
**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ**

УДК 543.426

© С. К. Савельев, А. В. Бахтиаров, В. Г. Семенов, Н. Б. Климова

**ВИРТУАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ДЛЯ ОБУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЙ**

Обозначены проблемы, возникающие при подготовке специалистов по сложным физическим методам анализа, которые могут быть решены созданием универсальных программных продуктов. Представляется описание схемы расчетов виртуального программно-моделирующего рентгеновского комплекса X-Energo, а также возможностей его использования в учебном процессе и исследованиях аналитических характеристик рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометрах различного типа. Комплекс X-Energo предоставляет возможности детального адекватного воспроизведения особенностей работы различных узлов рентгенофлуоресцентного спектрометра, а также приемов сбора, обработки и интерпретации данных.

Кл. сл.: рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофлуоресцентные спектрометры, рентгеновский энергодисперсионный спектрометр, уравнения связи, модифицированный способ стандарта-фона

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность подготовки специалистов в области сложных физических методов исследования и анализа вещества зависит от сбалансированности в программах подготовки двух составляющих: сведений об особенностях физических процессов, лежащих в основе изучаемого метода, и практических навыков в использовании возможностей конкретного оборудования для решения исследовательских или аналитических задач. При этом акцент в программах обучения может смещаться между этими двумя аспектами подготовки в зависимости от направленности учебного процесса на подготовку специалистов для той или иной сферы деятельности и от квалификации преподавателя. Первый аспект подготовки будем называть "теоретическим", а второй — "эмпирическим".

И если акцент на эмпирическую составляющую программ вполне оправдан при подготовке технического персонала сервисных аналитических лабораторий и менеджеров по продажам соответствующих приборов, то в университетских учебных курсах обязательно соблюдение разумного баланса между обеими составляющими программы обучения с большим вниманием к "теоретическому" аспекту. Тем не менее при подготовке студентов химиков-аналитиков в настоящее время наблюдается существенный перекося в сторону "эмпирического" подхода. Такая практика связана с привязкой процесса подготовки к определенным моделям оборудования и обусловлена ограничениями в технической оснащенности и часто недостаточной квалификацией преподавательского состава,

раз и навсегда освоившего определенные приборы.

Целью университетских курсов должно быть в первую очередь освоение общих принципов метода, а не определенного функционала конкретного прибора либо его программного обеспечения. В то же время не может быть оправдана сильная перегрузка студентов, проходящих подготовку не по физическим специальностям, деталями описаний физических процессов, реализуемых в сложном аналитическом оборудовании, или особенностями математических методов обработки данных. К тому же они, как правило, невозможны из-за временных ограничений учебных программ.

Оптимальный баланс между "эмпирическим" и "теоретическим" подходами не есть что-то фиксированное. Его нужно искать для каждой конкретной ситуации, определяемой изучаемым методом и его инструментальным воплощением. Нахождение такого баланса может быть эффективно реализовано только при наличии в распоряжении преподавателя обширного и, самое главное, достаточно универсального набора инструментов (аппаратных, программных и методических), которые с запасом обеспечивают требования при подготовке студентов всех уровней — от начального до высшей квалификации. При этом очевидно, что при реализации "эмпирической" программы подготовки возникают существенные ограничения материального характера. В этом отношении "теоретический" аспект более гибок и может при наличии хорошего обеспечения гибко адаптироваться к различным условиям. Тем не менее при крене в сторону "теоретического" аспекта возникают свои проблемы.

Сложная современная аналитическая техника, как правило, располагает развитым программным обеспечением (ПО), которое привязано к определенной марке прибора и реализует ограниченный набор способов анализа. При этом даже не очень быстрый прогресс в способах обработки данных приводит к более быстрому старению специализированных программных продуктов, чем происходит физический и моральный износ самой аппаратуры, и тогда возникает большое число задач, не охваченных стандартным ПО, поставляемым с оборудованием.

