

Теоретические коэффициенты поглощения в рентгеноспектральном микроанализе

Ю.Г. Лаврентьев*, Л.В. Усова

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Российская Федерация, 630090, Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3

*Адрес для переписки: Лаврентьев Юрий Григорьевич, E-mail: micropro@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию – 16 января 2016 г., после исправления – 16 февраля 2016 г.

Известны два основных способа нахождения массовых коэффициентов ослабления рентгеновских лучей μ : экспериментальный и теоретический путём расчёта методами квантовой механики. Коэффициенты, полученные экспериментально, получили широкое распространение в рентгеноспектральном микроанализе (РСМА), в том числе и при анализе в ультрадлинноволновой области при определении содержания элементов с низким атомным номером (F – Be). Тем не менее, неопределённость экспериментальных коэффициентов всё ещё высока. Теоретические коэффициенты ослабления стали известны позднее, но уже показали свою перспективность, хотя доступны только при энергии рентгеновского излучения более 1 кэВ. На практике теоретические коэффициенты могут быть использованы с помощью аппроксимации зависимости μ от энергии E рентгеновского фотона. Энергия рентгеновского излучения, используемого в РСМА, ограничена величиной порядка 10 кэВ, что позволяет учитывать только поглощение излучения, пренебрегая его рассеянием. При рассмотрении существующих способов аппроксимации зависимости массового коэффициента поглощения μ от энергии выяснилось, что все они построены на данных теоретического расчёта Дж. Скофилда и приводят к близким результатам. Для практических целей РСМА наиболее подходящим представляется способ, предложенный Х. Эбелем и др. Опыт применения теоретических коэффициентов при анализе породообразующих минералов и при анализе в области M -краёв поглощения (элементы с атомными номерами 76 – 83 и редкоземельные элементы) показал обнадеживающие результаты. Использование теоретических коэффициентов поглощения в сочетании с расчётом поправки на поглощение методами ϕ - ρ - z -моделирования ведёт к повышению точности количественных определений.

Ключевые слова: поглощение рентгеновского излучения, рентгеноспектральный микроанализ, аппроксимация.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 1, pp. 15-22

DOI: 10.15826/analitika.2015.20.1.006

Theoretical absorption coefficients in the electron probe microanalysis

Yu.G. Lavrent'ev*, L.V. Usova

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Pr. Ak. Koptuyuga, 3, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

*Corresponding author: Yury G. Lavrent'ev, E-mail: micropro@igm.nsc.ru

Submitted 16 January 2016, received in revised form 16 February 2016

Two methods of determining X-ray attenuation coefficients μ are known: theoretical, which uses quantum mechanics calculations, and experimental. Experimentally obtained coefficients are widely used in electron probe microanalysis (EPMA), including the quantitative analysis of low atomic number elements (Be to F) in the ultra-long wavelength range. Nonetheless, the uncertainty of experimental coefficients is quite high. Even though theoretical attenuation coefficients were discovered later and are available only for X-ray energy more than 1 keV, they have already shown great promise. In the EPMA practice, theoretical attenuation coefficients may be used together with an approximation of the dependence of μ on X-ray photon energy, E.

X-ray energy in EPMA has an upper limit of about 10 keV where only radiation absorption needs to be accounted for while the scattering can be neglected. Comparison of the existing methods of approximation of energy dependence on mass absorption coefficient τ revealed that all of them are based on J. Scofield theoretical calculations and yield similar results. For the practical purposes, a method proposed by Ebel et al. seems to be most suitable. The use of the theoretical coefficients for rock-forming mineral analysis and for the M-edge absorption spectra (elements with atomic numbers 76 – 83 and rare earth elements) produced promising results. Applying theoretical coefficients together with calculating the absorption correction using phi-rho-z-modelling leads to the improved accuracy of quantitative analysis.

Keywords: X-ray absorption, electron probe microanalysis, approximation.

Введение

Прохождение рентгеновских лучей через вещество неизменно привлекало внимание исследователей. Уже в своей основополагающей работе [1] В. Рентген оценил пропускание излучения металлами с различающимися атомными номерами: Al, Zn, Pt и Pb. Немногом позднее Ч. Баркла и Ч. Садлер [2], основываясь на экспериментально установленном ими законе ослабления рентгеновских лучей, аналогичном закону Бугера–Ламберта–Бера в видимой области, ввели понятие массового коэффициента ослабления, который удобно принимать за меру ослабляющей способности вещества. Первая таблица массовых коэффициентов ($\text{см}^2/\text{г}$), приведенная ими [3], содержала данные, удивительно близкие к современным [4]. В наши дни массовые коэффициенты ослабления μ относят к важнейшим фундаментальным параметрам, определяющим точность результатов ряда методов количественного анализа с использованием рентгеновских лучей: рентгенофлуоресцентного, электронно-зондового, рентгенофазового, абсорбционного, аналитической электронной микроскопии и др.

