

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЙАННОГО ВЕЩЕСТВОМ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРАКТИКЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

А.Л. Цветянский, А.Н. Еритенко

ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»
Российская Федерация, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105
jecker@inbox.ru

Поступила в редакцию 14 ноября 2013 года,
после исправлений – 4 марта 2014 года.

Выполнен критический обзор опубликованных работ, посвященных теории и практике применения рассеянного первичного рентгеновского излучения веществом. Детально рассмотрены физические основы упругого и неупругого рассеяния рентгеновских фотонов атомами вещества. Сопоставлены результаты расчетов дифференциальных коэффициентов рассеяния с экспериментальными данными различных авторов. Показана необходимость учета вклада многократного рассеяния в интенсивность рассеянного излучения на образцах с малыми атомными номерами. Проведен анализ влияния аномального рассеяния на результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и возможности его учета. Приведены примеры успешных попыток учета или компенсации изменения коэффициентов рассеяния образцов. Рассмотрены различные случаи использования рассеянного излучения в практике РФА с целью учета матричных эффектов и других трудноконтролируемых факторов. Продемонстрированы примеры эффективного и ограниченного использования рассеянного излучения в регрессионных уравнениях связи и способе теоретических поправок, а также нестандартного применения рассеянного излучения. Сделаны выводы и даны практические рекомендации.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, рассеянное излучение, дифференциальные сечения когерентного и некогерентного рассеяния, аномальное рассеяние, межэлементные влияния.

Цветянский Александр Леонидович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей физики Южного федерального университета.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ, методики анализа и программное обеспечение.

Опубликовано более 100 научных работ.

Еритенко Александр Николаевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ, теория возбуждения рентгеновского излучения заряженными частицами, программное обеспечение.

Опубликовано более 100 научных работ.

Введение

Аналитическим сигналом в рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) служат интенсивности наиболее ярких линий характеристического спектра элементов. Характеристический спектр возникает на фоне, создаваемом рассеянным средой излучением. Во многих случаях наличие этого фона приводит к снижению чувствительности метода и повышению порога обнаружения элементов. С другой стороны, рассеянное излучение является функцией вещественного состава среды и других физико-химических характеристик. Поэтому измерение и использование интенсивности рассеянного излучения в целом ряде случаев позволяет снизить влияние ряда

трудноконтролируемых факторов при проведении рентгенофлуоресцентного анализа и повысить точность определений.

Краткая теория рассеяния

При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом в основном происходят два процесса, приводящие к ослаблению первичного пучка: фотоэлектрический эффект, в результате которого фотон поглощается, и рассеяние фотонов электронами атома, при котором фотон отклоняется от своего первоначального направления. Рассеяние рентгеновского излучения может происходить когерентно (упругое взаимодействие) без потери энергии и некогерентно (неупругое вза-

имодействие) с передачей части энергии одному из электронов атома. Неупругое рассеяние может происходить по-разному: наибольшую вероятность при РФА имеют некогерентное рассеяние, при котором проявляются корпускулярные свойства рентгеновского излучения, и резонансное комбинационное рассеяние. Последнее в настоящей работе не рассматривается.

Некогерентное рассеяние имеет место для фотонов, энергия которых превышает энергию связи электронов атома [1]. Обычно оно происходит на внешних слабо связанных электронах атома. Энергия падающего фотона распределяется между рассеянным фотоном и вырванным электроном. При некогерентном (комптоновском) взаимодействии рентгеновских фотонов со свободными электронами фотоны рассеиваются под любыми углами ($0 \leq \theta \leq \pi$), при этом вероятность рассеяния под разными углами различна. Она зависит от энергии фотонов и характеризуется дифференциальным (по углу) сечением рассеяния Клейна-Нишины-Тамма (**K-N-T**) [1, 2]

$$\frac{d_e \sigma^{K-N-T}}{d\Omega} = \frac{(r_0)^2}{2} \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_p} \right) \left[\frac{\lambda_p}{\lambda_1} + \frac{\lambda_1}{\lambda_p} - \sin^2 \theta \right], \quad (1)$$

где r_0 – классический радиус электрона, равный $2.82 \cdot 10^{-13}$ см, λ_1 и λ_p – длины волн первичного и рассеянного фотона, соответственно, Ω – телесный угол.

При $\lambda_p \approx \lambda_1$ выражение (1) переходит в известную формулу Томсона [1, 2]

$$\frac{d_e \sigma^T}{d\Omega} = \frac{(r_0)^2}{2} \cdot (1 + \cos^2 \theta). \quad (2)$$

При рассеянии фотонов на атоме электроны атома нельзя считать свободными, и дифференциальное атомное сечение некогерентного рассеяния с учетом связи электронов в атоме выражается формулой

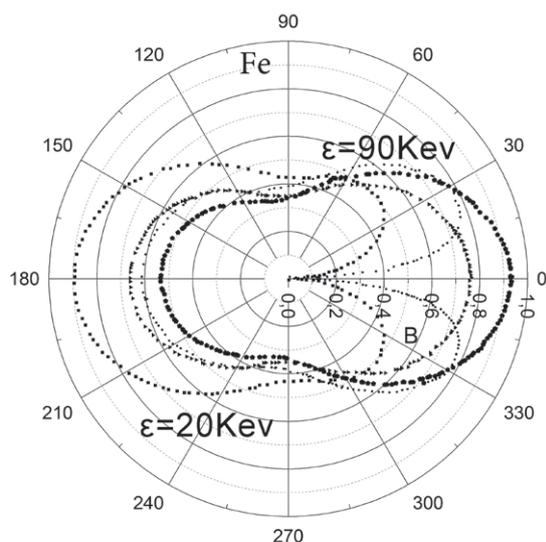


Рис. 1. График углового распределения фотонов двух энергий 20 кэВ и 90 кэВ при комптоновском рассеянии на свободном электроне и на атомах железа с учетом функции $S(Z, \nu)$

яния с учетом связи электронов в атоме выражается формулой

$$\frac{d_a \sigma^{HKP}}{d\Omega} = \frac{d_e \sigma^{K-N-T}}{d\Omega} \cdot Z \cdot S, \quad (3)$$

где Z – атомный номер химического элемента, $S(Z, \nu)$ – функция некогерентного рассеяния, имеющая смысл вероятности возбуждения атома при передаче фотоном части энергии электрону атома [3].

На рис. 1 показано влияние так называемого эффекта связи электрона с ядром атома и оболочечной структурой атома. Учет этого эффекта с помощью функции некогерентного рассеяния S приводит к изменению характера рассеяния вперед (полный запрет рассеяния на нулевой угол) и к некоторому увеличению рассеяния назад относительно первоначального движения фотонов.

Когерентное рассеяние происходит при упругом взаимодействии фотона со связанными электронами атома. Поскольку масса атома велика по сравнению с массой электрона, то в этом случае эффект отдачи (величина импульса) для атома пренебрежимо мал, и рассеяние фотона происходит практически когерентно, без изменения энергии [4].

Дифференциальное когерентное сечение рассеяния атома равно

$$\frac{d_a \sigma^{Kp}}{d\Omega} = \frac{d_e \sigma^T}{d\Omega} \cdot F_0^2, \quad (4)$$

где F_0 – функция атомного рассеяния или атомный форм-фактор, представляющий собой отношение амплитуды излучения, рассеянного атомом, к амплитуде излучения, рассеянного одним электроном [1-4]. В теории рассеяния рентгеновских лучей атомный форм-фактор является основным параметром. Это монотонно убывающая функция с ростом угла рассеяния θ от 0 до 180° . Атомные форм-факторы для соседних элементов таблицы Менделеева близки. В настоящее время атомные форм-факторы F_0 рассчитываются численно и обычно табулируются для каж-

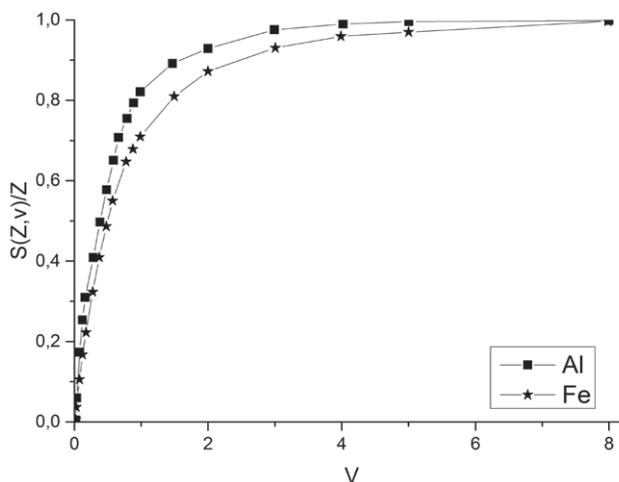


Рис. 2. Зависимость нормированной функции некогерентного рассеяния $S(Z, \nu) / Z$ от параметра ν для Al и Fe

дого атома как функции параметра $\nu = \lambda^{-1} \sin(\theta/2)$, где λ – длина волны излучения, θ – угол рассеяния. Точность вычисления функции F_0 зависит от приближения, которым описывается распределение электронов в атоме, ухудшаясь в аномально-дисперсионной области энергии [5]. Наиболее точные расчеты F_0 основаны на использовании хартри-фоковских волновых функций [6, 7]. На рис. 2 и 3 приведены графики зависимостей нормированных функций [8] S и F_0 . Если в [6] значения F_0 табулированы для 45 значений параметра $\lambda^{-1} \sin(\theta/2)$, то в [7] – для 100 значений этого же параметра в области его изменения от 10^8 до 10^{19} м⁻¹. Это позволило авторам провести более точную интерполяцию функциональной зависимости $F_0 = F_0(\lambda^{-1} \sin(\theta/2))$. Следует обратить внимание на то, что в этих работах не вводились поправки в значения атомных форм-факторов на эффект аномальной дисперсии в области энергий краев поглощения элементов [1, 3-4].

Для расчета интенсивности рассеянного излучения с энергией, близкой к энергии края поглощения элемента матрицы, необходимо введение поправки в атомный форм-фактор, которая зависит от энергии первичного рассеиваемого излучения. В области энергии края поглощения элемента, где наблюдается резонансное поглощение, величина интенсивности рассеяния резко убывает. При этом полный форм-фактор становится комплексной величиной,

$$F = F_0 + f' + if'' \text{ и} \quad (5)$$

$$|F| = \sqrt{(F_0 + f')^2 + (f'')^2}$$

где f' и f'' – соответственно действительная и мнимая части аномальной дисперсии. Мнимая часть прямо пропорциональна коэффициенту поглощения, а действительная – связана с мнимой частью дисперсионным соотношением Крамерса–Кронига. Вклад аномальной дисперсии может оказать значительное влияние на результаты измерений и привести к существенным отличиям по сравнению с теоретическими величинами, рассчитанными на основе фактора F_0 . Значения дисперсионных поправок f' и f'' слабо зависят от угла рассеяния. Поэтому с учетом сильной зависимости величины F_0 от угла относительный вклад в аномальное рассеяние выше для рассеяния на большие углы. Энергии краев поглощения атомов соседних элементов различаются на несколько сот электрон-вольт, поэтому атомные факторы соседних элементов могут сильно различаться, если длина рассеиваемого излучения близка к краю поглощения одного из них. Аналитический вид поправок и их табулированные значения можно найти в работах [9-15]. В [14] приведены результаты расчетов некогерентной функции с использованием аппроксимаций для отдельных областей атомных номеров. Полу-

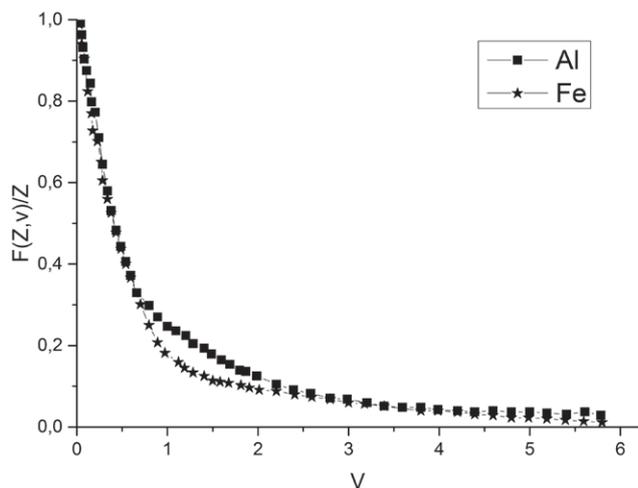


Рис. 3. Зависимость нормированной функции когерентного $F(Z, \nu) / Z$ рассеяния от параметра ν для Al и Fe

ченные результаты хорошо согласуются с данными других авторов. Однако заметим, что в тексте статьи имеются опечатки в конечных формулах, которые обнаружены нами и устранены. Расчеты по исправленным формулам, выполненные авторами настоящего обзора, совпали с результатами, приведенными в [14]. Учитывая громоздкость формул, исправления доступны по e-mail авторов настоящей статьи. В [16-21] приведены различные аппроксимации атомного форм-фактора, функции некогерентного рассеяния, дифференциальных коэффициентов когерентного и некогерентного рассеяния.

