



На правах рукописи

Моногорова Оксана Викторовна

**МОНОХРОМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВОЗБУЖДЕНИЯ
РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ОБЪЕКТОВ ПОЛИХРОМАТИЧЕСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ:
НОВЫЕ АЛГОРИТМЫ И ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент Осолок Кирилл Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник

Толоконников Игорь Александрович

Российский государственный геологоразведочный университет

имени Серго Орджоникидзе

кандидат химических наук, старший эксперт Сорокин Сергей Егорович

Российский федеральный центр судебной экспертизы

Ведущая организация:

ЗАО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург

Защита состоится 22 апреля в 15 часов в ауд. 446 на заседании

диссертационного совета Д 501.001.88 по химическим наукам при

Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу:

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 18 марта 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук



Торочешникова И.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) является одним из наиболее эффективных и востребованных при определении элементного состава сложных многокомпонентных природных и технологических объектов. Его широко используют в горнодобывающей, металлургической промышленности, а также при решении задач экологической службы. Одной из серьёзных проблем количественного РФА является зависимость величины аналитического сигнала определяемого компонента от элементного и фазового состава пробы, её структуры и морфологии, вследствие т.н. матричных эффектов. Поэтому до сих пор, наряду с модернизацией аппаратно-технической базы метода, большое внимание уделяют повышению правильности результатов количественного анализа. К решению данной проблемы подходят с экспериментальной (развитие техники пробоподготовки) и теоретической точки зрения (уточнение фундаментальных параметров взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, совершенствование алгоритмов расчета содержаний элементов).

Связь эффективности возбуждения рентгеновской флуоресценции многокомпонентных объектов с их химическим составом обусловлена, главным образом, специфическим межэлементным влиянием (дополнительное возбуждение и селективное поглощение) и фильтрацией спектра полихроматического излучения рентгеновской трубки (РТ) поверхностными слоями образца в результате сильной зависимости коэффициентов поглощения от длины волны, атомного номера и содержания матричных компонентов. При наличии достаточной априорной информации о гомогенном объекте данная проблема успешно решается с помощью современных численных алгоритмов последовательного учёта вклада всех составляющих спектра РТ при формировании аналитического сигнала (*полихроматический подход*). Однако объём необходимых вычислений очень велик.

До середины 80-х гг. прошлого века для описания возбуждения рентгеновской флуоресценции излучением РТ широко использовали *монохроматическую модель*. Волновое распределение интенсивности первичного излучения заменяли δ -функцией виртуального монохроматического источника (ВМИ), возбуждающий эффект которого эквивалентен действию всего полихроматического спектра РТ от его коротковолновой границы до края поглощения определяемого элемента. Очевидность физического смысла, лаконичность описания и простота вычис-

лений обосновывают целесообразность использования монохроматического приближения при выполнении не только качественных оценок (например, при рассмотрении микроабсорбционной неоднородности), но и при развитии некоторых разделов теории РФА (например, по количественному анализу гетерогенных объектов). Монохроматическая модель может быть использована при проведении поточного промышленного анализа, при расчёте многослойных покрытий произвольной толщины и состава, при использовании рентгеновской оптики, влияние которой на спектр возбуждения точно определить, как правило, не удастся, а также при анализе геологических объектов.

Таким образом, совершенствование и обобщение монохроматической модели возбуждения рентгеновской флуоресценции многокомпонентных объектов полихроматическим излучением весьма актуально и перспективно с теоретической и практической точки зрения.

Цель работы – совершенствование монохроматической модели возбуждения рентгеновской флуоресценции полихроматическим излучением и условий её применения при РФА многокомпонентных объектов для повышения правильности результатов определения. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи.

1. Сформулировать новые принципы нахождения параметров ВМИ возбуждения рентгеновской флуоресценции и условия их применения при РФА с использованием образцов сравнения и способом фундаментальных параметров (СФП).
2. Разработать аналитические алгоритмы расчёта параметров ВМИ для многоэлементных объектов произвольного состава и толщины с учётом корректных волновых распределений интенсивности излучения РТ и массовых коэффициентов поглощения компонентов анализируемого образца.
3. Разработать экспериментальный способ определения (уточнения) спектра излучения РТ спектрометра с волновой дисперсией.
4. Экспериментально апробировать адекватность предложенных подходов и подтвердить результатами количественного анализа стандартных образцов реальных объектов.

Научная новизна. Для повышения правильности результатов РФА многокомпонентных объектов с учётом матричных эффектов при итерационном вычислении содержаний элементов (например, по фундаментальному алгоритму Руссо [1]) и уменьшения объема необходимых вычислений предложено

- вместо фиксированного источника использовать ВМИ с плавающими параметрами, зависящими от текущей информации о составе анализируемого образца;
- при определении состава как насыщенных, так и ненасыщенных излучателей расчёт параметров ВМИ проводить с применением тонкоплёночного образца сравнения известной плотности и толщины;
- при расчете параметров ВМИ по предложенным аналитическим алгоритмам использовать более корректные волновые распределения интенсивности излучения РТ и массовых коэффициентов поглощения рентгеновского излучения.

Выведены формулы для вычисления длины волны ВМИ возбуждения рентгеновской флуоресценции

- насыщенного излучателя в присутствии мешающих элементов, а также при отсутствии необходимой априорной информации о составе пробы;
- ненасыщенного излучателя произвольной толщины, а также при отсутствии априорной информации о его плотности и толщине.

Для разработки лабораторного способа определения спектра испускания РТ был использован подход, рассматривающий любой спектр, измеренный с помощью волнодисперсионного спектрометра, как спектр эмиссии РТ, искаженный при взаимодействии первичного излучения с образцом и узлами спектрометра.

Практическая значимость. Компьютерная реализация предложенных подходов позволит создать программный пакет для анализа, отличающийся более быстрой работой, меньшим объемом исполняемого кода и более низкой стоимостью. Предложенные алгоритмы расчёта параметров ВМИ возбуждения рентгеновской флуоресценции могут быть использованы для определения элементного состава сложных многокомпонентных объектов разных классов при проведении РФА по фундаментальному алгоритму Руссо [1], а также СФП. Адекватность развитых подходов апробирована и подтверждена результатами анализа стан-

