

Учет матричных эффектов при измерениях методом рентгеноспектрального микроанализа

А. В. ЗАБЛОЦКИЙ *, А. Ю. КУЗИН **, Н. Н. МИХЕЕВ ***, М. А. СТЕПОВИЧ ****, П. А. ТОДУА **, Е. В. ШИРОКОВА ****, М. Н. ФИЛИПОВ *****

*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия, e-mail: MN@filippov.org.ru

**Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, Москва, Россия, e-mail: akuzin@ncsv.ru

***Филиал Института кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН Научно-исследовательский центр «Космическое материаловедение», Калуга, Россия

****Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского, Калуга, Россия

*****Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия, e-mail: MN@filippov.org.ru

Рассмотрены возможности корректного использования матричных эффектов на поглощение анализируемого рентгеновского характеристического излучения, тормозную способность образца и обратное рассеяние первичных электронов пучка при измерениях методом рентгеноспектрального микроанализа.

Ключевые слова: рентгеноспектральный микроанализ, коррекция матричных эффектов, тормозная способность.

The possibilities of correct usage of matrix corrections to the absorption of analysed X-ray characteristic radiation, target stopping power, and backward scattering of primary beam electrons at measurements by the X-ray spectrum microanalysis method are considered.

Key words: X-ray spectrum microanalysis, matrix corrections, stopping power.

Учет матричных эффектов, применяемый для коррекции концентрации анализируемых элементов образца, выражается в виде ряда независимых факторов: поправок на поглощение рентгеновского излучения, торможение и обратное рассеяние электронов, а также флуоресценцию. Если в отношении нахождения последней на сегодняшний день особых разногласий нет, то относительно первых трех приемлемое согласие отсутствует.

В данной работе представлены результаты использования новой функции распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения $\varphi(\rho z)$, где ρ — плотность образца, z — координата [1]. Некоторые возможности применения этой функции: расчет поправки на поглощение f_p и фактора обратного рассеяния $R_{обр} = f_{обр}$ (матричной поправки на обратное рассеяние электронов); определение вида матричной поправки на тормозную способность материала образца f_t . При вычислении $R_{обр}$ использован учтенный в функции $\varphi(\rho z)$ вклад обратного рассеяния электронов в процесс ионизации атомных оболочек образца. Для бинарных сплавов известного состава приведены результаты применения указанных поправок для решения прямой задачи по определению относительных интенсивностей рентгеновских линий.

Поправка на поглощение. В большинстве случаев наибольшая коррекция требуется для учета поглощения

образцом рентгеновского характеристического излучения. К настоящему времени разработано множество методов нахождения поправки на поглощение [2]. Предложенный подход основан на применении функции $\varphi(\rho z)$ следующего вида:

$$\varphi(\rho z) = \left[\frac{A_N(1-\eta)}{\pi^{0,5}\rho z_{\max n}} \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_{\max n})^2}{\rho z_{\max n}[\rho z_{\max n} + \alpha(2\rho z_{\max n} - \rho z)]}\right\} + \frac{1,085\eta}{\pi^{0,5}\rho z_{\text{Тр}}} \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_{\max p})^2}{\rho^2 z_{\max p}^2}\right\}, \rho z \leq \rho z_{\max n}; \right. \quad (1)$$

$$\left. \frac{A_N(1-\eta)}{\pi^{0,5}\rho z_{\max n}} \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_{\max n})^2}{\rho z_{\max n}(\rho z_{\max n} + \alpha\rho z)}\right\} + \frac{1,085\eta}{\pi^{0,5}\rho z_{\text{Тр}}} \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_{\max p})^2}{\rho^2 z_{\max p}^2}\right\}, \rho z \geq \rho z_{\max n} \right]$$

Здесь A_N — нормировочный множитель [3]; η — коэффициент обратного рассеяния электронов; $z_{\max n}$, $z_{\max p}$ — глубина максимальных потерь энергии в образце погло-

щенными ($z_{\max n} = 0,77z_{\text{тр}}$) и обратно рассеянными электронами ($z_{\max p} = Z^{-0,333}z_{\text{тр}}$), соответственно; $\alpha = 1 - \exp[-(R_{\max} / 3,63z_{\max n})^{6,67}]$, R_{\max} — максимальный пробег электронов по глубине образца; Z — средний атомный номер образца; $z_{\text{тр}}$ — транспортная длина пробега электронов в образце.