В [22] предложен подход на основе метода Монте-Карло для описания некогерентных пиков рассеянного излучения, наблюдаемых при энерго-дисперсионной регистрации спектра. Для оценки вкладов одно-, двух-, трех- и четырехкратного рассеяния в общее число некогерентно рассеянных фотонов на образцах с атомными номерами $Z = 6-73$ авторы используют в расчетах 10^7 траекторий движения в веществе фотонов с энергией 22.17 кэВ. В расчетах учитывались поправки на эффект связи электронов в атоме (“binding” эффект). Отметим, что по результатам работы [22] для массивных мишеней из элементов с $Z < 20$ вклад двукратного некогерентного рассеяния может достигать ~ (20-50) % для $Z = 6-20$. На рис. 4 и 5 показан этот вклад для ⁶C в зависимости от энергии рассеянного излучения и для различных Z при энергии падающего излучения 22.17 кэВ. При значениях $Z > 44$ происходит скачкообразное изменение функции, обусловленное тем, что энергия рассеиваемого излучения становится меньше энергии K -оболочки атома.

Сечение когерентного рассеяния с учетом дисперсионных поправок определяется как

$$\frac{d\sigma^{KR}}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 (1 + \cos^2 \theta) |F|^2 = \left(\frac{d_e \sigma^T}{d\Omega} \right) |F|^2. \quad (6)$$

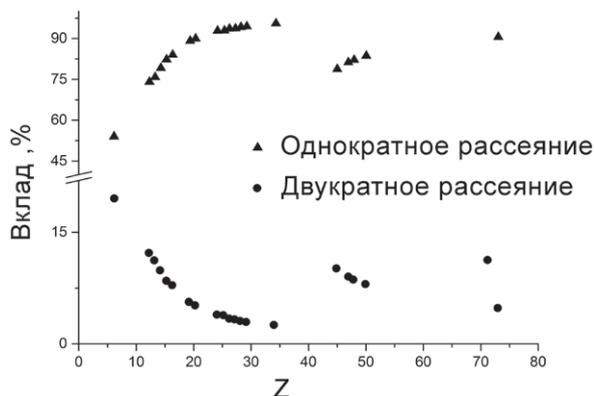


Рис. 4. Зависимость относительного вклада однократного и двукратного некогерентного рассеяния от атомного номера образца для линии $AgK_{\alpha 1}$ от Z [22]

Работы [10, 13, 18, 23-25] посвящены расчетам коэффициентов когерентного и некогерентного рассеяния в зависимости от энергии первичных фотонов, угла рассеяния и атомного номера элемента. Расчеты базируются на форм-факторном приближении и учете аномального рассеяния. При этом авторами работ использованы различные приближенные способы введения дисперсионных поправок в значения атомного форм-фактора. В справочнике [26] приведены значения дифференциальных сечений когерентного и некогерентного рассеяния для различных энергий, углов и атомных номеров из [23]. Результаты этих работ имеют фундаментальное значение для теории и практики рентгенофлуоресцентного анализа. Использование рассчитанных дифференциальных коэффициентов рассеяния позволяет проводить теоретические оценки возможности применения интенсивности рассеянного излучения в различных практических случаях РФА, оценивать величину рентгеновского фона и т.д.

Следует признать неудачной попытку [27] обоснования предположения о незначительном влиянии аномального рассеяния для излучения с длиной волны, попадающего в область $(0.9-1.1) \lambda_q$ краев поглощения [28]. Для проверки обоснованности такого подхода нами проведены расчеты, позволяющие оценить величину «скачка» [29] дифференциального коэффициента рассеяния в области края поглощения, на основе модели, предложенной в работе [27], с использованием соотношений

$$S_k = \frac{Z^2 \left(Z(e^{-tZ^{-1/3}} + 0,12) \right)^2}{\left(Z(e^{-tZ^{-1/3}} + 0,12) - 2 \right)^2}, \quad (7)$$

$$t = 5,91 \frac{\sin(\theta/2)}{\lambda},$$

где Z – атомный номер элемента, λ – длина волны, θ – угол рассеяния. Соотношение (7) получено по аналогии со скачком коэффициента поглощения

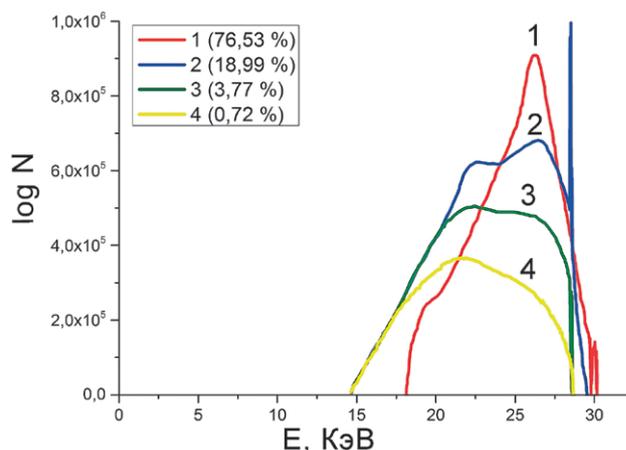


Рис. 5. Энергетическое распределение вкладов многократного рассеяния (от 1 до 4) некогерентного рассеяния линии $AgK_{\alpha 1}$ на углероде ($Z = 6$) [22]

[1] с использованием приближенных соотношений работ [28, 30] для качественных оценок величины интенсивности рассеяния и поведения коэффициента рассеяния

$$\frac{d_a \sigma^{KR}}{d\Omega} \approx \frac{d_e \sigma^T}{d\Omega} \cdot [Z \cdot (e^{-j} + 0,12)]^2; \quad (8)$$

$$\frac{d_a \sigma^{HKR}}{d\Omega} \approx \frac{d_e \sigma^{K-N-T}}{d\Omega} \cdot Z \cdot (1 - e^{-5v}); \quad (9)$$

где $j = 4 \pi \frac{\alpha}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} = \frac{5,91}{Z^{1/3}} \cdot \frac{\sin \theta/2}{\lambda};$
 $v = \frac{\alpha}{(6\pi Z)^{1/3}} \cdot \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{\theta}{2} = \frac{2,21}{Z^{2/3}} \cdot \frac{\sin \theta/2}{\lambda},$
 $\alpha = \left(\frac{3}{32\pi} \right)^{2/3} \cdot \frac{h^2}{2me^2} \cdot Z^{-(1/3)} = 0,47Z^{-1/3}.$

Однако использованные авторами [27] аппроксимационные выражения [28, 30] при получении соотношения (7) не отражают действительного поведения дифференциальных сечений когерентного рассеяния вблизи края поглощения элемента и вообще не должны применяться в этой области длин волн. Из результатов расчетов следует [31], что величина «скачка» коэффициента когерентного рассеяния существенно больше соответствующих оценок работы [27].

Для изучения поведения коэффициента рассеяния вблизи края поглощения элемента проведены расчеты [31] с использованием различных вариантов нахождения дисперсионных поправок из работ [9, 13], которые сопоставлены с измерениями и расчетами работы [32]. Значения F рассчитывались по соотношениям работ [11, 28-33]. Результаты показывают, что использование форм-факторного приближения с дисперсионными поправками позволяет получить в области аномальной дисперсии значения ко-

эффицентом когерентного рассеяния, близкие к результатам измерений.

В работе [34] приведено сравнение результатов измерений дифференциальных коэффициентов когерентного рассеяния и теоретических расчетов. Дифференциальные сечения рассеяния Cu, Ag, Cd, Pt и Pb измеряли с помощью полупроводникового детектора и источника фотонов 59.54 кэВ ^{241}Am , которые рассеивались на соответствующих металлических образцах толщиной много меньшей величины обратной линейному коэффициенту поглощения. Сопоставление результатов измерений с расчетами на основе S -матричной теории, по мнению авторов, показало общее согласие, а имеющиеся некоторые различия (для серебра) не носят систематический характер. Аналогичные результаты изложены в работах [35, 36], в которых сравнивались результаты измерений сечений рассеяния для атомных номеров от ^4B до ^{69}Tm для энергии 22.1 кэВ (источник ^{109}Cd) при угле рассеяния 133° с результатами расчетов по Клейну-Нишине-Тамму для комптоновского рассеяния на свободных электронах и нерелятивистской хартрифоксовской функции некогерентного рассеяния. Авторы отмечают хорошее согласие расчета и эксперимента за исключением ^{39}Y и ^{40}Zr [35]. В [36] измерены дифференциальные сечения рассеяния фотонов с энергией 59.54 кэВ (источник ^{241}Am) для химических элементов с атомными номерами $13 \leq Z \leq 82$. Измерения проводились в вакууме ~ 3 Па.

В работе [37] приведены результаты расчета полного сечения некогерентного рассеяния с использованием релятивистской и нерелятивистской функции некогерентного рассеяния для энергий 1-10000 кэВ для элементов C, O, Ne, S и Ar. Это исследование интересно еще и обзором работ, посвященных различным аппроксимациям сечений рассеяния.

Подробный обзор работ по использованию аномального рассеяния синхротронного излучения приведен в [38].

Итак, дифференциальный коэффициент когерентного или некогерентного рассеяния является сложной функцией атомного номера элемента, энергии (длины волны) рассеиваемого излучения и геометрических условий измерений. Эта зависимость имеет сложный аналитический вид, однозначна для чистых элементов, но осложнена аномальным поведением при приближении энергии фотонов к краю поглощения элемента. Физически обоснованный учет влияния изменений дифференциального коэффициента рассеяния на результаты определений в известной нам литературе не предлагается.

С увеличением энергии излучения, рассеиваемого многокомпонентным образцом, доля некогерентно рассеянных квантов растет и в коротковол-

новой области рентгеновского спектра становится преобладающей. С увеличением энергии первичных фотонов модель описания некогерентного рассеяния на свободных электронах больше совпадает с реальным экспериментом. Некогерентно рассеянное излучение наблюдается в виде линии с увеличенной шириной, что не соответствует корпускулярной теории Комптона. Причиной несоответствия является неучет в теории Комптона энергии связи электронов с ядром и их движения по орбитам в атоме [1, 4, 28]. Увеличение ширины некогерентно рассеянной линии, обусловленное этими причинами, определяется соотношением [4]

$$(\delta E^2) \approx E_{\text{св}} \cdot \Delta E, \quad (10)$$

где δE – ширина некогерентной линии на половине ее максимума, $E_{\text{св}}$ – энергия связи рассеивающего электрона, ΔE – изменение энергии фотона при комптоновском рассеянии. Использование соотношения (10) по данным работы [28] на примере оценки расширения MoK_α -линии ($E = 17.5$ кэВ), некогерентно рассеянной на углероде под углом рассеяния $\theta = 90^\circ$, показывает величину уширения $\delta E = 450$ эВ. При этом изменение энергии падающего излучения $\Delta E = 560$ эВ, а энергия связи K -электронов $E_{\text{св}} = E_{\text{к}} = 350$ кэВ. В данном случае расширение некогерентно рассеянной линии велико и сопоставимо с самим комптоновским смещением [28]. Уширение линии некогерентно рассеянного первичного излучения приводит к определенным сложностям ее регистрации.

Применение рассеянного рентгеновского излучения в практике РФА

С ростом ослабляющих характеристик излучателя интенсивность рассеяния падает медленнее, чем интенсивность флуоресценции, что обусловлено зависимостью массового дифференциального коэффициента рассеяния от состава матрицы. Для того, чтобы закон изменения интенсивностей флуоресценции и рассеяния были практически одинаковы, необходимо учесть зависимость коэффициента рассеяния от общего состава пробы. Попытки введения поправки на величину массового коэффициента рассеяния предприняты в работах [39-42], где в качестве аналитического параметра выбирают зависимость $\kappa_A = I_A / I_p^b$. Эксперимент показал, что использование параметра b позволяет несколько улучшить результаты определений. Обоснование введения такого аналитического параметра проведено в работах [43-49], в которых рассмотрен вопрос нахождения связи между интенсивностью рассеянного излучения и коэффициентом поглощения. В общем случае определение коэффициента ослабления, выполняемое на основе линейной функциональной зависимости с обратной величиной интенсивности рассеянного излучения, возможно при условии слабого изменения состава матрицы. Па-

раметры этой зависимости определяются экспериментально и меняются в зависимости от условий проведения измерений. Если состав матрицы меняется в широких пределах, возникают систематические отклонения от линейного вида функциональной зависимости, связанные с сильными изменениями коэффициента рассеяния образца. В этом случае нужно пользоваться функцией вида

$$\log \mu = a + b \log I_p^{\text{HKG}} \quad (11)$$

где a и b – коэффициенты, определяемые экспериментально.

Теперь в качестве внутреннего стандарта следует брать не интенсивность рассеяния I_p^{HKG} , а степенную функцию $(I_p^{\text{HKG}})^b$, что подтверждает результаты [39, 46, 47]. Величина коэффициента b определяется химическим составом градуировочных образцов.

