

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-5-18>

ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

© Инна Михайловна Куликова^{1*}, Олег Анатольевич Набелкин¹,
Юрий Григорьевич Лаврентьев², Вячеслав Александрович Иванов¹¹ Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ФГБУ ИМГРЭ), Россия, 121357, Москва, ул. Вересаева, 15; *e-mail: kulikova@imgre.ru, mulderfw@yandex.ru² Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3; e-mail: micropro@igm.nsc.ru

*Статья поступила 14 июня 2019 г. Поступила после доработки 28 августа 2019 г.
Принята к публикации 25 сентября 2019 г.*

Цель данной работы — развитие методики исследования химического состава природных и синтетических азотсодержащих соединений с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и его использование для идентификации формы вхождения легких элементов (C, N, O) в комплексные анионы и катионы. Анализ проводили по *Kα*-линиям, возникающим при электронных переходах из валентных *2p*-состояний во внутренние *1s*-состояния. Были выявлены характерные особенности *Kα*-спектров C, N, O, влияющие на получение правильных результатов РСМА, и определены поправки, учитывающие интегральную интенсивность линий, эффект самопоглощения линии азота и поглощения азотом фонового излучения. Методика является универсальной: она предназначена для исследования различных азотсодержащих образцов, в том числе и алмазов, полученных путем детонационного синтеза. Поверхность таких образцов обычно покрыта слоем кислород- и азотсодержащих функциональных групп. Основной задачей, связанной с экспериментом, является нахождение оптимальных условий возбуждения и регистрации *Kα*-линий. Используемое ускоряющее напряжение составляет 10 кВ, ток пучка — 50 – 120 нА. При анализе в дифференциальном режиме регистрации амплитуды сигнала мы используем универсальную (для любых образцов) эмпирическую формулу для описания формы кривой интенсивности фона в области линии азота. Устойчивость образцов к воздействию электронного пучка повышается режимом раstra с линейным размером 20 – 40 мкм и перемещением образца в пределах площадки ~100 × 100 мкм² (если позволяют размеры образца). Концентрации определяемых элементов рассчитывали с помощью программы PAP с использованием коэффициентов поглощения В. Л. Henke. При токе 80 нА пределы обнаружения углерода, кислорода и азота составили 0,33, 0,46 и 0,86 % масс. соответственно.

Ключевые слова: рентгеноспектральный микроанализ; рентгеновские *Kα*-спектры; азот; азотсодержащие соединения; химическая связь.

FEATURES OF THE X-RAY MICROANALYSIS (ELECTRON PROBE MICROANALYSIS) OF NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS

© Inna M. Kulikova^{1*}, Oleg A. Nabelkin¹, Yury G. Lavrent'ev², Vyacheslav A. Ivanov¹¹ Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystallochemistry of Rare Elements (FGBU IMGRE), 15 Veresaeva st., Moscow, 121357, Russia; *e-mail: kulikova@imgre.ru, mulderfw@yandex.ru² Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 3 prosp. Akademika Koptuga, Novosibirsk, 630090, Russia; e-mail: micropro@igm.nsc.ru

Received June 14, 2019. Revised August 28, 2019. Accepted September 25, 2019.

The goal of this study is development of the method for studying the chemical composition of natural and synthetic nitrogen-containing compounds using electron probe microanalysis (EPMA) and the use of EPMA for identification of the form of occurrence of light elements (C, N, O) in complex anions and cations. The analysis was performed using *Kα* lines attributed to electronic transitions from valence *2p* states to internal *1s* states. The characteristic features of the *Kα* spectra of C, N, O, which affect the correctness of the EPMA results were revealed to introduce the corrections that take into account the integrated line intensity, the effect of self-absorption of the nitrogen line and absorption of the background by nitrogen.

The method is intended for studying different nitrogen-contained samples including diamonds obtained by detonation synthesis. The surface of these samples is usually covered with a layer oxygen- and nitrogen-containing functional groups. The main problem associated with the experiment is determination of optimal conditions for excitation and registration of $K\alpha$ lines. The accelerating voltage used is 10 kV, the beam current is 50 – 120 nA. In the analysis in the differential mode of recording the signal amplitude we use the same (for all samples) empirical formula to describe the shape of the background intensity curve in the vicinity of the nitrogen line. The resistance of the samples to the impact of the electron beam is increased when using a raster mode with a linear size of 20 – 40 μm and sample movement within the area $\sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (if possible with allowance for the sample size). The concentrations of the determined elements were calculated using the PAP program with B. L. Henke absorption coefficients. The detection limits of carbon, oxygen and nitrogen at a current of 80 nA were 0.33, 0.46 and 0.86 wt.%, respectively.

Keywords: X-ray microanalysis (electron probe microanalysis); X-ray $K\alpha$ -spectrum; nitrogen; chemical bond; nitrogen-containing compounds.

Введение

Данная работа является продолжением исследований по разработке методики рентгено-спектрального определения легких элементов в различных минералах и синтетических соединениях, в том числе ультрадисперсных алмазах. В последние годы резко возрос интерес к ультрадисперсным алмазам детонационного синтеза, нашедшим применение в новых областях, в частности, к природе примесей в поверхностном слое частиц этих объектов [1 – 3].

На первом этапе [4] методика была опробована при анализе карбонатов. В данной статье основное внимание уделено определению азота, которое, на наш взгляд, сопряжено с наибольшими сложностями по сравнению с определением других легких элементов. В ходе работы мы решали следующие задачи:

1) подбор синтетических неорганических и органических образцов, в состав которых входят комплексные анионы и катионы — аналоги функциональных групп, — для изучения возможностей рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) азотсодержащих соединений;

2) развитие методики нахождения оптимальных условий возбуждения и регистрации $K\alpha$ -линий углерода, азота и кислорода;

3) выявление характерных особенностей $K\alpha$ -спектров C, N, O, влияющих на получение правильных результатов определения этих элементов методом РСМА, и использование этих особенностей для идентификации типов функциональных групп в ультрадисперсных образцах.

Ранее методики рентгеноспектрального микроанализа различных минералов и химических соединений на легкие элементы от бора до фтора были разработаны для боридов, нитридов, оксидов, карбидов [5 – 10].

Экспериментальная часть

В работе использовали модернизированный микроанализатор «Camebax-microbeam» (Франция) с волновой дисперсией. $K\alpha$ -линии легких

элементов регистрировали с применением наклонного спектрометра с кристаллом-анализатором ODPB (стеарат свинца, $2d = 99,98 \text{ \AA}$). Использовали проточный пропорциональный счетчик с тонким (1 мкм) полипропиленовым окном. Было выбрано ускоряющее напряжение 10 кВ, ток пучка электронов — 50 – 120 нА.

Объекты исследования. Для изучения возможностей рентгеноспектрального микроанализа азотсодержащих соединений исследовали синтетические образцы неорганических и органических соединений известного состава. Выбор конкретных объектов (нитраты металлов, аммония, карбонильное соединение и др.), содержащих комплексные анионы и катионы — аналоги функциональных групп, определялся целью отразить разнообразие этих групп. Для изучения формы спектральной интенсивности фона использовали образцы (фоновые), не содержащие азот, но содержащие, по возможности, катионы исследуемых соединений азота (приведены ниже):

Исследуемые образцы	Фоновые образцы
NH_4NO_3	Алмаз (статического синтеза)
NaNO_3	Альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Al_2O_3
KNO_3	Ортоклаз KAlSi_3O_8
RbNO_3	$\text{Rb}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$
AgNO_3	Ag , Ag_2Te
Карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	CaSO_4
$\text{BN}_{\text{куб}}$	—

Исследуемые азотсодержащие образцы представляли собой монокристаллы, полученные методом перекристаллизации из их перенасыщенных водных растворов. Подходящие кристаллы размером несколько миллиметров высушивали при комнатной температуре, не полировали и закрепляли на подложке из двустороннего углеродного скотча или на чешуйках индия так, чтобы одна из граней обеспечивала гладкую поверхность для исследований, перпендикулярную пучку электронов.

Выбор образцов сравнения. В качестве образцов сравнения (СО) для C, N и O использовали образцы известного состава — ультрадисперсные

алмазы статического синтеза с линейным размером 20 – 50 мкм, $\text{BN}_{\text{куб}}$ и Fe_2O_3 соответственно, упакованные в шашку из эпоксидной смолы, с последующей полировкой. Образцы сравнения проверяли на устойчивость к воздействию электронного пучка в течение 200 с при токе поглощенных электронов до 150 нА.

Стабильность интенсивности. Известно, что интенсивность как дискретного, так и непрерывного спектра (фон) пропорциональна току зонда. Однако при недостаточной проводимости образца на его поверхности возникает отрицательный электрический заряд, который отклоняет падающий пучок и снижает его энергию. В итоге уменьшается интенсивность возникающего рентгеновского излучения, причем тем сильнее, чем больше ток падающих электронов. Опыт показывает, что одной подложки из углеродного скотча или металла (In) недостаточно для снятия заряда. При этом соединения с ионными и ковалентными связями ведут себя различно: например, отклонение пучка электронов от центра образца нитрата аммония (диэлектрика) достигало ~40 мкм, резко уменьшался ток поглощенных электронов. Наоборот, проводимость нитрата натрия имеет ионный характер и намного выше электропроводности нитрата аммония; в этом случае отклонения пучка электронов не наблюдалось, ток поглощенных электронов менялся слабее.