Целесообразность использования этого подхода для вычисления $\varphi(\rho z)$ подтверждена согласованностью результатов расчетов по (1) и экспериментального определения методом «меченого слоя» [4]. На рис. 1 представлены данные сравнения для Al.

Формула (1) также дает приемлемые результаты расчетов f_n . Пример такого расчета для K_{α} -линии Al при

энергии электронов пучка $E_0 = 10$ кэВ дан на рис. 2, где функция $f_n(\chi)$ определяется выражением

$$f_n(\chi) = \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d(\rho z) / \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d(\rho z), \quad (2)$$

где $\chi = \mu \cos \psi$, μ — массовый коэффициент поглощения, ψ — угол выхода излучения из образца в направлении кристалла-анализатора (кристалла-детектора).

Результаты расчетов соответствуют экспериментальным данным, полученным в [5].

Поправка на обратное рассеяние. Замечательное свойство функции $\varphi(\rho z)$ заключается в том, что несобственный интеграл от нее по ρz в области генерации (знаменатель в (2)) пропорционален приведенной поглощенной энергии пучка электронов в исследуемом образце:

$$\int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d(\rho z) \approx \left\{ 1 - \left[\eta(1 - Z^{-0,333}) \right] \right\} = E_n / E_0,$$

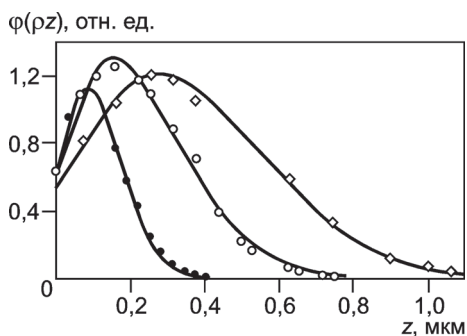


Рис. 1. Функция распределения интенсивности излучения по глубине $\varphi(\rho z)$ для Al при нормальном падении пучка с разной энергией электронов; сплошные линии — значения, рассчитанные по (1); экспериментальные данные из [4]: • — энергия электронов зонда 10 кэВ; ○ — 15 кэВ; □ — 20 кэВ

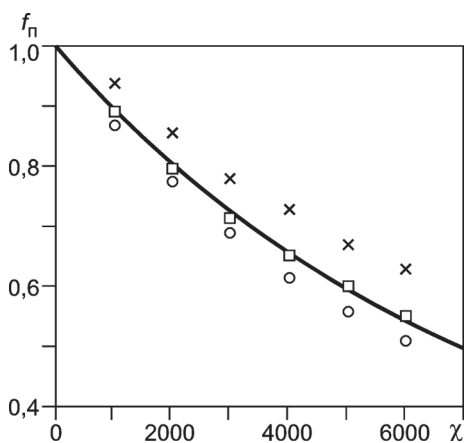


Рис. 2. Значения $f_n(\chi)$ для K_{α} -линии Al в сплаве Al—Mg при энергии электронов пучка $E_0 = 10$ кэВ; сплошная линия — результаты расчета с использованием описываемого подхода; ○ — результаты расчета, проведенные согласно [6] (полуэмпирический подход); □ — экспериментальные данные [5]; × — значения, полученные методом Монте-Карло [7]

где E_n — поглощенная в образце энергия первичных электронов.

Как показано в [8], величина $(1 - Z^{-0,333})$ описывает зависимость от атомного номера Z образца средней приведенной энергии $\langle E \rangle / E_0$ первичного электрона, испытавшего однократное рассеяние на большой угол и покинувшего образец в результате обратного рассеяния. Поскольку $\eta(1 - Z^{-0,333})$ — средняя приведенная энергия, уносимая отраженными электронами из образца, то $1 - \eta(1 - Z^{-0,333})$ определяет фактор обратного рассеяния $R_{\text{обр}}$ в условиях $E_0 \gg E_{\text{кр}}$, где $E_{\text{кр}}$ — критическая энергия возбуждения характеристической линии анализируемого элемента. В случае, если $E_0 > E_{\text{кр}}$, но сопоставимо с $E_{\text{кр}}$, уменьшение вклада обратно рассеянных электронов в процесс ионизации внутренних атомных оболочек может быть (в первом приближении) учтено при помощи линейной зависимости $\eta(1 - Z^{-0,333})$ от $(1 - E_{\text{кр}}/E_0)$, и окончательно выражение для $R_{\text{обр}}$ примет вид

$$R_{\text{обр}} = 1 - \eta(1 - Z^{-0,333})(1 - E_{\text{кр}}/E_0). \quad (3)$$

Значения $R_{\text{обр}}$, вычисленные по (3) для Cu и Au при $E_0 = 29; 30$ кэВ и их сравнение со значениями, полученными в [9—11], приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения $R_{\text{обр}}$ Cu и Au при измерениях методом рентгеноспектрального микроанализа