Подробное исследование связи между массовым коэффициентом рассеяния и каким-либо параметром, измеряемым при рентгеноспектральных исследованиях, отсутствует. Установление такой связи позволит не только определять коэффициент рассеяния пробы, но и уточнять при необходимости значения массовых коэффициентов ослабления, найденных с использованием интенсивности рассеянного излучения [42, 48, 49]. Развитию этого важного вопроса посвящена работа [50], где в качестве экспериментального параметра для нахождения связи с массовыми дифференциальными коэффициентами когерентного и некогерентного рассеяния использовано отношение когерентно и некогерентно рассеянного первичного рентгеновского излучения. Оказалось, что параметр $\eta = I_{\text{ког}}/I_{\text{нк}}$ зависит от величины коэффициента рассеяния, что позволяет его использовать для учета изменения и определения этой величины.

В аналитической практике для описания взаимодействия рентгеновского излучения с веществом часто используется понятие эффективного атомного номера среды Z или $Z_{\text{эф}}$ [2, 51-53]. Этот параметр связывают с поглощающими и рассеивающими свойствами среды – коэффициентами ослабления и рассеяния рентгеновского излучения. При этом величину $Z_{\text{эф}}$ оценивают по соотношению [2, 51-57]

$$Z_{\text{эф}} = \sum_i C_i Z_i \quad (12)$$

Однако такое простое сопоставление может привести к значительным ошибкам в определении поглощающих и рассеивающих характеристик среды. Эффективное значение любой величины определяется применительно к конкретному физическому явлению и условиям его протекания. Например, в большинстве случаев неявно принимают, что эффективный номер сложной многокомпонентной среды численно равен порядковому но-

меру элемента, коэффициент ослабления которого для фотонов данной энергии равен коэффициенту ослабления данной среды. При этом величина эффективного номера будет определяться не столько атомными номерами элементов, входящих в состав среды, сколько энергией первичного рентгеновского излучения [51]. Это означает, что одно и то же химическое соединение или сложная среда может иметь разный эффективный номер в зависимости от энергии фотонов. С эффективным атомным номером также связывают значение массового коэффициента рассеяния. При этом остается неясным способ определения коэффициента рассеяния, если известно значение эффективного номера среды. Часто величину $Z_{\text{эф}}$ предлагают определять по отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного излучения [2]. Однако такая зависимость в общем случае неоднозначна и ее использование для определения $Z_{\text{эф}}$ может привести к серьезным ошибкам в определении эффективного номера. Этот вопрос детально изучен в работах [58-60]. Расчеты показывают, что для двух сред с одинаковыми эффективными номерами отношение интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного рентгеновского излучения может отличаться на 30-40 % [60]. Тем не менее, в определенных аналитических ситуациях использование этого отношения для определения $Z_{\text{эф}}$ может давать неплохие результаты [39, 61]. В работе [62] также рассмотрены вопросы, связанные с использованием отношения интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния для определения эффективного номера среды. Сопоставлялись теоретические и экспериментальные результаты. Авторы обращают внимание на то, что такая зависимость является линейной лишь для узких диапазонов изменений атомных номеров и значений отношений интенсивностей рассеяния. Следует обратить внимание на то, что результаты авторов получены для однокомпонентных образцов. Как было уже отмечено [58-60], для многокомпонентных систем зависимость отношения интенсивностей рассеяния от атомного номера будет еще и неоднозначна, поэтому результаты работы [62], как и аналогичной работы [63], имеют весьма ограниченное значение.

Из выражения для интенсивности рассеяния

$$I_p = k \frac{d\sigma_m/d\Omega}{\left(\frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi}\right)} \cdot \frac{1}{\mu_{m1}(\lambda_1)} \quad (13)$$

видно, что при неизменной геометрии измерений интенсивность I_p зависит от массовых коэффициентов ослабления и рассеяния. Это обстоятельство приводит к тому, что часто используемое отношение $\chi_A = I_A/I_p$ в ряде практических случаев существенно компенсирует влияние матрицы образца, хотя зависимость результатов определений по отношению χ_A от дифференциального коэффициента рассеяния остается. Нетрудно показать, что исполь-

зование отношения $\kappa_A = I_A / I_P$ приводит к удовлетворительным результатам при малых значениях концентрации определяемого элемента [41]. Дей-

ствительно, в монохроматическом приближении и при отсутствии «мешающих» элементов аналитический параметр $\kappa_A = I_A / I_P$ запишется в виде

$$\kappa_A = \frac{K}{d_m \sigma / d\Omega [C_A \mu_{m1}^A + (1 - C_A) \mu_{m1}^H] + [C_A \mu_{mi}^A + (1 - C_A) \mu_{mi}^H]} C_A, \quad (14)$$

где $\mu_{m1}^A, \mu_{m1}^H, \mu_{mi}^A, \mu_{mi}^H$ – массовые коэффициенты ослабления первичного и вторичного излучений определяемым элементом и наполнителем, соответственно. Углы входа ϕ и выхода ψ рентгеновского излучения приняты равными. Используя приближенные соотношения

$$\frac{\mu_{m1}^A}{\mu_{mi}^A} \approx S_q^A \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i} \right)^n; \quad \frac{\mu_{m1}^H}{\mu_{mi}^H} \approx \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i} \right)^n,$$

где S_q^A – скачек поглощения, $n \approx 3$, перепишем соотношение (14) в виде

$$\kappa_A = \frac{K}{d_m \sigma / d\Omega} \frac{[C_A \mu_{m1}^A + (1 - C_A) \mu_{m1}^H]}{\left\{ \mu_{m1}^A \left[1 + \frac{1}{S_q^A} \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i} \right)^3 \right] C_A + \mu_{m1}^H \left[1 + \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i} \right)^3 \right] (1 - C_A) \right\}} C_A \quad (15)$$

При $C_A \rightarrow 0$ дробная часть выражения (15) стремится к конечной величине, а κ_A принимает значение

$$\lim_{C_A \rightarrow 0} \kappa_A \approx K \frac{C_A}{1 + \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i} \right)^3} \cdot \frac{1}{d_m \sigma / d\Omega} \quad (16)$$

Таким образом, в предположении постоянства $d_m \sigma / d\Omega$ и при низких содержаниях определяемого элемента отношение κ_A / C_A практически постоянно при любом составе наполнителя, т.е. классический вариант способа стандарта-фона обоснован лишь при малых C_A , и для определения концентрации элемента достаточно ограничиться информацией об ослабляющих характеристиках образца на одной длине волны, что достигается измерением интенсивности рассеянного излучения. Поэтому не случайно практически во всех известных работах, где используется отношение κ_A , успех достигается только при определении малых содержаний элемента. Отметим, что прямая пропорциональность наблюдается и при больших значениях содержания определяемого элемента

$$\lim_{C_A \rightarrow 1} \kappa_A \approx K \frac{C_A}{\left[1 + \frac{1}{S_q^A} \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_i} \right)^3 \right]} \cdot \frac{1}{d_m \sigma / d\Omega}. \quad (17)$$

Полученные результаты в [41] подтвердили выводы работы [64].

Как следует из соотношений (15) и (16), результаты определений содержаний элементов по этим соотношениям будут существенно зависеть от величины дифференциального коэффициента рассеяния. Коэффициент некогерентного рассеяния значительно меньше зависит от изменения химического состава образца, чем коэффициент когерентного рассеяния. Впервые преимущества использования некогерентно рассеянного характеристического излучения анода рентгеновской трубки показаны в работе [65]. Наиболее полный учет влияния химического состава способом стандарта-фона может быть только в эксперименталь-

ных условиях измерений, когда массовый коэффициент рассеяния близок к постоянному значению. Это имеет место при малых длинах волн рассеиваемого излучения и низких атомных номерах элементов пробы. Экспериментальные и теоретические исследования работ [66, 67] подтвердили, что наилучшие результаты дает использование некогерентно рассеянного коротковолнового излучения. В работе [52] обращено внимание на влияние элементов пробы с краями поглощения, длины волн которых меньше длины волны рассеянного излучения, на результаты определений. По мнению авторов, в случае многокомпонентных материалов измерение рассеянного излучения может быть осложнено аномальной зависимостью коэффициента рассеяния от длины волны в области краев поглощения элементов, входящих в состав исследуемого материала, а также изменением характера зависимости коэффициента рассеяния до и после края поглощения элемента. При этом авторы не связывают полученные экспериментальные результаты с высказанными ими же правильными, на наш взгляд, положениями.

При использовании рассеянного образцом тормозного рентгеновского излучения (тормозного фона) в качестве внутреннего стандарта рекомендуется выбирать коротковолновый участок спектра, где преобладает некогерентная составляющая рассеяния. Иногда считают, что измеренный тормозной фон состоит главным образом из когерентно и некогерентно рассеянного образцом рентгеновского излучения. Если для коротковолновой области спектра, когда интенсивности когерентного и некогерентного рассеяния велики, такое предположение правомерно, то применительно к длинноволновой области такое предположение просто неверно. При экспериментальном исследовании величин вкладов различных составляющих в общий тормозной фон оказалось, что вклад рассеянного образцом рентгеновского излучения не является доминирующим: определяющими могут быть флуоресценция кристалла анализатора или про-

бы, диффузное рассеяние флуоресцентного излучения элементов спектрометра или пробы кристаллом-анализатором и т.д. [68-70].

Оригинальный прием компенсации влияния коэффициента рассеяния предложен в работах [71-74]. Авторы работ учли конкурирующий характер зависимости коэффициентов когерентного и некогерентного рассеяния от атомного номера элемента и то, что в реальных условиях эксперимента интенсивность рассеянного излучения состоит из некогерентно и когерентно рассеянных образцов фотонов. Поэтому можно записать

$$I_p = I_p^{кг} + kI_p^{нкг} \quad (18)$$

Здесь k – коэффициент, характеризующий соотношение некогерентной и когерентной составляющей в измеренной интенсивности рассеяния. Подбором значения коэффициента k авторы [71] добились того, что интенсивность рассеяния I_p не зависит от изменения коэффициента рассеяния. Более обоснованный пример математического поиска параметра k продемонстрирован в [72].

Работы [73, 74] посвящены определению легких элементов в стеклах. Авторы работ сравнили возможность определения бора с использованием прямого измерения $ВК_\alpha$ и последующего применения программы способа фундаментальных параметров и некогерентно рассеянного первичного характеристического излучения трубки. Авторы считают, что применение метода ограничено неточными значениями фундаментальных параметров в области малых энергий и рекомендуют использовать рассеянное образцом рентгеновское излучение. При этом и в данном случае требуется выполнение определенных условий: избегать наложения L , M и N серий тяжелых элементов с K -линиями легких элементов, возможной аномальной дисперсии в многокомпонентном образце и т.д.

Работа [75] посвящена теоретическому и экспериментальному обоснованию критерия оптимальности условий измерения фона (рассеянного образцом первичного излучения), используемого в качестве стандарта сравнения в способе стандарта-фона. Авторы утверждают, что критерием оптимальности является равенство единице коэффициента пропорциональности измеренной интенсивности фона и обратной величины абсорбционной способности для серии стандартных образцов, моделирующих химический состав наполнителя анализируемых материалов. Мы полагаем, что такое условие может быть выполнено при малых изменениях вещественного состава исследуемого материала и поэтому носит очень частный характер.

Интерес представляет работа [76]. В ней авторы использовали комптоновский пик для определения Na, Mg, P, S, Cl, Mn и Fe в листьях тропических растений. В основе работы лежит принцип использования рассеянного излучения с длиной волны меньше, чем K -край поглощения самого тя-

желого образца матрицы. Определение содержания элементов проводится по стандартному регрессионному уравнению.

Как следует из соотношения (15), способ стандарта-фона с использованием отношения интенсивности флуоресцентного излучения определяемого элемента и рассеянного пробой первичного излучения достаточно хорошо обоснован для случая малых содержаний определяемого элемента.

В работе [77] авторами рассмотрена возможность расчета отношения величин интенсивностей флуоресцентного и рассеянного первичного рентгеновского излучения для введения, так называемого геометрического параметра, учитывающего особенности возбуждения и регистрации рентгеновского спектра определяемого элемента мышьяка в легкой матрице.

В [78] исследована возможность расширения применимости способа стандарта-фона на большие содержания определяемого элемента. При этом получена однозначная зависимость между интенсивностью флуоресцентного излучения элемента A и универсальным параметром $\omega = C_A \cdot I_p$ при условиях отсутствия мешающих элементов. Вариант [78] построен также в предположении постоянства массового коэффициента рассеяния. Поэтому лучшие результаты были получены при использовании коротковолнового рассеянного излучения. Отметим оригинальный прием получения линии рассеяния, используемый в [78]: непосредственно перед окошком рентгеновской трубки устанавливается фольга из материала, испускающего линию флуоресценции в требуемом диапазоне длин волн, рассеяние которых на образце измеряется. Этот прием не нашел большого распространения из-за технических трудностей смены излучателя. Однако стоит отметить, что некоторые современные аналитические спектрометры комплектуются набором вторичных излучателей из различных материалов.