Был использован распространенный способ борьбы с эффектом зарядки образцов — нанесение на поверхность тонких токопроводящих покрытий: углеродной пленки (напыление графитом в вакууме) или пленки антистатика (аэрозоль), содержащего углеводороды и этиловый спирт. При напылении образцы закрепляли на чешуйках металла (In), при этом вероятно термическое повреждение образцов нитратов. При использовании жидкого антистатика образцы закрепляли на подложке из углеродного скотча, а растворитель в составе антистатика после нанесения на поверхность образца испаряли в течение 30 – 60 мин при комнатной температуре.

На рис. 1 показано нарушение по мере увеличения тока падающих электронов линейного роста интенсивности не только $K\alpha$ -линий N и C, но и фона (даже при измерении в режиме раstra 20×20 мкм² с перемещением образца относительно пучка электронов) в образцах, покрытых углеродной пленкой (см. рис. 1, а) и антистатиком (см. рис. 1, б, в). Аналогичный эффект наблюдается и для линии кислорода. Для всех определяемых легких элементов эффект зарядки образцов с ростом тока приводит к занижению измеренных интенсивностей относительно стандартных образцов (K -отношений), так как в по-

следних такая подзарядка отсутствует ($\text{BN}_{\text{куб}}$, алмаз на рис. 1, б, в, Fe_2O_3 и т.д.), и, следовательно, к занижению рассчитываемых концентраций. Поэтому ток пучка электронов необходимо выбирать в области линейного изменения интенсивности аналитических линий конкретно для каждого образца (см., например, KNO_3 и NH_4NO_3 на рис. 1, а). По результатам наших исследований максимальный ток при измерении в режиме раstra 20×20 мкм² ограничивается значением 50 нА.

В целях увеличения интенсивности аналитических линий для измерений был выбран размер раstra 40×40 мкм² с перемещением образца в пределах площадки $\sim 100 \times 100$ мкм², что позволило повысить ток поглощенных электронов до 120 – 150 нА (см. рис. 1, б, в) и, как следствие, увеличить интенсивность линий примерно в 2 – 3 раза.

На поверхности исследуемых образцов могут присутствовать азотсодержащие и другие комплексные группы. Продуктами разложения нитратов в твердой фазе являются последовательно нитриты, оксонитраты, оксиды, иногда металлы (когда оксид неустойчив, например, Ag_2O на поверхности AgNO_3), а в газовой фазе — NO, NO_2 , O_2 и N_2 . При воздействии пучка электронов на образцы, покрытые углеродной пленкой, наблюдали, что проводящая пленка иногда вздувается и лопается. Образцы, покрытые слоем антистатика, оказались более устойчивы к воздействию пучка электронов. К другим преимуществам антистатика следует отнести его проникновение в поры и неровности рельефа поверхности неполированных образцов, что обеспечивает сплошность токопроводящего покрытия и препятствует образованию локальных скоплений зарядов.

Счетное время при определении C, N и O обычно выбирали 10, 100 и 30 с соответственно. На рис. 2 показано изменение интенсивности NКа- и AgLa- линий в образце AgNO_3 при последовательных измерениях без смещения образца в режиме точки и раstra и со смещением в режиме раstra. Занижения интенсивности аналитических линий катионов по мере роста статического заряда наблюдали также для нитратов Na, K, Rb (энергия K -уровней Na и K — 1072,1 и 3607,4 эВ; $L_{\text{II,III}}$ -уровней Rb — 1863,9, 1804,4 эВ [13]) и др. Наиболее эффективно возбуждение рентгеновского излучения электронами, энергия которых в два раза превышает критическую энергию ионизации [11, 12] (энергия K -уровней C, N, O равна 283,8, 400,0, 531,7 эВ соответственно [13]). Такое различие в энергиях ионизации приводит не только к занижению суммы рассчитанных концентраций всех элементов в образце, но и к ошибкам в атомных соотношениях из-за различия с ростом статического заряда числа потерян-

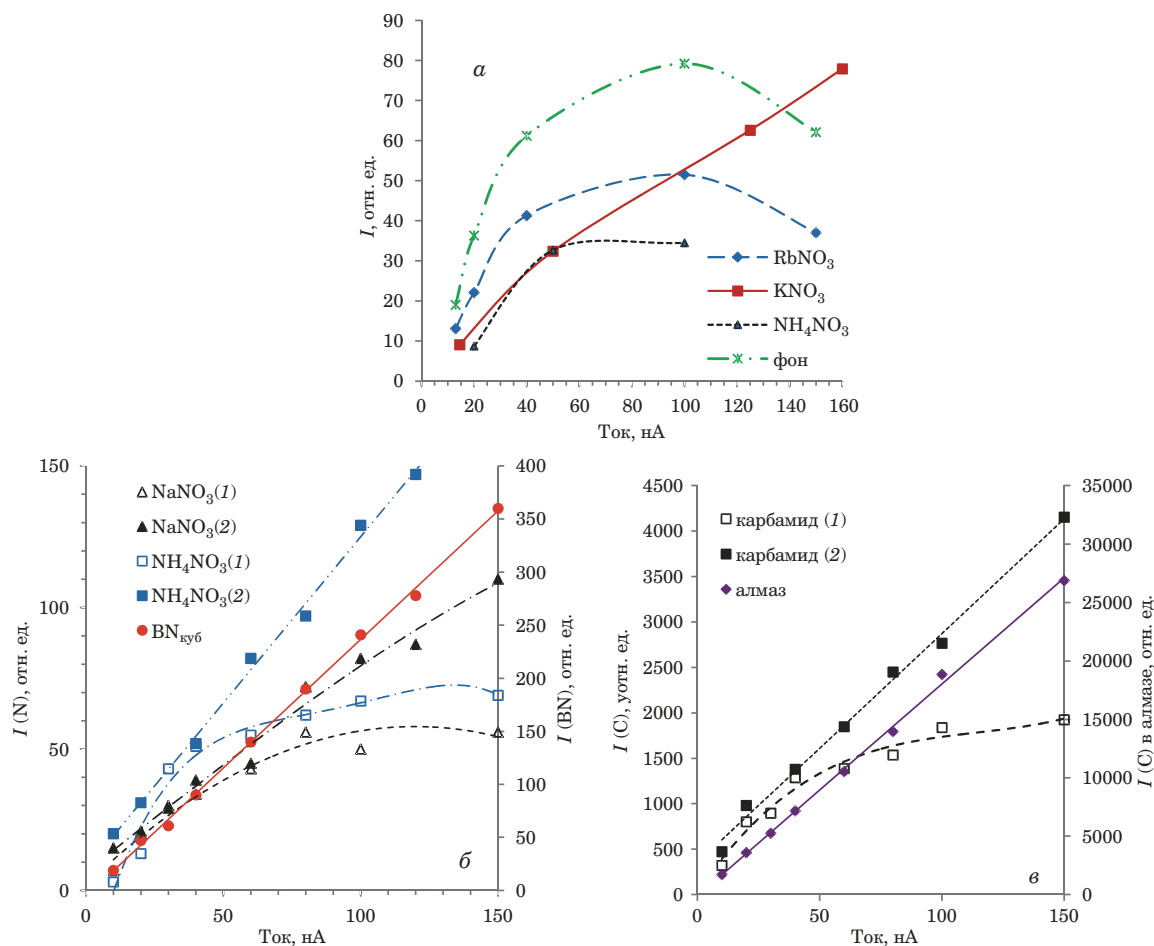


Рис. 1. Интенсивность (I) $K\alpha$ -линий азота и углерода в зависимости от тока падающих электронов: a — $NK\alpha$ -линия, углеродное напыление, растр $20 \times 20 \text{ мкм}^2$; $b, в$ — $K\alpha$ -линии N и C соответственно, покрытие из антистатика, растр $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ (1) и $40 \times 40 \text{ мкм}^2$ с перемещением образца (2)

Fig. 1. $K\alpha$ -line intensities (I) of nitrogen and carbon depending on primary electron current: a — $NK\alpha$ line, deposited-carbon, raster $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$; b, c — $NK\alpha$ and C $K\alpha$ lines, respectively; antistatic coating, raster $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$ (1) and $40 \times 40 \text{ }\mu\text{m}^2$ with sample movement (2)

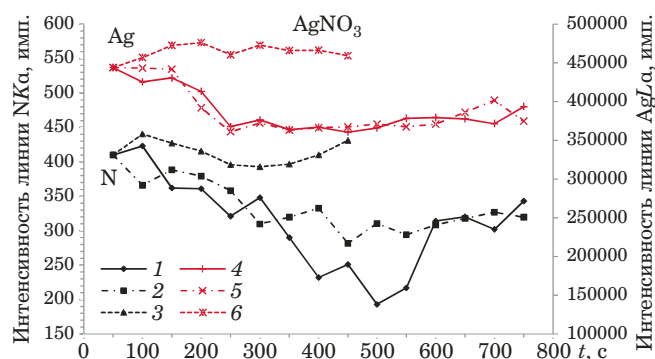


Рис. 2. Зависимость интенсивности $K\alpha$ -линии N (1–3) и La -линии Ag (4–6) от времени для образца AgNO_3 при последовательных измерениях: анализ в режиме точки — 1, 4; в режиме раstra ($15 \times 15 \text{ мкм}^2$) — 2, 5; в режиме раstra с перемещениями в области $50 \times 50 \text{ мкм}^2$ — 3, 6 (10 кВ, 120 нА, время счета одного измерения — 30 с)

Fig. 2. Time dependence of $NK\alpha$ line (1–3) and $AgLa$ line (4–6) intensity for AgNO_3 sample during the consecutive measurements: point mode analysis — 1, 4; raster mode analysis ($15 \times 15 \text{ }\mu\text{m}^2$) — 2, 5; raster mode analysis with sample movement ($50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^2$) — 3, 6 (10 kV, 120 nA, calculating time of single measurement — 30 sec)

ных актов ионизации для возбуждения разных атомов.