ПРОГРАММНО-МОДЕЛИРУЮЩИЙ КОМПЛЕКС X-ENERGO

Цели разработки

Обозначенные проблемы могут быть решены созданием универсальных программных продуктов, максимально развязанных от конкретного "железа", но в то же время предоставляющих пользователю возможности детального, а самое главное, адекватного воспроизведения особенностей работы самых различных устройств, используемых для реализации методов анализа, приемов сбора, обработки и интерпретации данных. Очевидно, что такую задачу невозможно решить "эмпирическим" путем создания "самого универсального прибора". Речь может идти только о виртуальной версии такого прибора со всеобъемлющим ПО, которое наряду с обеспечением возможности изучения физических процессов, лежащих в основе метода, может служить тренажером для освоения различных вариантов аналитических приборов.

На кафедре Аналитической химии СПбГУ реализуется идея создания виртуального учебного комплекса по физическим методам аналитической химии. В качестве первого этапа реализации намеченной программы авторами предлагается использование в учебном процессе программно-моделирующего рентгеновского комплекса X-Energo [1].

Целью этой разработки является создание аппаратно-независимого программного комплекса для описания физических процессов, происходящих в приборах, использующих рентгеновские и оптические методы спектрального анализа. Комплекс предоставляет пользователю возможность детально ознакомиться с принципами функционирования прибора начиная от источника возбуждения до формирования аналитического сигнала.

Источники данных

Работа комплекса X-Energo обеспечивается базой атомных констант и сечений взаимодействия для элементов Периодической системы. Используются следующие источники данных: атомные ве-

са — [2], характеристические линии элементов — [3], края поглощения — [4], выход флуоресценции — [5, 6], вероятности радиационных переходов и переходов Костера—Кронига — [6–8], форм-факторы и сечения взаимодействия — [9–11].

Модели основных процессов РФА-спектрометра

В комплексе X-Energo реализованы два типа моделей: стохастическая, построенная на анализе процессов взаимодействия отдельных фотонов излучения со средой, и интегральная, базирующаяся на описании процессов переноса в предположении о том, что излучение распространяется параллельным пучком, выполняется закон Бугера—Ламберта—Бера и учет процессов рассеяния ограничен однократным взаимодействием. При рассмотрении закономерностей формирования флуоресцентного сигнала по интегральной модели не учитываются эффекты, обусловленные фото- и оже-электронами. А при определении сечений взаимодействия не учитываются эффекты, связанные с аномальной дисперсией. В зависимости от решаемой задачи анализ ведется в 1D, 2D или 3D геометрии.

Использованные упрощения в большинстве случаев не являются принципиальными и адекватны реальным процессам, происходящим в приборах.

Основное предназначение комплекса наиболее полно воплощается в программе моделирования работы спектрометров. При реализации такой программы обеспечивается моделирование как процесса получения спектра исходного излучения, так и последующей трансформации этого спектра при прохождении по тракту измерительного прибора, его взаимодействии с элементами конструкции, исследуемым образцом и детектором. Это обеспечивает получение на выходе результирующего аппаратного спектра. В дополнение к перечисленным моделирующим функциям пользователю предоставляется мощный набор средств обработки спектральных данных, предназначенный для извлечения из аппаратного спектра аналитической информации.

Ниже приводится описание реализованных в X-Energo моделей основных физических процессов, учитываемых при программной имитации работы рентгенофлуоресцентного спектрометра.

Описание спектрального распределения

Спектральное распределение описывается как суперпозиция отдельных спектральных компонентов, которые будем называть спектральными линиями, описываемых их положением на шкале энергий (длин волн) и формой распределения. Форма распределения может быть описана набо-

ром различных функций: прямоугольной, суперпозицией нескольких гауссовских, ступенчатой и т. п. Таким образом,

$$I(E) = \sum_{n=1}^N I^n(E_n, P_n(E)), \quad (1)$$

где $P_n(E)$ — функция, описывающая форму спектральной n -й линии $I^n(E_n, P_n(E))$.