В работах [79-81] предложена градуировочная функция для способа стандарта-фона, в которой влияние различных осложняющих факторов учтено путем введения в аналитический параметр χ_A дополнительных корректирующих членов в виде интенсивностей флуоресценции и рассеяния в первой и второй степени. По мнению авторов, такой подход позволил упростить градуировку, уменьшить число уравнений связи при анализе многокомпонентных руд и продуктов их переработки. Предложенные авторами уравнения относятся к широко распространенным регрессионным уравнениям связи [82, 83], которые в большинстве случаев служат основой программно-методического обеспечения аналитических комплексов. В них, как правило, концентрация определяемого элемента выражается через интенсивности аналитических линий элементов пробы и рассеянного первичного излучения. Эмпирические коэффициенты при факторах регрессионных уравнений определяются по набору много-

компонентных градуировочных образцов. С целью более точного определения эмпирических коэффициентов число калибровочных образцов выбирают больше, чем число коэффициентов уравнения. Однако в сложных уравнениях, коими являются [79-81], может содержаться большое число коррелируемых переменных, что приводит к «нестабильности» уравнения: незначительные погрешности в измерениях интенсивностей могут привести к значительным погрешностям в определении коэффициентов уравнений.

Расширению возможностей способа стандарта фона посвящена работа [84], в которой предложено оценивать ослабляющие характеристики образца для определения больших содержаний элемента измерением двух интенсивностей рассеянного излучения: вблизи эффективной длины волны первичного излучения и в области длины волны флуоресцентного излучения определяемого элемента. При этом изменения коэффициентов рассеяния учитывается введением в уравнение члена пропорционального отношению $\eta = I_{\text{кор}}/I_{\text{нк}}$. Полученное авторами физически обоснованное регрессионное уравнение проверено применительно к определению больших содержаний стронция.

Самым существенным недостатком регрессионных уравнений связи даже при их физической обоснованности является большое число образцов, необходимых для градуировки. Выбор градуировочных образцов и их число зависят от знания качественного состава материала, диапазона изменения определяемых и влияющих элементов и других трудноконтролируемых факторов, что во многих случаях определяется знаниями и квалификацией аналитика. Для определения коэффициентов уравнений с высокой устойчивостью к экспериментальным погрешностям целесообразно выбор градуировочных образцов проводить на основе теории планирования эксперимента [85].

Важным является вопрос влияния кристаллической структуры и крупности частиц излучателя на интенсивность рассеянного первичного излучения. Порошкообразная проба состоит из большого числа мелких частиц различных минералов. Когерентное рассеяние параллельных рентгеновских лучей на таком поликристаллическом образце приводит к появлению зависимости интенсивности рассеяния от кристаллической структуры минерала. При этом дифракционные максимумы появляются на плавном фоне диффузного когерентного рассеяния. Условия рентгеноспектральных измерений в большинстве случаев отличает довольно большая угловая расходимость падающего на пробу излучения [86]. С увеличением угловой расходимости потоков первичного и флуоресцентного излучений влияние кристаллического строения порошка будет уменьшаться. При некогерентном рассеянии взаимное расположение атомов не играет роли, и интенсивность некогерентного рассеяния определяет

ся массовым коэффициентом рассеяния и числом атомов в рассеивающем объеме. Таким образом, можно считать, что в условиях рентгеноспектральных измерений интенсивность рассеянного излучения определяется химическим составом пробы, т.к. даже в интенсивности когерентного рассеяния преобладает диффузное рассеяние, а при некогерентном рассеянии интерференционные явления отсутствуют [28].

Эксперимент с использованием аморфной и кристаллической окиси кремния, порошка алмаза, каменной соли, минералов силлиманита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и циркона (ZrSO_4), а также эквивалентных им по химическому составу механических смесей окислов Al, Zr и Sr показал, что влияние кристаллической структуры образца на величину интенсивности рассеянного участка тормозного излучения обнаружено не было [64]. Некоторое изменение интенсивности когерентного рассеяния характеристической линии анода, по мнению авторов, объясняется влиянием кристаллической структуры.

Этому же вопросу посвящены работы [87-89].

Авторы [90], правильно отмечая слабую зависимость отношения κ_A от условий проведения эксперимента, также указывают на возможность компенсации эффекта крупности частиц излучателя. Исследования, проведенные в работах [91-95], показали, что зависимости интенсивностей флуоресценции и рассеяния от крупности частиц различны, и компенсация этого эффекта возможна лишь в частных случаях. Возможно, решение этой чрезвычайно сложной задачи нужно связывать с определением коэффициентов ослабления пробы на длине волны первичного и флуоресцентного излучений по аналогии с [96].

Использование интенсивности рассеянного излучения для компенсации влияния неконтролируемых факторов в способах теоретического учета межэлементных влияний

Как мы уже отмечали, в большинстве случаев определения состава материалов методической основой рентгенофлуоресцентного метода служат регрессионные уравнения связи. Однако, несмотря на хорошо развитую теорию способа и простоту применения, существенным недостатком способа является необходимость наличия большого числа градуировочных образцов. Современное состояние теории возбуждения рентгеновских спектров обеспечивает сходимость теоретически рассчитанных интенсивностей флуоресценции с экспериментально измеренными ~1-2 %. В случае отсутствия необходимого числа градуировочных образцов это позволяет применять способ, основанный на теоретически рассчитанных коэффициентах – способ теоретических поправок (СТП). Этот способ сочетает

в себе достоинства физической модели с экспрессностью и относительной простотой реализации, достигаемой за счет того, что поправочные параметры рассчитываются на подготовительной стадии анализа. Однако существенным ограничением применения СТП является необходимость измерения интенсивностей аналитических линий всех элементов (компонентов), входящих в пробу, что не всегда возможно в силу ряда причин. Подчеркнем, что в традиционном СТП учет ослабляющих характеристик образцов осуществляется измерением интенсивностей аналитических линий всех элементов образца. В работах [97, 98] предложен подход, свободный от необходимости измерения интенсивностей всех элементов (компонентов) образца и знания полного состава градуировочного образца. Представляя интенсивность рентгеновской флуоресценции функцией концентрации определяемого элемента и ослабляющих характеристик образца (при незначительном отличии составов калибровочного и исследуемого образцов), авторы [97-98] получили уравнение для исправления измеренной интенсивности аналитической линии определяемого элемента на межэлементные влияния

$$I(C_A) = \frac{I(C_A, \mu_{m1})}{[1 + \alpha_{AA} \cdot \Delta C_A + \alpha_{AP} \cdot \Delta \mu_{m1}]} \quad (19)$$

где α_{AA} и α_{AP} по аналогии с [99] названы коэффициентами влияния, а $I(C_A)$ – интенсивностью, исправленной на влияние ослабляющих характеристик образца.

Исправление измеренной интенсивности на отличие ослабляющих характеристик исследуемого и опорного образца позволяет находить концентрацию определяемого элемента простым сравнением интенсивностей опорного и исследуемого образцов. Измерение ослабляющих характеристик образцов осуществляется с использованием интенсивности рассеянного образцом рентгеновского излучения.

В работе [98] предложен оригинальный прием, позволяющий рассчитывать коэффициенты влияний для случая, когда полный состав опорного образца неизвестен. В этом случае для расчета коэффициентов влияния необходимо иметь полиномиальную математическую модель зависимости интенсивности флуоресценции от факторов концентрации определяемого элемента и интенсивности рассеянного излучения, хорошо описывающую результаты расчета интенсивности флуоресценции определяемого элемента в многокомпонентном образце. Тогда коэффициенты влияния можно находить аналогично [99]. Построение такой модели основано на знании качественного состава исследуемого материала и пределов изменения содержания элементов, составляющих основу материала.

Аналогичный подход осуществлен в работе [100], где интенсивность флуоресценции определяемого элемента представлена как функция двух

независимых переменных: концентрации определяемого элемента и массового коэффициента ослабления пробой рентгеновского излучения на длине волны первичного излучения.

Предложенный в [97, 98] подход распространен на случай определения состава твердотельных пленок [101]. Подробный обзор способов введения поправок на влияние матрицы с помощью рассеянного излучения и их практического применения приведен в работе [102]. Интересный инструментальный прием учета матричных эффектов предложен в работе [103]. Он основан на прямом измерении интенсивности характеристического излучения линии определяемого элемента и некогерентно рассеянного излучения, прошедшего через дополнительный поглотитель из анализируемого вещества, расположенный между пробой и детектором. Оказалось, что при специально подобранной поверхностной плотности поглотителя аналитический параметр, представляющий собой отношение этих интенсивностей, слабо зависит от химического состава пробы. Похожие идеи высказывались ранее в работе [104]. Однако использование такого подхода требует некоторой перестройки рентгенооптической схемы прибора, что не всегда возможно.

Стоит отметить работу [105], посвященную определению состава проб на мембранных фильтрах. Коррекция матричного эффекта здесь осуществляется по отношению интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного образцом излучения в уравнении, полученном с использованием аппроксимации, разбивающей диапазон возможного изменения коэффициентов поглощения образцов на несколько областей [106].

В работе [107] предпринята попытка определения свинца и олова в многослойных электронных компонентах. Для этого авторы измеряют и рассчитывают отношение интенсивностей флуоресценции определяемого элемента и рассеянного образцом излучения. Используя итерационный процесс, добиваются различия между ними менее 1 %. Последнее значение концентрации определяемого элемента принимается за аналитический результат. Авторы считают такой подход удачным для случая анализа неоднородных тонкопленочных покрытий, каковыми являются электронные компоненты.

В работах [108] и [109], соответственно, предложен и развит вариант способа фундаментальных параметров с использованием интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния. Для определения различных констант используются образцы известного состава. С помощью сходящегося итерационного процесса проводят матричную коррекцию и определяют содержание элемента. В [109] в отличие от [108] рассчитывается сечение рассеяния образца, дифференциальное по углу, а не интегральное, а также учитывается эффект избирательного возбуждения. В [110] для расширения

возможностей способа фундаментальных параметров предложено использование отношения интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного первичного излучения для определения эффективного номера образца с последующим вычислением коэффициента ослабления «остаточной матрицы» (элементы, интенсивности флуоресценции которых не измеряются). При этом авторы не оговаривают допустимые пределы применимости такого подхода.

Из приведенных работ можно сделать вывод о том, что отношение интенсивностей аналитической линии и рассеянного излучения успешно применяется при определении малых содержаний элемента и не очень сильных изменениях состава наполнителя. В знаменателе отношения способа стандарта-фона целесообразно использовать степенную функцию интенсивности рассеянного излучения. Для расширения области содержаний определяемого элемента в регрессионных уравнениях связи как один из факторов целесообразно использовать интенсивность рассеянного излучения. Для уменьшения числа градуировочных образцов возможно применение способа теоретических поправочных коэффициентов, где учет влияния наполнителя осуществляется на основе интенсивности рассеянного излучения.

Нестандартное использование рассеянного излучения

В этом разделе мы рассмотрим работы, где рассеянное излучение использовалось в качестве основного параметра для решения аналитических задач. К таковым следует отнести работы, посвященные определению элементов с малыми атомными номерами. Использование флуоресцентного излучения в этих случаях либо сильно затруднено, либо вообще невозможно. Это связано, в первую очередь, с малыми значениями выхода флуоресценции или с невозможностью измерения рентгеновского спектра, например, при определении содержаний водорода. Одной из первых в этом перечне является работа [111], в которой показана возможность определения соотношения углерода и водорода в нефтепродуктах. Для этого авторы использовали отношение интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного пробой характеристического излучения вольфрамового анода рентгеновской трубки (WL_{α}). В работе [112] показана возможность прямого количественного рентгено-спектрального определения углерода, водорода и кислорода в органических соединениях, состоящих из этих элементов. В качестве аналитических параметров в регрессионных уравнениях авторы [112] использовали интенсивности когерентно и некогерентно рассеянных линий меди и палладия и их произвольные отношения. Полученные расчетные градуировочные зависимости были применены для оценки правильности анализа на моделях

различных органических соединений – крахмал, глюкоза, бутиловый спирт, лимонная и щавелевая кислоты и др. Экспериментальная проверка проводилась на рентгеновском сканирующем спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» с рентгеновской трубкой БХВ-17 (анод Pd), в спектре которой сильно выражена медная линия. Проверка показала удовлетворительные результаты определений H, O и C предложенным способом.

Удачным следует признать использование интенсивности рассеянного излучения при определении различных элементов в воде и других органических соединениях, а также воды в почвах для сельскохозяйственных целей. В работах [113, 114] подробно рассмотрены различные практически важные случаи, в которых использовалось, в основном, некогерентная составляющая рассеянного первичного излучения, оказавшаяся весьма чувствительным параметром для такого типа задач.

Отметим также работы, где интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучений или отношение этих интенсивностей использовались для определения толщины покрытия [115, 116].

Заключение

Таким образом, использование интенсивности рассеянного рентгеновского излучения позволяет в ряде случаев существенно упростить решение сложных аналитических задач и компенсировать влияние трудноконтролируемых факторов. Для элементов с $Z < 20$ необходимо учитывать эффект многократного рассеяния. При использовании отношения интенсивностей флуоресцентного и рассеянного излучений (способ стандарта-фона) целесообразно применять в знаменателе степенную функцию интенсивности рассеянного излучения.

Для уменьшения числа градуировочных образцов возможно использование способа теоретических поправок на основе рассеянного излучения.