Элемент	$R_{\text{обр}}$ при значениях E_0			
	30; 29 кэВ, [3]	30 кэВ, [9]	29 кэВ, [10]	30 кэВ, [11]
Cu	0,849; 0,851	0,843	0,870	0,890
Au	0,759; 0,765	0,698	0,750	0,780

Из табл. 1 следует, что значения $R_{\text{обр}}$, полученные по (3) и на основе пересчета экспериментальных измерений рентгеновской флуоресценции (в пределах наблюдаемого разброса $R_{\text{обр}}$ в указанных работах), сопоставимы.

Поправка на тормозную способность материала образца. В [12] получена формула, описывающая распределение средних потерь энергии по глубине массивного образца

$$-\frac{dE_m}{dz} = \frac{4\pi q^4 N_0 Z}{E_m} \ln(E_0 / C_m). \quad (4)$$

Здесь E_m — средняя энергия электронов; q — заряд электрона; N_0 — число атомов в единице объема вещества, $N_0 = \rho N_{\text{Av}} / A$, A — средняя атомная масса вещества, N_{Av} — число Авогадро; $C_m = 790$ эВ — константа.

С использованием (4) был проведен расчет зависимости генерируемой электронами интенсивности I_X рентгеновской характеристической линии элемента X в образце от энергии первичных электронов пучка E_0 и критической энергии $E_{\text{кр}}$ возбуждения этой линии. Предполагали, что в диапазоне энергий первичного пучка электронов $2E_{\text{кр}} < E_0 \leq 10E_{\text{кр}}$ сечение ионизации Q_X атомного уровня первичным электроном практически не меняется (возможность такого подхода для целого ряда случаев может быть обоснована), а

также отсутствует вторичная флуоресценция от характеристического излучения иных аналитических линий образца и тормозного излучения. С применением (4) для традиционного перехода от интегрирования по переменной z к интегрированию по E_m при вычислении I_X получено следующее выражение для искомой зависимости [13]:

$$I_X \propto (i/q) \frac{C_X^{\text{mac}} \omega Q_X R (E_0^2 - E_{\text{кр}}^2) A}{8\pi q^4 A_X \ln(E_0/C_m) Z}, \quad (5)$$

где i — ток пучка электронов; C_X^{mac} — массовая доля элемента X в образце; ω — выход рентгеновской флуоресценции; A_X — атомная масса элемента X .

Из (5) следует, что аппроксимировать эту зависимость от энергии степенной зависимостью с фиксированным показателем степени невозможно. Если применить к оценке логарифма в знаменателе подход, основанный на представлении его в виде степенной функции $(E_0/C_m)^x$, то зависимость интенсивности I_X от E_0 в диапазоне энергий 10—30 кэВ будет пропорциональна E_0 в степени 1,63—1,64. В [14] на основе теоретических оценок определено значение показателя как 1,67. Экспериментальные измерения интенсивности K_{α} -эмиссии указывают на то, что показатель степени при E_0 несколько меньше 1,67. Так, в [15] установлено, что число 1,63 дает лучшую согласованность с измеренными интенсивностями K_{α} -линий для элементов с атомными номерами от 6 (углерод) до 47 (серебро). Таким образом, аналитическое выражение (5) описывает адекватно эксперименту зависимость интенсивности рентгеновской линии характеристического спектра, генерируемой пучком электронов, от энергии.

