описания этого процесса наряду с полихроматическим подходом используют *монохроматическое приближение*. Непрерывное волновое распределение эмиссии РТ заменяют δ -функцией виртуального монохроматического источника (ВМИ) излучения с аналогичным эффектом возбуждения [1-4]. Найденные параметры ВМИ используют для расчета поправочных коэффициентов при проведении количественного РФА методами внешнего и внутреннего стандарта или фундаментальных параметров. Данный подход характеризуется лаконичностью, очевидностью физического смысла, заметно меньшим объемом вычислений, но более высоким уровнем погрешности результатов анализа [5]. Однако для любой длины волны полихроматического спектра испускания РТ погрешность определения эффективности возбуждения РФ лимитируется прежде всего уровнем неопределенности используемых значений фундаментальных параметров. В этих условиях монохроматическая модель способна обес-

печить сопоставимый уровень погрешности результатов РФА в случае адекватного выбора длины волны ВМИ [6]. Поэтому параметры ВМИ, рассчитанные с использованием приближенных аналитических выражений, необходимо корректировать с учетом элементного состава пробы и конструктивных особенностей используемой РТ.

Для массивных РФ-излучателей параметры ВМИ первичного излучения определяются характеристиками РТ, геометрией спектрометра и *a priori* не известным составом анализируемой пробы. Погрешность результатов анализа очень сильно зависит от выбора длины волны ВМИ. Наименьшую погрешность обеспечивает использование так называемой *эквивалентной аналитической длины волны* (ЭАДВ), эмпирические значения которой слабо изменяются при варьировании содержания определяемого элемента [4]. При возбуждении РФ тонкопленочных образцов эффект фильтрации спектра полихроматического излучения РТ не выражен. Для очень тонких РФ-излучателей параметры ВМИ зависят от спектра испускания РТ и природы определяемого элемента, но не связаны с его содержанием [7-9]. По этой причине погрешность результатов анализа тонкопленочных образцов практически не зависит от выбранного значения длины волны ВМИ. Однако при варьировании условий измерения аналитического сигнала параметры ВМИ, рассчитанные по заданному алгоритму для массивного и тонкопленочного образцов, меняются почти симбатно. Особый практический интерес состоит в том, чтобы найти простое аналитическое выражение для расчета длины волны ВМИ возбужде-

ния РФ тонкопленочного излучателя, близкой по значению к ЭАДВ для полубесконечного образца, измеряемого на спектрометре с заданной геометрией. Использование такого алгоритма весьма полезно при количественном РФА сложных (в том числе уникальных) объектов в случае полного отсутствия априорной информации об их составе и свойствах, когда приготовление образцов сравнения является чересчур трудоемкой задачей.

Цель данной работы – сопоставление аналитических возможностей различных алгоритмов описания процесса возбуждения РФ тонкопленочных образцов тормозным излучением (ТИ) в рамках монокроматической модели с учетом природы определяемого элемента и конструктивных особенностей РТ.

Теоретическая часть

Интенсивность РФ определяемого элемента i , возбуждаемого излучением РТ в тонкопленочном образце, можно вычислить по уравнению Шермана или Блохина:

$$I_i = C_i \omega_i f_i \frac{S_{q2} - 1}{S_{q2}} \rho d \int_{\lambda_0}^{\lambda_{q2}} \Phi(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где C_i – содержание элемента i , ω_i – выход флуоресценции $q2$ -серии элемента i , f_i – вклад аналитической линии в общую интенсивность $q2$ -серии, λ_{q2} и S_{q2} – длина волны и скачок $q2$ -края поглощения элемента i , λ_0 – коротковолновая граница спектра ТИ, ρ и d – плотность и толщина анализируемого образца. Подынтегральное выражение:

$$\Phi_{\text{Шерман}}(\lambda) = \tau_i(\lambda) I_0(\lambda), \quad (2)$$

$$\Phi_{\text{Блохин}}(\lambda) = \tau_i(\lambda) I_0(\lambda) \cdot \lambda \lambda_i, \quad (3)$$

где I_0 – интенсивность первичного излучения, τ_i – массовый коэффициент поглощения элементом i первичного излучения, λ и λ_i – длина волны первичного и флуоресцентного излучения [10, 11]. Таким образом, уравнение Шермана (или Блохина) позволяет определить число РФ-квантов (или количество энергии), испускаемых поверхностью образца в расчете на один возбуждающий квант (или на единицу энергии первичного излучения).

