

Анализ вещества**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-5-13>**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С, N, O В РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛАХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА**© **Инна Михайловна Куликова, Олег Анатольевич Набелкин***Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ФГБУ ИМГРЭ), Москва, Россия;
e-mail: kulikova@imgre.ru, *mulderfw@yandex.ru*Статья поступила 28 сентября 2018 г. Поступила после доработки 9 января 2019 г.
Принята к публикации 23 января 2019 г.*

Цель исследования — разработка методики рентгеноспектрального определения легких элементов С, N и O, совместно входящих в состав различных минералов и синтетических соединений, в том числе, ультрадисперсных алмазов, углеродных нитевидных волокон и др. Основную проблему представляло нахождение оптимальных условий возбуждения и регистрации K α -линий С, N, O. Использовали ускоряющее напряжение 10 кВ, достаточно высокое для того, чтобы уменьшить вклад от поверхности образцов в интенсивность линий, и в то же время позволяющее не завышать поправки на поглощение линий; ток пучка — 90 – 120 нА. Линии азота и кислорода особенно сильно поглощаются углеродом. Интенсивность фона измеряли рядом с линией. В области K α -линий С и O фон меняется линейно, но для кислорода — с большим наклоном. Форму непрерывного рентгеновского спектра от образца при 10 кВ в области линии азота можно аппроксимировать полиномиальной зависимостью. В анализе используется дифференциальный режим дискриминации амплитуды сигнала. Показано, что на положение и форму линии углерода влияет вид химической связи: от ковалентной (алмаз, графит) до более ионной связи с кислородом (карбонаты). Широкие в алмазе и графите K α -линии в карбонатах смещаются в коротковолновую область и существенно сужаются, появляется дополнительный максимум, обусловленный примешиванием волновой функции 2p-электронов углерода к волновым функциям 2s-электронов кислорода. Избежать ошибок, связанных с влиянием типа химической связи на форму спектров, позволяет анализ по интегральным интенсивностям. В некоторых случаях устойчивость образцов к воздействию электронного пучка повышается режимом раstra размером 5 – 8 мкм или перемещением образца в пределах площадки ~100 × 100 мкм². Расчет концентраций проводили в программе PAP с использованием коэффициентов поглощения В. L. Henke. Отдельные ошибки в поправочных факторах на поглощение линий обычно исправляют подбором коэффициентов поглощения. Предел обнаружения углерода составляет 0,10 % масс., а кислорода в карбонатах — 0,39 – 0,90 % масс., в образцах, выращенных из наноалмазных коллоидов, — 0,75 % масс.

Ключевые слова: рентгеноспектральный микроанализ; углерод; кислород; азот; минералы; синтетические соединения.

DETERMINATION OF LIGHT ELEMENTS C, N, O IN VARIOUS MINERALS AND SYNTHETIC COMPOUNDS USING X-RAY MICROANALYSIS© **Inna M. Kulikova, Oleg A. Nabelkin***Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystallochemistry of Rare Elements (FGBU IMGRE), Moscow, Russia;
e-mail: kulikova@imgre.ru, *mulderfw@yandex.ru*Received September 28, 2018. Revised January 9, 2019. Accepted January 23, 2019.*

The goal of the study is developing of the methodology of X-ray microanalysis of light elements C, N and O which are jointly present in various minerals and synthetic compounds, including ultrafine diamonds, carbon filamentous fibers, etc. An accelerating voltage of 10 kV, high enough to reduce the contribution of the sample surface to the intensity of the lines, and at the same time prevent from the overestimation of the corrections for the line absorption was used. The beam current ranged within 90 – 120 nA. The lines of nitrogen and oxygen are particularly strongly absorbed by carbon. The background intensity is measured

near the line. In the region of $K\alpha$ lines of C and O, the background changes linearly, while for oxygen exhibits a large slope. The shape of continuous X-ray spectrum from the sample at 10 kV in the region of the nitrogen line can be approximated by a polynomial dependence. We used a differential mode of the amplitude discrimination of the signal. It is shown that the position and shape of the carbon line depends on the type of the chemical bond: from covalent (diamond, graphite) to a more ionic bond with oxygen (carbonates). Wide in diamond and graphite $K\alpha$ lines are shifted in carbonates to the shortwave region and substantially narrowed. An additional maximum appears due to admixing of the wave functions of $2p$ electrons of carbon to the wave functions of $2s$ electrons of oxygen. The errors related to the influence of the type of chemical bond on the shape of the spectra can be avoided by the analysis of the integrated intensities. In some cases, the resistance of the samples to the impact of the electron beam is increased by the raster mode of size 5 – 8 micron or by moving the sample within the area $\sim 100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Calculation of the concentrations was carried out in the PAP program using B. L. Henke absorption coefficients. Some errors in the correction factors for the line absorption are usually corrected by selecting the absorption coefficients. The detection limit of carbon is 0.10 % wt. and for oxygen in carbonates it ranges within 0.39 – 0.90 % wt., whereas in the samples grown from nano-diamond colloids attains 0.75 wt. %.

Keywords: X-ray microanalysis; carbon; oxygen; nitrogen; minerals; synthetic compounds.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) различных минералов и химических соединений на легкие элементы от бора до фтора давно привлекает внимание аналитиков [1 – 6]. Разработаны методики анализа боридов, нитридов, оксидов, карбидов. Однако при анализе нитратов, карбонатов в минералогии, материаловедении и других отраслях науки возникают трудности, которые появляются и при микроанализе углеродных объектов микронных размеров, ультрадисперсных алмазов, углеродных нитевидных волокон и др. [7].