Другой важный результат, вытекающий из (5), состоит в том, что он определяет вид матричной поправки на тормозную способность вещества при количественном рентгено-спектральном анализе, а именно

$$f_{\text{обр}} = A/Z.$$

Использование трех поправок при решении прямой задачи расчета относительных интенсивностей рентгеновских линий для бинарных сплавов известного состава. Полученное выражение для $f_{\text{обр}}$ совместно с поправками на поглощение $f_{\text{п}}$ первичного излучения и обратное рассеяние электронов $R_{\text{обр}}$ были применены при решении актуальной прямой задачи рентгеновского спектрального микроанализа: расчета относительных интенсивностей линий элементов бинарного сплава известного состава. Интенсивность регистрируемого первичного излучения элемента X в образце может быть представлена как

$$I_X \propto (i/q) \frac{C_X^{\text{mac}} \omega Q_X R (E_0^2 - E_c^2) A f(\chi)}{8\pi q^4 A_X \ln(E_0/C_m) Z}.$$

В отсутствие вторичной флуоресценции от характеристического излучения иных аналитических линий и тормозного излучения приведенную интенсивность линии анализируемого элемента X в образце запишем в виде

$$k = \frac{I_X}{I_{\alpha}} = C_X^{\text{mac}} \frac{R_{\text{обр}} \times (A_X/Z_X) f_{\text{обр}} \chi(\chi)}{R_{\text{обр}\alpha} (A_{\alpha}/Z_{\alpha}) f_{\text{обр}\alpha} \chi(\chi)}. \quad (6)$$

Здесь нижние индексы величин I, R, A, Z, f указывают на их отношение к анализируемому элементу X в образце или эталону.

Результаты расчетов по (6) относительной интенсивности L_{α} -линии Au при $E_0 = 30$ кэВ для серии образцов бинарного сплава Au—Ag и данные экспериментальных измерений этой интенсивности из [16, 17] приведены в табл. 2 и на рис. 3. Из таблицы следует, что применение полученных матричных поправок $f_{\text{п}}, f_{\text{обр}}, f_{\text{т}}$ позволяет достигнуть соответствия расчета эксперименту. Это обнадеживающий результат, который в дальнейшем позволит получать более обоснованные и точные значения массовых долей анализируемых элементов при проведении количественного рентгеноспектрального микроанализа. Следует отметить, что отклонение расчетных значений от экспериментальных имеет знакопеременный характер, что дает основание с определенной долей сомнения относиться к точности измерений относительных интенсивностей рентгеновских L_{α} -линий золота в сплаве Au—Ag, приведенных в [16].

Таблица 2

Относительные интенсивности L_{α} -линии Au в сплавах Au—Ag различного состава

Истинная массовая доля $C_{\text{Au}}^{\text{mac}}$	Значение I_X/I_{α}		Относительное отклонение, %
	рассчитанное по (6)	измеренное в [16, 17]	
0,199	0,188	0,186	1,0
0,405	0,389	0,399	-2,5
0,500	0,481	0,470	2,4
0,594	0,575	0,593	-3,1
0,804	0,790	0,780	1,3

Выводы. Описана методика корректного использования матричных поправок на поглощение анализируемого рентгеновского характеристического излучения, тормозную способность образца и обратное рассеяние первичных электронов пучка. Результаты расчетов, полученные по предлагаемой методике, согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Это позволяет рекомендовать данную

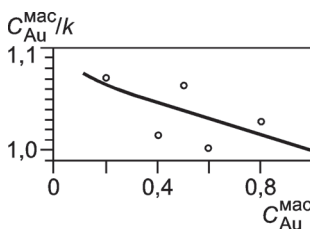


Рис. 3. Зависимость отношения массовой доли $C_{\text{Au}}^{\text{mac}}$ золота в сплаве к приведенной интенсивности k L_{α} -линии Au, рассчитанной по (6) (сплошная линия) и экспериментально измеренной в [16, 17] (о), от $C_{\text{Au}}^{\text{mac}}$

методику при измерениях методом рентгеноспектрального микроанализа.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования МФТИ при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 16.552.11.7022), РФФИ (грант № 13-03-00903), а также Правительства Калужской области (гранты № 12-02-97519 и № 12-08-97595).