Известны два основных способа нахождения коэффициентов ослабления. Экспериментальный предполагает измерение интенсивности излучения, прошедшего через слой поглотителя известной толщины, теоретический – расчёт поперечного сечения взаимодействия фотона с электронами атома методами квантовой механики. Экспериментальный способ возник практически одновременно с открытием рентгеновских лучей, теоретический намного позднее. Первым шагом в данном направлении явились исследования М. Штоббе, результаты которых, носившие, скорее, качественный характер, были опубликованы в 1930 году [5].

Таблица 1

Оценка неопределенности (%) сечения фотоионизации (фрагмент таблицы из [8])

Estimated uncertainties (%) photoionization cross-section (fragment of table from [8])

E, кэВ	Поглотитель	
	твердотельный	газ
0.1 – 0.5	100 – 200	10 – 20
0.5 – 1.0	10 – 20	5
1.0 – 5.0	5	5
5 – 100	2	2

Содержание работы М. Штоббе изложено в монографиях М.А. Блохина [6, с. 181] и Г.В. Павлинского [7, с. 82]. Импульс к дальнейшему развитию расчёты по взаимодействию излучения с веществом получили в конце 60-х – начале 70-х годов прошлого века в связи с привлечением электронно-вычислительной техники. Исторический обзор и современное состояние вопроса о способах нахождения μ детально рассмотрены в работе Дж. Хаббела [8].

Несмотря на многолетние измерения, экспериментальные коэффициенты всё ещё недостаточно надёжны, особенно в длинноволновой области спектра. Об их неопределённости можно судить по табл. 1, заимствованной из упомянутого обзора Дж. Хаббела. Трудности получения однородного поглотителя оптимальной толщины, прежде всего твердотельного, являются основной причиной сложившегося положения. Между тем, качество установленных коэффициентов непосредственно влияет на точность результатов РСМА. Как показали Х. Яковиц и К. Генрих [9], относительная погрешность $\Delta\mu/\mu$ коэффициента ослабления вызывает при расчёте поправки к результатам измерения соответствующую погрешность функции поглощения $\Delta f/f = -(1-f)\Delta\mu/\mu$.

В коротковолновой области спектра поглощение невелико, функция поглощения близка к единице, и выполняется неравенство $\Delta f/f \ll \Delta\mu/\mu$. В длинноволновой области при большом поглощении функция поглощения мала, и неравенство приближается к равенству $\Delta f/f \approx \Delta\mu/\mu$. В итоге, именно там, где неопределённость коэффициентов ослабления особенно велика, влияние этой неопределённости на результаты РСМА ещё и усиливается.

Теоретические коэффициенты ослабления хорошо согласуются с результатами наиболее достоверных измерений, выполненных преимущественно с помощью газовых поглотителей [10]. Однако наименьшая энергия, для которой ведутся теоретические расчёты, составляет 1 кэВ, так как при более низких энергиях точность расчёта резко падает. Поэтому анализ в ультрадлинноволновой области, например, при определении содержания элементов с низким атомным номером (F, O, N, C, B) основывается на экспериментальных коэффициентах ослабления, прежде всего на данных работы [11], завершающей многолетнюю серию исследований Б. Хенке. Другая причина всё ещё слабого использования теоретических коэффициентов в аналитической практике заключается в том, что

расчёты были выполнены для ограниченного числа значений энергии фотона (обычно целочисленных, а также окаймляющих края поглощения элемента-поглотителя). Закономерно поэтому появление публикаций, в которых предложены алгоритмы нахождения коэффициента ослабления, основанные на аппроксимации зависимости $\mu(E)$ по данным теоретических расчётов.

Цель данной работы – провести сопоставление предложенных алгоритмов и оценить возможность их использования в электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе (РСМА).

Алгоритмы нахождения массовых коэффициентов поглощения

Энергетический диапазон используемого рентгеновского излучения в РСМА невелик, что во многом упрощает закономерности взаимодействия излучения с веществом и облегчает построение адекватной модели, возникновения аналитического сигнала. Максимальная энергия аналитических линий близка к 10 кэВ, так что рассмотрению подлежит довольно узкий интервал энергий, где влиянием рассеяния (когерентным и некогерентным) можно пренебречь. Соответственно, вместо полного коэффициента ослабления достаточно ограничиться рассмотрением коэффициента истинного поглощения, или коэффициента фотопоглощения τ .

В табл. 2 представлены известные способы нахождения коэффициента ослабления, в которых зависимость коэффициента фотопоглощения от энергии E аппроксимируется по данным теоретических расчётов. Для удобства каждому способу присвоено трёхбуквенное обозначение.