Обобщенная модель спектрометра и его компонентов

В X-Energo спектрометр представляется как набор M звеньев, последовательно преобразующих спектральное распределение от источника излучения (номер этого звена 1) вплоть до детектора излучения, имеющего номер M .

Распределение интенсивностей спектра после прохождения k -го звена тракта спектрометра $I_k(E)$ получается как результат свертки входного спектра с аппаратной функцией преобразующего звена и может быть представлено следующим образом

$$I_k(E) = \int A_k(E) I_{k-1}(E) dE, \quad (2)$$

где $A_k(E)$ — аппаратная функция k -го звена спектрометра.

Однако с учетом специфики отдельных звеньев спектрометра, в первую очередь таких как фильтрующие элементы и образец, соотношение (2) можно преобразовать к виду

$$I_k(E) = I_{k-1}(E) (T_k(E) + F_k(I_{k-1}(E), \{C_k\})), \quad (3)$$

где первое слагаемое $T_k(E)$ описывает ослабление излучения, идущего от $(k-1)$ -го звена, в рассматриваемом k -м звене, а второе слагаемое

$$F_k(I_{k-1}(E), \{C_k\}) = \sum_A \sum_i \Psi_i^A(I_{k-1}(E), \{C_k\}) + I_{k-1}(E + \Delta E^{\text{incoh}}) T_k^{\text{incoh}}(E + \Delta E^{\text{incoh}}) \quad (4)$$

описывает спектральные компоненты, добавляемые за счет флуоресценции вещества k -го звена, имеющего состав, определяемый вектором содержаний $\{C_k\}$, и рассеянием на нем падающего излучения. $\Psi_i^A(I_{k-1}(E), \{C_k\})$ — функция, описывающая интенсивность флуоресценции i -й линии элемента A , входящего в состав анализируемого материала, состав которого описывается вектором содержаний $\{C_k\}$. Суммирование в первом члене осуществляется по всем элементам и всем характеристическим линиям каждого элемента. Второй член описывает некогерентное рассеяние на исследуемой пробе, где ΔE^{incoh} — сдвиг по шкале энергий при некогерентном рассеянии излучения

с энергией E .

При использовании соотношения (4) следует учитывать изменение формы линии при некогерентном рассеянии. В данной работе принято, что рассеянная линия имеет лорентцовский профиль, ширина которого определяется эффективным атомным номером рассеивателя и энергией рассеиваемого излучения.

Модели для источника излучения

В описываемом комплексе X-Energo имеется возможность выполнения моделирования источников, генерирующих неполяризованное рентгеновское излучение, каковыми являются рентгеновские трубки с массивным или прострельным анодом и радиоактивные изотопы. Кроме того, имеется возможность генерировать спектры произвольного распределения по требованию пользователя.

Генерация спектров излучения рентгеновских трубок в X-Energo может производиться по различным моделям. Так, в частности, для моделирования спектров тормозного излучения трубок с массивными анодами хорошо зарекомендовала себя модель [12]

$$I_E = 2.62 \cdot 10^9 A \left(\frac{E_0}{E} - 1 \right) R_a L_E f(c), \quad (5)$$

[photon / (s · keV · STR · mA)], в которой учитывается обратное рассеяние электронов (член R_a), поглощение в материале анода ($f(c)$ член), зависимость тормозной способности от атомного номера (L_E).

Здесь I_E — спектральная плотность излучения при энергии E ; A и Z — атомная масса и атомный номер материала анода трубки; $L_E = \ln(1.166(E_0 + E) / 0.023 Z)$ — тормозная способность материала анода; E_0 — напряжение на трубке в кВ; R_a — фактор обратного рассеяния электронов $R_a = 1.23 - \ln Z / 6$; $f(c)$ — поправка на поглощение в аноде, которая по формуле Philibert имеет вид

$$f(c) = \left[(1 + c / \sigma) (1 + h / (1 + h)) c / \sigma \right]^{-1}, \quad (6)$$

где $c = \mu(E) / \tan \psi$, $\mu(E)$ — массовый коэффициент ослабления фотонов с энергией E в аноде; ψ — угол отбора излучения из анода; $\sigma = 4.5 \cdot 10^5 / (E_0^{1.67} - E^{1.67})$ — эффективный коэффициент поглощения электронов; $h = 1.2 A / Z^2$.