Легкие элементы (B, C, N, O, F) определяют методом РСМА по соответствующей $K\alpha$ -линии, возникающей при электронных переходах из валентных $2p$ -состояний в $1s$ -внутренние состояния. Поэтому на положение и форму линии оказывает сильное влияние химическая связь, обуславливая сдвиг максимума и изменение ширины $K\alpha$ -линии, наличие сателлитов кратной ионизации, расщепление на компоненты и т.д. Например, для бора сдвиг основного максимума линии в $\text{BN}_{\text{гекс}}$ и бораците $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ относительно ковалентного B, обусловленный увеличением эффективного заряда на атомах бора в более ионных соединениях, составляет –1,9 и –2,8 эВ соответственно [8]. В $K\alpha$ -спектрах фтора в минералах коротковолновые сателлиты кратной ионизации $KL_{\text{III}} - L_{\text{III}}^2$, находящиеся на расстоянии 5,5 эВ от основной $K\alpha$ -линии F, достигают 40 % ее интенсивности. В спектрах бора относительная интенсивность этих сателлитов (на расстоянии 8 – 12 эВ от линии B $K\alpha$) составляет 26 %. Коротковолновые сателлиты наблюдаются и в $K\alpha$ -спектрах Na и Mg.

Влияния химической связи в различных минералах могут быть настолько велики, что приводят к ошибкам в анализе, достигающим 26 % отн. [8 – 10] и более. Помимо этого, из-за больших коэффициентов поглощения $K\alpha$ -линий легких элементов в минералах, особенно для бора

(например, коэффициент поглощения кремнием линии B $K\alpha$ составляет $84\,000 \text{ см}^2/\text{г}$ [11]), и, следовательно, больших поправок на матричные эффекты повышаются требования к модели расчета концентраций и точности измерения интенсивности. Методики определения B и F в минералах давно широко и успешно применяются при микроанализе [8 – 10].

Данная работа посвящена разработке методики рентгеноспектрального определения легких элементов C, N и O, совместно входящих в состав различных минералов и синтетических соединений, в том числе ультрадисперсных алмазов. При этом необходимо было решить главную проблему — найти оптимальные условия возбуждения и регистрации $K\alpha$ -линий C, N, O. На первом этапе методика опробована при анализе карбонатов.

Приведенные ниже аналитические и технические параметры анализа получены с использованием модернизированного микроанализатора Camebax-microbeam (Франция) с волновой дисперсией.

Экспериментальные условия

Легкие элементы C, N, O определяют методом РСМА по $K\alpha$ -линиям. В качестве кристалла-анализатора использовали кристалл ODPB ($2d = 99,98 \text{ \AA}$), наклонный спектрометр с тонким полипропиленовым окном.

Выбор ускоряющего напряжения и тока. Энергия $K\alpha$ -линий C, N и O равна соответственно 277, 392,4 и 524,9 эВ. Для возбуждения рентгеновского излучения легких элементов использовали ускоряющее напряжение 10 кВ, ток пучка электронов — 90 – 120 нА. При меньшем ускоряющем напряжении вклад в интенсивность излучения дефектного поверхностного слоя образца достаточно большой. Это необходимо учитывать при анализе частиц минералов микрон-

ных размеров, когда не удастся создать хорошо отполированные поверхности зерен, особенно таких, как ультрадисперсные алмазы. С ростом ускоряющего напряжения увеличивается глубина излучающего слоя. Однако из-за больших коэффициентов поглощения (табл. 1) это приводит к росту поправок на поглощение при расчете концентраций, а иногда — к уменьшению измеренных интенсивностей линий. Наибольшие поправки на поглощение возникают при определении азота в углеродной матрице.

Выбор образцов сравнения. В качестве образцов сравнения для C, N и O используют образцы известного состава — ультрадисперсные алмазы, синтетические $\text{BN}_{\text{куб}}$ и Fe_2O_3 , упакованные в шашку из эпоксидной смолы. Чтобы исключить подзарядку образцов электронным пучком, эталоны были покрыты тонкой углеродной пленкой. Вклад этой пленки в интенсивность линии углерода контролировали по пленке на соседнем с алмазами зерне Fe_2O_3 . Образцы сравнения были проверены на устойчивость к воздействию электронного пучка в течение 200 с.

Стабильность интенсивности. Экспозиция при определении C, N и O составляла обычно 10, 100 и 30 с соответственно. Чтобы обеспечить устойчивость образцов к воздействию электронного пучка, анализ проводили в режиме раstra размером 5–10 мкм и, если размеры образца позволяли, — с перемещением образца в пределах площадки $100 \times 100 \text{ мкм}^2$ (рис. 1). При больших размерах раstra угол падения пучка электронов на образец сильно отклоняется от нормали к поверхности образца.

Относительные стандартные отклонения за первые 240 с составили: для замеров в точке — 3,5 % (1), для замеров в режиме раstra размером $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ — 1,75 % (2), для замеров в режиме перемещения раstra размером $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ — 0,83 % (3). Интенсивность K α -линии углерода измеряли в первые 10 с анализа.

Интерференция линий. В табл. 1 приведены линии некоторых элементов, накладывающиеся на аналитические линии. Это линии высших порядков отражения от кристалла ODPB, поэтому при анализе используется дифференциальный режим дискриминации амплитуды сигнала. Пример такого наложения представлен на рис. 2.