При определении формы $NK\alpha$ -линии в нитратах измерения спектральной интенсивности проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе пучка электронов 80–110 нА в интервале $\Delta \sin \theta = 4000 \cdot 10^{-5}$, равномерно разбитом на 40 участков (41 точка), в режиме раstra с линейным размером 50 мкм и перемещением по поверхности образца; счетное время измерения интенсивности в каждой точке — 30 с.

Обсуждение результатов

Определение интенсивности фона $K\alpha$ -линии N

Изменения непрерывного (тормозного) спектра. При микроанализе возбуждают первичное рентгеновское излучение, поэтому фон в области $K\alpha$ -линий легких элементов определяется преимущественно непрерывным тормозным рент-

геновским излучением, возникающим при взаимодействии пучка электронов (ускоряющее напряжение — 10 кВ) с атомами исследуемых образцов. На интенсивность непрерывного спектра, возбуждаемого в образцах в длинноволновой области, также влияют обратное рассеяние электронов, сильное поглощение излучения и аппаратные искажения [11, 12].

Интенсивность фона измеряют рядом с линией с длинноволновой ($I_{\phi+}$) и/или с коротковолновой ($I_{\phi-}$) стороны от максимума аналитической линии. Для интенсивности фона в максимуме аналитической линии ($I_{\phi}^{\max}$) имеем:

$$I_{\phi}^{\max} = \gamma_+ I_{\phi+} = \gamma_- I_{\phi-}, \quad (1)$$

где γ_+ , γ_- — коэффициенты наклона линии, аппроксимирующей фон. Например, для углерода в области $K\alpha$ -линии $\gamma_+ = \gamma_- = 1$ [4]. Линии азота и кислорода попадают на наклонный участок непрерывного (тормозного) рентгеновского спектра. При этом если в области линии кислорода фон меняется линейно, хотя и с большим наклоном (табл. 1), то в области линии азота линейность отсутствует.

Учитывая энергетическое распределение фотонов непрерывного спектра [11, 12], приближенную эмпирическую формулу для расчета спектральной интенсивности фона в области линии азота в образцах, не содержащих азот (например, в алмазе (график на рис. 3)), но содержащих катионы исследуемых соединений азота (см. указанные выше фоновые образцы), получали с помощью программы EXCEL следующим образом. Спектральную интенсивность фона $I_{\phi}(x) = f(x)$ измеряли в интервале длин волн $\lambda = 27 - 35 \text{ \AA}$ ($\Delta \sin \theta = 7000 \cdot 10^{-5}$), равномерно разбитом на 70 равных участков (в 71 точке), при ускоряющем напряжении 10 кВ, токе пучка электронов 120 – 140 нА и счетном времени измерения интенсивности в каждой точке 3 – 5 с в дифференциальном режиме регистрации (см. рис. 3). Переменная величина $x = \lambda/\lambda^{\max}$, где $\lambda^{\max} = 2d \sin \theta^{\max} = 31,335 \text{ \AA}$ соответствует длине волны в максимуме $K\alpha$ -линии азота в $\text{BN}_{\text{куб}}$ (в синтетическом образце известного состава, используемом в качестве образца сравнения для азота).

Для определения эмпирической формулы рассчитывали зависимость величины y от x (см. рис. 3) как

$$y(x) = I_{\phi}(x)x^2. \quad (2)$$

Затем методом наименьших квадратов аппроксимировали $y(x)$ линейной зависимостью (пунктирная линия на рис. 3):

$$y(x) = A - ax. \quad (3)$$

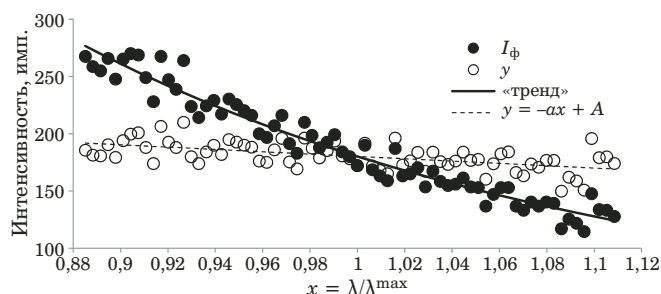


Рис. 3. Форма фона («тренд») линии азота в алмазе

Fig. 3. The background intensity (trend) of $NK\alpha$ line in diamond

Подставив уравнение (3) в (2), получаем формулу для расчета спектральной интенсивности фона:

$$I_{\phi}(x) = \frac{A-a}{x^2} \left[1 + \frac{a}{A-a} (1-x) \right] = \frac{A-a}{\gamma}. \quad (4)$$

Величина $1/\gamma$ определяет только форму кривой интенсивности, а интенсивность фона в максимуме линии (при $x = 1$) $I_{\phi}^{\max} = A - a$ является нормирующим множителем, зависящим от состава образца. Но тогда наклон фона равен

$$\gamma_{\pm} = \frac{x_{\pm}^2}{1 + \frac{a}{A-a} (1-x_{\pm})}. \quad (5)$$

При РСМА, измерив интенсивность фона $I_{\phi\pm}$ рядом с аналитической линией, по формуле (1) определяем интенсивность фона в максимуме аналитической линии $I_{\phi}^{\max}$.

На рис. 4 наряду с экспериментально определенной формой фона в области $K\alpha$ -линии азота для $\text{BN}_{\text{куб}}$ и образцов синтетических соединений и минералов, не содержащих азот (точки), представлены «тренды», рассчитанные по формуле

Таблица 1. Параметры для определения интенсивности фона: положения максимума интенсивности аналитической линии и точек измерения фона относительно максимума ($\sin \theta^{\max}$, $\Delta \sin \theta_{\phi\pm}$), наклон фона ($\gamma_{\pm}$)

Table 1. Parameters for determination of the background intensity: the position of the maximum intensity of the analytical line and points of the background measurements relative to the maximum ($\sin \theta^{\max}$, $\Delta \sin \theta_{\phi\pm}$), the background slope ($\gamma_{\pm}$)

Аналитическая линия	Положение максимума линии, $10^{-5} \cdot \sin \theta^{\max}$	Позиция измерения фона, $10^{-5} \cdot \Delta \sin \theta_{\phi\pm}$	Наклон, $\gamma_{\pm}$
OKα[7]	23 100	+3000	1,6
NKα	31 341	-1600	0,826
		+1600	1,211
CKα [7]	44 193	-2000	1,0
		+4100	1,0

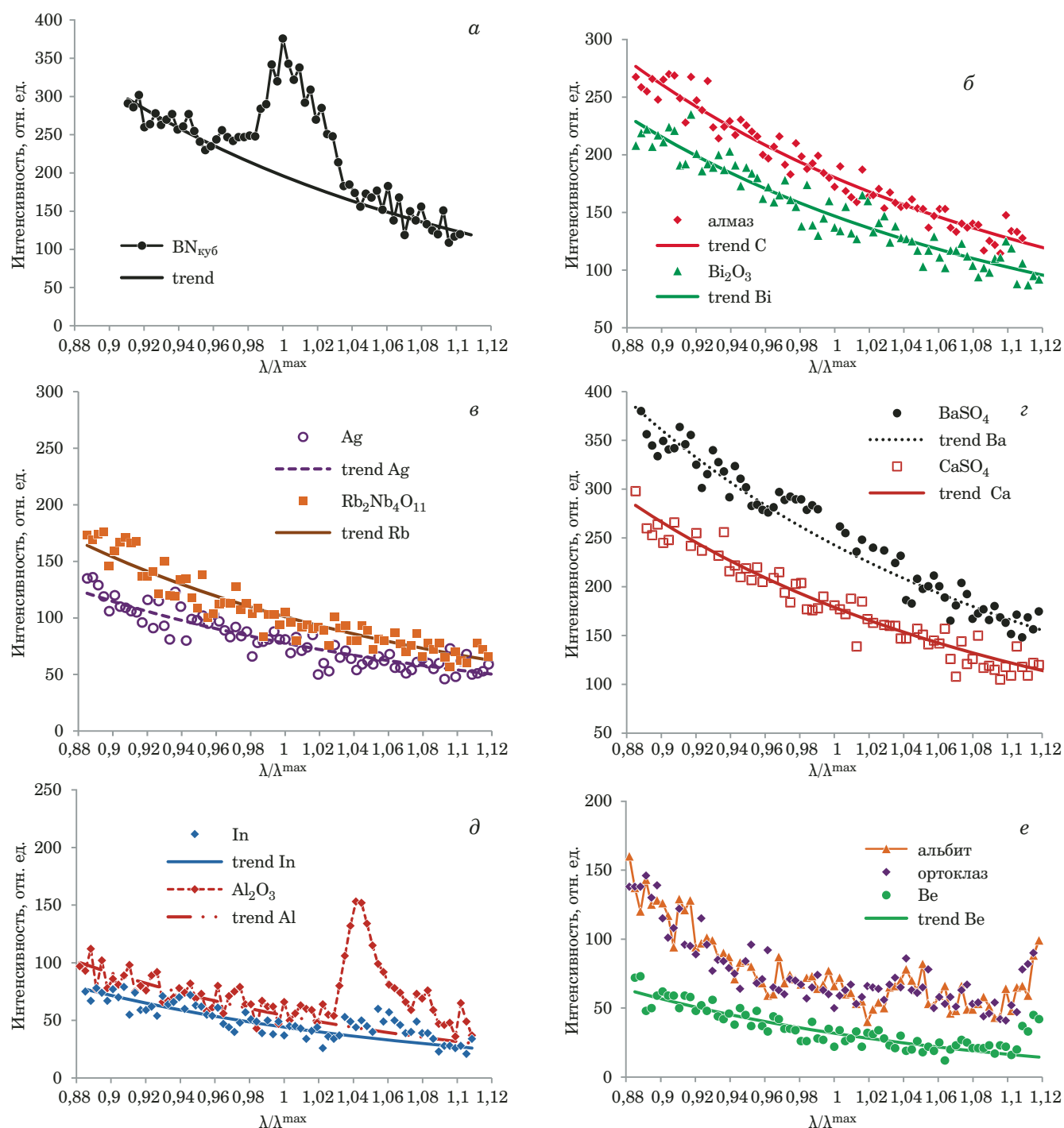


Рис. 4. Рентгеновские спектры образцов соединений и минералов в области $K\alpha$ -линии азота в интервале 27 – 35 Å (ускоряющее напряжение — 10 кВ; ток пучка электронов — 120 – 140 нА; время счета в точке — 3 – 5 с; $\lambda_{\max} = 31,335$ Å соответствует максимуму $K\alpha$ -линии азота в $BN_{\text{куб}}$; дифференциальный режим дискриминации амплитуды сигнала)