Для расчета спектра трубок с прострельным анодом используется выражение (5), но фактор поглощения рассчитывается по формуле, предложенной Финкельштейном и Афоным [13]

$$f(\chi, d) = \frac{e^{-\chi p d} (1 - K) - e^{-\sigma p d}}{\left(1 - \frac{\chi}{\sigma}\right) ((1 - K) - e^{-\sigma p d})}, \quad (7)$$

где $\chi = \mu(E) / \operatorname{tg} \psi$; d — толщина анода; $K = h/(1+h)$ — эффективный коэффициент поглощения электронов; $\sigma = \frac{4.0 \cdot 10^5}{E_0^{1.65} - E^{1.65}}$ — для континуума и $\sigma = \frac{4.0 \cdot 10^5}{E_0^{1.67} - E^{1.67}}$ — для характеристического излучения.

При расчете характеристического спектра массивного анода для интенсивности каждой l -линии уровня q атомов используется соотношение [12]

$$I_{ql} = 5 \cdot 10^{11} b_q \varpi_q p_{ql} R_a \frac{f(\chi)}{Z L_q} \times \\ \times [U_0 \ln U_0 - (U_0 - 1)] (1 + \Delta_2), \quad (8)$$

[photon / (s · STR · mA)], где b_q — экспериментальное сечение ионизации уровня q ; ϖ_q — средний выход флуоресценции уровня; $U_0 = E_q / E_0$ — величина перенапряжения; Δ_2 — дополнительное возбуждение за счет тормозного излучения электронов; p_{ql} — относительная интенсивность l -линии в q -оболочке.

Дополнительные замечания к обобщенной модели компонентов спектрометра

Ключевым элементом анализа процессов формирования аппаратного спектра является расчет взаимодействия возбуждающего излучения с веществом образца. В комплексе X-Energo для данного процесса в случае выполнения детерминированного расчета за основу принята модель [14].

В случае моделирования волнодисперсионных приборов излучение образца рассеивается на кристалле-анализаторе. Форма спектра после взаимодействия излучения с таким элементом определяется сверткой исходного спектрального распределения со спектральной зависимостью, определяемой структурой применяемого кристалла. Аналогичное преобразование может быть применено в случае использования в спектрометре других спектрально селективных элементов, например таких как поликапильные линзы. При расчете таких элементов, очевидно, необходимо применять соотношения типа (1).

Конечным этапом моделирования работы спектрометра является моделирование отклика детектора на поток излучения, приходящего на него.

Комплекс X-Energo позволяет моделировать детекторы различных типов: сцинтилляционные, газоразрядные, полупроводниковые.

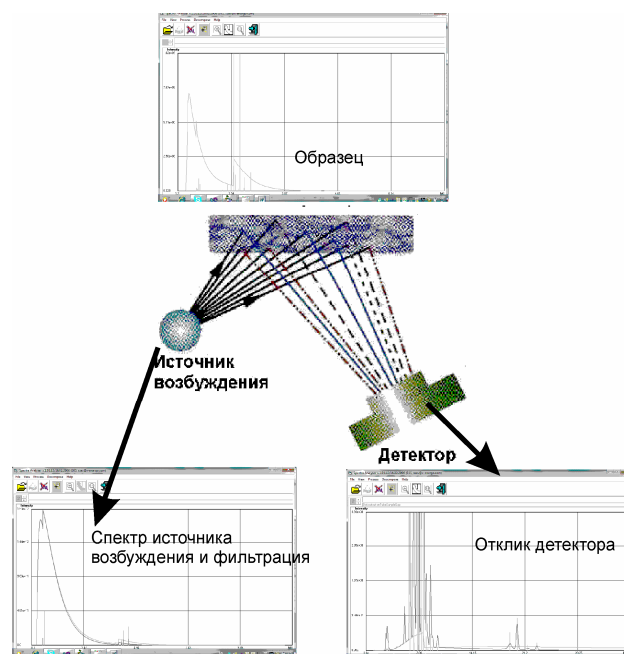


Рис. 1. Схема энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (в центре схематически изображен тракт спектрометра и схемы формирования спектров, соответствующих ключевым компонентам оптического тракта этого прибора)