Выбор подложки для образцов. Иногда при микроанализе частиц микронных размеров требуется осадить их на подложку, которая должна отвечать следующим требованиям:

- 1) проводимость подложки должна обеспечивать стекание заряда электронного пучка;
- 2) подложка не должна содержать определяемые элементы;

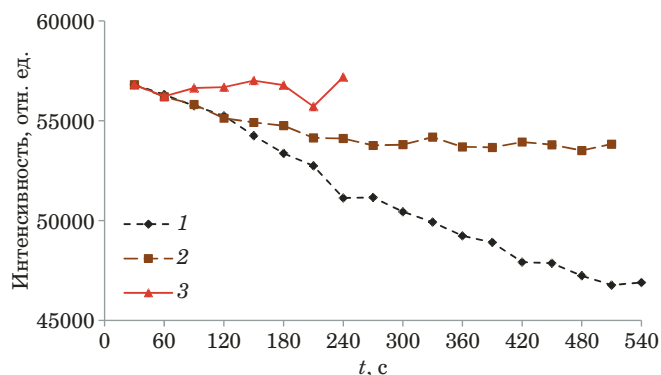


Рис. 1. Изменение интенсивности K α -линии углерода от образца, выращенного из наноалмазных коллоидов [7], при последовательных замерах: 1 — в режиме точки; 2 — в режиме раstra ($10 \times 10 \text{ мкм}^2$, увеличение $\times 2000$); 3 — в режиме раstra с перемещениями в области $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ (ускоряющее напряжение — 10 кВ, ток пучка — 90 нА, экспозиция одного замера — 30 с)

3) вблизи аналитических линий элементов подложка не должна давать рентгеновские характеристические линии даже высоких порядков отражения.

Так, удельная электропроводность индия и бериллия составляет $1,2 \cdot 10^7$ и $2,5 \cdot 10^7 \text{ См/м}$ соответственно, что на два порядка величины больше, чем у графита ($1,25 \cdot 10^5 \text{ См/м}$).

По этим признакам в качестве подложки можно использовать металлы In и Be. Следует учитывать, что поверхность этих металлов может быть слегка окислена. Установлено содержание кислорода в используемом нами In и Be — 1,3 и 3,7 % масс. соответственно.

Таблица 1. Коэффициенты поглощения $\mu(M; X \text{ K}\alpha)$ K α -линий ряда элементов X различными элементами M по данным [11], некоторые мешающие линии и образцы сравнения

Аналитическая линия X K α	Поглотитель M	$\mu(M, X \text{ K}\alpha)$, $\text{см}^2/\text{г}$	Мешающие линии, $10^{-5} \Delta \sin \theta$	Образцы сравнения
O K α	C	12 400	—	Fe_2O_3
	N	17 300		
	O	1 200		
	Ca	22 000		
	Fe	4 000		
N K α	B	15 800	Fe $L\beta_1$ II: +700	$\text{BN}_{\text{куб}}$
	C	25 500	Al K α и K β_1 IV: +1223 и -286	
	N	1 810		
	O	2 530		
	Al	13 300		
C K α	C	2 350	O K α II: +1938, Co $L\alpha$ III: +2566	Алмаз
	N	4 220		
	O	6 040		
	Ca	6 840		

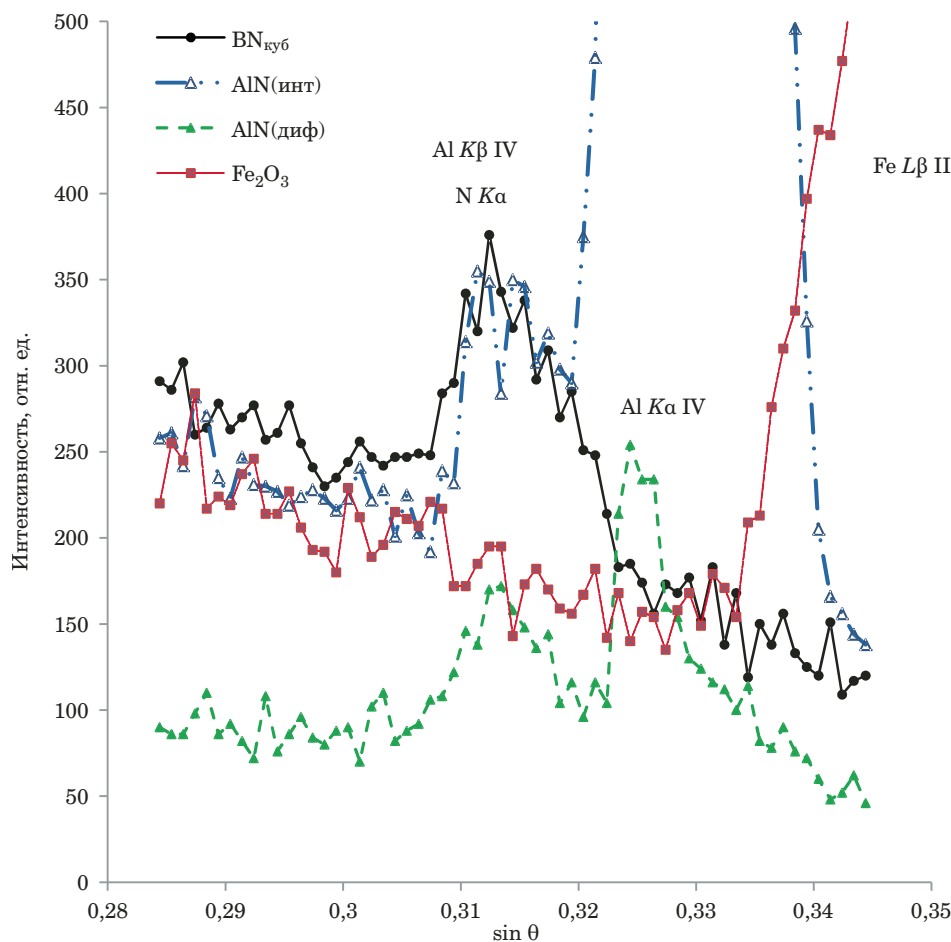


Рис. 2. Область спектра $K\alpha$ -линии азота в образцах $BN_{\text{куб}}$, AlN (в интегральном и дифференциальном режимах дискриминации сигнала) и в Fe_2O_3