В первом приближении волновое распределение интенсивности ТИ РТ можно описать формулой Крамерса:

$$I_0(\lambda) = k_1 Z_{\text{ан}} j(\lambda - \lambda_0) / \lambda_0 \lambda^3, \quad (4)$$

где k_1 – константа, $Z_{\text{ан}}$ – атомный номер материала анода РТ, j – плотность тока [1]. Для оценки массовых коэффициентов поглощения ($\text{см}^2/\text{г}$) в широком диапазоне длин волн (Å) можно использовать формулу:

$$\tau_i(\lambda) \approx 0,016 \cdot Z_i^{3,94} \lambda^3 / A_i \prod_{r=1}^m S_{q_r}, \quad (5)$$

где Z_i и A_i – атомный номер и вес элемента i , m – число скачков поглощения (S_{q_r}) в интервале длин волн $[0, \lambda]$. Однако для более точных расчетов степенной функции длины волны следует вводить плавающий показатель t в зависимости от природы определяемого химического элемента [12]:

$$\tau_i(\lambda) = k_2 (Z_i, \lambda) \cdot \lambda^t, \quad t \in [2,5; 4], \quad (6)$$

где k_2 – константа для соответствующего элемента на интервалах длин волн между краями поглощения. Для расчета длины волны ВМИ в настоящей работе использована первая теорема о среднем значении функции $\Phi(\lambda)$ в интервале длин волн $[\lambda_1, \lambda_2]$ при условии ее непрерывности (**алгоритм № 1**):

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) d\lambda = \overline{\Phi(\lambda)} (\lambda_2 - \lambda_1), \quad (7)$$

а также вторая (обобщенная) теорема о среднем (**алгоритм № 2**):

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) d\lambda = \bar{\lambda} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (\Phi(\lambda) / \lambda) d\lambda. \quad (8)$$

В **алгоритме № 3** применена процедура усреднения по значениям аргумента $\tilde{\lambda}$ в предположении непрерывности “весовой” функции $\Phi(\lambda)$ в интервале длин волн $[\lambda_1, \lambda_2]$:

$$\int_{\lambda_1}^{\tilde{\lambda}} \Phi(\lambda) d\lambda = \int_{\tilde{\lambda}}^{\lambda_2} \Phi(\lambda) d\lambda. \quad (9)$$

Более корректное волновое распределение интенсивности ТИ РТ можно рассчитать по формуле [13]:

$$I_0(\lambda) = k_3 Z_{\text{ан}} \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0^{1+a} \lambda^{2-a}} \times \times \ln^{-1} \left(\frac{1166(2E_0 + E_\lambda)}{3J} \right) R_\lambda f_\lambda \exp(-\mu_\lambda^{\text{Be}} \rho_{\text{Be}} d_{\text{Be}}), \quad (10)$$

где k_3 – константа, a – параметр, зависящий от $Z_{\text{ан}}$, E_0 и E_λ – энергия электрона и тормозного фотона (кэВ), $J = 11,5 \cdot Z_{\text{ан}}$ – средний потенциал ионизации атомов анода (эВ), R – фактор обратного рассеяния

электронов в аноде [14], μ^{Be} – массовый коэффициент ослабления излучения в Ве-окне, ρ_{Be} – плотность бериллия, d_{Be} – толщина Ве-окна. Поправка Филибера на ослабление (массовый коэффициент μ^{an}) излучения составляет:

в массивном аноде

$$f_{\lambda} = (1 + \mu_{\lambda}^{\text{an}} \sigma_{\lambda}^{-1} \sin^{-1} \psi)^{-1} (1 + h \mu_{\lambda}^{\text{an}} \sigma_{\lambda}^{-1} \sin^{-1} \psi)^{-1}, \quad (11)$$

в тонкопленочном аноде

$$f_{\lambda} = \frac{\exp(-\mu_{\lambda}^{\text{an}} \rho_{\text{an}} d_{\text{an}})(1-h) - \exp(-\sigma_{\lambda} \rho_{\text{an}} d_{\text{an}})}{(1 - \mu_{\lambda}^{\text{an}} / \sigma_{\lambda})(1-h - \exp(-\sigma_{\lambda} \rho_{\text{an}} d_{\text{an}}))},$$

$$h = \frac{1,2 A_{\text{an}} / Z_{\text{an}}^2}{1 + 1,2 A_{\text{an}} / Z_{\text{an}}^2}, \quad (12)$$

где ψ – угол отбора излучения анода, A_{an} , ρ_{an} , d_{an} – атомный вес, плотность, толщина анода, σ – коэффициент радиационных потерь энергии электрона

$$\sigma = 4 \cdot 10^5 / (E_0^{1,65} - E_{\lambda}^{1,65}). \quad (13)$$

Данная процедура была использована в настоящей работе для численного расчета длины волны ВМИ с учетом конструктивных особенностей РТ.