Литература

1. **Михеев Н. Н., Степович М. А., Широкова Е. В.** Функция распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения при локальном электронно-зондовом анализе // Изв. РАН. Сер. физическая. 2010. Т. 74. № 7. С. 1043—1049.
2. **Лаврентьев Ю. Г., Королюк В. Н., Усова Л. В.** Второе поколение методов коррекции в рентгеноспектральном микроанализе: аппроксимационные модели функции распределения излучения по глубине // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 7. С. 678—696.
3. **Михеев Н. Н., Степович М. А., Широкова Е. В.** Учет матричных эффектов при локальном электронно-зондовом анализе с использованием новой модели функции распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения // Изв. РАН. Сер. физическая. 2012. Т. 76. № 9. С. 1086—1089.
4. **Castaing R., Henoc J.** Répartition en profondeur du rayonnement caractéristique // Proc. IV Congr. Int. Opt. Rayons X, Microanalyse. Paris, 1966. P. 120—126.
5. **Green M.** The Efficiency of Production of Characteristic X-Radiation: PhD Thesis. University of Cambridge, 1962.
6. **Phillibert J.** A method for calculation the absorption correction in electron probe microanalysis // Proc. 3rd Int. conf. X-ray Optics and Microanalysis / Ed. H.H. Pattee e. a. N. Y.: Academic, 1963. P. 379—392.
7. **Основы** рентгеноспектрального локального анализа / Пер. с англ., под ред. И. Б. Боровского. М.: Наука, 1973.
8. **Михеев Н. Н., Петров В. И., Степович М. А.** Количественный анализ материалов полупроводниковой оптоэлектроники методами растровой электронной микроскопии // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1991. Т. 55. № 8. С. 1474—1482.

9. **Дарьян Ж., Кастен Р.** Экспериментальное определение поправки на обратное рассеяние электронов // Основы рентгеноспектрального локального анализа / Пер. с англ., под ред. И. Б. Боровского. М.: Наука, 1973. С. 101—108.
10. **Castaing R.** Electron probe Microanalysis // Adv. Electronics, Electron Phys. 1960. V. 13. P. 317—386.
11. **Green M.** The Target Absorption, Correction in X-Ray Microanalysis // Proc. 3rd Int. conf. X-ray Optics and Microanalysis / Ed. H. H. Pattee e. a. N. Y.: Academic, 1963. P. 361—378.
12. **Михеев Н. Н., Степович М. А., Широкова Е. В.** Распределение средних потерь энергии пучка электронов по глубине образца: применение в задачах количественного рентгеноспектрального микроанализа // Тез. докл. XXIV Рос. конф. по электронной микроскопии. Черногоровка: ИПТМ РАН, 2012. С. 289.
13. **Электронно-зондовый микроанализ** / Пер. с англ., под ред. И. Б. Боровского. М.: Мир, 1974.
14. **Green M., Cosslett V. E.** The efficiency of product of characteristic x-radiation in thick targets of pure elements // Proc. Roy. Soc. 1961. V. 78. P. 1206.
15. **Green M., Cosslett V. E.** Measurements of K, L and M shell X-ray production efficiencies // J. Phys. D. 1968. V. 1. P. 425—436.
16. **Zeibold T. O.** Ternary Diffusion in Copper-Silver-Gold Alloy: PhD Thesis. Massachusetts Institute of Technology, 1965.
17. **Пул Д.** Прогресс в определении поправки на эффект атомного номера // Основы рентгеноспектрального локального анализа / Пер. с англ., под ред. И. Б. Боровского. М.: Наука, 1973. С. 28—68.

Дата принятия 19.11.2012 г.

608.4:622.276.346.2

Измерения попутного нефтяного газа бессепарационным методом

В. И. ДРОНОВ*, Ю. А. КУДЕЯРОВ, В. А. РУДЕНКО*****

*Флоу-Тэк, Энгельс, Россия

**Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Москва, Россия, e-mail: kudeyarov@vniims.ru

***Саратовнефтегаз, Саратов, Россия

Описана экспериментальная установка и приведены результаты исследований нового способа измерений попутного нефтяного газа без предварительной сепарации жидкостно-газовой смеси. Показана перспективность предложенного метода для решения проблемы учета попутного нефтяного газа.

Ключевые слова: попутный нефтяной газ, экспериментальная установка, расходомеры, бессепарационный метод.

The experimental installation and the results of study of the new method of measurements of the casing-head gas without preliminary separation of gas-liquid mixture are described. The availability of this method for the calculation of casing-head gas problem solution is shown.

Key words: casing-head gas, experimental installation, flow meters, cageless method.

По общим данным в России ежегодно добывается около 60 млрд. м³ попутного нефтяного газа. Приведенное значение является расчетно-теоретическим, поскольку по состоянию на сегодняшний день около 30 % факельных устано-

вок не имеет средств инструментального учета, а сам учет попутного нефтяного газа из скважины не является приоритетной задачей для предприятий нефтегазового комплекса, хотя обязателен согласно требованиям стандарта [1].