дартных образцов высоколегированной стали, алюминиевых сплавов, железомарганцевых и железованадиевых рудных концентратов и шлаков.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Способ расчета содержаний при РФА многокомпонентных объектов различной толщины в режиме явного эталонирования (с применением образцов сравнения), основанный на использовании ВМИ с плавающими параметрами, рассчитанными с помощью тонкоплёночных образцов сравнения известной плотности и толщины.
2. Способ расчета содержаний при РФА многокомпонентных объектов различной толщины в режиме скрытого эталонирования (СФП), основанный на использовании ВМИ с плавающими параметрами, рассчитываемыми в итерационном режиме с помощью виртуальных образцов сравнения близкого состава.
3. Аналитические алгоритмы расчёта параметров ВМИ для многоэлементных объектов произвольного состава и толщины с учётом корректных волновых распределений интенсивности излучения РТ и массовых коэффициентов поглощения компонентов образца.
4. Способ экспериментального определения спектра РТ спектрометра с волновой дисперсией, основанный на измерении волнового распределения интенсивности излучения РТ, рассеянного вспомогательным образцом, и математическом описании искажения этого распределения узлами спектрометра.
5. Экспериментальная апробация предложенных подходов, подтвержденная результатами количественного анализа стандартных образцов высоколегированной стали, алюминиевых сплавов, железомарганцевых и железованадиевых рудных концентратов и шлаков.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2005, 2006, 2007, 2008» (Москва, апрель 2005-2008 гг.); XII, XIII, XIV и XV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем Яльчик – 2005, 2006, 2007, 2008» (Йошкар-Ола – Уфа – Казань – Москва, июнь 2005-2008 гг.); II

Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, 25-30 сентября 2005 г.); International Congress on Analytical Sciences. ICAS-2006. (Moscow, June 25-30, 2006); II Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием (Краснодар, 7-12 октября 2007 г.); VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу с международным участием (Краснодар, 5-10 октября 2008 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 26 печатных работ, из них 6 статей в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ (1 из которых принята печать), 3 статьи в рецензируемых сборниках трудов научных конференций и 17 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 170 страницах, содержит 15 рисунков, 17 таблиц и список литературы из 154 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Первая глава представляет собой обзор литературы. В первой части обзора систематически изложены различные подходы к расчёту параметров ВМИ возбуждения рентгеновской флуоресценции, сопоставлены их достоинства и недостатки, представлены аналитические возможности и перспективы (подробное описание алгоритмов приведено в приложении). Показано, что адекватность монохроматической модели, так же как и полихроматического подхода, прежде всего, определяется корректностью волнового распределения интенсивности излучения РТ. Во второй части обзора литературы рассмотрены различные теоретические и экспериментальные способы определения спектра испускания РТ. Показано, что использование современных алгоритмов позволяет аналитически рассчитать спектр трубки с высокой достоверностью. Однако для РТ прострельного типа с тонкоплёночным анодом весьма актуальна разработка простого лабораторного способа уточнения волнового распределения ин-

тенсивности излучения. В заключительной части обзора литературы систематически изложены различные подходы к многоэлементному РФА, сопоставлены их аналитические возможности и ограничения. Показано, что независимо от способа теоретического описания возбуждения рентгеновской флуоресценции излучением РТ (монокроматическая модель или полихроматический подход) погрешность результатов анализа, в конечном счёте, ограничена уровнем неопределённости фундаментальных параметров взаимодействия излучения с веществом.

Постановка задачи. На настоящий момент является общепринятым утверждение, что монокроматическая модель не способна обеспечить уровень погрешности результатов анализа многокомпонентных объектов, сопоставимый с уровнем, достижимым при использовании полихроматического подхода [1]. Одной из причин этого является использование фиксированного ВМИ возбуждения рентгеновской флуоресценции для объектов одного класса, но в достаточно широком диапазоне определяемых содержаний. Между тем, даже длина волны ВМИ, найденная с использованием лучших теоретических [2] и эмпирических [3] алгоритмов, обеспечивающих наименьшую погрешность результатов определения, зависит от *a priori* неизвестного состава анализируемых образцов. Следует отметить, что расчёт содержаний элементов в рамках, например, полихроматического варианта фундаментального алгоритма Руссо осуществляется итерационным путём [1]. Аналогичный подход можно реализовать и при использовании монокроматической модели, принимая во внимание текущие данные о составе пробы и корректируя параметры ВМИ. Таким образом, для повышения правильности результатов анализа многокомпонентных объектов необходимо разработать концепцию ВМИ с «плавающими параметрами».

Другая причина заключается в использовании универсальных, но не вполне корректных функций волнового распределения интенсивности тормозного излучения РТ (например, формулы Крамерса) и массовых коэффициентов поглощения при вычислении параметров ВМИ. Следует подчеркнуть, что применение простых функций распределения было оправдано необходимостью аналитического расчёта без использования специализированных вычислительных средств. По этой же причине за всю двадцатилетнюю историю развития монокроматического приближения были разработаны алгоритмы только для очень тонких и насыщенных излучателей (два предельных случая) при отсутствии мешающих

элементов, что существенно ограничивало круг анализируемых объектов. Таким образом, для решения перечисленных проблем необходимо распространить монокроматическую модель возбуждения рентгеновской флуоресценции на объекты произвольного состава и толщины при использовании простых (аналитически интегрируемых), но более корректных функций волнового распределения интенсивности тормозного излучения РТ и массовых коэффициентов поглощения.

Для расчёта параметров ВМИ необходимо знать истинный спектр излучения РТ. Измерение этого спектра на специализированном стенде неприемлемо для коммерческих спектрометров. Аналитический расчёт возможен лишь при наличии полной технической спецификации РТ и позволяет получить достоверную информацию для трубок с массивным анодом. Для РТ прострельного типа точная информация о толщине тонкоплёночного анода, как правило, недоступна. Более того, проблема усугубляется постепенной эрозией поверхности анода электронным пучком в процессе эксплуатации РТ. Поэтому для спектрометров, укомплектованных трубками прострельного типа, необходимо разработать способ определения (и периодического уточнения) спектра испускания РТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры измеряли с помощью последовательных спектрометров с волновой дисперсией «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» и «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» НПО «Спектрон» (Санкт-Петербург). Прибор «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» укомплектован отпаянным газоразрядным пропорциональным счетчиком (газ-наполнитель 90% Xe + 10% CH₄ при атмосферном давлении, толщина Be-окна 150 мкм) и маломощной (4 Вт) острофокусной (Ø1,5 мм) РТ БХ-7 прострельного типа с тонкоплёночным (2 мкм) Мо-анодом (толщина Be-окна 200 мкм). Разложение вторичного излучения в волновой спектр осуществляется по методу Иоганссона с помощью кристалла-анализатора LiF(200) ($2d = 4028 \text{ \AA}$). Рабочие значения напряжения и силы тока – 40 кВ и 100 мкА соответственно. Угол падения первичного излучения на поверхность образца – 70°, угол отбора вторичного излучения – 30°. Рабочий диапазон углов дифракции вторичного излучения – 18-55°. Спектрометр позволяет определять элементы от ²⁰Са до ⁹²U. Источником рентгеновского излучения в вакуумном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» является РТ БХВ 17 (200 Вт) с массивным анодом с Pd (Cr)-анодом (толщи-

на Ве-окна 145 мкм). Спектрометр позволяет определять элементы от ^{11}Na до ^{94}Ru . Разложение вторичного рентгеновского излучения в спектр осуществляется по способу Йоганссона с помощью четырех сменных кристаллов-анализаторов ($\text{LiF}(200)$, CaF_2 , CaF_2 , PET). Угол падения первичного излучения на поверхность образца – 55° , угол отбора вторичного излучения – 40° . Угол падения электронов на анод – 20° . Максимальные значения напряжения и силы тока – 50 кВ и 4 мА.