Экспериментальная часть

Для изучения возможности использования предложенных алгоритмов расчета длины волны ВМИ при количественном анализе массивных объектов в настоящей работе определено содержание Zn и Ni в стандартных образцах алюминиевого сплава и стали (металлические цилиндры $\varnothing 12 \times 4$ мм с полированной поверхностью) методом внешнего стандарта с поправками на поглощение. Для измерения спектров образцов использовали последовательный РФ-спектрометр с волновой дисперсией “Spectroscan-G Max” фирмы “Спектрон” (Россия). Прибор укомплектован маломощной (4 Вт) острофокусной ($\varnothing 1,5$ мм) РТ прострельного типа с тонкопленочным (2 мкм) Ст-анодом. Толщина Ве-окна 200 мкм. Рабочие значения напряжения и силы тока составляют 40 кВ и 100 мкА соответственно. Угол падения первичного излучения на поверхность образца равен 80° , угол отбора вторичного излучения – 30° . Разложение вторичного излучения в волновой спектр осуществляется по методу Иоганссона с помощью кристалла-анализатора LiF (200) ($2d = 4028$ мÅ). Для детектирования вторичных рентгеновских квантов прибор укомплектован отпаянным газоразрядным пропорциональным счетчиком.

Содержания Zn и Ni определяли по линиям ZnK_{β} (1295 мÅ) и NiK_{β} (1500 мÅ). Время экспозиции 10 с (скорость счета > 5000 имп/с). Исправленные значения интенсивности спектральных линий находили путем измерения амплитудного распределения интенсивности РФ определяемого элемента с шагом 2 мÅ и непрерывной составляющей спектра в окрестности характеристического пика (± 50 мÅ) с последующей коррекцией фонового сигнала.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1, 2 приведены в общем виде формулы для расчета длины волны ВМИ возбуждения РФ тонкопленочных образцов с плавающими параметрами (уравнения № х.х.1), для всего интервала длин волн ТИ от коротковолновой границы λ_0 до края поглощения λ_{q2} определяемого элемента (уравнения № х.х.2), а также для произвольного интервала, например, между краями поглощения мешающего и определяемого элемента (λ_{q1} , λ_{q2}) (уравнения № х.х.3). При РФА очень тонких образцов с использованием характеристических линий К-серии параметры ВМИ можно вычислять по формулам № х.х.2: влияние матричных эффектов пренебрежимо мало. При работе с излучателями конечной толщины и высокой плотности в присутствии мешающих элементов ($\lambda_0 < \lambda_{q1} < \lambda_{q2}$), а также при использовании характеристических линий L-серии (если $\lambda_0 < \lambda_K$) следует вводить $m+1$ ВМИ (формулы № х.х.3), где m – число скачков поглощения в интервале длин волн $[\lambda_0, \lambda_{q2}]$.

На рис. 1 приведена теоретическая зависимость погрешности результатов количественного РФА с поправками на поглощение от толщины тонкопленочного образца для различных алгоритмов расчета длины волны ВМИ излучения. Наименьшая погрешность достигается при использовании уравнения № 1.3.2. Применение уравнений № 1.2.2 и 1.1.2. ведет к увеличению погрешности в 2–4 раза. Для тонкопленочных образцов с плотностью до $8-10$ г/см³ (руды, минералы, ряд металлических сплавов) 1%-й уровень относительной погрешности результатов РФА сохраняется при толщине не более 10–15 мкм, а 2%-й уровень – до 1 мм (рис. 1).