Используемая модель аппаратной функции детектора конкретизируется учетом спектральной зависимости эффективности детектора и определяется тремя компонентами: гауссовским профилем измеряемой линии, пиком вылета, имеющего также гауссовский профиль, плеча, формируемого в области энергий ниже энергии регистрируемой линии за счет некачественной работы схемы детектора.

В случае моделирования волнодисперсионного прибора с амплитудным дискриминатором в тракте детектора из аппаратного спектра необходимо вырезать диапазон энергий, определяемый уставками дискриминатора. Полученное спектральное распределение является конечным результатом работы программы виртуального спектрометра.

Обработка и интерпретация данных

В случае, если в задачи исследования входит обработка и интерпретация полученного аппаратного спектра, пользователь имеет возможность выполнить указанные операции средствами комплекса X-Energo. С этой целью комплекс оснащен эффективным процессором спектральных данных, обеспечивающим решение задач фильтрации, вычитания фона, декомпозиции наложенных пиков, определения параметров пиков и идентификации пиков.

На рис. 1 представлена схема, иллюстрирую-

шая работу программы виртуального энергодисперсионного рентгеновского спектрометра.

Интерпретация результатов измерений

Полученные в результате обработки спектра интенсивности аналитических линий могут быть интерпретированы с целью установления элементного состава исследуемого образца. Эта задача может быть решена различными способами, реализацию которых допускает комплекс X-Energo: множественная регрессия, модифицированный способ стандарта-фона, способ фундаментальных параметров, способ теоретических поправок.

Реализация вышеуказанных способов базируется на двухшаговой процедуре расчета типа предиктор—корректор и обобщенной форме уравнений связи, записанных в следующем виде:

$$C_i = \prod_k (\Phi_k)^{\pm 1}, \quad (9)$$

где Φ_k в свою очередь представляют выражения вида

$$\Phi_k = \sum_{m=1}^M b_m \Theta_m. \quad (10)$$

В последнем выражении параметры Θ_m могут принимать значения $\Theta = I_i; I_j; I_i \times I_j; I_i/I_j; (C_j - C_j^{\text{st}})$, где I_i — интенсивность аналитической линии; I_j — интенсивность линий влияющих

элементов или рассеянного излучения; C_j — содержание элемента j в исследуемом образце; C_j^{st} — содержание элемента j в образце сравнения.

На первом шаге (предиктор) используются соотношения, определяющие основные зависимости, описывающие связь аналитического сигнала и содержаний определяемых элементов. При необходимости к полученным из предиктора результатам можно применить корректор, который строится на основе соотношений типа (10), но, как правило, в наиболее простой их форме.

Подставляя в выражение (9) перечисленные возможные варианты исходных переменных, можно получить любую из форм уравнений, используемых в большинстве современных подходов: множественной регрессии, теоретических поправок, стандарта-фона, отношения интенсивностей, а также другие формы, в том числе нелинейных соотношений, необходимых, например, для реализации модифицированного способа стандарта-фона МССФ [15].

Описанные приемы позволяют реализовать построение высокоэффективных решений, обеспечивающих единую градуировочную зависимость в широком диапазоне содержаний. Так, методика на основе МССФ позволяет анализировать десятки различных продуктов по единой градуировочной зависимости, перекрывающей весь диапазон содержаний практически от нуля до почти чистого аналита (рис. 2).