Проверка адекватности предложенных алгоритмов расчета параметров ВМИ возбуждения и определения спектра испускания РТ спектрометра выполнена при проведении РФА стандартных образцов высоколегированной стали, алюминиевых сплавов, железомарганцевых и железованадиевых рудных концентратов и шлаков в режиме явного и скрытого эталонирования. Для анализа использовали тонкопленочные образцы сравнения (толщиной не более 1 мкм), полученные вакуумным напылением тонких пленок металлов (Ni , Cr , Fe , Cu) на подложку поликристаллического кремния. При изготовлении толщину пленок контролировали по ослаблению интенсивности линии SiK_α (7126 мÅ). В качестве массивных образцов сравнения применяли образцы, полученные прессованием порошков с помощью гидравлического пресса. Для определения спектра испускания РТ использовали вспомогательный образец, представляющий собой тефлоновый диск размером $\varnothing 40 \times 15$ мм с плоской гладкой поверхностью.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчет параметров ВМИ. Все традиционные подходы к определению параметров ВМИ можно разделить на две группы. К первой группе относятся алгоритмы, основанные на выборе эффективной длины волны (ЭДВ) первичного излучения со средневзвешенным эффектом возбуждения рентгеновской флуоресценции определяемого компонента. Усреднение может осуществляться как по значениям длины волны спектра тормозного излучения [4], так и по значениям массового коэффициента поглощения первичного излучения образцом [5]. К сожалению, значение ЭДВ зависит не только от матричного состава образца, но и от содержания определяемого элемента, поэтому погрешность результатов анализа довольно высока.

Более перспективными с аналитической точки зрения являются алгоритмы, относящиеся ко второй группе и основанные на выборе эквивалентной длины

волны (ЭквДВ) первичного излучения, слабо зависящей от содержания аналита. Традиционно этот параметр рассчитывают аналитически с использованием экспериментально измеренных интенсивностей линий двух стандартных образцов, ограничивающих диапазон ожидаемых содержаний определяемого элемента в пробах такой же толщины [2]. Очевидно, что при этом минимальный уровень погрешности результатов количественного анализа обусловлен близостью элементного состава образца сравнения и анализируемой пробы. Чем шире интервал содержаний аналита, ограничиваемый этими образцами, тем выше погрешность, особенно в середине этого интервала. Для небольшого снижения средней погрешности вместо ЭквДВ можно использовать эквивалентную аналитическую длину волны (ЭАДВ) спектра возбуждения рентгеновской флуоресценции, которую обычно находят эмпирически («методом проб и ошибок» [3]). ЭАДВ – результат оптимизации параметров ВМИ для большого числа стандартных образцов в широком диапазоне содержаний. Однако использование ЭАДВ принципиально не решает проблему: и само значение ЭАДВ, и уровень погрешности, попрежнему, зависят от ширины диапазона определяемых содержаний.

При выводе аналитических выражений для расчёта длин волн ВМИ использованы следующие допущения. Волновое распределение интенсивности тормозного излучения РТ аппроксимировано функцией вида

$$I^{\text{торм}}(\lambda) = \sum_{j=0}^4 \frac{a_j}{\lambda^j}, \quad (1)$$

где a_j – коэффициенты полинома. Коэффициент корреляции составляет более 0,9999 на интервалах между краями поглощения атомов материала анода и, как правило, превышает 0,99 (кроме Си) в широком диапазоне длин волн, если пренебречь кусочно-непрерывным характером распределения интенсивности. Зависимость массового коэффициента поглощения рентгеновского излучения от длины волны описана степенной функцией

$$\tau(\lambda) = k_1(Z, \lambda) \cdot \lambda^n, \quad (2)$$

где Z – атомный номер элемента. Параметры k_1 и n постоянны на интервалах длин волн между краями поглощения, причём $n \in [2,5; 4]$.

ВМИ для тонкоплёночных образцов. При возбуждении рентгеновской флуоресценции тонкоплёночных образцов эффект фильтрации спектра поли-

хроматического излучения РТ выражен незначительно. В результате параметры ВМИ для бесконечно тонких излучателей определяются природой анализита, рабочими параметрами используемой РТ и практически не зависят от химического состава и свойств матрицы при использовании любого алгоритма расчёта. Поэтому выбор ВМИ не слишком сильно сказывается на правильности результатов анализа таких объектов. Обращает на себя внимание тот факт, что аналогичная зависимость от условий возбуждения и сравнительно малая чувствительность к изменению состава матрицы характерна для ЭквДВ (ЭАДВ) спектра возбуждения насыщенных излучателей того или иного вида (например, при отсутствии мешающих компонентов). Следовательно, в случае выбора алгоритма расчёта параметров ВМИ для тонкоплёночного излучателя в соответствии с критериями

$$\bar{\lambda}_{\text{моно}}^A \approx \tilde{\lambda}_{\infty}^A, \left(\frac{\partial \bar{\lambda}_{\text{моно}}^A}{\partial \lambda_0} \right)_{\text{ср.}} \approx \left(\frac{\partial \tilde{\lambda}_{\infty}^A}{\partial \lambda_0} \right)_{\text{ср.}}^{U=20+60\text{кВ}}, \left(\frac{\partial \bar{\lambda}_{\text{моно}}^A}{\partial \lambda_{K,A}} \right)_{\text{ср.}} \approx \left(\frac{\partial \tilde{\lambda}_{\infty}^A}{\partial \lambda_{K,A}} \right)_{\text{ср.}}^{Z=20+50}$$

можно добиться не только близости значений длины волны виртуального источника для столь разных объектов (два предельных случая), но и практически их симбатного изменения при варьировании атомного номера (Z) анализита и рабочего напряжения (U) РТ. Используя обобщённую теорему о среднем значении для определённого интеграла, можно вывести формулы для расчета ЭквДВ смешанного спектра РТ с использованием корректных волновых распределений (1) и (2). Одно из полученных нами аналитических выражений имеет вид:

$$\bar{\lambda}_{\text{моно}}^A = \frac{\sum_{j=0}^4 \frac{a_j}{m_j + 1} (\lambda_{K,A}^{m_j+1} - \lambda_0^{m_j+1}) + \sum_{p=1}^t \Gamma_p I_{\text{инт}}^{\text{торм}} \lambda_p^{n+1}}{\sum_{j=0}^4 \frac{a_j}{m_j} (\lambda_{K,A}^{m_j} - \lambda_0^{m_j}) + \sum_{p=1}^t \Gamma_p I_{\text{инт}}^{\text{торм}} \lambda_p^n}, \quad (3)$$

где $\bar{\lambda}_{\text{моно}}^A$, $\tilde{\lambda}_{\infty}^A$ – длина волны ВМИ для тонкоплёночного и полубесконечного образцов соответственно; $m_j = n - j + 1$, λ_0 – коротковолновая граница спектра тормозного излучения; $\lambda_{K,A}$ – длина волны К-края поглощения определяемого элемента А; λ_p – длина волны p -ой характеристической линии материала анода; t – общее число линий в спектре РТ со значениями длины волны $\lambda_p < \lambda_{K,A}$, Γ_p – отношение интенсивности характеристической линии к интегральной интенсивности $I_{\text{инт}}^{\text{торм}}$ тормозного излучения РТ. Алгоритм, позволяющий вычислить длину волны ВМИ для тонкоплёночного образца, максимально близкую к ЭквДВ для

насыщенного излучателя, может быть весьма полезен для РФА при отсутствии необходимой априорной информации об объекте. Итак, длина волны ВМИ спектра возбуждения рентгеновской флуоресценции тонкоплёночных образцов определяется только природой аналита, материалом анода и рабочим напряжением используемой РТ.