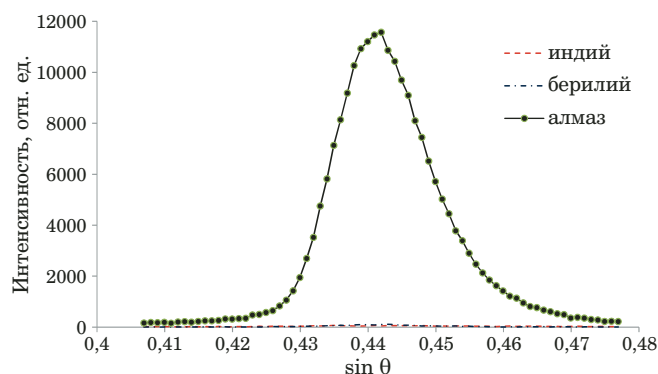


Рис. 3. Участок спектра в области линии $C K\alpha$

Определение фона. Интенсивность фона $I_{\phi\pm}$ измеряли рядом с аналитической линией с длинноволновой (отмечены «+») или коротковолновой (отмечены «-») стороны от ее максимума. В табл. 2 приведены параметры для определения интенсивности фона в максимуме аналитической линии ($I_{\phi}^{\max}$), где γ_+ , γ_- — наклон фона:

$$I_{\phi}^{\max} = \gamma_+ I_{\phi+} = \gamma_- I_{\phi-}.$$

Для углерода в области $K\alpha$ -линии $\gamma_+ = \gamma_- = 1$ (рис. 3).

Линии азота и кислорода попадают на наклонный участок непрерывного рентгеновского спектра от образца при 10 кВ (рис. 4). При этом в области линии азота в интервале точек измерения $I_{\phi+}$ и $I_{\phi-}$ фон можно аппроксимировать полиномиальной зависимостью:

$$I_{\phi} = ax^2 + b = \gamma_{\pm} I_{\phi\pm},$$

где $x = 1 - (\sin \theta - \sin \theta_{\phi-}) / (\sin \theta_{\phi+} - \sin \theta_{\phi-})$;
 $a = I_{\phi-} - I_{\phi+}$; $b = I_{\phi+}$, $0 \leq x \leq 1$;

$$\gamma_+ = (c - 1)x^2 + 1;$$

$$\gamma_- = [(c - 1)x^2 + 1]/c.$$

В исследованных образцах (см. рис. 4), в отличие от величин $I_{\phi\pm}$, параметр $c = I_{\phi-}/I_{\phi+}$ не зависит от материала излучателя. В области максимума линии $N K\alpha$ параметр x равен 0,479. Величины $\gamma_{\pm}$ приведены в табл. 2. При использовании подложки In фон лучше измерять с коротковолновой стороны из-за возможного наложения линии $Al K\alpha$ в IV-м порядке отражения (примесь Al) (см. табл. 2).

При определении кислорода технические ограничения микроанализатора позволили определять фон только с длинноволновой стороны и,

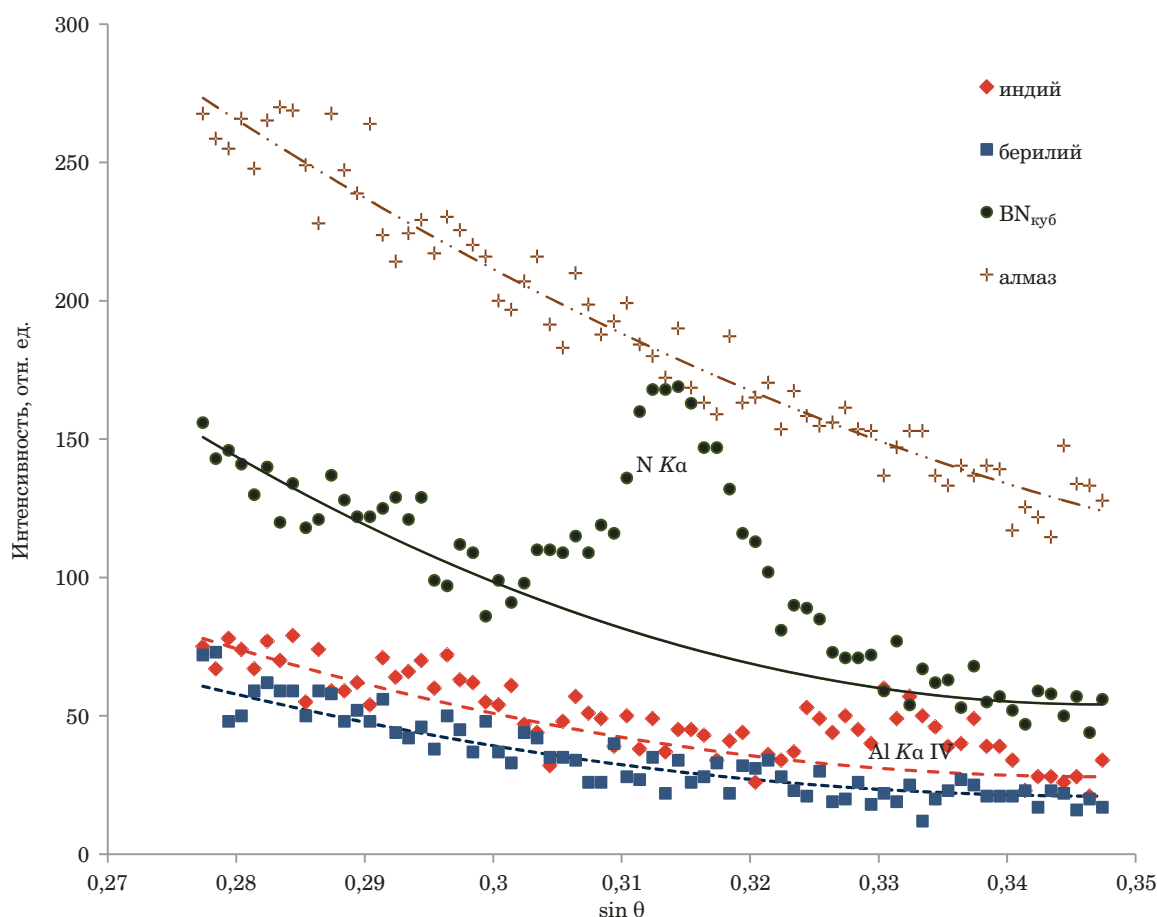


Рис. 4. Изменения интенсивности фона в области линии N Kα: экспериментальные (точки) и расчетные (линии) данные