Во всех способах коэффициент фотопоглощения аппроксимируется полиномом, различие заключается в степени полинома и в его аргументе. В способах MAR и FIN используется полином четвёртой степени от обратной энергии, т.е. фактически от длины волны λ ; в способе ORL – полином третьей степени от $\ln \lambda$, а в способе EBL – полином пятой степени от $\ln E$. Коэффициенты полинома находятся методами математической статистики индивидуально для каждого элемента в интервалах непрерывного изменения $\tau(E)$. Верхняя граница энергетического диапазона, в котором применим способ, во всех случаях намного превосходит максимальную энергию аналитических линий в РСМА. Нижняя граница способов MAR и EBL соответствует нижней границе теоретических расчётов, т.е. 1 кэВ; способы ORL и FIN пригодны при более низких энергиях (до 0.1 кэВ), однако здесь полиномиальные коэффициенты были установлены по экспериментальным данным из работы [11], что выходит за рамки данной работы.

По-разному находятся коэффициенты фотопоглощения в области сложных L - и M -краёв по

Таблица 2.

Способы нахождения коэффициентов фотопоглощения по теоретическим данным
Calculation algorithmics of atomic photoeffect cross-section from theoretical database

Авторы, год публикации	Обозначение	Аппроксимационная формула для коэффициента фотопоглощения τ , см ² /г	Диапазон Z и E , кэВ	Источник данных
Маренков О.С. 1982 [12]	MAR	$\tau = \tau_0 + \tau_1 E^{-1} + \tau_2 E^{-2} + \tau_3 E^{-3} + \tau_4 E^{-4}$	$Z: 1-94$ $E: 1-150$	Scofield J.H. 1973 [16]; Storm E., Israel H.I. 1970 [17]
Orlic I., Loh K.K., Sow C.H., Tang S.M., Thong P. 1993 [13]	ORL	$\tau = \exp [\tau_0 + \tau_1 (\ln \lambda) + \tau_2 (\ln \lambda)^2 + \tau_3 (\ln \lambda)^3]$	$Z: 1-92$ $E: 0.1-1000$	Berger M.J., Hubbel J.H. 1987 [18]
Финкельштейн А.А., Фарков П.М. 2002 [14]	FIN	$\tau = \tau_0 + \tau_1 E^{-1} + \tau_2 E^{-2} + \tau_3 E^{-3} + \tau_4 E^{-4}$	$Z: 1-92$ $E: 0.1-150$	Hubbel J.H., Seltzer S.M. 1995 [19]
Ebel H., Svagera R., Ebel M.F., Shaltout A., Hubbel J.H. 2003 [15]	EBL	$\tau = \exp [\tau_0 + \tau_1 (\ln E) + \tau_2 (\ln E)^2 + \tau_3 (\ln E)^3 + \tau_4 (\ln E)^4 + \tau_5 (\ln E)^5]$	$Z: 1-94$ $E: 1-300$	Scofield J.H. 1973 [16]

глощения. В способах MAR и ORL приведены наборы полиномиальных коэффициентов во всех интервалах поглощения, в том числе и таких узких как L_1-L_2 , L_2-L_3 , M_1-M_2 , M_2-M_3 и т.д. В способе EBL коэффициенты определены для широких K -, L -, M - и N -областей поглощения, а изменение τ в более узких интервалах учтено с помощью табулированных скачков поглощения: S_{L1} , S_{L2} , S_{M1} , S_{M2} ... и т.д. В способе FIN дана комбинация указанных приёмов: скачки S_{L1} , S_{L2} , S_{M1} , S_{M2} заданы, а для интервалов M_3-M_4 и M_4-M_5 приведены наборы полиномиальных коэффициентов (исключением являются три последних элемента в рабочем диапазоне атомных номеров: Th, Pa, U, для которых даны значения S_{M3} - и S_{M4} -скачков поглощения).

Разнообразны, на первый взгляд, источники теоретических данных, на которых развиты вычислительные схемы. Однако при более детальном рассмотрении выясняется, что основным источником теоретических данных служат расчёты Дж. Скофилда [16]. При вычислении фотопоглощения в интересующей нас области энергии результаты этих расчётов входят составной частью и в программу XCOM [18] для персонального компьютера, которая использовалась при разработке способа ORL, и в таблицы Хаббелла и Зельтцера [19], на основе которых развит способ FIN. К разработке способа MAR хотя и привлекались материалы Е. Сторма и Г. Израэля [17], основным источником, как указывает автор способа [21], служили данные Дж. Скофилда. Можно ожидать, что коэффициенты поглощения, рассчитанные различными способами из табл. 1, будут близки. Отметим также, что

существует более ранняя версия способа MAR [21], в которой расчёт фотопоглощения осуществлялся по полуэмпирическим данным В. Вейгеле [22], однако, в конечном счёте, предпочтение было отдано базе данных Дж. Скофилда.

Аппроксимационные алгоритмы были преобразованы в программные процедуры для работы в среде программы Карат [23]. Использование данной программы накладывает некоторые, не слишком, впрочем, существенные ограничения. Во-первых, атомный номер элемента не должен превышать 92, и, во-вторых, невозможно оценить роль N -краёв поглощения, так как и N -края, и значения их энергий отсутствуют в системе программных данных. Отметим в этой связи, что в Периодической системе элементов первый (самый высокоэнергетический) N_1 -уровень с энергией более 1 кэВ появляется только у ^{85}At , а ^{92}U имеет три таких N -уровня. Величина соответствующих скачков поглощения составляет 1-2 % отн. [15].