Fig. 4. X-ray spectra of the samples of compounds and minerals in $NK\alpha$ line within the range of 27 – 35 Å (accelerating voltage — 10 kV, electron beam current — 120 – 140 nA, calculating time in the point — 3 – 5 sec; $\mu_{\max} = 31.335$ Å corresponds to the maximum of $NK\alpha$ line in BN_{cub} , the differential mode of the amplitude signal discrimination)

(4). Коэффициенты корреляции R между экспериментальными и расчетными значениями интенсивности фона в области максимума линии азота приведены в табл. 2.

Установлено, что форма непрерывного спектра практически не зависит (при неизменном ускоряющем напряжении) от эффективного

атомного числа образца (проверено для образцов с эффективным атомным числом в диапазоне 6 – 75,3). На рис. 5 показана усредненная относительная интенсивность фона $I_{\text{ф}}/I_{\text{ф}}^{\max}$, измеренного для шести фоновых образцов соединений, не содержащих азот (аппаратурные искажения учитываются автоматически).

Таблица 2. Коэффициенты корреляции (R), эффективные атомные числа (Z_{eff}) и значения наклона фона ($\gamma_{\pm}$) на различном расстоянии от максимума линии азота в $\text{BN}_{\text{куб}}$ для фоновых образцов**Table 2.** Correlation coefficients (R), effective atomic numbers (Z_{eff}) and background slope values ($\gamma_{\pm}$) at different spacing from the maximum of nitrogen line in $\text{BN}_{\text{куб}}$ for background samples

Фоновые образцы	Z_{eff}	R	$\Delta \sin \theta = -3700 \cdot 10^{-5}$	$\Delta \sin \theta_+ = +3400 \cdot 10^{-5}$	$\Delta \sin \theta_{\pm} = \pm 1500 \cdot 10^{-5}$	
			γ_-	γ_+	γ_-	γ_+
Алмаз	6,0	0,974	0,651	1,451	0,841	1,182
Al_2O_3	10,6	н/о	0,552	н/о	0,780	н/о
CaSO_4	13,4	0,970	0,630	1,506	0,828	1,201
$\text{Rb}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$	31,97	0,951	0,618	1,541	0,821	1,213
BaSO_4	37,34	0,974	0,633	1,499	0,830	1,199
Ag	47,0	0,917	0,638	1,485	0,833	1,194
In	49,0	н/о	0,573	н/о	0,794	н/о
Bi_2O_3	75,27	0,952	0,642	1,475	0,835	1,191
Среднее	—	—	0,617	1,493	0,820	1,197

Примечание. «н/о» — не определяли из-за наложения мешающих линий. Z_{eff} определяется как сумма произведений концентраций всех элементов в образце на их атомные номера Z .**Таблица 3.** Мешающие линии и края поглощения ряда элементов в области $K\alpha$ -линии азота**Table 3.** The interfering lines and absorption edges of the elements in the vicinity of $NK\alpha$ line

Фоновый образец	Элемент	C, % масс.	Линия	Край поглощения	$\lambda, \text{\AA}$ [11]	$\lambda/\lambda_{\text{max}}$
Ag_2Te	Ag	37,16		M_{IV}	30,82	0,984
				M_{V}	31,14	0,994
$\text{BN}_{\text{куб}}$	N	56,4	$K\alpha$	K	31,03	0,990
					31,335*	1
Al_2O_3	Al	52,09	$K\alpha(4)^{**}$		33,357	1,041
Ортоклаз		9,8				
Альбит		10,19				
Ортоклаз	Si	30,7	$K\alpha(4)$		28,502	0,911
Альбит		32,17				

* Данные этой работы.

** В скобках указан порядок отражения.

Небольшие различия в наклонах «трендов», но максимальные для исследованных фоновых образцов, могут быть связаны с наложением мешающих линий высших порядков отражения (табл. 3) или с различным видом зависимости коэффициента поглощения от длины волны.

Как показывают исследования полученных с использованием рентгеновского спектрометра «Стеарат» флуоресцентных $K\alpha$ -спектров азота в NO -, NO_2 - и NH_2 -группах [14], спектры азота расщепляются на компоненты в интервале 395 – 410 эВ¹. Чтобы приблизить значения коэффициентов наклона фона к единице, интенсив-

ность фона нужно измерять как можно ближе к области спектра 30,243 – 31,430 $\text{\AA}$, что соответствует $\Delta \sin \theta_{\pm} = \pm 1600 \cdot 10^{-5}$ (см. табл. 1).

Наложение мешающих линий. В табл. 3 приведены линии некоторых элементов (дискретный спектр), накладывающиеся на аналитическую линию азота. Это спектры высших порядков отражения от кристалла ОДРВ. Поэтому при анализе используется дифференциальный режим регистрации амплитуды сигнала (порог — 0,5 В, окно — 4,0 В). Пример такого наложения представлен на рис. 4, ∂ , e .

Как видно из рис. 4, ∂ , e , наиболее интенсивны мешающие линии $\text{Al}K\alpha$ и $\text{Si}K\alpha$ четвертого порядка отражения от кристалла. Более слабые дискретные линии — $K\beta$ -линии и линии M -, L -серий 4 – 6-го порядков отражения — в спектрах образцов замечены не были.

¹ Федоренко А. Д. Рентгеноэлектронное и рентгено-спектральное исследование электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов на их основе: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Новосибирск, 2015.

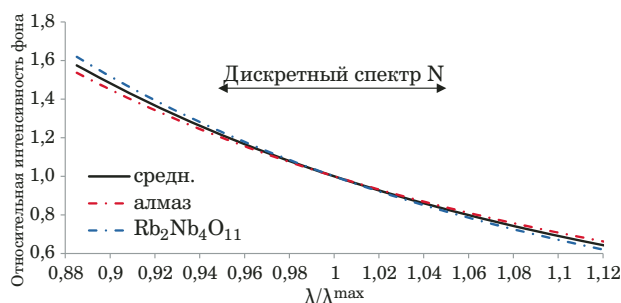


Рис. 5. Относительная интенсивность фона $I_{\text{ф}\pm}/I_{\text{ф}}^{\text{max}} = 1/\gamma_{\pm}$ в области НК α для образцов алмаза, $\text{Rb}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ и усредненный тренд для шести фоновых образцов ($\leftrightarrow$ — диапазон протяженности дискретного спектра N в различных азотсодержащих соединениях)

Fig. 5. Relative background intensity $I_{\text{ф}\pm}/I_{\text{ф}}^{\text{max}} = 1/\gamma_{\pm}$ in the region of NK α line for diamond and $\text{Rb}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ samples, average trend for six background samples ($\leftrightarrow$ — the range of discrete N spectrum in different nitrogen-containing compounds)

Влияние на фон структуры спектров поглощения. Приведенные на рис. 4 изменения интенсивности фонового излучения характеризуются монотонным изменением коэффициентом поглощения. Если в область аналитической линии азота попадают края поглощения элемента, входящего в состав образца, это сказывается на интенсивности и структуре фона под линией (см. табл. 3). На рис. 6 показан эффект поглощения $M_{\text{IV-V}}$ -краями серебра непрерывного спектра в области K α -линии азота в Ag_2Te по сравнению с чистым теллуридом, где эффект отсутствует. Роль скачков поглощения учитывали введением поправок [13]:

$$I_{\text{ф}}^{\text{max}} = (\gamma_{+} F_{\text{a}}^{\text{max}} / F_{\text{a}}^{+}) I_{\text{ф}+}, \quad (6)$$

где $I_{\text{ф}+}$ — измеренная интенсивность фона справа от аналитической линии; $F_{\text{a}}^{\text{max}}$ и F_{a}^{+} — поправки на поглощение, рассчитанные в программе RAP с применением различных коэффициентов поглощения в области максимума линии и рядом с ней соответственно.

Ближняя тонкая структура края поглощения азота занимает область 400–430 эВ, а энергия K α -линии азота — 392,4 эВ [13], поэтому при анализе фон измеряли только с длинноволновой стороны линии ($I_{\text{ф}+}$), а влияние K-края поглощения азота на фон под линией учитывали в наклоне фона.