При моделировании аналитических задач с применением рассеянного излучения необходимо учитывать влияние аномального рассеяния в случае близости энергии края поглощения элемента образца и энергии рентгеновского излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М.: ГИТТЛ, 1953. 455 с.
2. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М.: Атомиздат, 1973. 264 с.
3. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М.: ИЛ, 1936. 572 с.
4. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М.: Физматлит, 2007. 240 с.
5. Kissel L., Pratt R.H., Roy S.C. Rayleigh scattered by neutral atoms, 100 eV to 10 MeV // *Physics revue*. A. 1980. V. 22, № 5. P. 1970-2004.
6. Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross section / J.H. Hubbell [et al.] // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1975. V. 4, № 3. P. 471-538.

7. Hubbell J.H., Overbo I. Relativistic atomic form factors and photon coherent scattering cross sections // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1970. V. 8, № 1. P. 69-105.
8. Подоляко С.В., Лукьянова Е.Г. Численное моделирование трансформация рентгеновского излучения в объектах с учетом влияния форм-факторов на угловое распределение фотонов. Препринт. Москва, Институт прикладной математики РАН. 2004. 19 с.
9. Пинскер З.Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 368 с.
10. X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables (version 2.1) // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. [Электронный ресурс] <http://physics.nist.gov/ffast> (дата обращения 05.02.2013).
11. Аккерман А.Ф., Никитушев Ю.М., Ботвин В.А. Решение методом Монте-Карло задач переноса быстрых электронов в веществе. Алма-Ата: Наука, 1972. 163 с.
12. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей реальными кристаллами в области аномального рассеяния / Л.И. Даценко [и др.], Киев: Академперіодика, 2000. 352 с.
13. Validity of Form-Factor, Modified-Form-Factor and Anomalous-Scattering-Factor Approximations in Elastic Scattering Calculations / Lynn Kissel [et al.] // *Acta Crystallographica*. A51, 1995. pp. 271-288. <http://physci.llnl.gov/Research/scattering/elastic.html>.
14. Szaloki I. Empirical equation for atomic form factor and incoherent scattering functions // *X-ray spectrometry*. 1996. V. 25, № 1. P. 21-28.
15. Маренков О.С. Комков Б.Г., Эпштейн М.З. Атомные форм-факторы с учетом дисперсионных поправок // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. Л.: Машиностроение. 1981. № 25. С. 204-207.
16. Yalcin P., Kurucu Y., Sahin Y. Incoherent scattering function for some elements with $23 \leq Z \leq 81$ // *X-ray spectrometry*. 2002. V. 31, № 1. P. 100-102.
17. Rao D.V., Cesareo R., Gigante G.E. Elastic scattering and associated anomalous dispersion in the energy range $8.63 \leq E \leq 42.75$ keV from heavy atoms // *X-ray spectrometry*. 1998. V. 27, № 6. P. 381-389.
18. X-ray scattering cross section for molecule s plastics, tissues and few biological materials / T. Takeda [et al.] // *J. Trace and microprobe technique*. 2002. V. 20, № 3. P. 327-361.
19. Inelastic and elastic scattering differential cross-section of 59,5 keV photons Cu and Zn targets / O. Simsek [et al.] // *X-ray spectrometry*. 2004. V. 33, № 6. P. 349-353.
20. Poletti M.E., Goncalves O.D., Mazzaro I. Coherent and incoherent scattering of 17,44 and 6,93 keV X-ray photons scattered from biological and biological-equivalent samples: characterization of tissues // *X-ray spectrometry*. 2002. V. 31, № 1. P. 57-61.
21. Маренков О.С., Зверев А.И. О дифференциальных коэффициентах когерентного рассеяния рентгеновского и гамма – излучения в аномально-дисперсионной области // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. Л.: Машиностроение. 1987. № 31. С. 111-113.
22. Van Gysel M., Lemberger P., Espen P.Van. Description of Compton peaks in energy – dispersive X-ray fluorescence spectra // *X-ray spectrometry*. 2003. V. 32, № 2. P. 139-147.
23. Бахтиаров А.В., Чернобережская С.А. Коэффициенты рассеяния рентгеновских лучей // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. Л.: Машиностроение. 1972. № 11. С. 200-218.
24. Маренков О.С., Эпштейн М.З. Программа расчета дифференциальных и интегральных сечений когерентного и некогерентного рассеяния рентгеновских и гамма – квантов // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. Л.: Машиностроение. 1979. № 22. С. 175-176.
25. Roy S.C. Elastic scattering of photons: Perspectives and present status // *X-ray spectrometry*. 1999. V. 28. P. 376-378.
26. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, ГРФМЛ, 1982. 374 с.
27. Выбор оптимальных условий рентгеноспектрального определения элементов с большими и средними атомными номерами способом стандарта-фона / А.В.Конев [и др.] // *Журнал аналитической химии*. 1984. Т. 39, № 4. С. 599-605.
28. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный анализ в геологии и геохимии. Л.: Недра, 1985. 144с.
29. Дуймакаев Ш.И. Цветянский А.Л. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ гетерогенных материалов способом стандарта-фона с исследованием скачка интенсивности рассеяния вблизи края поглощения определяемого элемента // *Атомная спектроскопия и спектральный анализ*. Киев: Знание, 1975. С. 22-23.
30. Бахтиаров А.В., Пшеничный Г.А. Формулы для приближенного расчета дифференциальных сечений рассеяния рентгеновского излучения малой энергии // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. Л.: Машиностроение. 1973. № 12. С. 68-72.
31. Цветянский А.Л. Учет влияния неизмеряемых компонентов и трудноконтролируемых факторов на результаты рентгенофлуоресцентного анализа: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: Ростов-на-Дону. 2010. 226 с.
32. Беда А.Г., Липкин И.М. Наблюдение аномальной энергетической зависимости сечения релеевского рассеяния γ -излучения // *Известия АН СССР, серия физическая*. 1980. № 1. С. 163-167.
33. Cromer D.T., Mann J.B. X-ray scattering factors computer from numerical Hartree-Fock wave functions // *Acta crystallographica. Section A*. 1968. V. 24, № 2. P. 321-324.
34. Goncalves O.D., Magalhaes S.D. Accurate Rayleigh differential cross-sections for 60 keV photons. The Ag case // *Radiation Physics and Chemistry*. 2000. № 59. P. 201-209.
35. Differential cross-section measurements for inelastic scattering of 22.1 keV photons by elements with $4 \leq Z \leq 69$ /A. Kumar [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2002. № 194. P. 99–104.
36. Inelastic scattering of 59.5 keV photons by elements with $13 \leq Z \leq 82$ / Shahi J.S. [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2001. V. 179. P. 15-23.
37. Boke Aysun. The total incoherent scattering cross section for low - Z elements // *Radiation physics and chemistry*. 2013. № 83. P. 34-41.
38. Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Д. Рентгеновское синхротронное излучение в физико – химических исследованиях // *Успехи химии*. 2001. Т. 70, № 5. С. 430-463.
39. Каминский Е.Ю. Рентгеноспектральный флуоресцентный многокомпонентный анализ проб железомарганцевых конкреций в судовых условиях: автореф. дисс. ... канд. тех. наук. Санкт-Петербург, 2000. 20 с.
40. Plesch R. Die verbesserung rontgenanalytischer ergebnisse durch eine modifizierte streustrahlungs-quotienten-methode // *Microchimical Acta*. 1976. № 2. P. 429-441.
41. Мамиконян С.В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. М.: Атомиздат, 1976. 278 с.
42. Bao S.X. A power function relation between mass attenuation coefficient and $RhK\alpha$ Compton peak Intensity and its application to XRF analysis // *X-ray spectrometry*. 1997. V. 26, № 1. P. 23-27.

43. Franzini M., Leony L., Saitta M. Determination of the X-ray mass absorption coefficient by measurement of the intensity of $AgK\alpha$ Compton scattered Radiation // X-ray spectrometry. 1976. V. 5, № 3. P. 84-87.
44. De Long S.E., McCullough D. Compton scattered tungsten X-rays as measure of mass absorption coefficients in rocks // American mineralogist. 1973. V. 58. P. 1073-1075.
45. Plesch R. Hilfsmethoden der matrixkorrektur in der rontgen spektrometrie // Fresenius Z. anal. chem. 1980. V. 302, № 5. P. 393-397.
46. George R., Schiekel M. Application limits in using backscattered radiation for matrix correction in X-ray fluorescence analysis // Journal of radioanalytical Chemistry. 1983. V. 79, № 2. P. 233-243.
47. Reynolds R.C. Jr. Matrix corrections in trace element analysis by X-ray fluoresce: estimation of the mass absorption coefficient by Compton scattering // American Mineralogist. 1963. V. 48, № 9-10. P. 273-276
48. Bao S.X. Absorption correction method based on the power function of continuous scattered radiation // X-ray spectrometry. 1998. V. 27, № 1. P. 332-336.
49. Harvey P.K., Atkin B.P. The estimation of mass absorption coefficients: extensions to the use of $RhK\alpha$ Compton radiation and intensity ratios // American Mineralogist. 1982. V. 67, № 5-6. P. 534-537.
50. Цветянский А.Л., Баева Е.П., Дуймакаев Ш.И. К исследованию зависимости отношения интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного излучения от величины массового коэффициента рассеяния образца // Аппаратура и методы рентгеноспектрального анализа. Л.: Машиностроение, 1981. № 26. С. 135-138.
51. Леман Е.П. Рентгенорадиометрический метод опробования месторождений цветных и черных металлов. Л.: Недра, 1978. 231с.
52. Wolf S.J. Matrix determination with scattered tube lines // X-ray spectrometry. 1997. V. 26, № 2. P. 85-91.
53. Рехколайнен Г.И. Исследование рассеянного рентгеновского излучения в области L-спектра флуоресценции редкоземельных элементов // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение. 1972. № 10. С. 89-94.
54. Effective atomic numbers and electron densities of $CuGaSe_2$ semiconductor in the energy range 5-511 keV / A. Celik [et al.] // X-ray spectrometry. 2008. № 5, V. 37. P. 490-494.
55. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука, 1969. 336 с.
56. Веригин А.А., Наумик А.И., Маджара Е.О. Исследование зависимости интенсивности некогерентного рассеяния от эффективного атомного номера сложных проб и ее использование в рентгеноспектральном анализе // Тез. докл. V Всерос. конф. по рентгеноспектр. анализу, Иркутск, 2006. С. 96.
57. Особенности рассеяния рентгеновского излучения в диапазонах длин волн 0,04-0,09 нм и 0,3-0,8 нм / А.А. Муханова [и др.] // Тез. докл. V Всерос. конф. по рентгеноспектр. анализу. Иркутск, 2006. С. 14.
58. Цветянский А.Л., Еритенко А.Н. К вопросу о величине эффективного номера среды // Материалы VII Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу. Краснодар. 2008. С. 127.
59. Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л. Использование рассеянного первичного излучения при рентгеноспектральном анализе методом теоретических поправок // Заводская лаборатория. 1984. Т. 36, № 11. С. 20-24.
60. Цветянский А.Л. Физические особенности реализации способа стандарта-фона при рентгеноспектральном анализе поликристаллических образцов широкоизменяющегося состава: Дисс. канд. ... физ.-мат. наук: Ростов-на-Дону, 1981. 227 с.
61. Веригин А.А. Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ. Применение в промышленности. Томск: Изд-во Томского университета, 2005. 242 с.
62. Alvarez R. P., Van Espen P., Quintana A. A. Assessing scattering effects in annular radioisotope excited // X-ray spectrometry. 2004. V. 33, № 1. P. 74-82.
63. Effective atomic number for gamma ray interaction at 59,54 keV in heterogeneous layers of materials using Am^{241} gamma rays / P. Latha [et al.] // Radiation physics and chemistry. 2012. V. 81. P. 1817-1822.
64. Способ стандарта-фона в рентгеновском спектральном флуоресцентном анализе / А.Н. Смагунова [и др.] // Заводская лаборатория. 1964. Т. 30, № 4. С. 426-431.
65. Ленин С.С., Сериков И.В. Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ геологических порошковых проб методом стандарта-фона с использованием некогерентного рассеяния // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение. 1969. № 4. С. 161-168.
66. Бахтиаров А.В. Возможности способа стандарта-фона в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение. 1978. № 21. С. 3-15.
67. Бахтиаров А.В., Николаев В.П., Межевич А.Н. Исследование применимости способа стандарта-фона при определении тяжелых элементов в легких средах рентгеноспектральным флуоресцентным методом // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение. 1974. № 13. С. 140-152.
68. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск. Наука, 1994. 264 с.
69. Исследование состава фона в коротковолновой области рентгеновского спектра флуоресценции / Б.Л. Сухоруков [и др.] // Журнал аналитической химии. 1975. Т. 30, № 2. С. 372-376.
70. Бахтиаров А.В., Блохин М.А., Мейер В.А. Исследование фона коротковолнового спектрометра по Кошуа с использованием ППД высокого разрешения // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение. 1977. № 19. С. 118-134.
71. Учет изменения вещественного состава сложных сред при рентгенофлуоресцентном анализе по способу стандарта-фона / Г.А. Пшеничный [и др.] // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение. 1972. № 10. С. 121-131.
72. Определение интенсивности фона при рентгеноспектральном анализе на низкие содержания элементов с большими и средними атомными номерами / А.В. Конев [и др.] // Журнал аналитической химии. 1985. Т. 40, № 1. С. 68-72.
73. Van Sprang H.A., Bekkers M.H.J. Determination of light elements using X-ray spectrometry. Part 1. Analytical implication of using scattered tube lines // X-ray spectrometry. 1998. V. 27, № 1. P. 31-36.
74. Van Sprang H.A., Bekkers M.H.J. Determination of light elements using X-ray spectrometry. Part II. Boron in Glass // X-ray spectrometry. 1998. V. 27, № 1. P. 37-42.
75. Критерий оптимальности аппаратурных условий измерения интенсивности фона при рентгеноспектральном анализе способом стандарта-фона / А.В. Конев [и др.] // Журнал аналитической химии. 1985. Т. 49, № 3. С. 407-413.