ВМИ для образцов конечной толщины. Для излучателей конечной толщины параметры ВМИ ощутимо зависят от матричного состава и *a priori* неизвестного содержания аналита в пробе. Поэтому для снижения погрешности результатов анализа целесообразно применение алгоритмов нахождения «эквивалентных» значений параметров ВМИ для двух или нескольких образцов различного состава. Кардинального увеличения правильности можно достичь лишь введением переменной (плавающей) ЭквДВ для образца сравнения и анализируемой пробы: длина волны ВМИ изменяется по мере уточнения искомого содержания. При этом для анализируемого образца и образца сравнения одинаковой толщины формула для расчета ЭквДВ имеет вид:

$$\tilde{\lambda}^A = \left(\frac{D_{ст} \xi_{ст} - D_x \xi_x}{D_x - D_{ст}} \right)^{1/n}, \quad (4)$$

где D – параметр, пропорциональный интенсивности РФ-линии определяемого элемента для образца сравнения ($D_{ст}$) и анализируемой пробы (D_x).

$$\xi = \frac{\lambda_{п,А}^n \mu_{п,А} \sin \varphi / \sin \psi}{C_x^A \mu_{п,А}^A (S_K^A - 1) + \mu_{п,А}}, \quad (5)$$

где $\mu_{п,А}^A$ и $\mu_{п,А}$ – массовые коэффициенты ослабления флуоресцентного излучения с длиной волны $\lambda_{п,А}$ для определяемого элемента и анализируемого образца, C_x^A , S_K^A – содержание и скачок K -края поглощения определяемого элемента, φ – угол падения первичного излучения на поверхность образца, ψ – угол отбора флуоресцентного излучения. Поскольку рентгеновская флуоресценция возбуждается как тормозным, так и характеристическим излучением

$$D = D^{торм} + D^{хар}. \quad (6)$$

Для снижения погрешности результатов РФА и упрощения процедуры расчетов параметров ВМИ как для насыщенных, так и для ненасыщенных излучателей следует использовать тонкоплёночные образцы сравнения известной плотности и толщины. При этом формулы для расчёта длины волны ВМИ заметно упро-

щаются. Аналитическое выражение для расчета ЭквДВ полихроматического спектра излучения РТ имеет вид:

$$\tilde{\lambda}^A = (D_{\text{моно,ст}}/D_x - \xi)^{1/n}, \quad (7)$$

Для тонколёночного образца сравнения

$$D_{\text{моно}}^{\text{торм}} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K,A}} I^{\text{торм}}(\lambda) \cdot \lambda^n d\lambda = \sum_{j=0}^4 \frac{a_j}{m_j} (\lambda_{K,A}^{m_j} - \lambda_0^{m_j}), \quad (8)$$

$$D_{\text{моно}}^{\text{хар}} = \sum_{p=1}^t r_p I_{\text{инт.}}^{\text{торм}} \cdot \lambda_p^n, \quad (9)$$

Используя первые три члена разложения экспоненциального слагаемого в выражении для расчета интенсивности флуоресценции в ряд Тейлора, для *образца произвольной толщины* можно записать

$$D_x^{\text{торм}} = \sum_{i=1}^3 b_i \sum_{j=0}^4 \frac{a_j}{m_{ij}} (\lambda_K^{m_{ij}} - \lambda_0^{m_{ij}}), \quad (10)$$

$$D_x^{\text{хар}} = \sum_{i=1}^3 b_i \sum_{p=1}^t r_p I_{\text{инт.}}^{\text{торм}} \cdot \lambda_p^{i \cdot n}, \quad (11)$$

$$k_2 = (C^A \mu_n^A (S_K^A - 1) + \mu_n) \rho d / \lambda_n^n \sin \varphi, \quad (12)$$

где $m_{ij} = i \cdot n - j + 1$, $b_1 = k_2 - k_2^2 \xi / 2 + k_2^3 \xi^2 / 6$, $b_2 = -k_2^2 / 2 + k_2^3 \xi / 3$, $b_3 = k_2^3 / 6$.

Значение $D_{\text{ст}}$ для образца сравнения находим по формулам (8 – 9). Решая квадратное уравнение, получаем выражение для ЭквДВ:

$$\tilde{\lambda}_d^A = -\frac{b_2 + \sqrt{b_2^2 - 4b_3(b_1 - D_{d,x}/D_{\text{моно,ст}})}}{2b_3}. \quad (13)$$

Для полубесконечного образца

$$D_x^{\text{торм}} = \sum_{j=1}^4 a_j \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K,A}} \frac{\lambda^{n-j} d\lambda}{\lambda^n + \xi}, \quad (14)$$

$$D_x^{\text{хар}} = \sum_{p=1}^t r_p I_{\text{инт.}}^{\text{торм}} \cdot \frac{\lambda_p^n}{\lambda_p^n + \xi}; \quad (15)$$

В общем случае точное значение интеграла (14) нельзя получить аналитически. Для решения данной проблемы в работе предложен способ расчета этого интеграла с применением обобщённой теоремы о среднем значении функции.

В присутствии мешающего элемента в анализируемой пробе:

$$D_x = \frac{\tilde{\Gamma}_p^B \tilde{\lambda}^{B^n} (1 + \varepsilon C^B)}{\tilde{\lambda}^{B^n} + \xi'} + \sum_{j=1}^4 a_j \int_{\lambda_{K,B}}^{\lambda_{K,A}} \frac{\lambda^{n-j} d\lambda}{\lambda^n + \xi} + \sum_{p=1}^{t'} \Gamma_p^{\text{инт.}} \frac{\lambda_p^{\text{топм.}}}{\lambda_p^n + \xi}, \quad (16)$$

$$\xi' = \frac{\mu_{п,А} \sin \varphi / \sin \psi}{C^B \mu_{п,В}^B (S_K^B - 1) / \lambda_{п,В}^n + (C^A \mu_{п,А}^A (S_K^A - 1) + \mu_{п,А}) / \lambda_{п,А}^n}, \quad (17)$$

где $\mu_{п,В}^B$ и $\mu_{п,В}$ – массовые коэффициенты ослабления флуоресцентного излучения с длиной волны $\lambda_{п,В}$ для мешающего элемента В и анализируемого образца, C^B , $\lambda_{K,В}$ и S_K^B – содержание, длина волны и скачок K -края поглощения мешающего элемента, t' – общее число характеристических линий в спектре РТ со значениями длины волны $\lambda_{K,В} < \lambda_p < \lambda_{K,А}$, $\tilde{\Gamma}_p^B$ и $\tilde{\lambda}^B$ – параметры ВМИ для интервала длин волн $[\lambda_0, \lambda_{K,В}]$, ε – стандартная теоретическая поправка для учёта эффекта дополнительного возбуждения определяемого элемента флуоресцентным излучением мешающего компонента. Длину волны ВМИ следует рассчитывать по формуле (7) дважды, подставляя значение ξ , найденное по формулам (5) и (17). Первое значение $\tilde{\lambda}^A$ окажется верным, если $\tilde{\lambda}^A \in [\lambda_{K,В}; \lambda_{K,А}]$, второе – если $\tilde{\lambda}^A \in [\lambda_0; \lambda_{K,В}]$.