Имеет смысл остановиться на субъективной особенности программной реализации. Дело в том, что создаваемые программные продукты содержат большое число (около 1500 для каждого из способов) многорядных полиномиальных коэффициентов, ввод которых в компьютер сопровождается почти неизбежными при монотонной работе промахами. Сказывается, как говорится, человеческий фактор. Сложность ещё и в том, что «невооружённым глазом» практически невозможно понять, в какой степени наблюдаемые отклонения от общего хода полиномиальных коэффициентов сказываются на конечном результате. В итоге, многие

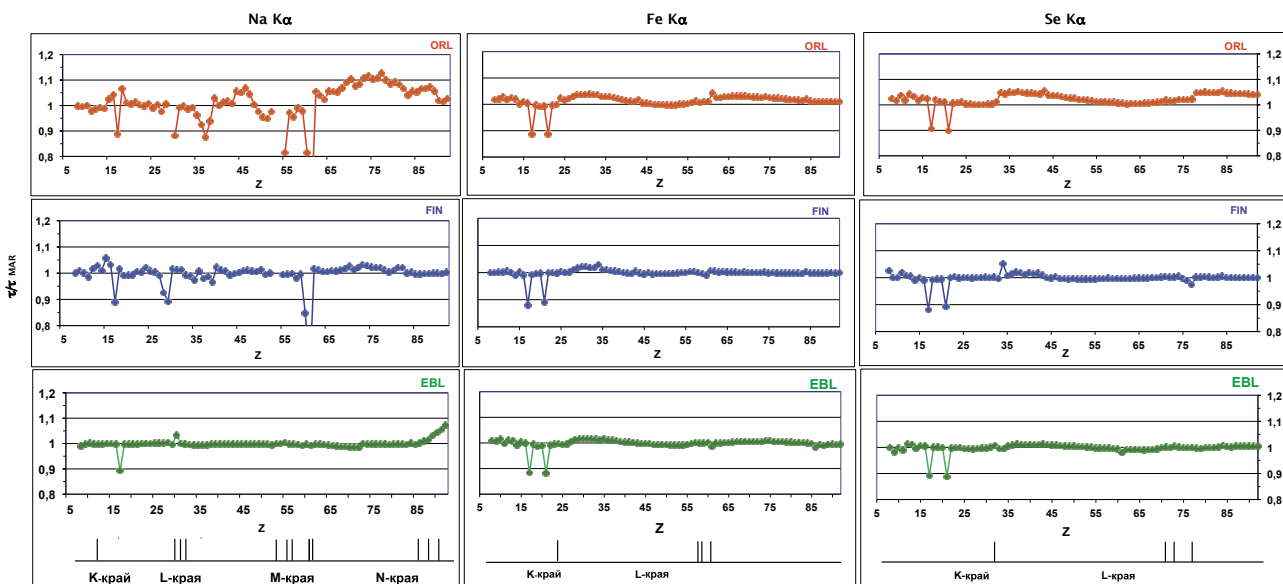


Рис. 1. Массовый коэффициент поглощения рентгеновских линий τ в зависимости от атомного номера элемента-поглотителя Z . Расчёт выполнен способами из табл. 1, результаты даны в относительном виде по отношению к коэффициенту, рассчитанному способом MAR

Fig. 1. X-ray mass absorption coefficient τ plotted as a function of absorbing element's atomic number Z . Calculations are performed using the methods described in Table 1, the results are presented as a ratio of calculated τ to the absorption coefficient calculated using MAR method

Таблица 3

Массовые коэффициенты поглощения, полученные различными способами расчёта, см²/г

Mass absorption coefficients, received by different calculation procedures, cm²/g

Линия	Способ расчёта	Элемент-поглотитель						
		¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti
FeKa	MAR, данные [12, Вып. 1]	177	225	220	273	318	376	367
	MAR, наш расчёт	176	225	218	271	316	374	365
	ORL	177	200	218	269	314	331	365
	FIN	174	198	217	271	316	333	366
	EBL	176	199	217	268	313	330	362
SeKa	MAR, данные [12, Вып. 1]	35.7	46.0	45.5	57.1	67.9	81.5	81.2
	MAR, наш расчёт	35.0	45.3	44.7	56.2	66.9	80.4	80.0
	ORL	35.9	41.1	45.6	57.0	67.7	72.4	80.6
	FIN	34.7	39.9	44.4	55.9	66.6	71.8	80.1
	EBL	35.2	40.4	44.8	56.3	66.9	71.5	79.8

Примечание: В данных [12, Вып. 1] приведены полные массовые коэффициенты ослабления.

опубликованные данные содержат более или менее существенные погрешности. О некоторых из них будет сообщено ниже.