76. Multielement analysis of plants by WDXRF using the scattered radiation correction method / S. Garivait [et al.] // X-ray spectrometry. 1997. V. 26, № 5. P. 257-264.
77. Gherase M.R., Fleming D.E.B. Fundamental parameter approach to XRF spectroscopy measurements of arsenic in polyester resin skin phantoms // X-ray spectrometry. 2008. V. 37, № 6. P. 483-489.
78. Друзь В.В. Применение рассеянного излучения для исключения влияния ослабляющих свойств проб при рентгеноспектральном определении больших содержаний элемента // Тез. докл. X Всесоюз. совещ. по рентгенов. спектроск. и рентгеноспектр. анализ, Алма-Ата, 1973. С. 32.
79. Рентгенофлуоресцентный анализ полиметаллических руд и их переделов в системе автоматического контроля качества / В.А. Зайцев [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 4. С. 3-11.
80. Бахтияров А.В., Зайцев В.А., Макарова Т.А. Многоэлементный анализ руд и продуктов их переработки по способу стандарта-фона с использованием модифицированного универсального уравнения // Журнал аналитической химии. 2007. Т. 62, № 4. С. 395-401.
81. Бахтияров А.В. Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием рассеянного излучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 9. С. 3-11.
82. Лаврентьев Ю.Г., Кузнецова А.И. Уравнения связи в рентгенофлуоресцентном анализе // Заводская лаборатория. 1979. Т. 45, № 4. С. 315-326.
83. Гурвич Ю.М., Калинин Б.Д., Межевич А.Н. Применение метода множественной регрессии в рентгеноспектральном анализе // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение. 1974. № 13. С. 122-128.
84. Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л. Рентгеноспектральный анализ высоких содержаний элементов способом стандарта-фона // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66, № 3. С. 9-12.
85. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965. 340 с.
86. Китов Б.И. Инструментальная корректировка матричных эффектов при использовании рентгеноспектрального метода для количественного анализа химического состава и идентификации компонентов вещества: автореф. дис. ... докт. техн. наук. Иркутск. гос.ун-т, 2001. 47 с.
87. Verkhovodov P. Effect of crystal structure on the background intensity in XRF // X-ray spectrometry. 2005. V. 34, № 2. P. 169-171.
88. Verkhovodov P. Measurement of background components in wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry // X-ray spectrometry. 2006. V. 35, № 5. P. 296-304.
89. Верховодов П.А. Рентгеноспектральный анализ. Вопросы теории и способы унификации. Киев: Наукова Думка, 1984. 160 с.
90. Anderman G., Kemp I.W. Scattered X-ray internal standards in X-ray emission spectrometry // Analytical chemistry. 1958. V. 30, № 8. P. 1306-1309.
91. Влияние размера частиц при рентгеновском флуоресцентном анализе трехкомпонентных сред / В.А. Мейер [и др.] // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л. Машиностроение. 1978. № 20. С. 161-175.
92. Шполянский А.Я., Ш.И. Дуймакаев. Эффект гетерогенности образца в рентгеновской флуоресцентной спектрометрии // Деп. в ВИНТИ 9.07.82, № 3664-82. Ростовский гос. ун-т. Ростов-на-Дону. 53 с.
93. Дуймакаев Ш.И., Шполянский А.Я., Журавлев Ю.А. Гетерогенность анализируемых образцов в рентгеновской флуоресцентной спектрометрии // Заводская лаборатория. 1988. Т. 55, № 12. С. 24-34.
94. Изучение зависимости интенсивности фона в рентгенофлуоресцентном анализе от размера частиц излучателя / А.Н. Смагунова [и др.] // Журнал аналитической химии. 2001. Т. 56, № 9. С. 943-947.
95. Павлова Т.О., Финкельштейн А.Л., Воронов В.К. Сравнение вариантов уравнений способа стандарта-фона при рентгенофлуоресцентном определении макрокомпонентов в порошковых пробах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66, № 3. С. 6-9.
96. Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л., Шмытов А.И. Рентгеноспектральное определение высоких содержаний элемента с учетом зависимости коэффициента рассеяния от химического состава образца // Деп. в ВИНТИ 13.06.78, № 1680-78. Ростовский гос. ун-т. Ростов-на-Дону. 3 с.
97. Цветянский А.Л. Способ теоретических поправок с использованием интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в случае ограниченного числа спектрометрических каналов и неполной информации о составе калибровочного образца // Тез. докл. XIII Всесоюз. совещ. по рентгенов. и электрон. спектроскопии, Львов, 1981. С. 78.
98. Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л., Головкин С.А. Способ теоретических поправок при ограниченном числе спектрометрических каналов и неполной информации о составе калибровочного образца // Деп. в ВИНТИ 5.05.80, № 3623-80. Ростовский гос. ун-т. Ростов-на-Дону. 12 с.
99. Исследование зависимости величин теоретических поправок от химического состава проб при рентгеноспектральном анализе сталей / Ю.И. Величко [и др.] // Заводская лаборатория. 1977. Т. 43, № 4. С. 437-442.
100. Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л. Использование рассеянного первичного излучения при рентгеноспектральном анализе методом теоретических поправок // Заводская лаборатория. 1984. Т. 50, № 11. С. 20-24.
101. Еритенко А.Н., Цветянский А.Л. Использование первичного рентгеновского излучения при анализе твердотельных пленок // Реф. докл. II междунар. форума «Аналитика и аналитики», Воронеж, 2008. Т. 1. С. 134.
102. Nielson K.K. Progress in X-ray fluorescence correction method using scattered radiation // Advances X-ray analysis. 1979. V. 22. P. 303-315.
103. Касьянов П.М. Учет матричного эффекта при рентгенофлуоресцентном анализе вещества сложного химического состава // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 5. С. 15-19.
104. Karamanova J. Self-consistent empirical correction for matrix effects in X-ray analysis // Journal of radioanalytical chemistry. 1980. V. 57, № 2. P. 473-479.
105. Sitko R. Correction of matrix effects via scattered radiation in X-ray fluorescence analysis of samples collected on membrane filters // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2006. V. 21, P. 1062-1067.
106. Sitko R. Empirical coefficient models for X-ray fluorescence analysis of intermediate-thickness samples // X-ray spectrometry. 2005. V. 33, № 1. P. 11-18.
107. Ochi H., Watanabe S., Nakamura H. X-ray fluorescence analysis of lead in thin coating using the theoretical intensity of scattered X-rays // X-ray spectrometry. 2008. V. 37, № 3. P. 245-248.
108. Nielson, K.K. Matrix correction for energy dispersive x-ray fluorescence analysis of environmental samples with coherent/incoherent scattered x-rays // Analytical chemistry. 1977. V. 49, № 4. P. 641-648.
109. Wegryzynek D., Markowicz A., Chinea-Cano E. Application of the backscatter fundamental parameter method for *in situ*

element determination using a portable energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometer // X-ray spectrometry. 2003. V. 32, № 3. P. 245-248.

110. Investigation of geochemical composition of lake sediments using ED-XFR and ICP-AES techniques / I. Szaloki [et al.] // X-ray spectrometry. 1999. V. 28, № 5. P. 399-405.

111. Dwiggins C. Quantitative determination of low atomic number elements using intensity ratio of coherent to incoherent scattering of X-ray determination of hydrogen and carbon // Analytical chemistry. 1961. V. 33, № 1. P. 67-72.

112. Калинин Б.Д., Плотноиков 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.

113. Смагунова А.Н. Элементный рентгеноспектральный анализ органических материалов // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53, № 7. С. 678-690.

114. Measurement of soil water using Compton scattering / Y. Sahin [et al.] // X-ray spectrometry. 2011. V. 40, № 4. P. 315-318.

115. Araujo M.F., Van Espen P., Van Grieken R. Determination of sample thickness via scattered radiation in X-ray fluorescence spectrometry with filtered continuum excitation // X-ray spectrometry. 1990. V. 19, № 5. P. 29-33.

116. Giaouque R.D. A novel method to ascertain sample mass thickness and matrix effects for X-ray fluorescence element determinations // X-ray spectrometry. 1994. V. 23, № 5. P. 160-168.

USE OF INTENSITY OF THE X-RAY RADIATION DISSEMINATED BY SUBSTANCE IN PRACTICE OF X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS

A.L. Tsvetyanskii and A.N. Eritenko

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education "Southern Federal University"

105 B. Sadovaia St., Rostov-on-Don, 344004, Russian Federation

jecker@inbox.ru

In the present review the works devoted to the theory and use of scattered radiation in practice of X-ray fluorescent analysis are considered and critically discussed. The physical principles of dispersion of x-ray photons in substance are in detail considered, the approximating ratios describing dependences of differential coefficients of coherent and incoherent dispersion for various atomic numbers and wide range of energy and corners are studied. Results of calculations of differential sections of dispersion are compared with experimental results of authors of articles. The special attention is paid to the questions connected with abnormal dispersion and its influence on results of X-ray fluorescent analysis. The most part of considered articles is devoted to various techniques of use of scattered radiation. Expediency of use of intensity of scattered radiation in the regression equations and a way of theoretical amendments is shown. Questions of practical use of the perspective relation – intensity of the fluorescent line of a defined element and a power function of intensity of dispersion are considered. The great interest is caused by works on non-standard use of scattered radiation: to determination of thickness of coverings and easy elements when measurement of fluorescent radiation or is strongly complicated, or in general it is impossible. In conclusion of the review conclusions are drawn and recommendations are made.

Key words: X-ray fluorescent analysis, intensity of scattered radiation, differential coefficients of coherent and incoherent dispersion, differential section of dispersion, abnormal dispersion.

REFERENCES

1. Blokhin M.A. *Fizika rentgenovskikh luchej* [Physics of X-rays]. Moscow, State publishing house of technical and theoretical literature, 1953. 455 p. (in Russian).

2. Plotnikov R.I., Pshenichnyi G.A. *Fluorestsentnyi rentgenoradiometricheskii analiz* [X-ray fluorescent radiometric analysis]. Moscow, Atomizdat, 1973. 264 p. (in Russian).

3. Dzheims R. *Opticheskie printsipy difraktsii rentgenovskikh luchej* [Optical principles of X-ray diffraction]. Moscow, IL, 1936. 572 p.

4. Pavlinskii G.V. *Osnovy fiziki rentgenovskogo izlucheniia* [Basic physics of X-rays]. Moscow, Fizmatlit, 2007. 240 p. (in Russian).

5. Kissel L., Pratt R.H., Roy S.C. Rayleigh scattered by neutral atoms, 100 eV to 10 MeV. *Physics revue. A*, 1980, vol. 22, no. 5, pp. 1970-2004.

6. Hubbell J.H., Veilgele W.J., Briggs E.A., Brown R.T., Cromer D.T., Howerton R.J. Atomic form factors, incoherent scattering

functions, and photon scattering cross section. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1975, vol. 4, no. 3, pp. 471-538.

7. Hubbell J.H., Overbo I. Relativistic atomic form factors and photon coherent scattering cross sections. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1970, vol. 8, no. 1, pp. 69-105.

8. Podoliako S.V., Luk'ianova E.G. *Chislennoe modelirovanie transformatsiia rentgenovskogo izlucheniia v ob'ektakh s uchetom vliianiia form-faktorov na uglovoe raspredelenie fotonov* [The account of influence of form-factor on angular distribution of photons at numerical modeling transformations of X-ray radiation in objects]. Moscow, 2004. 19 p. (in Russian).

9. Pinsker Z.G. *Dinamicheskoe rasseianie rentgenovskikh luchej v ideal'nykh kristallakh* [Dynamic X-ray scattering in perfect crystals]. Moscow, Nauka, 1974. 368 p.

10. NIST X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables (version 2.1). Available: <http://physics.nist.gov/ffast> [2008, April 26]. (accessed 5 February 2013).