Влияние типа химической связи на форму K α -спектров азота

Легкие элементы (B, C, N, O, F) определяют по K α -линиям, возникающим при электронных переходах из валентных 2p-состояний во внутренние 1s-состояния. Поэтому на положение и форму K α -линий легких элементов в различных соединениях сильное влияние оказывает

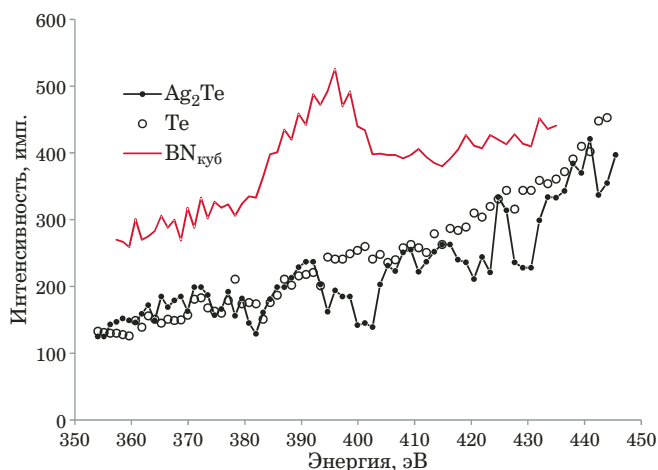


Рис. 6. Относительная интенсивность фона в области K α -линии азота для $\text{BN}_{\text{куб}}$, Ag_2Te и Te

Fig. 6. Relative background intensity in the range of NK α line for BN_{cub} , Ag_2Te , and Te samples

химическая связь, что приводит к сдвигу максимума, изменению ширины линий, появлению сателлитов, расщеплению на компоненты и т.д., а следовательно, к ошибкам в определяемых концентрациях.

По типу химической связи азотсодержащие соединения делят на ионные и ковалентные. В соединениях азота с бором ($\text{BN}_{\text{куб}}$) и кремнием ковалентная связь является основной. Известно, что в нитратах группа NO_3^- представляет собой плоский треугольник с атомом N^{+5} в центре. В плоской группе C-O-NO_2 химическая связь с органическим радикалом — ковалентная; в нитратах щелочных и щелочноземельных металлов связи преимущественно ионные. В нитрате аммония $\text{N}^{+5}\text{H}_4\text{N}^{+3}\text{O}_3$ два атома азота неэквивалентны. В нитритах анион NO_2^- имеет нелинейную конфигурацию: угол ONO равен 115° , тип связи M-NO_2 — ионно-ковалентный. В органических нитритах связь групп $-\text{O-N}^{+3}=\text{O}$ с атомом углерода — ковалентная.

В карбамиде $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ атомы азота связаны с атомами водорода и углерода, а кислород связан только с углеродом.

Исследовали форму K α -спектров N, C, O в различных образцах (рис. 7, 8, табл. 4). Спектр азота в карбамиде по форме подобен спектру в $\text{BN}_{\text{куб}}$ (см. рис. 7, а), что свидетельствует о ковалентном типе связи атомов азота с соседями. С другой стороны, K α -спектр углерода (энергия максимума “а” — 278,1 эВ) в карбамиде подобен спектру C в карбонате CaCO_3 (максимум — 280,2 эВ) [4] (см. рис. 7, б): наличие пика “b” обусловлено примешиванием волновой функции 2p-электронов углерода к волновым функциям электронов кислорода. Небольшой наплыв “с” с

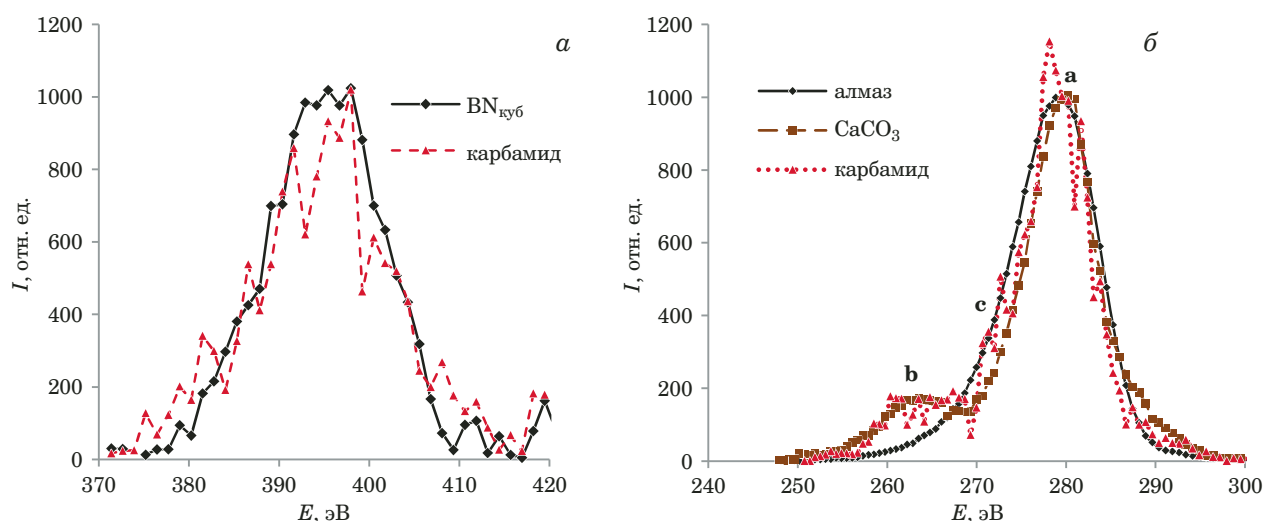


Рис. 7. $K\alpha$ -линии N (а) и C (б) (за вычетом тормозного фона) в различных соединениях, полученные при РСМА и нормированные на площадь пика

Fig. 7. $K\alpha$ -lines of N (a) and C (b) (excluding bremsstrahlung background) in different compounds (EPMA data) normalized to peak square

длинноволновой стороны линии, возможно, обусловлен химической связью углерода с азотом.

Спектр азота в нитратах (см. рис. 8, а, табл. 4) представляет собой суперпозицию двух групп полос, смещенных друг относительно друга; каждая группа состоит из двух линий (**A, D** или **B, F**) с соотношением интенсивностей в максимумах $\sim 2:1$ и одинаковым расстоянием между ними. Появление коротковолнового двойного максимума (**D** и **F**) в спектре азота обусловлено примешиванием волновой функции $2p$ -электронов азота к волновым функциям электронов кислорода [14 – 16].

С длинноволновой стороны от основных линий расположены довольно интенсивные спутники (**C** на рис. 8, а).

На рис. 8, б приведены $K\alpha$ -спектры кислорода во втором порядке отражения от кристалла-анализатора (полностью получить спектр кислорода в первом порядке отражения не удалось из-за технических ограничений прибора).

На рис. 9, а представлен рентгенофлуоресцентный $K\alpha$ -спектр N в *пара*-нитроанилине $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$, полученный с использованием универсального рентгеновского спектрометра «Стеарат» (см. сноску 1). Для возбуждения рентгеновских характеристических спектров исследуемого вещества использовали

Таблица 4. Параметры $K\alpha$ -линий кислорода и азота: тип химической связи, положения (эВ) полос в $K\alpha$ -спектрах N и O (РСМА) в различных образцах, поправочный коэффициент в относительную интенсивность (η_S)

Table 4. The parameters of $K\alpha$ -lines for oxygen and nitrogen: type of the chemical bond, position (eV) of band in $K\alpha$ -spectra of N and O (EPMA) in different samples, correction factor to the relative intensity (η_S)

Образец	Тип химической связи*	Элемент, линия										
		NKα					η _S ^{N**}	OKα				
		Максимум						Максимум				
		A	B	C	D	F		a***	b	c	d	η _S ^O
BN _{куб}	K	398,7	396,2	388,0	—	—	1,00	—	—	—	—	—
NH ₄ NO ₃	K + И	399,2	394,2	385,3	415,8	410,6	1,32	526,2	523,1	529,2	—	1,38
NaNO ₃	И	400,5	394,2	383,5	411,9	407,5	1,28	526,2	521,3	528,0	518,3	1,354
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	И	400,8	398,0	387,4	408,1	405,6	1,50	—	—	—	—	—
Карбамид	K	398,0	395,4	—	—	—	1,164	—	—	—	—	1,037

* Тип химической связи: K — ковалентная, K + И — ковалентная + ионная, И — ионная.

** Поправочные коэффициенты η_S^C в относительную интенсивность углерода в CaCO₃ и карбамиде равны 1,03 и 1,00 соответственно.