В общем случае между приближенными значениями длины волны ВМИ, рассчитанными аналитически по алгоритмам № 1–3, и соответствующими точными значениями, найденными численно для реальных РТ, существует простая зависимость, которая аппроксимируется параболической функцией с коэффициентом корреляции не менее 0,98. Пример такой зависимости

Таблица 1

Формулы для расчета длины волны виртуального монохроматического источника излучения, полученные на основе уравнения Шермана*

Номер уравнения	Условие	Уравнение
Алгоритм №1		
1.1.1.	$\forall t \in [2,5; 4]$	$\frac{\bar{\lambda}^{t-2} - \lambda_0 \bar{\lambda}^{t-3}}{\bar{\lambda}} = \frac{\lambda_B^{t-1} - \lambda_H^{t-1}}{(t-1)(\lambda_B - \lambda_H)} - \frac{\lambda_0(\lambda_B^{t-2} - \lambda_H^{t-2})}{(t-2)(\lambda_B - \lambda_H)}$
1.1.2.	$t = 3, \lambda_H = \lambda_0, \lambda_B = \lambda_{q2}$	$\bar{\lambda} = (\lambda_0 + \lambda_{q2}) / 2$
1.1.3.	$t = 3, \lambda_H = \lambda_{q1}, \lambda_B = \lambda_{q2}$	$\bar{\lambda} = (\lambda_{q1} + \lambda_{q2}) / 2$
Алгоритм №2		
1.2.1.	$t \in [2,5; 4], t \neq 3$	$\bar{\lambda} = \frac{t-3}{t-1} \cdot \frac{(t-2)(\lambda_B^{t-1} - \lambda_H^{t-1}) - (t-1)\lambda_0(\lambda_B^{t-2} - \lambda_H^{t-2})}{(t-3)(\lambda_B^{t-2} - \lambda_H^{t-2}) - (t-2)\lambda_0(\lambda_B^{t-3} - \lambda_H^{t-3})}$
1.2.2.	$t = 3, \lambda_H = \lambda_0, \lambda_B = \lambda_{q2}$	$\bar{\lambda} = \frac{1}{2} \frac{(\lambda_{q2} - \lambda_0)^2}{\lambda_{q2} - \lambda_0(1 + \ln \lambda_{q2} / \lambda_0)}$
1.2.3.	$t = 3, \lambda_H = \lambda_{q1}, \lambda_B = \lambda_{q2}$	$\bar{\lambda} = \frac{(\lambda_{q2} - \lambda_{q1})(\lambda_{q2} + \lambda_{q1} - 2\lambda_0)}{2(\lambda_{q2} - \lambda_{q1} - \lambda_0 \ln \lambda_{q2} / \lambda_{q1})}$
Алгоритм №3		
1.3.1.	$\forall t \in [2,5; 4]$	$\frac{2\tilde{\lambda}^{t-1}}{t-1} - \frac{2\lambda_0\tilde{\lambda}^{t-2}}{t-2} = \frac{\lambda_B^{t-1} + \lambda_H^{t-1}}{t-1} - \frac{\lambda_0(\lambda_B^{t-2} + \lambda_H^{t-2})}{t-2}$
1.3.2.	$t = 3, \lambda_H = \lambda_0, \lambda_B = \lambda_{q2}$	$\tilde{\lambda} = \lambda_0 + \frac{\lambda_{q2} - \lambda_0}{\sqrt{2}}$
1.3.3.	$t = 3, \lambda_H = \lambda_{q1}, \lambda_B = \lambda_{q2}$	$\tilde{\lambda} = \lambda_0 + \sqrt{\frac{(\lambda_{q1} - \lambda_0)^2 + (\lambda_{q2} - \lambda_0)^2}{2}}$

*См. пояснения в тексте.

приведен на рис. 2. Выявленная закономерность сохраняется при одновременном варьировании материала (Cr, Mo, W) и толщины анода (от 2 мкм до ∞), толщины Ве-окна (75–300 мкм). При изменении только одного экспериментального параметра – атомного номера определяемого элемента ($Z = 11-50$) или рабочего напряжения на электродах РТ (20–60 кВ) – зависимость между указанными значениями длины

волны ВМИ становится линейной. Таким образом, процедура корректирования приближенных значений длины волны ВМИ с учетом особенностей волнового распределения интенсивности ТИ РТ с тонкопленочным или массивным анодом не представляет серьезной проблемы.