как видно из рис. 5, интенсивность фона меняется линейно, но с большим наклоном (табл. 2).

Влияние типа химической связи на форму Ka-спектров углерода. Связь в большинстве соединений углерода имеет ярко выраженный ковалентный характер. Тип химической связи оказывает сильное влияние на форму Ka-спектров углерода — элемента с большим числом аллотропных модификаций, среди которых выделяются алмаз и графит. В алмазе атом углерода в центре тетраэдра связан четырьмя эквивалентными σ -связями, которые образуются при sp^3 -гибридизации, с атомами углерода в вершинах тетраэдра. Для графита характерна тригональная геометрия: атом углерода имеет три равноценные σ -связи, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу, которые образуются при sp^2 -гибридизации. Не участвующая в гибридизации p -орбиталь, расположенная перпендикулярно плоскости σ -связей, образует π -связи с другими атомами.

В карбонатах, минералах группы кальцита CaCO_3 , к которой относятся родохрозит MnCO_3 , сферокобальтит CoCO_3 и др., а также в группе арагонита CaCO_3 , каждая группа $(\text{CO}_3)^{2-}$ состоит из трех атомов кислорода, образующих равносто-

ронный треугольник, в центре которого расположен атом углерода.

Структура карбонатов группы доломита (доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$, кутнагорит $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, минрекордит $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$) аналогична структуре кальцита, но вдоль каждой из тройных осей атомы Ca через один заменены атомами Mg (Mn, Fe, Zn).

Ka-спектры углерода в графите и в ультрадисперсных алмазах, полученные с помощью микроанализатора, представляют собой широкие линии одинаковой ширины (максимум A на рис. 6). В карбонатах Ka-спектр углерода смеща-

Таблица 2. Параметры для определения интенсивности фона

Аналитическая линия	Позиция максимума интенсивности $10^{-5} \cdot \sin \theta_{\text{max}}$	Позиция точек измерения фона $10^{-5} \cdot \Delta \sin \theta_{\text{ф}} \pm$	Коэффициент наклона фона $\gamma \pm$
O Kα	23 100	$I_{\text{ф}+} + 3000$	1,60
N Kα	31 341	$I_{\text{ф}-} - 3700$	0,503
		$I_{\text{ф}+} + 3400$	1,417
C Kα	44 193	$I_{\text{ф}-} - 3200$	1,0
		$I_{\text{ф}+} + 4100$	1,0

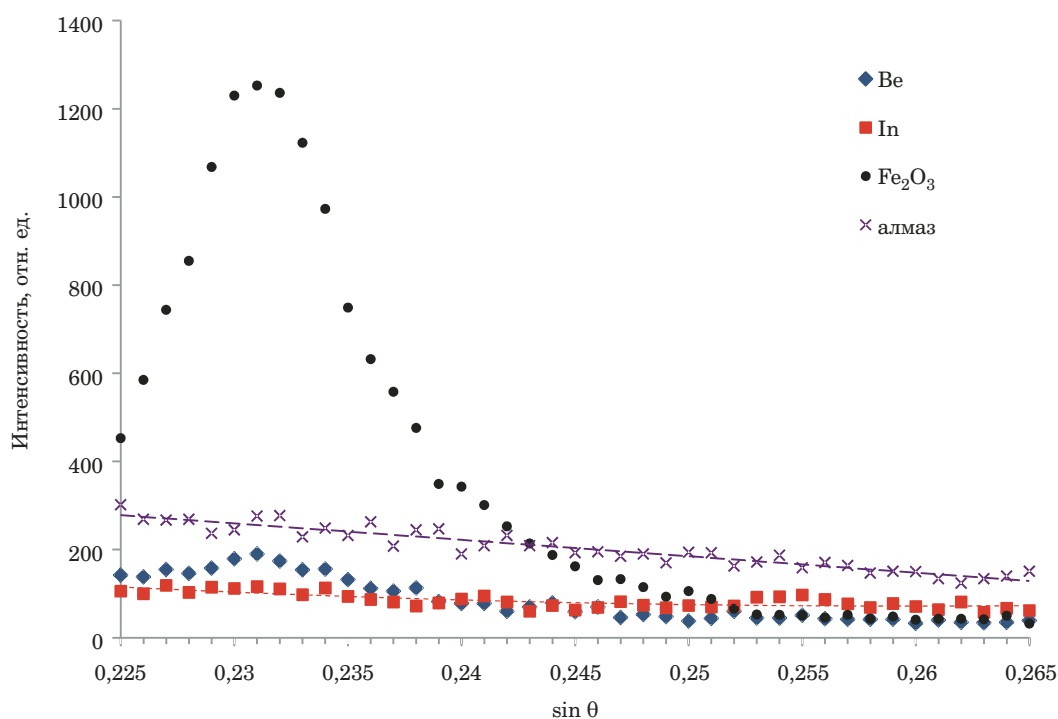


Рис. 5. Участок спектра в области линии $O\ K\alpha$ (ограничения линии с коротковолновой стороны — технические)