*** Положение максимума в спектре Fe₂O₃ — 525,0 эВ.

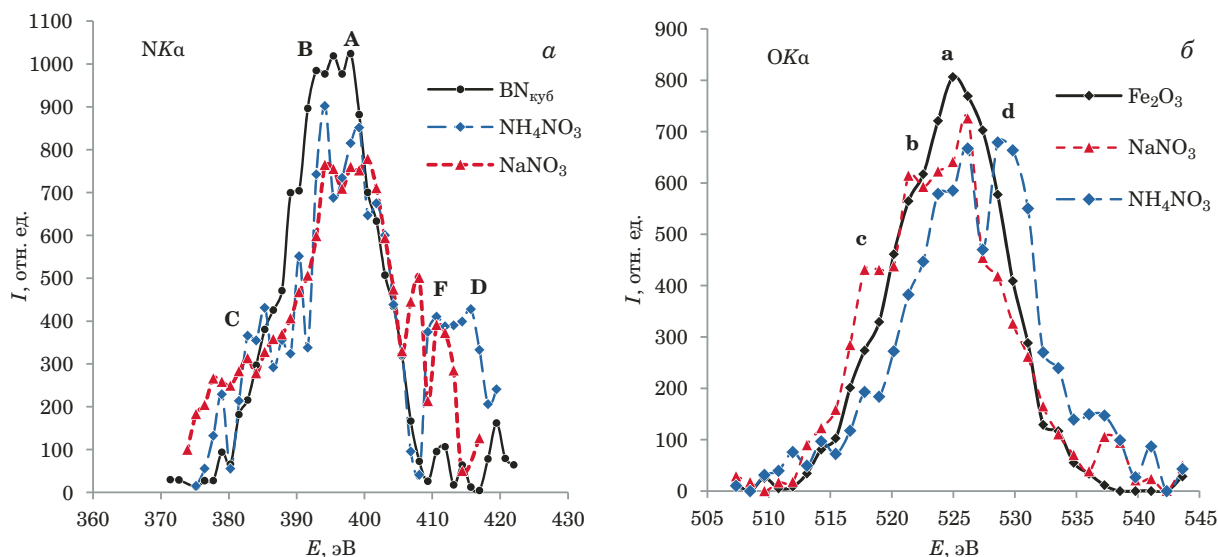


Рис. 8. $K\alpha$ -линии N (а) и O (б) (за вычетом тормозного фона) в нитратах, полученные экспериментально (PCMA) и нормированные на площадь пика

Fig. 8. $K\alpha$ -lines of N (a) and O (b) (excluding bremsstrahlung background) in nitrates (EPMA data) normalized to peak square

характеристическое и тормозное излучение меди. На рис. 9, б представлен $K\alpha$ -спектр N в нитрате аммония $(\text{NH}_4)^+(\text{NO}_3)^-$, полученный в данной работе (PCMA). Видно, что как и для *пара*-нитроанилина, спектр представляет собой суперпозицию компонент, относящихся к неэквивалентным (разновалентным) атомам азота (см. табл. 4). Спектр атома азота NO_2 -группы относительно спектра азота NH_2 -групп в *пара*-нитроанилине смещен на 4,9 эВ, как и в нитрате аммония (А–В).

Избежать ошибок в анализе, связанных с влиянием типа химической связи атомов азота с соседними атомами на форму спектров, позволяют поправки η_S в $K_{\text{изм}}$ -отношениях; при этом анализ проводится по интегральным интенсивностям (K_S):

$$K_{\text{изм}} = I_x / I_{\text{ст}}, \quad (7)$$

$$\eta_S = \frac{S_x / I_x}{S_{\text{ст}} / I_{\text{ст}}}, \quad (8)$$

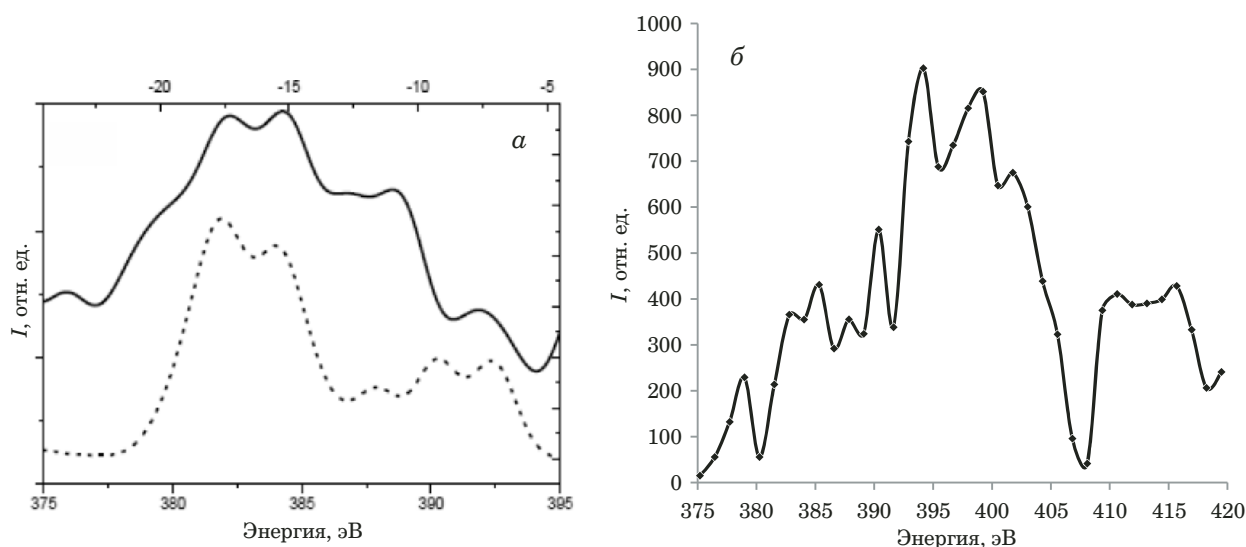


Рис. 9. $K\alpha$ -спектры N: а — экспериментальный (сплошная линия) и теоретический (пунктирная линия) рентгенофлуоресцентные спектры в *пара*-нитроанилине [14]; б — полученный методом PCMA в нитрате аммония

Fig. 9. $K\alpha$ spectra of nitrogen: а — experimental (continuous line) and theoretical (dashed line) X-ray fluorescence spectra in spectral *p*-nitroaniline [14]; б — EPMA data for ammonium nitrate

$$K_S = \eta_S K_{\text{изм}} = \frac{I_x}{I_{\text{ст}}} \frac{S_x/I_x}{S_{\text{ст}}/I_{\text{ст}}} = \frac{S_x}{S_{\text{ст}}}, \quad (9)$$

где I_x , $I_{\text{ст}}$ — измеренная интенсивность (за вычетом фона) в максимуме аналитической линии в исследуемом образце и образце сравнения соответственно; S_x , $S_{\text{ст}}$ — суммарная интенсивность $K\alpha$ -линии за вычетом суммарного фона $S_{\text{ф}}$ по всем точкам измерения (i) в исследуемом образце и образце сравнения соответственно:

$$S_x = \sum_i I_{xi} - S_{\text{ф}}, \quad S_{\text{ст}} = \sum_i I_{\text{сти}} - S_{\text{ф}}, \quad S_{\text{ф}} = I_{\text{ф}}^{\text{max}} \sum \frac{1}{\gamma_i},$$

где $\sum \frac{1}{\gamma_i} = 40,261$ при $\Delta \sin \theta_{\text{ф}\pm} = \pm 1600 \cdot 10^{-5}$

(согласно формуле (1)). Значения η_S^N для азота в формуле (8) для различных образцов приведены в табл. 4 (для $\text{BN}_{\text{куб}}$ $S_{\text{ст}}/I_{\text{ст}} = 13,475$ и значение $\eta_{\text{ст}}^N$ принято равным единице).

Характерные особенности спектров могут быть использованы для целей идентификации типов азотсодержащих комплексных групп в исследуемых соединениях (например, функциональных групп в поверхностном слое детонационных алмазов).

Влияние ближней тонкой структуры спектра поглощения азота на результаты анализа

Было установлено, что в нитратах значение K_S для азота в формуле (9) занижено относительно $K^{\text{расч}}$, полученного для теоретических концентраций в программе RAP с использованием коэффициента поглощения $\mu(N, N\text{K}\alpha) = 1810 \text{ см}^2/\text{г}$ [17]. Исследовано влияние прямого фотопоглощения атомами азота излучения $N\text{K}\alpha$ и тормозного фона в области аналитической линии азота на занижение K -отношения в исследуемых образцах.

В работах [18, 19] изучали область ближней тонкой структуры $1s$ -краев поглощения атомов элементов второго периода в ультрамягкой рентгеновской области спектра (10 – 50 Å) с использованием тормозного излучения рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом² спектрометра РСМ-500 с вогнутой дифракционной решеткой. На рис. 10 представлены K -спектры поглощения азота: ближняя тонкая структура края располагается выше порога ионизации 400 эВ в интервале энергий 30 – 50 эВ и включает в себя узкие интенсивные полосы поглощения.

В эмиссионных $K\alpha$ -спектрах $\text{BN}_{\text{куб}}$ и карбамида (ковалентный тип связи атомов азота с сосед-

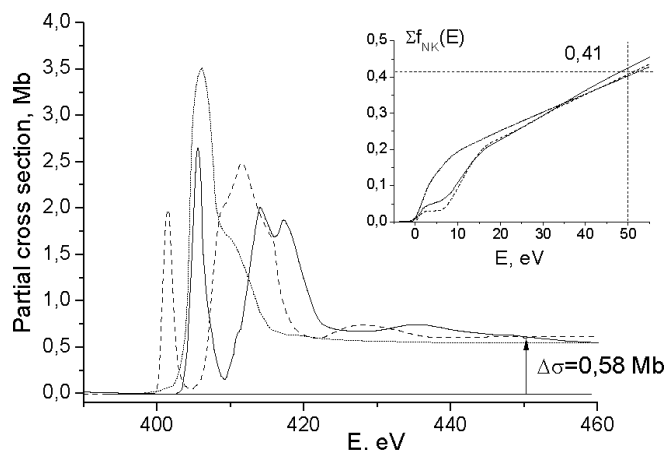


Рис. 10. Парциальные сечения поглощения образцов NaNO_3 (сплошная линия), NaNO_2 (пунктирная линия) и NH_4F (точечная линия): на вставке приведены спектральные зависимости сумм N1S-парциальных сил осцилляторов этих молекул [19]

Fig. 10. Partial absorption cross sections of the samples: NaNO_3 (continuous line), NaNO_2 (dashed line) and NH_4F (dot line); the inset shows the spectral dependences of the sums N1S-partial oscillator strengths of those molecules [19]

ними атомами) полосы выше 400 эВ практически отсутствуют (см. рис. 7). В нитратах (NaNO_3 , NH_4NO_3), как следует из табл. 4, энергетическое положение пиков **F** и **D** $K\alpha$ -спектра азота аниона NO_3^- (РСМА, рис. 9) близко к энергиям полос поглощения (405,7, 413,9 эВ [19]) (рис. 10).