Аналитические возможности применения монохроматической модели.

Альтернативный подход к анализу многокомпонентных объектов, основанный на применении тонкоплёночных образцов сравнения известной плотности и толщины для определения состава, как ненасыщенных излучателей, так и полубесконечных образцов, позволяет расширить аналитические возможности монохроматической модели возбуждения рентгеновской флуоресценции неоднородным излучением РТ. Помимо упрощения формул для расчёта параметров ВМИ, данный подход обеспечивает ряд аналитических преимуществ (рис. 1, 2).

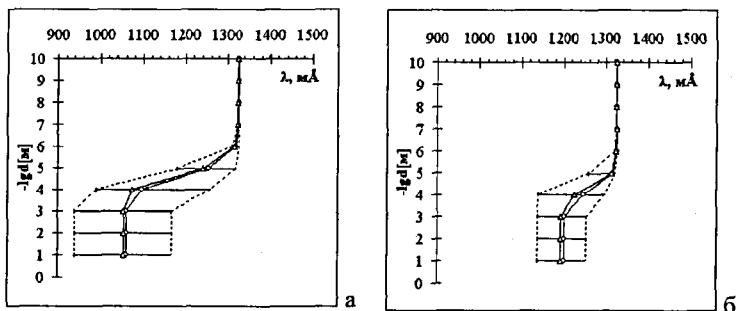


Рис. 1. Зависимость традиционной (а) [2] и альтернативной (б) ЭквДВ смешанного спектра излучения РТ с Мо-анодом от толщины анализируемого образца для железа (содержание 1 и 100 масс. %) в глиноземе, найденной численно (—○—) и аналитически (—Δ—) по формуле (7). Потенциал анода РТ – 45 кВ; $\varphi = 35^\circ$, $\psi = 55^\circ$. Пунктирными линиями ограничен диапазон всех возможных значений ЭквДВ.

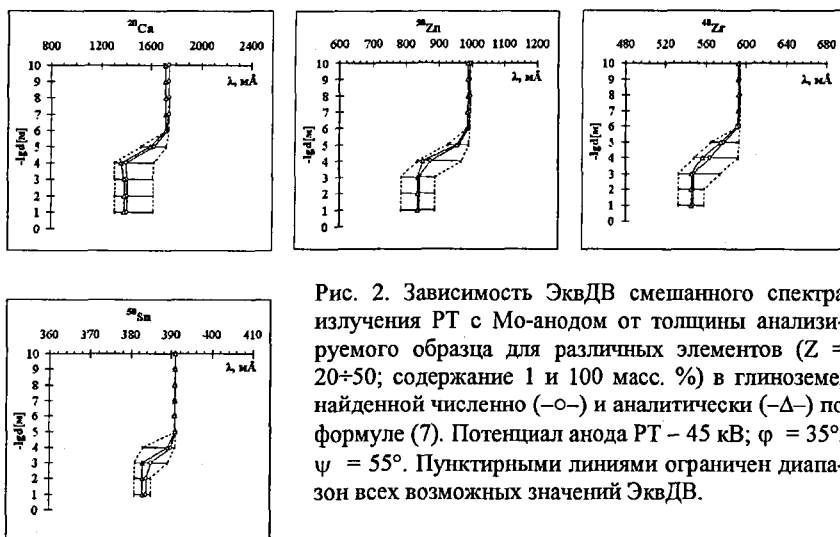


Рис. 2. Зависимость ЭквДВ смешанного спектра излучения РТ с Мо-анодом от толщины анализируемого образца для различных элементов ($Z = 20 \div 50$; содержание 1 и 100 масс. %) в глиноземе, найденной численно (—○—) и аналитически (—Δ—) по формуле (7). Потенциал анода РТ – 45 кВ; $\varphi = 35^\circ$, $\psi = 55^\circ$. Пунктирными линиями ограничен диапазон всех возможных значений ЭквДВ.

На рис. 1 показана зависимость ЭквДВ для железа в глиноземе от толщины образца, вычисленной классическим (два образца одинаковой толщины) и альтернативным способом, предложенным в настоящей работе. Для диапазона содержаний 1–100 масс. % интервал возможных значений ЭквДВ в 2 раза уже, что способствует снижению погрешности результатов анализа. Малая величина ука-

занного интервала сохраняется для нескольких десятков химических элементов, определяемых по РФ-линиям K -серии (рис. 2). Согласно расчётным данным (рис. 1 и 2), наибольшее изменение длины волны ВМИ при варьировании элементного состава пробы (и максимальная погрешность результатов анализа) наблюдается для ненасыщенных излучателей толщиной от 10 до 100 мкм независимо от природы определяемого элемента. При этом, например, для железа значения ЭАДВ, найденные традиционным способом при варьировании содержания от 1 до 100 масс. %, принадлежат интервалу от 1100 до 1250 мÅ, тогда как значения альтернативной ЭквДВ для насыщенных излучателей находятся в диапазоне от 1130 до 1240 мÅ.

Следовательно, «плавающие» значения альтернативной ЭквДВ, найденные по формуле (7) можно использовать при РФА не только полубесконечных, но и тонкоплёночных образцов толщиной десятки-сотни мкм (в рамках традиционного подхода) при отсутствии априорной информации об их плотности и толщине. При наличии этих данных правильность результатов анализа может быть увеличена (формула (13)). Для проверки эффективности разработанного подхода проведён анализ стандартных образцов металлических сплавов, рудных концентратов и шлаков по фундаментальному алгоритму Руссо [1] (табл. 1, 2). Использование тонкоплёночных образцов сравнения позволяет повысить правильность результатов анализа примерно в 2 раза по сравнению с традиционным подходом (табл. 1). При проведении анализа с применением массивных образцов сравнения длину волны ВМИ выбирали произвольным образом (равной длине волны K_{α} -линии (710 мÅ) Мо-анода РТ) – алгоритм №1, традиционным способом (фиксированная ЭквДВ) – алгоритм №2, альтернативным способом (плавающая ЭквДВ) – алгоритм №3. В последнем случае правильность результатов анализа максимальна. При этом уровень погрешности расчёта содержаний при использовании монохроматической модели с плавающей длиной волны и полихроматического варианта фундаментального алгоритма Руссо [1] (алгоритм №4) сопоставим (табл. 2). Адекватность предложенных в работе аналитических выражений для оценки параметров ВМИ подтверждена численными расчётами (рис. 1 и 2).