Результаты расчёта с помощью различных аппроксимационных способов сопоставлены между собой на рис. 1. Коэффициент поглощения (в относительном виде), рассчитанный при различных значениях энергии фотона одним из способов, представлен как функция атомного номера элемента-поглотителя. В качестве базового способа, по отношению к которому рассматриваются остальные, выбран первый (хронологически) аппроксимационный способ – способ MAR. NaKa-линия ($E = 1.04$ кэВ) соответствует нижней границе рабочего энергетического интервала, SeKa-линия ($E = 11.2$ кэВ) – его верхней границе, а FeKa-линия ($E = 6.39$ кэВ) близка к середине интервала. Видно, что результаты расчёта различными способами действительно близки. Все графики проходят близко к горизонтальной линии с ординатой, равной единице. Наибольшие расхождения наблюдаются в длинноволновой области спектра и, особенно, на участках сложных L- и M-краёв поглощения, видимо, из-за ограниченного числа узловых точек в узких интервалах поглощения. Кроме того, заметны промахи, о которых говорилось выше. Типичным примером может служить дублет из двух отрицательных пиков (провалов) для ¹⁷Cl и ²¹Sc в интервале поглощения $E > E_{K'}$, присутствующий на всех графиках. Материалы табл. 3 свидетельствуют, что причина появления дублета заключается в погрешностях, допущенных в способе MAR, причём эти погрешности присущи первоисточнику, а не внесены при воспроизведении в данной работе. Видно также, что коэффициенты поглощения служат достаточно хорошим приближением к коэффициентам ослабления.

Таким образом, можно заключить, что все рассмотренные способы отображают одно и то же множество коэффициентов поглощения. Однако для

практического использования их ценность различна. Способы ORL и FIN испытывают затруднения в области сложных L- и M-краёв поглощения. Кроме того, в способе ORL, как видно из рис. 1, велик разброс результатов относительно среднего значения. Возможно, разброс обусловлен особенностями аппроксимирующего полинома, а также очень большим диапазоном энергии рентгеновских фотонов, для которого предназначен способ. Способ MAR в течение ряда лет успешно применяется нами в практике аналитических работ. К сожалению, в нём возможны скрытые выбросы, которые непросто предвидеть и исправить. Наиболее подходящим для практики представляется способ EBL. Он хорошо согласуется со способом MAR, в том числе, в области сложных краёв поглощения и, следовательно, обладает теми же достоинствами. Каких-либо выбросов нам обнаружить не удалось. Структура способа сравнительно проста, а развитая система скачков поглощения позволяет, в случае необходимости, легко вводить необходимые коррективы. Немаловажно, что способ EBL развит для системы из 94 элементов и допускает количественно учитывать в расчётах наличие N-краёв поглощения тяжёлых элементов.

Практическое применение

Представляет интерес сопоставить теоретические коэффициенты поглощения с результатами некоторых распространённых способов нахождения μ . Подобное сравнение в хронологической перспективе дано на рис. 2. Способ H66 был предложен К. Генрихом [24] в середине 60-х годов прошлого века и полностью основан на экспериментальных данных. При сопоставлении способов H66 и EBL видно, что экспериментальные коэффициенты поглощения на 10-20 %, а то и более, превышают теоретические. Способ H86 апробирован К.

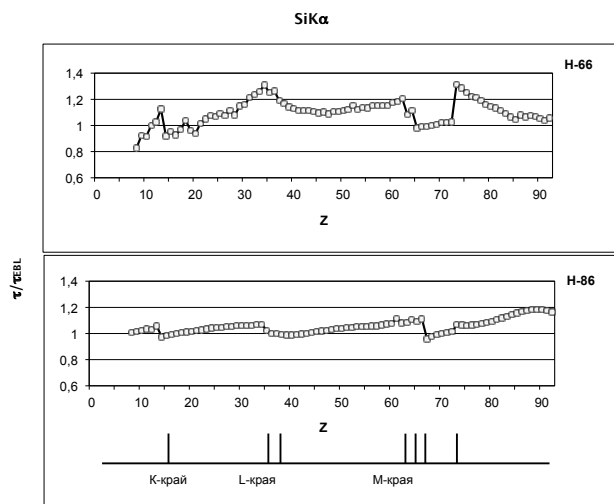


Рис. 2. Массовый коэффициент поглощения SiK α -линии τ в зависимости от атомного номера элемента-поглотителя Z. Расчёт выполнен способом H66 (верх) и H86 (низ), результаты даны в относительном виде по отношению к коэффициенту, рассчитанному способом EBL

Fig. 2. SiK α -line mass absorption coefficient τ plotted as a function of absorbing element's atomic number Z. Calculations are performed using methods H66 (up) and H86 (down), the results are presented as a ratio of calculated τ to the absorption coefficient calculated using EBL method

Генрихом [25] спустя примерно двадцать лет, в середине 80-х, и сочетает теоретические и экспериментальные данные. При сопоставлении способов H86 и EBL хорошо заметна эволюция способов нахождения коэффициентов ослабления: с ходом времени наблюдается тенденция всё более тесного сближения результатов с теоретическими значениями. Это может служить дополнительным, хотя и косвенным, подтверждением целесообразности использования теоретических коэффициентов поглощения в практике РСМА.