Оценку коэффициентов поглощения K -краем N интенсивности $NK\alpha$ -линии $\mu^*(N, NK\alpha)$ в нитратах получили следующим образом. Измеряли $K_{\text{изм}}$ -отношения (7) при 10 кВ и токе пучка 50 нА в режиме раstra $40 \times 40 \text{ мкм}^2$ с перемещением, чтобы гарантировано исключить занижение интенсивности за счет образования статического заряда на поверхности образцов. Анализ проводили по интегральным интенсивностям $K_{S,0}$ (9) с поправочными коэффициентами η_S^N (см. табл. 4):

$$K_{S,0} = \eta_S^N \frac{I_{\text{изм}} - \gamma_+ I_{\text{ф}+}}{I_{\text{ст}}}, \quad (10)$$

где $I_{\text{ст}} = I_{\text{ст}}^{\text{изм}} - \gamma_+ I_{\text{ст}\text{ф}+}$.

В программе RAP для теоретических концентраций NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с коэффициентом поглощения $\mu^0(N, NK\alpha) = 1810 \text{ см}^2/\text{г}$ рассчитывали $K_0^{\text{расч}}$ -отношения (табл. 5). Это значение $\mu^0(N, NK\alpha)$ использовали также и для образца сравнения $\text{BN}_{\text{куб}}$. Далее определяли значение поправки на поглощение $K\alpha$ -линии η_μ^0 :

$$\eta_\mu^0 = K_0^{\text{расч}} / K_{S,0}.$$

Поправку на поглощение фона под линией вычисляли итерационным методом и вносили в

² Сивков В. Н. Распределение сил осцилляторов в области резонансной структуры ультрамягких рентгеновских спектров поглощения молекул и твердых тел: дис. ... докт. физ.-мат. наук. — Санкт-Петербург, 2003.

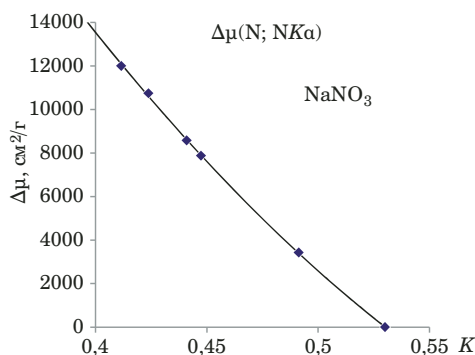


Рис. 11. Зависимость K -отношения для азота в NaNO_3 от изменения $\mu^*(\text{N}, \text{NK}\alpha)$ относительно $\mu^0(\text{N}, \text{NK}\alpha) = 1810 \text{ см}^2/\text{г}$

Fig. 11. Dependence of K -ratio for nitrogen in NaNO_3 on changes in $\mu^*(\text{N}, \text{NK}\alpha)$ relative to $\mu^0(\text{N}, \text{NK}\alpha) = 1810 \text{ см}^2/\text{г}$

коэффициент наклона фона. Для корректного учета этой поправки использовали поправочные коэффициенты для эмиссионной линии [12]:

$$\eta_{\mu}^{\Phi,1} = \eta_{\mu}^0, K_{S,1} = \frac{\eta_S^N}{I_{\text{ст}}} \left[I_{\text{изм}} - \frac{\gamma_+}{\eta_{\mu}^0} I_{\Phi+} \right],$$

а новая поправка для эмиссионной линии тогда составит

$$\eta_{\mu}^1 = K_0^{\text{расч}} / K_{S,1}$$

и т.д. При $\eta_{\mu}^{\Phi,i} = \eta_{\mu}^{i-1}$

$$K_{S,i} = \frac{\eta_S^N}{I_{\text{ст}}} \left[I_{\text{изм}} - \frac{\gamma_+}{\eta_{\mu}^{i-1}} I_{\Phi+} \right].$$

Таблица 5. Параметры для расчета коэффициента поглощения: изменение K -отношения, поправочные коэффициенты для учета формы спектра (η_S^N) и поглощения фона (η_{μ}^{Φ}), дополнительные коэффициенты поглощения ($\Delta\mu(\text{N})$)

Table 5. The parameters for absorption coefficient calculation: changes in K -ratio, correction factors taking into account the spectrum shape (η_S^N) and background absorption (η_{μ}^{Φ}), additional absorption coefficients ($\Delta\mu(\text{N})$)

Образец	$K_{\text{изм}}$	η_S^N	$K_{S,0}$	$K_{S,i}$	$K_0^{\text{расч}}$	$C_N^{\text{теор}}, \% \text{ масс.}$	$\Delta\mu(\text{N}), \text{ см}^2/\text{г}$	η_{μ}^{Φ}
NaNO_3	0,318	1,28	0,407	0,447	0,528	16,47	7881	1,193
KNO_3	0,044	1,30	0,057	0,142	0,158	13,85	7876	1,115
NH_4NO_3	0,821	1,32	1,084	1,1503	1,433	34,99	3938	1,278
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	0,816	1,164	0,935	—	0,946	46,63	—	1,022

Таблица 6. Некоторые коэффициенты поглощения ($\text{см}^2/\text{г}$) по данным работы [19]

Table 6. The absorption coefficients ($\text{см}^2/\text{г}$) according to literature data [19]

Эмиссионная линия	Поглощающий элемент					
	N	O	C	Na	K	Rb
NKα	1810	2530	25 500	7330	35 900	22 000
OKα	17 300	1200	12 400	3520	19 400	12 800
CKα	4220	6040	2170	17 000	5680	35 500
NaKα	2970	4150	1980	561	3810	3298
KKα	118	162	82	360	167	1163
RbLα	785	1071	549	2338	997	910

Число итераций i выбирают таким образом, чтобы получить хорошее согласие поправок для эмиссионной линии и фона (см. табл. 5). Полагая, что занижение $K_{S,i}$ относительно $K_0^{\text{расч}}$ обусловлено эффектом самопоглощения, из расчетов в программе PAR определяем значение $\mu^*(\text{N}, \text{NK}\alpha)$, соответствующее $K_{S,i}$ (рис. 11). Значение $\Delta\mu(\text{N}) = \mu^*(\text{N}, \text{NK}\alpha) - \mu^0(\text{N}, \text{NK}\alpha)$, которое определяется ближней тонкой структурой K -спектров поглощения азота в NaNO_3 , оказалось равным $7881 \text{ см}^2/\text{г}$, а в NH_4NO_3 — $3938 \text{ см}^2/\text{г}$ (см. табл. 5).

В Kα-спектре азота в карбамиде $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (см. рис. 7) полос выше 400 эВ не зарегистрировано (атом азота не имеет химической связи с кислородом) и эффект резонансного поглощения эмиссионной линии отсутствует (см. табл. 5).

На примере нитрата аммония NH_4NO_3 (см. табл. 5) видна аддитивность вкладов от неэквивалентных (разновалентных) атомов азота в коэффициенты поглощения: только половина атомов азота резонансно поглощает излучение на длине волны линии NKα. В KNO_3 очень большая поправка на поглощение $\eta_{\mu} = K_0^{\text{расч}} / K_{S,0}^{\text{изм}}$ (см. табл. 5) обусловлена большим фоном при высоком коэффициенте поглощения излучения на длине волны линии NKα калием (табл. 6).

Ближняя тонкая структура края поглощения углерода располагается выше 290 эВ. В карбамиде и CaCO_3 основная структура спектра C Kα расположена ниже 280 эВ, поэтому в Kα-спектре углерода отсутствует эффект самопоглощения.

Аналогично и для кислорода: полосы ОК α расположены ниже 531,7 эВ.

Таким образом, с учетом определенных в данной работе поправок к $K_{изм}$ -отношениям η_S^N , η_S^O , η_μ^F и $\Delta\mu(N)$ (см. табл. 5) в программе RAP [20] были определены концентрации элементов в исследуемых образцах (табл. 7). Пределы обнаружения определяли по 2 σ -критерию, согласно которому с 95 %-ной вероятностью можно обнаружить линию элемента лишь в том случае, если его содержание больше $C_{пр}$:

$$C_{пр} = \frac{2}{M_1} \sqrt{\frac{2M_\phi}{t}},$$

где $C_{пр}$ — предел обнаружения (% масс.), M_ϕ и M_1 — скорости счета (с) в области фона и от 1 % данного элемента, t — время экспозиции. При токе 80 нА предел обнаружения углерода в карбамиде составил 0,33 % масс., а пределы обнаружения кислорода и азота в нитрате натрия — 0,46 и 0,86 % масс. соответственно.

Заключение

В данной работе установлено, что при рентгеноспектральном микроанализе различных минералов и химических соединений, в состав которых совместно входят углерод, азот и кислород, помимо стандартных поправочных факторов программы RAP при анализе по пиковым интенсивностям K α -линий этих элементов следует использовать также нетрадиционные поправки. Так как K α -линии C, N, O возникают при электронных переходах из валентных 2p-состояний во внутренние 1s-состояния, необходимо учиты-

вать влияние химической связи на результаты РСМА. Были определены поправки, учитывающие интегральную интенсивность линий, эффекты самопоглощения линии азота и поглощения азотом фонового излучения. С другой стороны, характерные особенности спектров могут быть использованы для идентификации типов функциональных групп в исследуемых образцах, например, детонационных алмазах. Однако это требует тщательного учета устойчивости образцов к воздействию электронного пучка зондом, особенностей пробоподготовки и других экспериментальных факторов.