11. Akkerman A.F., Nikitushev Iu.M., Botvin V.A. *Reshenie metodom Monte-Karlo zadach perenosa bystrykh elektronov*

- v veshchestv [The decision by the Monte Carlo transport problems fast electrons in matter]. Alma-Ata, Nauka, 1972. 163 p. (in Russian).
12. Dotsenko L.I., Klado V.P. *Dinamicheskoe rasseianie rentgenovskikh luchei real'nymi kristallami v oblasti anomal'nogo rasseianiia* [Dynamic X-ray scattering by real crystals in anomalous scattering]. Kiev, Akademperiodika, 2000. 352 p. (in Russian).
 13. Kissel L., Zhou B., Roy S.C., Gupta S.K.S. and Pratt R.H. Validity of Form-Factor, Modified-Form-Factor and Anomalous-Scattering-Factor Approximations in Elastic Scattering Calculations. *Acta Crystallographica*, 1995, A51, pp. 271-288. Available: <http://physci.lnl.gov/Research/scattering/elastic.html>.
 14. Szaloki I. Empirical equation for atomic form factor and incoherent scattering functions. *X-ray spectrometry*, 1996, vol. 25, no.1, pp. 21-28.
 15. Marenkov O.S., Komkov B.G., Jepshtejn M.Z. [Atomic form factors, taking into account dispersion corrections]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis.], Leningrad, 1981, vol. 25, pp. 204-207. (in Russian).
 16. Yalcin P., Kurucu Y., Sahin Y. Incoherent scattering function for some elements with $23 \leq Z \leq 81$. *X-ray spectrometry*, 2002, vol. 31, no.1, pp. 100-102.
 17. Rao D.V., Cesareo R., Gigante G.E. Elastic scattering and associated anomalous dispersion in the energy range $8.63 \leq E \leq 42.75$ keV from heavy atoms. *X-ray spectrometry*, 1998, vol. 27, no. 6, pp. 381-389.
 18. Takeda T., Itai Y., Akatsuka T., Cesareo R., Brunetti A., Gigaante G.E. X-ray scattering cross section for molecules plastics, tissues and few biological materials. *J. Trace and microprobe technique*, 2002, vol. 20, no. 3, pp. 327-361.
 19. Simsek O., Ertugrul M., Budak G., Karabulut A. Inelastic and elastic scattering differential cross-section of 59,5 keV photons Cu and Zn targets. *X-ray spectrometry*, 2004, vol. 33, no. 6, pp. 349-353.
 20. Poletti M.E., Goncalves O.D., Mazzaro I. Coherent and incoherent scattering of 17,44 and 6,93 keV X-ray photons scattered from biological and biological-equivalent samples: characterization of tissues. *X-ray spectrometry*, 2002, vol. 31, no. 1, pp. 57-61.
 21. Marenkov O.S., Zverev A.I. [The differential coefficients of coherent scattering of X-ray and gamma - radiation in the anomalous dispersion region]. *Apparatura i Metody Rrentgenovskogo Analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1987, no. 31, pp. 111-113 (in Russian).
 22. Van Gysel M., Lemberger P., Espen P.Van. Description of Compton peaks in energy – dispersive X-ray fluorescence spectra. *X-ray spectrometry*, 2003, vol. 32, no. 2. pp. 139-147.
 23. Bakhtiarov A.V., Chernoberezhskaja S.A. [X-ray scattering coefficients] *Apparatura i Metody Rrentgenovskogo Analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1972, no. 11, pp. 200-218 (in Russian).
 24. Marenkov O.S., Epshtejn M.Z. [Program for calculating differential and integral cross sections for coherent and incoherent scattering of X-ray and gamma – quanta] *Apparatura i Metody Rrentgenovskogo Analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1979, no. 22, pp. 175-176 (in Russian).
 25. Roy S.C. Elastic scattering of photons: Perspectives and present status. *X-ray spectrometry*, 1999, vol. 28, pp. 376-378.
 26. Blokhin M.A., Shveitser I.G. *Rentgenospektral'nyi spravochnik* [X-ray directory]. Moscow, Nauka. 1982. 374 p. (in Russian).
 27. Konev A.V., Grigor'ev E.V., Astakhova N.A., Sukhovol'skaia N.A., Rubtsova S.N., Smagunova A.N. [Choice of optimal conditions of X-ray determination of elements with high atomic numbers and middle-way standard background]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1984, vol. 39, no. 4, pp. 599-605 (in Russian).
 28. Bakhtiarov A.V. *Rentgenospektral'nyi analiz v geologii i geokhimi* [X-ray analysis in geology and geochemistry]. Leningrad, Nedra, 1985. 144 p. (in Russian).
 29. Duimakaev Sh.I., Tsvetianskii A.L. [X-ray fluorescence analysis of heterogeneous materials-standard way to research the background jump scattering intensity near the absorption edge of the element]. *Trudy Simpoziuma "Atomnaia spektroskopii i spektral'nyi analiz* [Proc. Symp. "Atomic spectroscopy and spectral analysis]. Kiev, 1975, pp. 22-23 (in Russian).
 30. Bakhtiarov A.V., Pshenichnyi G.A. [Formulas for the approximate calculation of the differential cross sections of low-energy X-rays] *Apparatura i Metody Rrentgenovskogo Analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1973, no. 12, pp. 68-72 (in Russian).
 31. Tsvetyanskii A.L. *Uchet vliianiia neizmeriaemykh komponentov i trudnokontroliruemyykh faktorov na rezul'taty rentgenofluorestsennogo analiza*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Accounting for the effect of unmeasured components and unmanageable factors on the XRF results. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Rostov-on-Don, 2010. 226 p. (in Russian).
 32. Beda A.G., Lipkin I.M. [Observation of anomalous energy dependence of the cross section of Rayleigh scattering γ -radiation]. *Izvestiia AN SSSR, seriia fizicheskaja* [Proceedings of the USSR, physical series], 1980, no. 1, pp. 163-167 (in Russian)
 33. Cromer D.T., Mann J.B. X-ray scattering factors computer from numerical Hartre-Fock wave functions. *Acta crystallographica. Section A*, 1968, vol. 24, no. 2, pp. 321-324.
 34. Goncalves O.D., Magalhaes S.D. Accurate Rayleigh differential cross-sections for 60 keV photons. The Ag case. *Radiation Physics and Chemistry*, 2000, no. 59, pp. 201-209.
 35. Kumar A., Shahia J.S., Purib S., Mehtaa D., Singh N. Differential cross-section measurements for inelastic scattering of 22.1 keV photons by elements with $4 \leq Z \leq 69/A$. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, no. 194, pp. 99-104.
 36. Shahi J.S., Kumar A., Mehta D., Puri S., Garg M.L., Singh N. Inelastic scattering of 59,5 keV photons by elements with $13 \leq Z \leq 82$. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2001, vol. 179, pp. 15-23.
 37. Boko Aysun. The total incoherent scattering cross section for low Z elements. *Radiation physics and chemistry*, 2013, no. 83, pp. 34-41.
 38. Zubavichus Ia.V., Slovokhotov Iu.D. [X-ray synchrotron radiation in physicochemical studies]. *Uspekhi khimii* [Successes chemistry], 2001, vol. 70, no.5, pp. 430-463 (in Russian)
 39. Kaminskii E.Iu. *Rentgenospektral'nyi fluorestsennyi mnogokomponentnyi analiz prob zhelezomargantsevykh konkretnykh v sudovykh usloviakh. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk* [X-ray fluorescence analysis of multicomponent samples of ferromanganese nodules in the marine environment. Author's abstract of Ph.D. sci. diss.]. Sankt-Peterburg, 2000. 20 p. (in Russian)
 40. Plesch R. Die verbesserung rontgenanalytischer ergebnisse durch eine modifizierte streustrahlungs-quotienten-methode. *Microchimical Acta*. 1976, no. 2, pp. 429-441
 41. Mamikonian S.V. *Apparatura i metody fluorestsennogo rentgenoradiometricheskogo analiza* [Apparatus and methods for fluorescent X-ray radiometric analysis]. Moscow, Atomizdat, 1976. 278 p. (in Russian)
 42. Bao S.X. A power function relation between mass attenuation coefficient and $RhK\alpha$ Compton peak Intensity and its application to XRF analysis. *X-ray spectrometry*, 1997, vol. 26, pp. 23-27.
 43. Franzini M., Leony L., Saitta M. Determination of the X-ray mass absorption coefficient by measurement of the in-

- tensity of AgK α Compton scattered Radiation. *X-ray spectrometry*, 1976, vol 5, no. 3, pp. 84-87.
44. De Long S.E., McCullough D. Compton scattered tungsten X-rays as measure of mass absorption coefficients in rocks. *American mineralogist*, 1973, vol. 58, pp. 1073-1075.
 45. Plesch R. Hilfsmethoden der matrixkorrektur in der rontgen spektrometrie. *Fresenius Z. anal.chem.*, 1980, vol. 302, no. 5, pp. 393-397.
 46. George R., Schiekel M. Application limits in using back-scattered radiation for matrix correction in X-ray fluorescence analysis. *Journal of radioanalytical Chemistry*, 1983, vol. 79, no. 2, pp. 233-243.
 47. Reynolds R.C. Jr. Matrix corrections in trace element analysis by X-ray fluoresce: estimation of the mass absorption coefficient by Compton scattering. *American Mineralogis*, 1963, vol. 48, no. 9-10, pp. 273-276.
 48. Bao S.X. Absorption correction method based on the power function of continuous scattered radiation. *X-ray spectrometry*, 1998, vol. 27, no. 1, pp. 332-336.
 49. Harvey P.K., Atkin B.P. The estimation of mass absorption coefficients: extensions to the use of Rh K α Compton radiation and intensity ratios. *American Mineralogist*, 1982, vol. 67, no. 5-6, pp. 534-537.
 50. Tsvetianskii A.L., Baeva E.P., Duimakaev Sh.I. [For the dependence of the intensity ratio of coherent and incoherent scattered radiation on the value of the mass of the scattering coefficient of the sample]. *Apparatura i Metody Rrentgenovskogo Analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1981, no. 26, pp. 68-72 (in Russian).
 51. Leman E.P. *Rentgenoradiometricheskii metod oprobvaniia mestorozhdenii tsvetnykh i chernykh metallov* [X-ray radiometric method of testing fields of ferrous and nonferrous metals]. Leningrad, Nedra, 1978. 231 p. (in Russian)
 52. Wolf S.J. Matrix determination with scattered tube lines. *X-ray spectrometry*, 1997, vol. 26, pp. 85-91.
 53. Rekhkolainen G.I. [Investigation of the scattered X-rays in the L-fluorescence spectrum of rare earth elements]. *Apparatura i Metody Rrentgenovskogo Analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1972, no. 10, pp. 89-94 (in Russian).
 54. Celik A, Cevik U., Bacaksiz E. and Celik N. Effective atomic numbers and electron densities of CuGaSe₂ semiconductor in the energy range 5-511 KeV. *X-ray spectrometry*, 2008, vol. 37, pp. 490-494
 55. Losev N.F. *Kolichestvennyi rentgenospektral'nyi fluorestsentyi analiz* [Quantitative X-ray fluorescence analysis]. Moscow, Nauka, 1969. 336 p. (in Russian).
 56. Verigin A.A., Naumik A.I., Madzhara E.O. [The study of the intensity of incoherent scattering on the effective atomic number of complex samples and its use in X-ray analysis]. *Trudy V Vserossiiskoi konferentsii po rentgenospektral'nomu analizu* [Proceedings of the Fifth All-Russian Conference on X-ray analysis]. Irkutsk, 2006, p. 96 (in Russian).
 57. Mukhanova A.A., Filippov M.N., Kupriianova T.A., Liamina O.N. [Scattering of X-ray radiation in the wavelength ranges of 0.04 - 0.09 nm and 0.3 - 0.8 nm]. *Trudy V Vserossiiskoi konferentsii po rentgenospektral'nomu analizu* [Proceedings of the Fifth All-Russian Conference on X-ray analysis]. Irkutsk, 2006, p. 14 (in Russian).
 58. Tsvetianskii A.L., Eritenko A.N. [On the value of the effective room environment]. *Trudy VII Vserossiiskoi konferentsii po rentgenospektral'nomu analizu* [Proceedings of the VII All-Russian Conference on X-ray analysis]. Krasnodar, 2008, p. 127 (in Russian).
 59. Duimakaev Sh.I., Tsvetianskii A.L. [Using scattered primary radiation at X-ray analysis by theoretical correction]. *Zavodskaiia laboratoriia* [Industrial laboratory], 1984, vol. 36, no. 11, pp. 20-24 (in Russian).
 60. Tsvetianskii A.L. *Fizicheskie osobennosti realizatsii sposobna standarta-fona pri rentgenospektral'nom analize polikristallicheskiikh obraztsov shirokoizmeniaiushchegosia sostava*. Diss. kand. fiz.-mat. nauk [Ph.D. phis. and math. sci. diss.]. Rostov-on-Don, 1981. 227 p. (in Russian).
 61. Verigin A.A. *Energodispersionnyi rentgenospektral'nyi analiz. Primenenie v promyshlennosti* [Energy dispersive X-ray analysis. Industrial Applicability]. Tomsk, Tomsk University, 2005. 242 p. (in Russian).
 62. Alvarez R. P., Van Espen P., Quintana A. A. Assessing scattering effects in annular radioisotope excited. *X-ray spectrometry*, 2004, vol. 33, no. 1. pp. 74-82.
 63. Latha P., Vinodkumar A.M., Varier K.M., Babu B.R.S., Joseph A., Abdullan K.K., Unnikrishnan M.P. Effective atomic number for gamma ray interaction at 59,54 keV in heterogeneous layers of materials using Am²⁴¹ gamma rays. *Radiation physics and chemistry*, 2012, vol. 81, pp. 1817-1822.
 64. Smagunova A.N., Belova R.A., Afonin V.P., Losev N.F. [Method standard background in the X-ray spectral fluorescence analysis]. *Zavodskaiia laboratoriia* [Industrial laboratory], 1964, vol. 30, no. 4, pp. 426-431 (in Russian).
 65. Lenin S.S., Serikov I.V. [X-ray fluorescence analysis of geological samples by standard powder-background using incoherent scatter]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1969, no. 4, pp. 161-168 (in Russian).
 66. Bakhtiarov A.V. [Possible ways of standard background in X-ray fluorescence analysis]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis.], Leningrad, 1978, no. 21, pp. 3-15 (in Russian).
 67. Bakhtiarov A.V., Nikolaev V.P., Mezhevich A.N. [Study the applicability of the standard method of determining the background at the heavy elements in light media by X-ray fluorescence method]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis.], Leningrad, 1974, no. 13, pp. 140-152 (in Russian).
 68. Revenko A.G. *Rentgenospektral'nyi fluorestsentyi analiz prirodnykh materialov* [X-Ray Spectral Fluorescence Analysis of Natural Materials]. Novosibirsk, Nauka, 1994. 264 p. (in Russian).
 69. Sukhorukov B.L., Smagunova A.N., Pavlinskii G.V., Losev N.F. [The study of the background in the wavelength region of X-ray fluorescence spectrum]. *Zhurnal analiticheskoi himii* [Journal of Analytical Chemistry], 1975, vol. 30, no. 2, pp. 372-376 (in Russian).
 70. Bakhtiarov A.V., Blokhin M.A., Meier V.A. [Study background shortwave Cauchois spectrometer using high resolution FPD]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis.], Leningrad, 1977, no 19, pp. 118-134 (in Russian).
 71. Pshenichnyi G.A., Meier V.A., Katerinov K.S., Bakhtiarov A.V. [Accounting change of the material composition of complex media with X-ray fluorescence analysis by the method of standard-background]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1972, no 10, pp. 121-131 (in Russian).
 72. Konev A.V., Grigor'ev E.V., Astakhova N.A., Sukhovol'skaia N.E., Rubtsova S.N. [Determination of the background intensity in X-ray analysis of the low content of elements with high atomic numbers and average]. *Zhurnal analiticheskoi himii* [Journal of Analytical Chemistry], 1985, vol. 40, no. 1, pp. 68-72 (in Russian).
 73. Van Sprang H.A., Bekkers M.H.J. Determination of light elements using X-ray spectrometry. Part 1. Analytical implication