Теоретические коэффициенты поглощения, а именно коэффициенты, рассчитанные по способу MAR, были испытаны нами ранее при анализе порообразующих минералов [26] и в области M-краёв поглощения (элементы с атомными номерами 76-83 [27] и редкоземельные элементы [28]). Табл. 4 даёт представление о погрешности РСМА при измерении аналитического сигнала в некоторых из тех интервалов поглощения, где различие между теоретическими и экспериментальными коэффициентами достаточно велико. Как правило, экспериментальные коэффициенты приводят к оптимальным результатам в сочетании с расчётом поправки на поглощение по Филиберу (ZAF-метод коррекции), а теоретические – с поправкой, рассчитанной физически более обоснованными методами ρ - τ -z-моделирования: Пушо и Пишуар (метод PAP [29]) и Мерле (метод MER [30]). Видно, что использование теоретических коэффициентов благоприятно сказывается на точности РСМА – погрешность результатов, в основном, снижается.

Выводы

Теоретические коэффициенты поглощения рентгеновского излучения, рассчитанные методами квантовой механики, могут быть использованы в практике РСМА путём аппроксимации зависимости коэффициента поглощения от энергии рентгеновского фотона. Наиболее подходящим для этой цели представляется способ, предложенный Х. Эбелем и др. [15]. Как правило, применение теоретических коэффициентов в сочетании с расчётом поправки на поглощение методами ρ - τ -z-моделирования ведёт к повышению точности РСМА.

Таблица 4

Относительное отклонение (%) результатов, полученных с помощью различных методов коррекции в сочетании с экспериментальными и теоретическими коэффициентами поглощения (по материалам публикаций авторов [26-28])

Relative deviation (%) of results obtained by combining different correction methods with experimental and theoretical absorption coefficients (according to our publications [26-28])

Интервал поглощения	Аналитическая линия	Метод коррекции, способ расчёта μ				Источник
		ZAF H-66	ZAF H-86	PAP MAR	MER MAR	
K – L ₁	NaK α , MgK α	9.2	-	2.9	-	[26]
L ₃ – M ₁	PK α	-1.6	-	-	-1.1	[28]
	TeL α ₁ , TeL β ₁	-	0.0	0.5	0.8	[27]
M ₁ – M ₂	PK α	-6,4	-	-	-1,1	[28]
	TeL α ₁ , AgL β ₁	-	-2,4	-0,8	-0,4	[27]
M ₂ – M ₃	PK α	-11.2	-	-	1.1	[28]
	AgL α ₁ , SbL α ₁ , PdL α ₁	-	-3.1	-0.7	-0.3	[27]
M ₃ – M ₄	PK α	-11.5	-	-	-1.8	[28]

Благодарность

Авторы глубоко признательны А.Л. Финкельштейну за оказанную помощь при выполнении исследований.

Acknowledgements

The authors are deeply grateful to A.L. Finkelstein for his assistance in carrying out the investigations.

ЛИТЕРАТУРА

- Röntgen W.C. On a new kind of rays // *Nature*. 1896. V. 53. P. 274-276.
- Barkla C.G., Sadler C.A. Secondary x-rays and the atomic weight of nickel // *Phil. Mag., Series 6*. 1907. V. 14. P. 408-422.
- Barkla C.G., Sadler C.A. The absorption of Röntgen rays // *Phil. Mag., Series 6*. 1909. V. 17. P. 739-760.
- Gerward L. The dawn of x-ray spectroscopy // *X-ray Spectrom.* 2013. V. 43. P. 343-348.
- Stobbe M. Zur Quantenmechanik photoelektrischer Prozesse // *Ann. Phys., F. 5*. 1930. Bd. 7, No 6, P. 661-715.
- Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М.: ГИТ-ЛТ, 1957. 518 с.
- Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2007. 240 с.
- Hubbel J.H. Compilation of photon cross-sections: some historical remarks and current status // *X-ray Spectrom.* 1999. V. 28. P. 215-223.
- Яковец Х., Генрих К. Неопределённость во введении поправки на поглощение // *Физические основы рентгеноспектрального локального анализа*. М.: Наука. 1973. С. 179-197.
- Маренков О.С. Коэффициенты ослабления характеристического рентгеновского излучения // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа: Сб. статей*. Вып. 33 / Ред. кол.: Н.И. Комяк (гл. ред.) и др. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1985. С. 58-65.
- Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflections at $E = 50 - 30000$ eV, $Z = 1, 92$ // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1993. V. 54. P. 181-342.
- Маренков О.С. Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа. Методические рекомендации. Л.: Машиностроение. 1981, Вып. 1, 110 с.; 1982, Вып. 3. 101 с.
- Parametrization of the photon mass attenuation coefficients in the energy range 0.1 – 1000 keV // I. Orlic [et al] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1993. B74. P. 352-361.
- Финкельштейн А.Л., Фарков П.М. Аппроксимации коэффициентов ослабления рентгеновского излучения в области энергии 0.1 – 100 кэВ // *Аналитика и контроль*. 2002. Т. 6, № 4. С. 377-382.
- Numerical description of photoelectric absorption coefficients for fundamental parameter programs / H. Ebel [et al] // *X-ray Spectrom.* 2003. V. 32. P. 442-451.
- Scofield J.H. Theoretical photoionization cross section from 1 to 1500 keV. Lawrence Livermore Labor. Rep. UCRL-51326. 1973.
- Storm E., Israel H. Photon cross-section from 1 keV to 100 MeV for elements $Z = 1$ to $Z = 100$ // *Nuclear Data Tables*. 1970. A7, № 6. P. 565-681.
- Berger M.J., Hubbel J.H. XCOM: Photon cross section on a personal computer. Report NBSIR 87-3597. 1987.