Наименьшая погрешность результатов количественного РФА полубесконечных образцов с учетом

Таблица 2

Формулы для расчета длины волны виртуального монохроматического источника излучения, полученные на основе уравнения Блохина*

Номер уравнения	Условие	Уравнение
Алгоритм №1		
2.1.1.	$\forall t \in [2,5; 4]$	$\frac{\bar{\lambda}^{-t-1} - \lambda_0 \bar{\lambda}^{-t-2}}{\bar{\lambda}} = \frac{\lambda_0^t - \lambda_H^t}{t(\lambda_0 - \lambda_H)} - \frac{\lambda_0(\lambda_0^{t-1} - \lambda_H^{t-1})}{(t-1)(\lambda_0 - \lambda_H)}$
2.1.2.	$t = 3, \lambda_H = \lambda_0,$ $\lambda_B = \lambda_{q2}$	$\bar{\lambda} = \frac{\lambda_0}{2} + \frac{\lambda_{q2}}{2} \sqrt{1 + \frac{1}{3} \left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_{q2}}\right)^2} \quad [7]$
2.1.3.	$t = 3, \lambda_H = \lambda_{q1},$ $\lambda_B = \lambda_{q2}$	$\bar{\lambda} = \frac{\lambda_0}{2} + \sqrt{\frac{\lambda_0^2}{4} - \frac{\lambda_0(\lambda_{q1} + \lambda_{q2})}{2} - \frac{\lambda_{q1}\lambda_{q2} - (\lambda_{q1} + \lambda_{q2})^2}{3}}$
Алгоритм №2		
2.2.1.	$\forall t \in [2,5; 4]$	$\bar{\lambda} = \frac{t-2}{t} \cdot \frac{(t-1)(\lambda_0^t - \lambda_H^t) - t\lambda_0(\lambda_0^{t-1} - \lambda_H^{t-1})}{(t-2)(\lambda_0^{t-1} - \lambda_H^{t-1}) - (t-1)\lambda_0(\lambda_0^{t-2} - \lambda_H^{t-2})}$
2.2.2.	$t = 3, \lambda_H = \lambda_0,$ $\lambda_B = \lambda_{q2}$	$\bar{\lambda} = \frac{2\lambda_{q2}^2 - \lambda_{q2}\lambda_0 - \lambda_0^2}{3(\lambda_{q2} - \lambda_0)}$
2.2.3.	$t = 3, \lambda_H = \lambda_{q1},$ $\lambda_B = \lambda_{q2}$	$\bar{\lambda} = \frac{2(\lambda_{q1}^2 + \lambda_{q1}\lambda_{q2} + \lambda_{q2}^2) - 3\lambda_0(\lambda_{q1} + \lambda_{q2})}{3(\lambda_{q1} + \lambda_{q2} - 2\lambda_0)}$
Алгоритм №3		
2.3.1.	$\forall t \in [2,5; 4]$	$\frac{2\tilde{\lambda}^t}{t} - \frac{2\lambda_0\tilde{\lambda}^{t-1}}{t-1} = \frac{\lambda_0^t + \lambda_H^t}{t} - \frac{\lambda_0(\lambda_0^{t-1} + \lambda_H^{t-1})}{t-1}$
2.3.2.	$t=3, \lambda_H=\lambda_0,$ $\lambda_B=\lambda_{q2}$	$\tilde{\lambda} = b + \frac{(a + \sqrt{a^2 - b^6})^{2/3} + b^2}{(a + \sqrt{a^2 - b^6})^{1/3}}; \quad a = \frac{2\lambda_{q2}^3 - 3\lambda_0\lambda_{q2}^2}{8}; \quad b = \frac{\lambda_0}{2}$
2.3.3.	$t=3, \lambda_H=\lambda_{q1},$ $\lambda_B=\lambda_{q2}$	см. уравнение 2.3.2. при $a = (2\lambda_{q1}^3 + 2\lambda_{q2}^3 - \lambda_0^3 - 3\lambda_0\lambda_{q1}^2 + 3\lambda_0\lambda_{q2}^2)/8$

*См. пояснения в тексте.