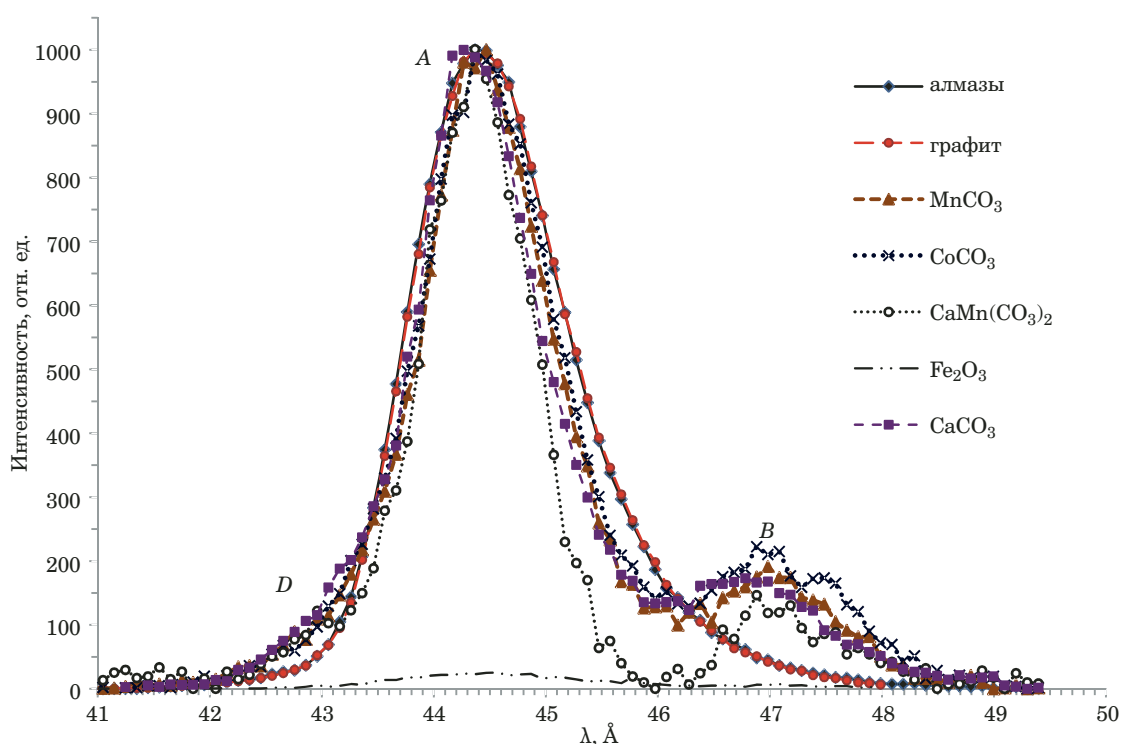


Рис. 6. $K\alpha$ -спектры углерода в различных минералах

ется в коротковолновую область (в CaCO_3 пик A смещается на 0,17 эВ). С увеличением степени ионности связи углерода с соседними атомами ширина основной линии A становится существенно меньше, чем в спектрах графита и алмаза, появляются дополнительные компоненты.

Как видно из рис. 6, с длинноволновой стороны от основного максимума на расстоянии $\sim 14,8$ эВ находится дополнительный максимум B , а с коротковолновой стороны — «наплыв» D . Максимум B не может быть обусловлен линией $O\ K\alpha$ второго порядка отражения, которая попадает в

исследуемую область спектра. О чистоте дискриминации амплитуды сигнала свидетельствует отсутствие этого пика в эталоне Fe_2O_3 (небольшой максимум основной линии углерода обусловлен напылением проводящей очень тонкой углеродной пленки).

В спектре углерода максимум B , как и в $K\alpha$ -спектре бора [12, 13], по энергии соответствует $2s$ -уровню лиганда (O), а его появление обусловлено примешиванием волновой функции $2p$ -электронов углерода к волновым функциям $2s$ -электронов кислорода. Небольшой «наплыв» D с коротковолновой стороны линии — это сателлиты кратной ионизации $KL_{III} - L_{III}^2$.

Избежать ошибок, связанных с влиянием типа химической связи атомов углерода с соседними атомами на форму спектров, позволяют поправки η в $K_{изм}$ -отношениях (анализ тогда проводят по интегральным интенсивностям):

$$K_{изм} = I_x/I_{ст}, \quad \eta = \frac{S_x/I_x}{S_{ст}/I_{ст}},$$

$$K_{испр} = \eta K_{изм} = \frac{I_x}{I_{ст}} \frac{S_x/I_x}{S_{ст}/I_{ст}} = \frac{S_x}{S_{ст}},$$

где I_x , $I_{ст}$ — измеренные «чистые» (за вычетом фона) интенсивности в максимуме аналитической $K\alpha$ -линии углерода в исследуемом образце и образце сравнения соответственно; S_x , $S_{ст}$ — измеренные площади $K\alpha$ -линии за вычетом фона. Определение величины η проводили по результатам сканирования участка спектра углерода в интервале 41 – 49,5 Å (71 точка). Значения η для различных минералов (для образца известного состава алмаза принято $\eta = 1,000$, $S/I = 18,24$ условных единиц) приведены ниже:

Минерал	η
Алмаз С	1,000
Графит С	0,993
Кутнагорит $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$	0,828
Кальцит CaCO_3	1,030
Родохрозит MnCO_3	0,990
Сферокобальтит CoCO_3	1,060