Таблица 1. Сравнение результатов РФА стандартных образцов по фундаментальному алгоритму Руссо [1] (фиксированная длина волны ВМИ, рассчитанная по формулам (4) и (7)).

Элемент	Содержание, масс. % / относительная погрешность, %		
	Образец сравнения		По паспорту
	«полубесконечный»	тонкопленочный	
Высоколегированная сталь (комплект №9, образец №92)			
Ni	13,64 / +3,10	13,29 / +1,21	13,23 ± 0,02
Cr	11,27 / +1,53	11,18 / +0,72	11,10 ± 0,02
Алюминиевый сплав (комплект №22, ГСО №1252-77, образец № 225)			
Cu	2,96 / +8,82	2,63 / +4,04	2,72 ± 0,01
Fe	0,72 / +7,46	0,69 / +2,99	0,67 ± 0,01

Таблица 2. Результаты РФА стандартных образцов по фундаментальному алгоритму Руссо [1] с использованием «полубесконечных образцов сравнения».

Элемент	Содержание, масс. % / относительная погрешность, %				
	Алгоритм расчёта				По паспорту
	1	2	3	4	
Высоколегированная сталь (комплект №9, образец № 91)					
Ni	6,83 / +1,79	6,78 / +1,04	6,74 / +0,45	6,73 / +0,30	6,71 ± 0,02
Cr	21,28 / +0,24	21,15 / -0,38	21,19 / -0,19	21,20 / -0,14	21,23 ± 0,02
Феррохром типа ФХ850Б (Ф146)					
Fe	20,1 / +8,1	19,3 / +3,8	18,9 / +1,6	18,4 / -1,1	18,6
Cr	77,4 / +5,7	75,7 / +3,4	74,1 / +1,2	73,7 / +0,7	73,2 ± 0,1
Шлак конвертерный (Ш5в)					
Mn	2,70 / -12,90	2,92 / -5,81	3,18 / +2,58	3,01 / -2,90	3,10 ± 0,03
Fe	16,6 / -2,9	16,8 / -1,8	16,9 / -1,2	17,2 / +0,6	17,1 ± 0,1
Алюминиевый сплав (комплект №22, ГСО №1252-77, образец № 222)					
Zn	6,81 / +12,38	6,43 / +6,11	6,11 / +0,83	5,92 / -2,31	6,06 ± 0,02
Fe	0,49 / +13,95	0,46 / +6,98	0,42 / -2,33	0,44 / +2,33	0,43 ± 0,01
Феррованадий типа ФВд40У0,75 (Ф19)					
Mn	44,8 / +5,2	44,0 / +3,3	41,8 / -1,9	42,1 / -1,2	42,6 ± 0,1
V	3,50 / +6,06	3,44 / +4,24	3,34 / +1,21	3,31 / +0,30	3,30 ± 0,02
Fe	53,1 / +4,7	52,5 / +3,6	51,2 / +1,0	50,1 / -1,2	50,7
Концентрат марганцеворудный (P126)					
Mn	50,10 / +15,86	48,62 / +12,44	46,24 / +6,94	45,30 / +4,76	43,24 ± 0,07
Fe	2,13 / +36,54	1,90 / +19,87	1,67 / +7,05	1,48 / -5,13	1,56 ± 0,01

Определение спектра испускания РТ. Измеренный спектр произвольного образца всегда представляет собой свертку его истинного спектра, спектра первичного излучения, рассеянного его поверхностными слоями, и аппаратной функции используемого спектрометра. Поэтому любой измеренный спектр можно рассматривать в качестве спектра испускания РТ, искаженного при взаимодействии первичного излучения с образцом и узлами спектрометра. Допустим, что образец изготовлен из легкого аморфного материала стехиометрического состава, не имеющего характеристических линий в диапазоне 100 – 10000 мÅ. Спектр эмиссии такого вспомогательного образца (например, тефлона) обусловлен исключительно когерентно и некогерентно рассеянным излучением РТ. Изменение спектра излучения происходит при его дифракции на поверхности кристалла-анализатора и при измерении скорости счета квантов детектором. Теоретическое описание всех перечисленных стадий с последующим обратным математическим преобразованием измеренного спектра вспомогательного образца позволит рассчитать спектр испускания РТ.

Взаимодействие излучения с детектором. Искажение спектра газоразрядным счётчиком обусловлено ослаблением излучения его бериллиевым окном толщиной d^{Be} и зависимостью эффективности детектирования от длины волны:

$$I_{\lambda}^{(3)} = I_{\text{corr},\lambda} \cdot (1 - I_{\text{corr},\lambda} t_d)^{-1} \cdot \exp^{-1}(-\mu_{\lambda}^{Be} d^{Be}) \cdot (1 - \exp(-\tau_{\lambda}^{\text{gas}} d^{\text{det}}))^{-1}, \quad (18)$$

где t_d – мёртвое время детектора, μ^{Be} и τ^{gas} – линейные коэффициенты ослабления излучения в Be-окне и поглощения газом-наполнителем в детекторе, d^{det} – средний размер межэлектродного пространства детектора. Следует учесть вклад проскоков, когда часть интенсивности сигнала, измеряемого в одном порядке отражения кристалла-анализатора, ошибочно приписывается сигналу, измеряемому в другом порядке отражения, вследствие низкого энергетического разрешения детектора. Исправленное значение интенсивности сигнала во II порядке отражения равно:

$$I_{\text{corr},\lambda}^{\text{II}} = I_{\text{det},\lambda}^{\text{II}} - k^{\text{I}} (I_{\text{det},2\lambda}^{\text{I}})^2, \quad (19)$$

где k^{I} , $I_{\text{det}}^{\text{I}}$ и $I_{\text{det}}^{\text{II}}$ – измеренные значения коэффициента вероятности проскока, интенсивности сигнала в I и II порядках отражения соответственно.

Взаимодействие излучения с кристаллом-анализатором. Искажение спектра на участке между входной щелью и окном детектора связано с дифракцией излучения на поверхности кристалла-анализатора. Вкладом некогерентного рас-

сеяния можно пренебречь, поскольку излучение, когерентно рассеянное на монокристалле, интерферирует с падающим. Изменение спектрального распределения обусловлено зависимостью светосилы анализатора ϵ от угла дифракции θ . Учитывая поправку на ослабление излучения воздухом μ^{air} , получаем:

$$I_{\lambda}^{(2)} = I_{\lambda}^{(3)} \cdot \epsilon_{\theta}^{-1} \cdot \exp^{-1}(-\mu^{\text{air}} R), \quad (20)$$

где R – длина оптического пути от входной апертуры до детектора. Функция пропускания спектрометра определяется его геометрией.