- Hubbel J.H., Seltzer S.M. Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV for elements $Z = 1$ to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest. Report NISTIR 5632. 1995.
- Маренков О.С., Сингариева Т.В. К расчёту фотоэлектрических коэффициентов ослабления рентгеновского и гамма-излучения при статистическом моделировании процессов переноса. Область энергии $1 \leq E \leq 150$ кэВ // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа: Сб. статей*. ЛНПО «Буревестник» Вып. 23 / Ред. кол.: Н.И. Комяк (гл. ред.) и др. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1980. С. 143-144.
- Маренков О.С., Комков В.Г. Интерполяционная формула для вычисления атомных фотосечений рентгеновских и гамма-квантов. Область энергии $E \leq E_K$ // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа: Сб. статей*. ЛНПО «Буревестник» Вып. 21 / Ред. кол.: Н.И. Комяк (гл. ред.) и др. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1978. С. 103-115.
- Veigele W.J. Photon cross section from 0.1 keV to 1 MeV for elements $Z = 1$ to $Z = 94$ // *Atomic Data Tables*. 1973. V. 5, № 1. P. 51-111.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Новая версия программы «Карат» для количественного рентгеноспектрального микроанализа // *Журнал аналит. химии*, 1994. Т. 46, № 5. С. 462-468.
- Heinrich K.F.J. X-ray absorption uncertainty // *The Electron Microprobe*. N.Y.: Wiley, 1966. P. 296-377.
- Heinrich K.F.J. Mass absorption coefficients for electron probe microanalysis // 11th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis. 1986 / Ed. Brown J.D., Packwood R.H. Ontario Univ. Press. 1987. P. 67-119.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Выбор оптимального метода расчёта поправочных факторов при рентгеноспектральном микроанализе породообразующих минералов // *Журнал аналит. химии*. 1996. Т. 51, № 3. С. 323-331.
- Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Рентгеноспектральный микроанализ в области М-краёв поглощения // *Журнал аналит. химии*. 2009. Т. 64, № 10. С. 1063-1069.
- Синтетические кристаллы TRPO_4 – образцы сравнения при количественном рентгеноспектральном микроанализе редкоземельных минералов / Лаврентьев Ю.Г. [и др.] // *Журнал аналит. химии*. 2011. Т. 66, № 9. С. 947-953.
- Pouchou J.L., Pichoir F. Basic expression of "PAP" computation for quantitative ERMA // 11th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis. 1986 / Ed. Brown J.D., Packwood R.H. Ontario Univ. Press. 1987. P. 249-253.
- Merlet C. Maximum of the x-ray depth distribution in EPMA at normal incidence: an analytical expression // *Microbeam Analysis*. 1995. V. 4. P. 239-253.

REFERENCES

- Röntgen W.C. On a new kind of rays. *Nature*, 1896, vol. 53, pp. 274-276.
- Barkla C.G., Sadler C.A. Secondary x-rays and the atomic weight of nickel. *Phil. Mag., Series 6*, 1907, vol. 14, pp. 408-422.
- Barkla C.G., Sadler C.A. The absorption of Röntgen rays. *Phil. Mag., Series 6*, 1909, vol. 17, pp. 739-760.
- Gerward L. The dawn of x-ray spectroscopy. *X-ray Spectrom.*, 2013, vol. 43, pp. 343-348. DOI 10.1002/xrs.2454
- Stobbe M. Zur Quantenmechanik photoelektrischer Prozesse // *Ann. Phys.*, 1930, vol. 399, pp. 661-715. doi: 10.1002/andr.19303990604