Из-за высоких значений коэффициентов поглощения (например, $\mu(C; NK\alpha) = 25\,500\text{ см}^2/\text{г}$) приходится использовать большие токи электронного пучка, существенно увеличивать время счета, что приводит к образованию статического заряда на поверхности образца. В работе исследованы различные способы борьбы с эффектом зарядки образцов. Стабильность интенсивности повышается при анализе в режиме раstra до $40 \times 40\text{ мкм}^2$ с перемещением поверхности образца относительно пучка зонда. Была определена эмпирическая формула для описания формы фона в области линии азота — универсальная для любых азотсодержащих образцов.

При рентгеноспектральном микроанализе ультрадисперсных алмазов, образцов, выращенных из наноалмазных коллоидов, и т.д. в первую очередь следует обращать внимание на основную проблему — устойчивость образцов под действием электронного пучка зонда.

Таблица 7. Концентрации определяемых элементов и коэффициенты в химических формулах соединений

Table 7. Analyte concentrations and coefficients in chemical formulae

Соединение	N	O	C	Na	K	Rb	H*	Сумма
Концентрация, % масс.								
NaNO ₃	17,19	57,28	—	24,61	—	—	—	99,08
	16,30	57,03	—	24,62	—	—	—	97,95
KNO ₃	13,55	46,42	—	—	39,23	—	—	99,20
RbNO ₃	9,13	31,93	—	—	—	57,95	—	99,01
NH ₄ NO ₃	35,63	57,60	—	—	—	—	6,78	100,00
(NH ₂) ₂ CO	46,81	26,29	19,55	—	—	—	7,36	100,00
Коэффициенты в химических формулах								
NaNO ₃	1,04	3,04	—	0,91	—	—	—	4,99
	1,00	3,07	—	0,93	—	—	—	5,00
KNO ₃	0,99	2,98	—	—	1,03	—	—	5,00
RbNO ₃	0,97	3,02	—	—	—	1,01	—	5,00
NH ₄ NO ₃	2,07	2,93	—	—	—	—	—	5,00
(NH ₂) ₂ CO	2,02	0,99	0,99	—	—	—	—	4,00

* Содержание Н оценивали по разности от 100 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Batsanov S. S., Guriev D. L., Gavrilkin S. M., et al.** On the nature of fibres grown from nanodiamond colloids / *Mater. Chem. Phys.* 2016. Vol. 173. P. 325 – 332.
2. **Tomchuk O., Volkov D., Bulavin L., et al.** Structural characteristics of aqueous dispersions of detonation nanodiamond and their aggregate fractions as revealed by small-angle neutron scattering / *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119. N 1. P. 794 – 802.
3. **Кулакова И. И.** Химия поверхности наноалмазов / *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46. № 4. С. 621 – 628.
4. **Куликова И. М., Набелкин О. А.** Определение легких элементов C, N, O в различных минералах и синтетических соединениях методом рентгеноспектрального микроанализа / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2019. Т. 85. № 3. С. 5 – 13.
5. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron / *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 154. P. 177 – 187.
6. **Куликова И. М., Баринский Р. Л., Руднев В. В. и др.** Микрозондовое исследование химического состава разновалентных ионов в образцах лудwigита и пинакиолита / *Доклады АН.* 1999. Т. 367. № 3. С. 394 – 396.
7. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Carbon in binary Carbides. Parts I and II / *X-Ray Spectrom.* 1986. Vol. 15. N 2. P. 135 – 150.
8. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Ultra Light Elements / *J. Microsc. Spectr. Electron.* 1986. Vol. 11. P. 215 – 228.
9. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Oxygen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1989. — 165 p.
10. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Nitrogen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1988. — 137 p.
11. **Блохин М. А.** Физика рентгеновских лучей. — М.: Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1957. — 518 с.
12. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта, Г. Лава. — М.: Мир, 1986. — 352 с.
13. **Bearden J. A.** X-Ray Wavelengths / *Rev. Mod. Phys.* 1967. Vol. 19. N 1. P. 78 – 138.
14. **Мазалов Л. Н., Федоренко А. Д., Овчаренко В. И. и др.** Рентгеноэлектронные спектры свободных нитроксильных радикалов и их электронное строение / *Журн. структур. химии.* 2011. Т. 52. № 7. С. S106 – S112.
15. **Миклин М. Б.** Электронно-энергетическая структура кристаллических нитратов. Обзор / *Вест. Кемеровского гос. ун-та.* 2014. Т. 3. № 3(59). С. 234 – 238.
16. **Freund H. J., Slaughter A. R., Ballina S. M., et al.** Comparison of core-hole excitation spectra of organic donor/acceptor molecules in the vapor and condensed phases: p-Nitroaniline, 2-amino-6-nitronaphthalene, and 1-amino-4-nitronaphthalene / *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81. N 6. P. 2535 – 2555.
17. **Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J., et al.** Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering, and reflection / *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* 1982. Vol. 27. P. 1 – 144.
18. **Сивков В. Н., Виноградов А. С.** Сила осцилляторов Π_g -резонанса формы в K-спектре поглощения молекулы азота / *Оптика и спектроскопия.* 2002. Т. 93. № 3. С. 431 – 434.
19. **Некипелов С. В., Виноградов А. С., Сивков В. Н.** Закономерности в распределениях сил осцилляторов атомов второго периода в ультрамягкой рентгеновской области спектра / *Изв. Коми науч. центра УрО РАН.* 2011. № 2(6). С. 12 – 18.
20. **Pouchou J.-L., Pichoir F.** Quantitative analysis of homogeneous or stratified micro volumes applying the model “PAP” / *K. F. J. Heinrich and Dale E. Newbury, Eds. Electron Probe Quantitation.* — N.Y.: Plenum Press, 1991. P. 31 – 59.

REFERENCES

1. **Batsanov S. S., Guriev D. L., Gavrilkin S. M., et al.** On the nature of fibres grown from nanodiamond colloids / *Mater. Chem. Phys.* 2016. Vol. 173. P. 325 – 332.
2. **Tomchuk O., Volkov D., Bulavin L., et al.** Structural characteristics of aqueous dispersions of detonation nanodiamond and their aggregate fractions as revealed by small-angle neutron scattering / *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119. N 1. P. 794 – 802.
3. **Kulakova I. I.** Chemistry of a surface of nanodiamonds / *Fiz. Tv. Tela.* 2004. Vol. 46. N 4. P. 621 – 628 [in Russian].
4. **Kulikova I. M., Nabelkin O. A.** Determination of light elements C, N, O in various minerals and synthetic compounds using X-ray microanalysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 3. P. 5 – 13 [in Russian].
5. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron / *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 154. P. 177 – 187.
6. **Kulikova I. M., Barinskii R. L., Rudnev V. V., et al.** Microprobe research of the chemical composition of different valence ions in samples of ludwigite and pinakiole / *Dokl. RAN.* 1999. Vol. 367. N 3. P. 394 – 396 [in Russian].
7. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Carbon in binary Carbides. Parts I and II / *X-Ray Spectrom.* 1986. Vol. 15. N 2. P. 135 – 150.
8. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Ultra Light Elements / *J. Microsc. Spectr. Electron.* 1986. Vol. 11. P. 215 – 228.
9. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Oxygen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1989. — 165 p.
10. **Bastin G. F., Heijligers H. J. M.** Quantitative Electron Probe Microanalysis of Nitrogen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1988. — 137 p.
11. **Blokhin M. A.** Physics of X-rays. — Moscow: Gos. izd. tekhn.-teor. lit., 1957. — 518 p. [in Russian].
12. Quantitative electron-probe microanalysis / *V. B. Scott and G. Love, Eds. — Ellis Horwood,* 1983. — 345 p.
13. **Bearden J. A.** X-Ray Wavelengths / *Rev. Mod. Phys.* 1967. Vol. 19. N 1. P. 78 – 138.
14. **Mazalov L. N., Fedorenko A. D., Ovcharenko V. I., et al.** XPS spectra of free nitroxyl radicals and their electronic structure / *J. Struct. Chem.* 2011. Vol. 52. Suppl. 1. P. 102 – 108.
15. **Miklin M. B.** Electron. energy structure of crystal line alkali nitrates — review / *Vestn. Kemerov. Gos. Univ.* 2014. Vol. 3. N 3(59). P. 234 – 238 [in Russian].
16. **Freund H. J., Slaughter A. R., Ballina S. M., et al.** Comparison of core-hole excitation spectra of organic donor/acceptor molecules in the vapor and condensed phases: p-Nitroaniline, 2-amino-6-nitronaphthalene, and 1-amino-4-nitronaphthalene / *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81. N 6. P. 2535 – 2555.
17. **Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J., et al.** Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering, and reflection / *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* 1982. Vol. 27. P. 1 – 144.
18. **Sivkov V. N., Vinogradov A. S.** The Oscillator Strength of the Π_g Shape Resonance in the Absorption K-spectrum of a Nitrogen Molecule / *Opt. Spectrosc.* 2002. Vol. 93. N 3. P. 395 – 398.
19. **Nekipelov S. V., Vinogradov A. S., Sivkov V. N.** Regularities in oscillator strength distributions of second row atoms in ultra soft X-Ray range spectrum / *Izv. Komi Nauch. Tsentra UrO RAN.* 2011. N 2(6). P. 12 – 18 [in Russian].
20. **Pouchou J.-L., Pichoir F.** Quantitative analysis of homogeneous or stratified micro volumes applying the model “PAP” / *K. F. J. Heinrich and Dale E. Newbury, Eds. Electron Probe Quantitation.* — N.Y.: Plenum Press, 1991. P. 31 – 59.