матричных эффектов достигается при использовании ЭАДВ полихроматического спектра РГ [4, 15]. В работе [16] описан новый алгоритм расчета ЭАДВ для образцов переменной толщины, допускающий возмож-

ность использования тонкопленочных образцов сравнения при РФ-определении состава массивных объектов. Для коммерческих спектрометров с волновой дисперсией значения углов зондирования пробы и от-

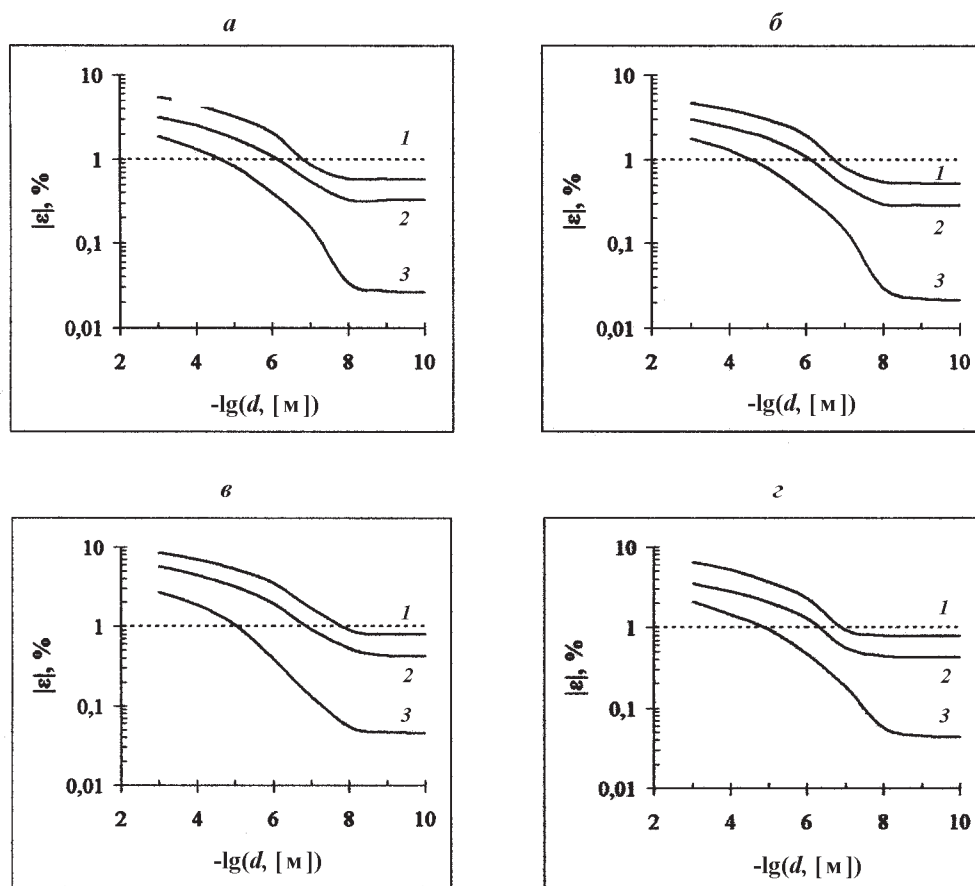


Рис. 1. Теоретическая зависимость погрешности результатов определения для: 1 мас.% (а, б) и 50 мас.% (в, г) железа в сплаве Fe–Cr (а, в) и оксидной (б, г) матрице от толщины образца при использовании разных алгоритмов расчета длины волны виртуального монохроматического источника: № 1.1.2. (кривая 1), № 1.2.2. (кривая 2), № 1.3.2. (кривая 3). Потенциал анода рентгеновской трубки 45 кВ, угол падения первичного излучения на поверхность образца 35°, угол отбора вторичного излучения 55°

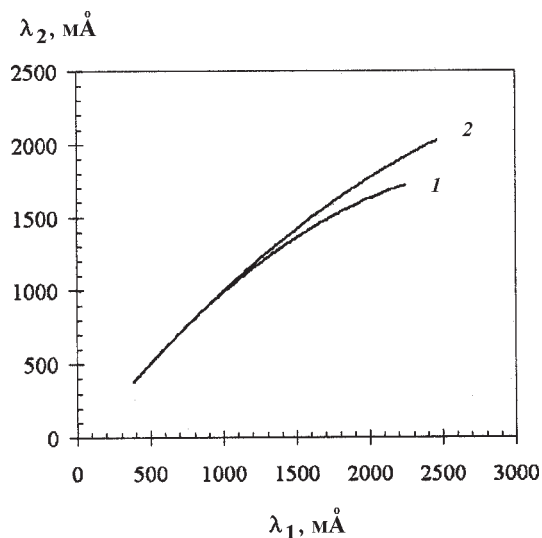


Рис. 2. Зависимость между приближенными (λ_1) и точными (λ_2) значениями длины волны виртуального монохроматического источника, найденными с использованием уравнений № 1.3.2. (кривая 1), № 2.3.2. (кривая 2), и вычисленными для рентгеновской трубки протрельного типа с тонкопленочным (2 мкм) анодом