Взаимодействие излучения с образцом. Неоднородный спектр эмиссии вспомогательного образца сформирован когерентно и некогерентно рассеянным полихроматическим излучением РТ:

$$I_{\lambda+\Delta\lambda}^{(2)} = I_{\text{coh},\lambda+\Delta\lambda}^{(2)} + I_{\text{inc},\lambda}^{(2)}, \quad (21)$$

где $\Delta\lambda$ – изменение длины волны, обусловленное потерей энергии:

$$\Delta\lambda = \lambda_{\perp} (1 - \cos \alpha), \quad \lambda_{\perp} = 24,6 \text{ мÅ}, \quad \alpha \in [0, \pi]. \quad (22)$$

Путем математического разделения спектров первичного излучения РТ, когерентно и некогерентно рассеянного поверхностными слоями вспомогательного образца с помощью предложенного в работе итерационного алгоритма получаем истинный спектр испускания РТ:

$$I_{\lambda}^{(1)} = (1 + \delta_{\text{m},\lambda}) I_{\text{coh},\lambda}^{(2)} \mu_{\lambda} / k_1' \sigma_{\text{coh},\lambda}^{\alpha}, \quad (23)$$

где k_1' – константа, не зависящая от длины волны; $\delta_{\text{m},\lambda}$ – доля интенсивности многократно рассеянного в образце излучения РТ, рассчитанная аналитически.

На рис. 3 приведен спектр испускания РТ с Рд-анодом в результате последовательного искажения узлами спектрометра с волновой дисперсией.

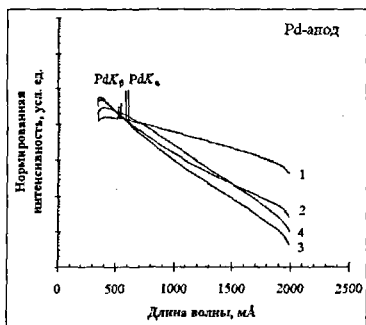


Рис. 3. Спектр испускания РТ с Рд-анодом: исходный (1) и после искажения вспомогательным образцом (2), кристаллом-анализатором (3) и детектором (4). Спектры нормированы по интегральной интенсивности в интервале длин волн 400-2000 мÅ. Потенциал анода РТ 40 кВ; $\varphi = 55^\circ$, $\psi = 40^\circ$.

Невысокая эффективность детектирования жестких квантов пропорциональным счетчиком ведет к увеличению относительной интенсивности излучения с

длиной волны более 500 мÅ, отраженного от кристалла-анализатора. Влияние данного фактора отчасти компенсируется уменьшением светосилы монохроматора с ростом длины волны. Увеличение отношения коэффициентов поглощения и рассеяния рентгеновского излучения для вспомогательного образца еще сильнее снижает интенсивность спектра при длинах волн более 600-700 мÅ. В итоге, по сравнению с измеренным спектром тефлона восстановленный спектр испускания РТ имеет меньшую нормированную интенсивность в коротковолновой и большую в длинноволновой области (> 800 мÅ).

Адекватность развитого подхода апробирована при проведении РФА СФП стандартных образцов металлических сплавов и шлаков (табл. 3). Вариант 1 – спектр РТ, восстановленный по предложенному алгоритму; вариант 2 – спектр РТ, рассчитанный аналитически (приведены лучшие из результатов, полученных при варьировании толщины анода в диапазоне 1,5 – 3,5 мкм) [6]. Погрешность результатов анализа в целом сопоставима. Однако в варианте 1 результаты оказались немного хуже, что обусловлено, в частности, использованием РТ очень малой мощности (4 Вт) и, соответственно, трудностью корректного измерения интенсивности рассеянного излучения РТ при длине волны более 2000 мÅ.

Таблица 3. Результаты РФА стандартных образцов металлических сплавов и шлаков СФП.

Элемент	Содержание, масс. %, (f = 4, p = 0,95)		
	Паспорт	Расчёт	
		вариант 1	вариант 2
Высоколегированная сталь (комплект №9, образец № 90)			
Ni	6,71 ± 0,02	6,31 ± 0,04	6,40 ± 0,04
Mn	2,01 ± 0,03	1,96 ± 0,05	1,97 ± 0,05
Cr	21,23 ± 0,02	21,38 ± 0,03	21,34 ± 0,03
Шлак ванадиевого типа Швд-1 (Ш9в)			
V	6,2 ± 0,1	6,4 ± 0,3	6,4 ± 0,2
Mn	7,54 ± 0,05	7,83 ± 0,10	7,62 ± 0,10
Fe	28,9 ± 0,1	30,1 ± 0,4	29,4 ± 0,3
Феррованадий типа FeV80 (Ф40)			
V	80,1 ± 0,1	82,4 ± 0,6	81,0 ± 0,5
Mn	1,49 ± 0,01	1,58 ± 0,04	1,46 ± 0,04
Fe	14,6	15,5 ± 0,3	15,0 ± 0,3
Феррованадий типа ФВд40У0,75 (Ф19в)			
V	42,6 ± 0,1	44,2 ± 0,5	43,1 ± 0,5
Fe	50,7	51,6 ± 0,5	51,1 ± 0,6

ВЫВОДЫ

1. Систематически изложены и сопоставлены аналитические возможности различных классических подходов к описанию процесса возбуждения рентгеновской флуоресценции сложных многокомпонентных объектов полихроматическим излучением рентгеновской трубки в рамках монохроматического приближения.
2. Сформулированы новые принципы нахождения параметров виртуального монохроматического источника возбуждения рентгеновской флуоресценции и условия их применения при проведении РФА с использованием образцов сравнения и способом фундаментальных параметров.
3. Разработаны аналитические алгоритмы расчета параметров виртуального монохроматического источника для многоэлементных объектов различного состава (в том числе, в присутствии мешающих элементов) и толщины. Предложенные выражения получены с учетом корректных волновых распределений интенсивности излучения рентгеновской трубки и массовых коэффициентов поглощения компонентов анализируемого образца.
4. Разработан способ экспериментального определения спектра испускания рентгеновской трубки последовательного коммерческого рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией.
5. Адекватность развитых подходов апробирована и подтверждена результатами количественного анализа стандартных образцов высоколегированной стали, алюминиевых и ферросплавов, железомарганцевых и железованадиевых рудных концентратов и шлаков в режиме явного и скрытого эталонирования.

Список цитируемой литературы

1. Rousseau R.M. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis – A tutorial. // Spectrochim. Acta B. 2006. V. 61. P. 759-777.
2. Павлинский Г.В., Китов Б.И. Оценка погрешности монохроматической модели возбуждения рентгеновской флуоресценции неоднородным первичным излучением. // Завод. лаб. 1982. Т. 48. №4. С. 21-25.
3. Tertian R., Vie le Sage R. The equivalent wavelength notion: Definition, properties, applications. // X-ray Spectrometry. 1976. V. 5. №2. P. 73-83.

4. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
5. Афонин В.П., Пискунова Л.Ф., Гуничева Т.Н., Ложкин В.И. Теоретические поправки на матричные эффекты при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе. // Завод. лаб. 1976. Т. 42. №6. С. 670-674.
6. Финкельштейн А.Л., Павлова Т.О. О расчете спектрального распределения излучения рентгеновских трубок в рентгенофлуоресцентном анализе. // Завод. лаб. 1996. Т.62. №12. С. 16-20.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях.

1. Осколок К.В., Моногарова О.В. Полуэмпирический способ определения спектра испускания рентгеновской трубки рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. №6. С. 409-413.
2. Осколок К.В., Моногарова О.В. Новый подход к определению эффективной длины волны спектра возбуждения при безэталоном рентгенофлуоресцентном анализе гомогенного многокомпонентного объекта. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. Т. 48. №1. С. 38-42.
3. Осколок К.В., Моногарова О.В. Возбуждение рентгеновской флуоресценции тонкопленочных образцов тормозным излучением: обобщение и аналитические возможности монохроматического приближения. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. №4. С. 252-259.
4. Осколок К.В., Моногарова О.В. Возбуждение рентгеновской флуоресценции массивных образцов тормозным излучением: аналитические возможности монохроматического приближения. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. №5. С. 332-338.
5. Осколок К.В., Моногарова О.В. Определение спектра испускания рентгеновской трубки последовательного рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. №12. С. 1287-1292.
6. Осколок К.В., Моногарова О.В. Монохроматическая модель возбуждения рентгеновской флуоресценции полихроматическим излучением: новые алгоритмы и аналитическое применение. // Журн. аналит. химии. Т. 64. №6. 2009. (Статья принята в печать).
7. Осколок К.В., Моногарова О.В. Полуэмпирический способ определения спектра испускания рентгеновской трубки. // XII Всероссийская конферен-

- ция «Структура и динамика молекулярных систем Яльчик – 2005». Сборник статей. Часть II. Йошкар-Ола – Уфа – Казань – Москва. 27 июня – 2 июля 2005 года. С. 74-77.
8. Осолок К.В., Моногарова О.В. Возбуждение рентгеновской флуоресценции тормозным излучением при анализе молекулярных систем: новые алгоритмы монохроматического приближения. // XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем Яльчик – 2006». Йошкар-Ола – Уфа – Казань – Москва. Сборник статей. 25 июня – 1 июля 2006 года. С. 99-102.
 9. Осолок К.В., Моногарова О.В. Обобщение монохроматической модели возбуждения рентгеновской флуоресценции тормозным и смешанным излучением при анализе молекулярных систем. // XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем Яльчик – 2007». Йошкар-Ола – Уфа – Казань – Москва. Сборник статей. 27 июня – 1 июля 2007 года. С. 785-788.
 10. Осолок К.В., Моногарова О.В. Новый подход к определению эффективной длины волны спектра возбуждения при безэталонном рентгенофлуоресцентном анализе многокомпонентного объекта. / II Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии». Россия, Краснодар. 25-30 сентября 2005 года. Сборник тезисов. С. 473-474.
 11. Oskolok K.V., Monogarova O.V. Laboratory way of determination of primary radiation spectrum of sequential wave-dispersive X-ray fluorescence spectrometer. / International Congress on Analytical Sciences. ICAS – 2006. June 25-30, 2006, Moscow, Russia. Book of abstracts. V. 2. P-208. P. 693.
 12. Oskolok K.V., Monogarova O.V. On the question of adequacy of monochromatic model of X-ray fluorescence excitation by bremsstrahlung. / International Congress on Analytical Sciences. ICAS – 2006. June 25-30, 2006, Moscow, Russia. Book of abstracts. V. 2. P-209. P. 692.
 13. Осолок К.В., Моногарова О.В. Возбуждение рентгеновской флуоресценции тормозным излучением при анализе молекулярных систем: новые алгоритмы монохроматического приближения. / XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем Яльчик – 2006». Сборник тезисов докладов и сообщений. Йошкар-Ола – Уфа – Казань – Москва. 25 июня – 1 июля 2006 года. С. 176.
 14. Осолок К.В., Моногарова О.В. Обобщение монохроматической модели возбуждения рентгеновской флуоресценции тормозным излучением при

анализе молекулярных систем. / XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем Яльчик – 2007». Сборник тезисов докладов и сообщений. Йошкар-Ола – Уфа – Казань – Москва. 27 июня – 1 июля 2007 года. С. 177.

15. Моногарова О.В., Осолок К.В. Обобщение монохроматической модели возбуждения рентгеновской флуоресценции тонкопленочных объектов тормозным излучением. / II Всероссийская конференция «Аналитика России» с международным участием» (к юбилею академика Ю.А. Золотова). Россия, Краснодар. 7-12 октября 2007 года. Сборник тезисов. С. 156.
16. Осолок К.В., Моногарова О.В. Возбуждение рентгеновской флуоресценции массивных объектов тормозным излучением: расчет эквивалентной аналитической длины волны. / II Всероссийская конференция «Аналитика России» с международным участием» (к юбилею академика Ю.А. Золотова). Россия, Краснодар. 7-12 октября 2007 года. Сборник тезисов. С. 161.
17. Осолок К.В., Моногарова О.В. Расчет спектра тормозного излучения, многократно рассеянного в легкой матрице при рентгенофлуоресцентном анализе молекулярных систем. / XV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем Яльчик – 2008». Сборник тезисов докладов и сообщений. Йошкар-Ола – Уфа – Казань – Москва. 30 июня – 4 июля 2008 года. С. 124.
18. Осолок К.В., Моногарова О.В. Монохроматическая модель возбуждения рентгеновской флуоресценции полихроматическим излучением и перспективы ее использования при анализе молекулярных систем. / XV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем Яльчик – 2008». Сборник тезисов докладов и сообщений. Йошкар-Ола – Уфа – Казань – Москва. 30 июня – 4 июля 2008 года. С. 123.
19. Моногарова О.В., Осолок К.В. Монохроматическая модель возбуждения рентгеновской флуоресценции полихроматическим излучением: новые алгоритмы и перспективы использования. / VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу с международным участием (к 100-летию со дня рождения М.А. Блохина). Россия, Краснодар. 5-10 октября 2008 года. Сборник тезисов. С. 87.
20. Осолок К.В., Моногарова О.В. Расчет волнового распределения интенсивности полихроматического первичного рентгеновского излучения, многократно рассеянного в легкой матрице. / VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу с международным участием (к 100-летию со дня рождения М.А. Блохина). Россия, Краснодар. 5-10 октября 2008 года. Сборник тезисов. С. 89.

Подписано в печать 16.03.09
Формат 60x88 1/16. Объем 1 п.л.
Тираж 100 экз. Заказ № 855
Отпечатано в ООО «Соцветие красок»
119991 г. Москва, Ленинские горы, д. 1
Главное здание МГУ, к. А-102