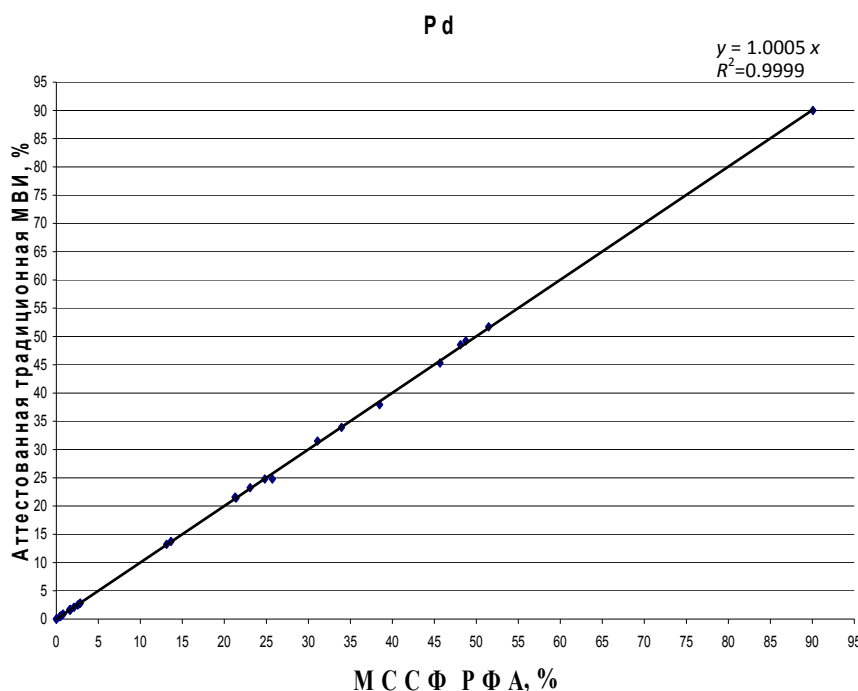


Рис. 2. Универсальная градуировочная зависимость для определения палладия [16]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени как комплекс X-Energo целиком, так и его отдельные составляющие прошли апробацию в нескольких отечественных и зарубежных компаниях для программного обеспечения создаваемой ими серийной и экспериментальной аппаратуры. Комплекс в целом готов для включения в программу подготовки магистров на химическом факультете СПбГУ и используется в магистерской программе БФУ им. Канта (г. Калининград) по специальности "Физика твердого тела".

Благодарности

За почти 25-летнюю историю комплекса X-Energo в его совершенствовании, улучшении и тестировании так или иначе приняли участие ряд наших коллег. Авторы благодарят Л.Н. Москвина за постоянную поддержку данной работы и ряд конструктивных рекомендаций по продвижению в практику изложенных выше идей. Особо следует отметить роль Р.И. Плотникова, советы и рекомендации которого в немалой степени обусловили возникновение данной работы. В создании и развитии комплекса значительную роль сыграл Б.Д. Калинин, выполнивший огромную работу по тестированию, анализу данной разработки, расширению областей ее применения и предложивший ряд новых задач и подходов к включению в данную разработку. Нужно отметить существенный вклад В.А. Зайцева, разработки которого в части применения способа стандарта-фона послужили основой для применяемого в настоящий момент в X-Energo обобщенного подхода для интерпретации данных рентгенофлуоресцентного анализа.