Расчет концентраций и результаты анализа

В качестве первого шага по опробованию данной методики проведен анализ карбонатов. Расчет концентраций проводили в программе RAR [14 – 16] с использованием коэффициентов поглощения В. L. Henke [11]. Следует учитывать, что когда энергия края поглощения соседних атомов близка к энергии $K\alpha$ -линий С, N, O, погрешности в поправочных факторах на поглощение могут быть очень большими (например, определение O в присутствии Ti, Sc, V, Sn). Эти

ошибки можно исправить подбором коэффициентов поглощения из сравнения K -отношений кислорода для образцов известного состава (оксидов), рассчитанных в программе RAR при двух различных ускоряющих напряжениях i и j (точнее, K_i/K_j) и полученных экспериментально [14]. Например, нами получены $\mu(\text{V}; \text{O } K\alpha) = 62\,500 \text{ см}^2/\text{г}$ вместо $24\,300 \text{ см}^2/\text{г}$, $\mu(\text{Al}; \text{O } K\alpha) = 4800 \text{ см}^2/\text{г}$ вместо $6720 \text{ см}^2/\text{г}$.

В табл. 3 приведены результаты определения различных элементов в карбонатах, алмазах микронных размеров и микровключениях в алмазах (возможно, техногенных).

Минеральный состав выделенных образцов уточняли пересчетом результатов рентгеноспектрального микроанализа химического состава фаз на формулы минералов. При РСМА образцов минералов правильность анализа, в первую очередь, оценивается по соответствию полученных коэффициентов в формуле минерала теоретическим значениям $\pm 0,05$ при одновременной оценке «формального» баланса валентности (без учета расстояний «катион – анион»). Для правильного расчета химических формул минералов необходим наиболее полный учет содержаний различных элементов.

В минералах, определив с помощью РСМА концентрацию кислорода и рассчитав количество кислорода по стехиометрии, можно определить содержание OH-группы и даже H_2O , если это позволит устойчивость образцов под зондом. Были проанализированы образцы варисцита $\text{AlPO}_4 \times \times 2\text{H}_2\text{O}$ и аугелита $\text{Al}_2\text{PO}_4 \cdot (\text{OH})_3$. Из результатов определения O, Al, P получено содержание H_2O 22,32 % масс. (теоретическое — 22,81 % масс.) в варисците и 26,91 % масс. OH-группы (теоретическое — 25,52 % масс.) в аугелите.

Пределы обнаружения углерода и кислорода определяли по 2σ -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. В карбонатах для углерода $C_{пр}$ составляет 0,10 % масс., а для кислорода в ряду родохрозит, кутнагорит и кальцит — 0,39, 0,65 и 0,90 % масс. соответственно. В образце, выращенном из наноалмазных коллоидов [7], — 0,75 % масс. Азот в исследованных алмазах не обнаружен, возможно, из-за высокого предела обнаружения азота в углеродной матрице.

Таблица 3. Результаты анализа различных минералов и микровключений в алмазах (% масс.) и коэффициенты в формулах (к.ф.)

Определяемый элемент	Кальцит			Родохрозит		Сферо-кобальтит		Кутнагорит		Алмаз*	Микро-включения
C	12,50	12,50	12,59	9,97	10,40	11,49	11,56	100,00	10,63		
O	48,30	47,66	47,80	42,23	40,19	44,99	44,16	—	1,81		
Ca	40,42	40,38	39,79	0,02	0,08	18,47	18,64	0,02	—		
Mn	—	—	—	48,47	0,04	25,29	25,45	0,06	49,68		
Fe	—	—	0,02	0,05	0,10	0,19	0,16	—	1,05		
Co	—	—	—	0,01	51,18	0,01	0,02	—	—		
Ni	—	—	—	—	0,15	0,01	—	0,02	39,11		
Zn	—	0,02	0,04	—	0,01	0,21	0,26	0,01	0,05		
Сумма	101,22	100,56	100,24	100,75	102,15	100,66	100,25	100,11	102,33		
К.ф.											
C	1,03	1,04	1,04	0,95	1,02	2,05	2,07	1,00	1,03		
O	2,98	2,96	2,97	3,03	2,95	6,00	5,93	—	0,13		
Ca	1,00	1,00	0,99	—	—	0,98	1,00	—	—		
Mn	—	—	—	1,01	—	0,98	1,00	—	1,05		
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02		
Co	—	—	—	—	1,02	—	—	—	—		
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	0,77		
Сумма	5,01	5,00	5,00	5,00	4,99	10,0	10,0	1,00	3,00		

Примечание. «—» — не обнаружено, * — азот не обнаружен.

Выводы

Таким образом, при рентгеноспектральном микроанализе минералов, химических соединений, в состав которых совместно входят углерод, азот, кислород, помимо стандартных поправочных факторов программы PAP при анализе по пиковым интенсивностям $K\alpha$ -линии углерода следует использовать также и поправку на интегральную интенсивность из-за влияния вида химической связи. Кислород является ионом с высоким эффективным зарядом, и при использовании кристалла-анализатора ODPB форма линии $O K\alpha$ практически не меняется. Основная проблема в этом случае связана с чистотой дискриминации высших порядков отражения линий соседних атомов; при этом понижается и фон, на котором регистрируется линия. Из-за большого коэффициента поглощения линии кислорода углеродом ($\mu(C; O K\alpha) = 12\,400 \text{ см}^2/\text{г}$ [11]) приходится увеличивать время измерения интенсивности по сравнению с определением C.