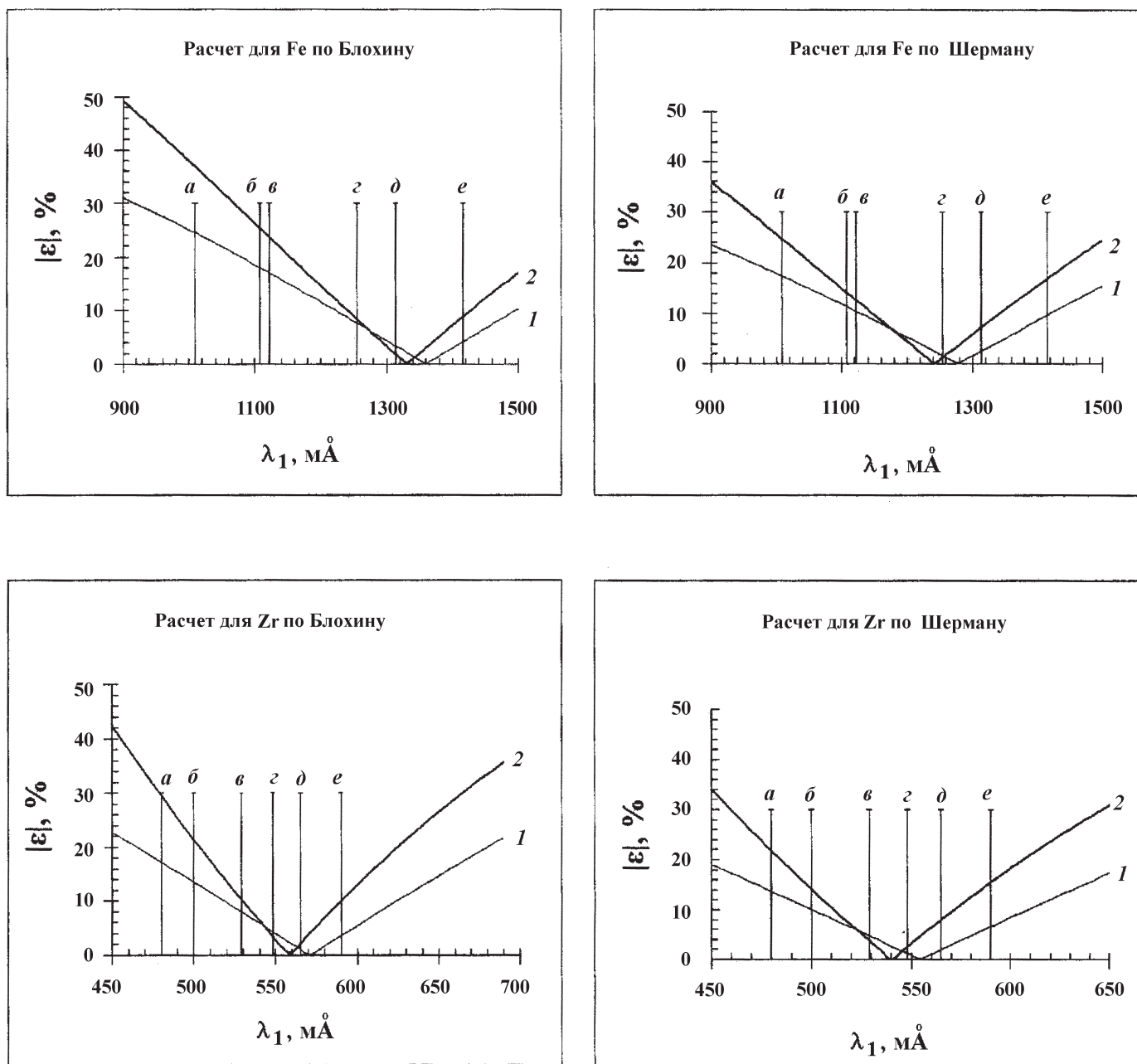


Рис. 3. Сравнение погрешности определения 1 мас.% (кривая 1) и 50 мас.% (кривая 2) железа и циркония в полубесконечном образце (наполнитель Cr) при использовании разных алгоритмов расчета длины волны виртуального монохроматического источника: *a* – № 1.1.2, *б* – № 2.1.2, *в* – № 1.2.2, *г* – № 2.2.2, *д* – № 1.3.2, *е* – № 2.3.2. Потенциал анода рентгеновской трубки 45 кВ, угол падения первичного излучения на поверхность образца 35°, угол отбора вторичного излучения 55°