Работа частично выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 14.Y26.31.0002, грант № 02.G25.31.0086).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савельев С.К., Плотников Р.И., Федоров С.И. Моделирование энергодисперсионного рентгеновского спектрометра в вычислительной среде X-Energo // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78, № 1. С. 174–176.
2. Holden N.E. Atomic weight 1977 // Pure and applied chemistry. 1979. Vol. 51, No. 2. P. 405–433.
3. Cauchois Y., Senetaud C. Wavelengths of X-ray emission lines and absorption edges // International tables of selected constants. Pergamon Press. 1978. Vol. 18. P. 1–217.
4. Sevier K.D. Atomic electron binding energies // Atom. Data and Nuclear Data Tables. 1979. Vol. 24, No. 4. P. 323–371.
5. Krause M.O. Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1979. Vol. 8, No. 2. P. 307–327.
6. Bambynek W., Crasemann B., Fink R.W. et al. X-ray fluorescence yields, Auger and Coster-Kronig transition probabilities // Rev. Mod. Phys. 1972. Vol. 44, No. 4. P. 716–813.
7. Salem S.I., Panossian S.L., Krause R.A. Experimental K and L relative X-ray emission rates // Atom. Data and Nucl. Data Tables. 1974. Vol. 14, No. 2. P. 91–109.
8. Scofield J.H. Hartree-Fock values of L X-ray emission rates // Phys. Rev. A. 1974. Vol. 10, No. 5. P. 1507–1510.
9. Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа. Методические рекомендации / Под ред. Н.И. Комяка. Т. 3. Л.: НПО "Буревестник", 1981.
10. Hubbell J.H., Overbo I. Relativistic atomic form factors and photon coherent scattering cross-sections // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1979. Vol. 8, No. 1. P. 69–105.
11. Marenkov O.S., Savelyev S.K. X-ray atomic constants and cross-sections reference data in the range 1–150 keV on new approaches to hi-tech 98 // International workshop "Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering", NDTCS-98. 8–12 June 1998, St. Petersburg, Russia. A 16.
12. Бахтияров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. Л., 1985. 143 с.
13. Финкельштейн А.Л., Афонин В.П. Расчет интенсивности рентгеновской флуоресценции // Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск, 1986. С. 5–11.
14. Павлинский Г.В., Величко Ю.В., Ревенко А.Г. Программа расчета интенсивностей аналитических линий рентгеновского спектра флуоресценции // Заводская лаборатория. 1977. Т. 43, № 4. С. 433–436.
15. Бахтияров А.В., Савельев С.К., Зайцев В.А. и др. Рентгенофлуоресцентный анализ по модифицированному способу стандарта-фона в системе аналитического контроля твердофазных продуктов металлургического производства драгоценных металлов // Заводская лаборатория. 2014. Т. 80, № 11. С. 5–11.
16. Бахтияров А.В., Савельев С.К., Зайцев В.А. и др. Применение рентгенофлуоресцентного анализа по модифицированному способу стандарта-фона в системе аналитического контроля твердофазных продуктов металлургического производства драгоценных металлов // Сборник тезисов. XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Красноярск: 7–12 октября 2013. Сибирский федер. ун-т., 2013. С. 77. ISBN 978-5-7638-2891-7.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии (Савельев С.К., Бахтияров А.В., Семенов В.Г.)

Балтийский федеральный университет, НОЦ "Функциональные наноматериалы", г. Калининград (Климова Н.Б.)

Контакты: Савельев Сергей Константинович, ssav@x-energo.com

Материал поступил в редакцию: 29.01.2015

SOFTWARE TOOLKIT FOR THE EDUCATION IN X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

S. K. Savelyev^{1,2}, A. V. Bakhtiarov¹, V. G. Semenov¹, N. B. Klimova²

¹Saint-Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint-Petersburg, RF

²Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, RF

The issues that arise during the process of students training in the class of complicated physic methods of analysis are outlined. It is demonstrated that significant portion of those issues may be resolved by means of conventional universal software solutions specialized for the named area. One of such solutions called X-Energo is described with description of the main ideas of this package dealing with the possibilities of simulation of X-ray fluorescence spectrometers of different types and determination of analytical characteristics of element analysis of different stuff on such devices. X-Energo provides software realizations of the adequate, efficient, detailed models for different components and the whole X-ray fluorescence spectrometer as well as the diversified tools for data acquisition, processing and interpretation.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, universal software simulation complex, X-ray fluorescent spectrometers, energy dispersive spectrometer, modified method standard background