- of using scattered tube lines. *X-ray spectrometry*, 1998, vol. 27, no. 1, pp. 31-36.
74. Van Sprang H.A., Bekkers M.H.J. Determination of light elements using X-ray spectrometry. Part II. Boron in Glass. *X-ray spectrometry*, 1998, vol. 27, no. 1, pp. 37-42.
75. Konev A.V., Grigor'ev E.V., Astakhova N.A., Sukhovol'skaia N.E., Rubtsova S.N. [Optimality criterion instrumental background intensity measurement conditions in X-ray analysis method standard-background]. *Zhurnal analiticheskoi himii* [Journal of Analytical Chemistry], 1985, vol. 35, no. 3, pp. 407-413 (in Russian).
76. Garivait S., Quisefit J.P., de Chateaubourg P., Malingre G. Multi-element analysis of plants by WDXRF using the scattered radiation correction method. *X-ray spectrometry*, 1997, vol. 26, no. 5, pp. 257-264.
77. Gherase M.R., Fleming D.E.B. Fundamental parameter approach to XRF spectroscopy measurements of arsenic in polyester resin skin phantoms. *X-ray spectrometry*, 2008, vol. 37, no. 6, pp. 483-489.
78. Druz' V.V. [Application of the scattered radiation to eliminate the influence of debilitating X-ray properties of samples in determining the contents of a large element]. *Tezisy dokladov 10 Vsesoiuznogo soveshchaniia po rentgenovskoi spektroskopii i rentgenospektral'nomu analizu* [Abstracts of the X-Union Conference on X-ray spectroscopy and X-ray analysis]. Alma-Ata, 1973, pp. 32 (in Russian).
79. Zaitsev V.A., Makarova T.A., Barkov A.V., Bakhtiarov A.V. [X-ray fluorescence analysis of ores and their redistribution in the automatic quality control]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2007, vol. 73, no. 4, pp. 3-11 (in Russian).
80. Bakhtiarov A.V., Zaitsev V.A., Makarova T.A. [Multielemental analysis of ores and their products by the method of standard-background using a modified universal equation]. *Zhurnal analiticheskoi himii* [Journal of Analytical Chemistry], 2007, vol. 62, no. 4, pp. 395-401 (in Russian).
81. Bakhtiarov A.V. [X-ray fluorescence analysis using scattered radiation]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2009, vol. 75, no. 9, pp. 3-11 (in Russian).
82. Lavrent'ev Iu.G., Kuznetsova A.I. [Constraint equation in X-ray fluorescence analysis]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1979, vol. 45, no. 4, pp. 315-326 (in Russian).
83. Gurchik Iu.M., Kalinin B.D., Mezhevich A.N. [Application of multiple regression in the X-ray analysis]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1974, no. 13, pp. 122-128 (in Russian).
84. Duimakaev Sh.I., Tsvetianskii A.L. [XRF analysis of high contents of elements in the way the standard background]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2000, vol. 66, no. 3, pp. 9-12 (in Russian).
85. Nalimov V.V., Chernova N.A. *Statisticheskie metody planirovaniia ekstremal'nykh eksperimentov* [Statistical methods for planning of extreme experiment]. Moscow, Science, 1965. 340 p. (in Russian).
86. Kitov B.I. *Instrumental'naia korrekcirovka matrichnykh effektov pri ispol'zovanii rentgenospektral'nogo metoda dlia kolichestvennogo analiza khimicheskogo sostava i identifikatsii komponentov veshchestva*. Avtoreferat diss. dokt. tekhn. nauk [Instrumental correction of matrix effects by using X-ray method for the quantitative analysis of chemical composition and identification of the components of matter. Author's abstract of dr. sci. diss.]. Irkutsk, 2001. 47 p. (in Russian).
87. Verkhovodov P. Effect of crystal structure on the background intensity in XRF. *X-ray spectrometry*, 2005, vol. 34, no. 2, pp. 169-171.
88. Verkhovodov P. Measurement of background components in wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *X-ray spectrometry*, 2006, vol. 35, no. 5, pp. 296-304.
89. Verkhovodov P.A. *Rentgenospektral'nyi analiz. Voprosy teorii i sposoby unifikatsii* [X-ray analysis. Problems in the theory and methods of unification]. Kiev, Naukova Dumka, 1984. 160 p. (in Russian).
90. Anderman G., Kemp I.W. Scattered X-ray internal standards in X-ray emission spectrometry. *Analytical chemistry*, 1958, vol. 30, no. 8, pp. 1306-1309.
91. Meier V.A., Ivaniukovich G.A., Nakhbtsev V.S., Nakhbtseva V.N., Frolova L.K. [Effect of particle size on X-ray fluorescence analysis of ternary environments]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1978, no. 20, pp. 161-175 (in Russian).
92. Shpolianskii A.Ia., Duimakaev Sh.I. [The effect of heterogeneity of the sample in X-ray fluorescence spectrometry]. *Deponirovano v VINITI* [VINITI], 1982, no. 3664-82, 53 p. (in Russian).
93. Duimakaev Sh.I., Shpolianskii A.Ia., Zhuravlev Iu.A. [The heterogeneity of the samples analyzed in X-ray fluorescence spectrometry]. *Zavodskaiia laboratoriia* [Industrial laboratory], 1988, vol. 55, no. 12, pp. 24-34 (in Russian).
94. Smagunova A.N., Ondar U.V., Nikitina V.G., Kozlov V.A. [Study of the dependence of the background intensity in the X-ray fluorescence analysis of the particle size of the radiator]. *Zhurnal analiticheskoi himii* [Journal of Analytical Chemistry], 2001, vol. 56, no. 9, pp. 943-947 (in Russian).
95. Pavlova T.O., Finkel'shtein A.L., Voronov V.K. [Comparison of options equations method standard background at X-ray fluorescence determination macrocomponents in powder samples]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2000, vol. 66, no. 3, pp. 6-9 (in Russian).
96. Duimakaev Sh.I., Tsvetianskii A.L., Shmytov A.I. [X-ray spectral determination of high content of elements considering the dependence of the scattering coefficient of the chemical composition of the sample]. *Deponirovano v VINITI* [VINITI], 1978, no. 1680-78, 3 p. (in Russian).
97. Tsvetianskii A.L. [Theoretical correction method using the intensity of scattered X-rays in the case of a limited number of spectral channels and incomplete information on the composition of calibration sample]. *Tezisy dokladov XIII Vsesoiuznogo soveshchaniia po rentgenovskoi i elektronnoi spektroskopii* [Abstracts XIII All-Union Conference on X-ray and electron spectroscopy]. Lviv, 1981, p. 78 (in Russian).
98. Duimakaev Sh.I., Tsvetianskii A.L., Golovko S.A. [Theoretical correction method with a limited number of spectral channels and incomplete information on the composition of the calibration sample]. *Deponirovano v VINITI* [VINITI], 1980, no. 3623-80, 12 p. (in Russian).
99. Velichko Iu.I., Kalinin B.D., Mezhevich A.N., Plotnikov R.I., Revenko A.G. [Study of the dependence of values of theoretical corrected of the chemical composition of the samples with x ray analysis of steels]. *Zavodskaiia laboratoriia* [Industrial laboratory], 1977, vol. 43, no. 4, pp. 437-442 (in Russian).
100. Duimakaev Sh.I., Tsvetianskii A.L. [Using scattered primary radiation at X-ray analysis by theoretical correction]. *Zavodskaiia laboratoriia. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 1984, vol. 50, no. 11, pp. 20-24 (in Russian).
101. Eritenko A.N., Tsvetianskii A.L. [Using the primary X-rays in the analysis of solid films]. *Referaty dokladov II Mezhdunarodnogo Forumu «Analitika i analitiki»* [Abstracts

- II International Forum "Analytics and analysts". Voronezh, 2008, vol. 1, p.134 (in Russian).
102. Nielson K.K. Progress in X-ray fluorescence correction method using scattered radiation. *Advances X-ray analysis*, 1979, vol. 22, pp. 303-315.
103. Kas'ianov P.M. [Accounting matrix effect in X-ray fluorescence analysis of the substance of complex chemical composition]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2005, vol. 71, no. 5, pp. 15-19 (in Russian).
104. Karamanova J. Self-consistent empirical correction for matrix effects in X-ray analysis. *Journal of radioanalytical chemistry*, 1980, vol. 57, no. 2, pp. 473-479.
105. Sitko R. Correction of matrix effects via scattered radiation in X-ray fluorescence analysis of samples collected on membrane filters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, vol. 21, pp. 1062-1067.
106. Sitko R. Empirical coefficient models for X-ray fluorescence analysis of intermediate-thickness samples. *X-ray spectrometry*, 2005, vol. 33, no. 1, pp. 11-18.
107. Ochi H., Watanabe S., Nakamura H. X-ray fluorescence analysis of lead in tin coating using the theoretical intensity of scattered x-rays. *X-ray spectrometry*, 2008, vol. 37, no. 3, pp. 245-248.
108. Nielson, K.K. Matrix correction for energy dispersive x-ray fluorescence analysis of environmental samples with coherent/incoherent scattered x-rays. *Analytical chemistry*, 1977, vol. 49, no. 4, pp. 641-648.
109. Wegrzynek D., Markowicz A., Chinea-Cano E. Application of the backscatter fundamental parameter method for *in situ* element determination using a portable energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometer. *X-ray spectrometry*, 2003, vol. 32, no. 3, pp. 245-248.
110. Szaloki I., Somogyi A., Braun M., Toth A. Investigation of geochemical composition of lake sediments using ED-XFR and ICP-AES techniques. *X-ray spectrometry*, 1999, vol. 28, no. 5, pp. 399-405.
111. Dwiggin C. Quantitative determination of low atomic number elements using intensity ratio of coherent to incoherent scattering of X-ray determination of hydrogen and carbon. *Analytical chemistry*, 1961, vol. 33, no. 1, pp. 67-72.
112. Kalinin B.D., Plotnikov R.I., Rechinskii A.A. [On the possibility of determining the composition of organic compounds in the intensity of scattered X-rays]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2011, vol. 15, no. 2, pp. 163-169 (in Russian).]
113. Smagunova A.N. [Elemental X-ray analysis of organic materials]. *Zhurnal analiticheskoi himii* [Journal of Analytical Chemistry], 1998, vol. 53, no. 7, pp. 678-690 (in Russian).
114. Sahin Y., Adem U., Demet D., Mudahin O., Melek. Measurement of soil water using Compton scattering. *X-ray spectrometry*, 2011. vol. 40, no 4, pp. 315-318.
115. Araujo M.F., Van Espen P., Van Grieken R. Determination of sample thickness via scattered radiation in X-ray fluorescence spectrometry with filtered continuum excitation. *X-ray spectrometry*, 1990. vol. 19, no. 5, pp. 29-33.
116. Giaucque R.D. A novel method to ascertain sample mass thickness and matrix effects for X-ray fluorescence element determinations. *X-ray spectrometry*, 1994. vol. 23, no. 5, pp. 160-168.