Наибольшие проблемы возникают при определении азота, когда из-за очень больших коэффициентов поглощения (например, $\mu(C; N K\alpha) = 25\,500 \text{ см}^2/\text{г}$ [11]), а также низкой отражательной способности применяемого псевдокристалла-анализатора приходится существенно увеличивать экспозицию. Дополнительную поправку

следует вводить и для фона $K\alpha$ -линии N, который можно аппроксимировать полиномиальной зависимостью. Отклонения от линейного изменения интенсивности фона особенно велики в углеродной матрице. Все эти экспериментальные поправки требуют значительного увеличения времени анализа, которое ограничено устойчивостью образца к воздействию электронного пучка. Стабильность интенсивности можно повысить анализом в режиме раstra и перемещением поверхности образца относительно пучка. Решение этой проблемы особенно важно при исследовании углеродных наноразмерных объектов, углеродных нитевидных кристаллов и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Bastin G. F., Heijligers H. J. M. Quantitative Electron Probe Microanalysis of Oxygen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1989. — 165 p.
4. Bastin G. F., Heijligers H. J. M. Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron / J. Solid State Chem. 2000. Vol. 154. P. 177 – 187.
5. Rigby M., Droop G., Plant D., Graser P. Electron probe micro-analysis of oxygen in cordierite: potential implications for the analysis of volatiles in minerals / South African J. Geol. 2008. Vol. 111. P. 239 – 250.

6. Носенко В. А., Носенко С. В., Авилов А. В., Бахмат В. И. Рентгеноспектральный микроанализ поверхности карбида кремния после микроцарапания титана / Вест/ ЮУрГУ. Серия «Машиностроение». 2015. Т. 15. № 1. С. 69 – 77.
7. 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.
8. Куликова И. М., Георгиевская О. М., Баринский Р. Л. Особенности микронзондового анализа бора в различных соединениях и минералах: в сб. «Физико-химические методы анализа минерального сырья». — М.: ИМГРЭ, 1989. С. 37 – 43.
9. Куликова И. М., Баринский Р. Л., Руднев В. В. и др. Микронзондовое исследование химического состава разновалентных ионов в образцах лудwigита и пинакиолита / Доклады АН. 1999. Т. 367. № 3. С. 394 – 396.
10. Куликова И. М., Баринский Р. Л. Микронзондовое определение концентраций фтора в минералах / Заводская лаборатория. 1988. Т. 54. № 12. С. 38 – 41.
11. 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.
12. Фомичев В. А. Рентгеновские спектры бора и его соединений / ФТТ. 1967. Т. 9. № 11. С. 3167 – 3171.
13. Фомичев В. А. Исследование энергетической структуры В и ВN методом ультрадлинноволновой рентгеновской спектроскопии / Изв. АН СССР. 1967. Т. 37. № 6. С. 957 – 964.
14. Pouchou J. L., Pichoir F. A new model for quantitative X-ray microanalysis / Rech. Aerosp. 1984. Vol. 3. P. 13 – 38.
15. Pouchou J. L., Pichoir F. Quantitative analysis of homogeneous or stratified micro volumes applying the model “PAP” / “Electron Probe Quantitation”. Ed. by K. F. J. Heinrich and Dale E. Newbury. — New York: Plenum Press, 1991. P. 31 – 75.
16. Pouchou J. L., Pichoir F. Proc. of 11th Inter. Congr. on X-Ray Optics and Microanalysis. — Canada: University of Western Ontario, 1987. P. 249.
3. Bastin G. F., Heijligers H. J. M. Quantitative Electron Probe Microanalysis of Oxygen. — Eindhoven, Netherlands: University of Technology, 1989. — 165 p.
4. Bastin G. F., Heijligers H. J. M. Quantitative Electron Probe Microanalysis of Boron / J. Solid State Chem. 2000. Vol. 154. P. 177 – 187.
5. Rigby M., Droop G., Plant D., Graser P. Electron probe micro-analysis of oxygen in cordierite: potential implications for the analysis of volatiles in minerals / South African J. Geol. 2008. Vol. 111. P. 239 – 250.
6. Nosenko V. A., Nosenko S. V., Avilov A. V., Bakhmat V. I. X-ray spectral microanalysis of the surface of carbide of silicon after the microscratching of titanium / Vest. UUrGU. 2015. Vol. 15. N 1. P. 69 – 79 [in Russian].
7. 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.
8. Kulikova I. M., Georgievskaya O. M., Barinskiy R. L. Features of the microprobe analysis of boron in various chemical compounds and minerals / “Physical and chemical methods of the analysis of mineral raw material”. — Moscow: IMGRE, 1989. P. 37 – 43 [in Russian].
9. Kulikova I. M., Barinskiy R. L., Rudnev V. V., et al. Microprobe research of the chemical composition of different valence ions in samples of ludwigite and pinakiole / Dokl. Khimii. 1999. Vol. 367. N 3. P. 394 – 396 [in Russian].
10. Kulikova I. M., Barinskiy R. L. Microprobe determination of fluorine concentration in minerals / Zavod. Lab. 1988. Vol. 54. N 182. P. 38 – 41 [in Russian].
11. 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.
12. Fomichev V. A. The X-ray spectra of boron and its compounds / Fizika tverdogo tela. 1967. Vol. 9. N 11. P. 3167 – 3171 [in Russian].
13. Fomichev V. A. Research of energy structure of B and BN by method of ultra long-wave X-ray spectroscopy / Izv. AN USSR. 1967. Vol. 37. N 6. P. 957 – 964 [in Russian].
14. Pouchou J. L., Pichoir F. A new model for quantitative X-ray microanalysis / Rech. Aerosp. 1984. Vol. 3. P. 13 – 38.
15. Pouchou J. L., Pichoir F. Quantitative analysis of homogeneous or stratified micro volumes applying the model “PAP” / “Electron Probe Quantitation”. Ed. by K. F. J. Heinrich and Dale E. Newbury. — New York: Plenum Press, 1991. P. 31 – 75.
16. Pouchou J. L., Pichoir F. Proc. of 11th Inter. Congr. on X-Ray Optics and Microanalysis. — Canada: University of Western Ontario, 1987. P. 249.

REFERENCES