REFERENCES

1. Savelyev S.K., Plotnikov R.I., Fedorov S.I. [Modeling of a power dispersive x-ray spectrometer in the computing environment X-Energo]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and spectroscopy], 1995, vol. 78, no.1, pp. 174–176. (In Russ.).
2. Holden N.E. Atomic weight 1977. *Pure and applied chemistry*, 1979, vol. 51, no. 2, pp. 405–433.
3. Cauchois Y., Senemaud C. Wavelengths of X-ray emission lines and absorption edges. *International tables of selected constants*, Pergamon Press, 1978, vol. 18, pp. 1–217.
4. Sevier K.D. Atomic electron binding energies. *Atom. Data and Nuclear Data Tables*, 1979, vol. 24, no. 4, pp. 323–371.
5. Krause M.O. Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1979, vol. 8, no. 2, pp. 307–327.
6. Bambynek W., Crasemann B., Fink R.W. et al. X-ray fluorescence yields, Auger and Coster-Kronig transition probabilities. *Rev. Mod. Phys.*, 1972, vol. 44, no. 4, pp. 716–813.
7. Salem S.I., Panossian S.L., Krause R.A. Experimental K and L relative X-ray emission rates. *Atom. Data and Nucl. Data Tables*, 1974, vol. 14, no. 2, pp. 91–109.
8. Scofield J.H. Hartree-Fock values of L X-ray emission rates. *Phys. Rev. A*, 1974, vol. 10, no. 5, pp. 1507–1510.
9. Komyak N.I., ed. *Tablitzы i formuly rentgenospektral'nogo analiza. Metodicheskie rekomendazii. Tom 3* [Tables and formulas of the X-ray spectral analysis. Methodical recommendations. Vol. 3]. Leningrad, NPO "Burevestnik" Publ., 1981. (In Russ.).
10. Hubbell J.H., Overbo I. Relativistic atomic form factors and photon coherent scattering cross-sections. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1979, vol. 8, no. 1, pp. 69–105.
11. Marenkov O.S., Savelyev S.K. X-ray atomic constants and cross-sections reference data in the range 1–150 keV on new approaches to hi-tech 98. *International workshop "Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering"*, NDTCS-98. 8–12 June 1998, St. Petersburg, Russia, A 16.
12. Bakhtiarov A.V. *Rentgenospektral'nyy fluoreszentnyy analiz v geologii i geokhimiі* [The X-ray spectral fluorescent analysis in geology and geochemistry]. Leningrad, 1985. 143 c. (In Russ.).
13. Finkel'shteyn A.L., Afonin V.P. [Calculation of intensity of x-ray fluorescence]. *Metody rentgenospektral'nogo analiza* [Methods of the X-ray spectral analysis], Novosibirsk, 1986, pp. 5–11. (In Russ.).
14. Panvinskiv G.V., Velichko Yu.V., Revenko A.G. [Program of calculation of intensivnost of analytical lines of a x-ray range of fluorescence]. *Zavodskaya laboratoriya* [Factory laboratory], 1977, vol. 43, no. 4, pp. 433–436. (In Russ.).
15. Bakhtiarov A.V., Savelyev S.K., Zayzev V.A. et al. [The X-ray fluorescent analysis on the modified way of the standard background in system of analytical control of solid-phase products of meta-lurgicheskoy production of precious metals]. *Zavodskaya laboratoriya* [Factory laboratory], 2014, vol. 80, no. 11, pp. 5–11. (In Russ.).
16. Bakhtiarov A.V., Savelyev S.K., Zayzev V.A. et al. [Application of the X-ray fluorescent analysis on the modified way of the standard background in system of analytical control of solid-phase products of metallurgical production of precious metals]. *Sbornik tezisev. XX Mezhdunarodnaya Chernyaevskaya konferentsiya po khimii, analitike i technologii platinovykh metallov. Krasnoyarsk: 7–12 oktyabrya 2013* [Proc. XX International Chernyaevsky conference on chemistry, analytics and technology of platinum metals. Krasnoyarsk: October 7–12, 2013], Sibirskiy feder. un-t. Publ., 2013. P. 77. ISBN 978-5-7638-2891-7. (In Russ.).