бора вторичного излучения составляют 35–80° и 30–55° соответственно. Для таких приборов величины ЭАДВ, рассчитанные новым способом, находятся в сравнительно узком интервале значений, найденных по

алгоритмам № 1.3.2. и № 2.2.2. Поэтому указанные формулы могут быть эффективно использованы при количественном РФА образцов произвольной толщины, в том числе и полубесконечных (табл. 3, рис. 3).

Таблица 3

Относительная погрешность (%) результатов количественного рентгенофлуоресцентного анализа стандартных образцов металлических сплавов при использовании различных алгоритмов расчета параметров виртуального монохроматического источника возбуждения ($f = 4$, $p = 0,95$)

Алгоритм	Определение 6,71 мас.% никеля в образце стали		Определение 8,87 мас.% цинка в образце дюралюмина	
	расчет интенсивности рентгеновской флуоресценции			
	по Блохину	по Шерману	по Блохину	по Шерману
[1]	4,3	4,6	3,5	3,8
[2]	3,3	5,6	2,9	4,1
[3]	3,0	3,7	2,5	3,1
[4]	2,6	1,3	1,4	1,4
№ 1.1.2.	4,8	3,6	3,8	3,7
№ 1.2.2.	3,2	1,9	2,4	1,4
№ 1.3.2.	1,0	1,2	1,0	1,1
№ 2.1.2.	3,4	2,5	3,1	2,0
№ 2.2.2.	1,5	1,1	1,3	1,0
№ 2.3.2.	2,3	2,9	1,9	1,6

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., 1969.
2. Афонин В.П., Пискунова Л.Ф., Гуничева Т.Н., Ложкин В.И. // Завод. лаб. 1976. **42**. № 6. С. 670.
3. Павлинский Г.В., Китов Б.И. // Завод. лаб. 1982. **48**. № 4. С. 21.
4. Tertian R. // Spectrochim. Acta. 1971. **26B**. P. 71.
5. Rousseau R.M. // Spectrochim. Acta B. 2006. **61**. P. 759.
6. Китов Б.И. // ЖАХ. 2001. **56**. № 2. С. 131.
7. Краснолуцкий В.П., Блохина Г.Е. // ЖАХ. 1980. **35**. Вып. 10. С. 1898.
8. Еритенко А.Н., Цветянский А.Л., Титаренко А.В. // Завод. лаб. 1986. **52**. № 8. С. 21.
9. Цветянский А.Л., Еритенко А.Н. // Завод. лаб. 1990. **56**. № 4. С. 25.
10. Sherman J. // Spectrochim. Acta B. 1955. **7**. P. 283.
11. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М., 1953.
12. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М., 1982.
13. Финкельштейн А.Л., Павлова Т.О. // Завод. лаб. 1996. **62**. № 12. С. 16.
14. Гоулдстейн Дж. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М., 1984.
15. Симаков В.А., Баринский Р.Л., Сорокин И.В. // Завод. лаб. 1986. **52**. № 2. С. 30.
16. Осолок К.В., Моногарова О.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. **49**. С. 326.

Поступила в редакцию 19.03.07.

EXCITATION OF X-RAY FLUORESCENCE OF THIN-FILM SAMPLES BY BREMSSTRAHLUNG: GENERAL CONCLUSION AND ANALYTICAL POSSIBILITIES OF MONOCHROMATIC MODEL

K.V. Oskolok, O.V. Monogarova

(Division of Analytical Chemistry)

The different approaches to formulation of X-ray fluorescence excitation in thin-film subjects by bremsstrahlung within the frames of monochromatic model were systematically stated and compared in the paper. The analytical forms for calculation of wavelength of the virtual monochromatic source of X-ray fluorescence excitation were proposed. It was shown that some of them can be successfully used during quantitative X-ray fluorescence analysis of semi-infinite (massive) samples subject to matrix effects failing a priori information about analyzed subject.