6. Blokhin M.A. *Fizika rentgenovskikh luchej* [Physics of X-rays]. Moscow, State publishing house of technical and theoretical literature, 1957. 518 p. (in Russian).
7. Pavlinskij G.V. *Osnovy fiziki rentgenovskogo izlucheniia* [Bases of physics of X-ray radiation]. Moscow, Fizmatlit, 2007. 240 p. (in Russian).
8. Hubbel J.H. Compilation of photon cross-sections: some historical remarks and current status. *X-ray Spectrom.*, 1999, vol. 28, pp. 215-223.
9. Yakowitz H., Heinrich K.F.J. Quantitative electron probe microanalysis: Absorption correction uncertainty. *Microchim. Acta*, 1968, vol. 1, pp. 182-200.
10. Marenkov O.S. [X-ray attenuation coefficients]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1985, no. 33, pp. 58-65. (in Russian).
11. Henke B.L., Gullikson E.M., Davis J.C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflections at $E = 50 - 30000$ eV, $Z = 1, 92$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1993, vol. 54, pp. 181-342.
12. Marenkov O.S. *Tablitsy i formuly rentgenospektral'nogo analiza. Metodicheskie rekomendatsii* [Tables and formulas of X-ray spectral analysis. Methodical recommendations]. Leningrad, Mashinostroenie, 1981, vol. 1, 110 p.; 1982, vol. 3, 101 p. (in Russian).
13. Orlic I., Loh K.K., Sow C.H., Thong P. Parametrization of the photon mass attenuation coefficients in the energy range 0.1 – 1000 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1993, vol. 74, pp. 352-361.
14. Finkelshtein A.L., Farkov P.M. [Approximation of X-ray attenuation coefficients in the energy range 0.1 to 100 keV]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2002, vol. 6, no 4, pp. 377-382. (in Russian).
15. Ebel H., Svagera R., Ebel M., Shaltout A., Hubbel J.H. Numerical description of photoelectric absorption coefficients for fundamental parameter programs. *X-ray Spectrom.*, 2003, vol. 32, pp. 442-451.
16. Scofield J.H. Theoretical photoionization cross section from 1 to 1500 keV. *Lawrence Livermore Labor. Rep. UCRL-51326*, 1973.
17. Storm E., Israel H. Photon cross-section from 1 keV to 100 MeV for elements $Z=1$ to $Z=100$. *Nuclear Data Tables*, 1970, A7, no 6, pp. 565-681.
18. Berger M.J., Hubbel J.H. XCOM: Photon cross section on a personal computer. *Report NBSIR 87-3597*, 1987.
19. Hubbel J.H., Seltzer S.M. Tables of mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients from 1 KeV to 20 MeV for elements $Z = 1$ to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest. *Report NISTIR 5632*, 1995.
20. Marenkov O.S., Singarieva T.V. [Calculation of atomic photoeffect cross-section of X-ray and gamma radiation for statistical simulation transfer processes. Energy range $1 \leq E \leq 150$ keV]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1980, no. 23, pp. 143-144 (in Russian).
21. Marenkov O.S., Komkov V.G. [Interpolation formula for calculation of X-rays and gamma photons atomic photoeffect cross-section]. *Apparatura i metody rentgenovskogo analiza* [Equipment and techniques for X-ray analysis], Leningrad, 1978, no. 21, pp. 103-115 (in Russian).
22. Veigele W.J. Photon cross section from 0.1 keV to 1 MeV for elements $Z = 1$ to $Z = 94$. *Atomic Data Tables*, 1973, vol. 5, no 1, pp. 51-111.
23. Lavrent'ev Yu.G., Usova L.V. New version of the CARAT program for quantitative x-ray spectral microanalysis. *J. Anal. Chem.*, 1994, vol. 49, no. 5, pp. 417-422.
24. Heinrich K.F.J. *X-ray absorption uncertainty. The Electron Microprobe*, N.Y., Wiley, 1966, pp. 296-377.
25. Heinrich K.F.J. *Mass absorption coefficients for electron probe microanalysis. 11th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis*, 1986 / Ed. Brown J.D., Packwood R.H., Ontario Univ. Press, 1987, pp. 67-119.
26. Lavrent'ev Yu.G., Usova L.V. Choosing the optimum method of calculating correction factors in x-ray spectral microanalysis of rock-forming minerals. *J. Anal. Chem.*, 1996, vol. 51, no 3, pp. 300-307.
27. Lavrent'ev Yu.G., Usova L.V. X-ray electron probe microanalysis in the vicinity of M absorption edges. *J. Anal. Chem.*, 2009, vol. 64, no.10, pp. 1035-1041. doi:10.1134/S1061934809100116
28. Lavrent'ev Yu.G., Romanenko I.M., Novikov M.P., Usova L.V., Korolyuk V.N. Synthetic TRPO4 crystals as reference samples in the quantitative X-ray electron probe microanalysis of rare earth elements. *J. Anal. Chem.*, 2011, vol. 66, no. 9, pp. 831-837. doi:10.1134/S1061934811090085
29. Pouchou J.L., Pichoir F. Basic expression of "PAP" computation for quantitative ERMA // *11th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis*. 1986 / Ed. Brown J.D., Packwood R.H. Ontario Univ. Press., 1987, pp. 249-253.
30. Merlet C. Maximum of the x-ray depth distribution in EPMA at normal incidence: an analytical expression // *Microbeam Analysis*, 1995, vol. 4, pp. 239-253.