

PROBLÉMY KVANTITATIVNÍ ANALÝZY HETEROGENNÍCH MATERIÁLŮ ELEKTRONOVOU MIKROSONDOU

KAREL JUREK

Ústav anorganické chemie ČSAV, 250 68 Řež u Prahy

Došlo 30. 6. 1981

Znalost průměrného složení heterogenních materiálů je často důležitá pro jejich charakterizaci. Tyto materiály se běžně studují elektronovým mikroanalýzátorem, a proto je snaha využít tohoto přístroje také k průměrné analýze při použití již zavedených vyhodnocovacích metod. Cílem práce bylo zhodnotit podmínky pro takové analýzy a experimentálně ověřit jejich správnost. Experimenty byly provedeny na tabletách připravených ze směsi minerálů při použití polovodičového spektrometru rentgenového záření firmy EDAX. Bylo zjištěno, že problémem není obsáhnout statisticky významný počet jednotlivých fází v analyzovaném objemu, ale že použití korekční metody ZAF vyžaduje, aby velikost fází nepřekročila desetiny μm .

ÚVOD

Znalost průměrného složení heterogenních materiálů je často důležitá pro jejich charakterizaci. Vzhledem k tomu, že tyto materiály se často studují elektronovým mikroanalýzátorem nebo rastrovacím elektronovým mikroskopem, je snaha využít těchto přístrojů také k průměrné analýze při použití již zavedených vyhodnocovacích metod. Požadavky na tyto druhy analýz pocházejí nejvíce z oblasti hornin a ostatních geologických vzorků, ale i z oblasti silikátů (maltovin, keramika), metalurgie apod. Požadované analýzy mají nahradit zdlouhavé objemové chemické analýzy, často i z důvodů nedestruktivnosti rentgenové mikroanalýzy. Správnost výsledků takové analýzy se většinou hodnotí podle toho, jak se celkový součet koncentrací blíží 100 %, což je však zcela nedostatečné kritérium. Proto byly podmínky pro správnou analýzu studovány jak teoreticky, tak experimentálně.

TEORETICKÝ ROZBOR

Rentgenová mikroanalýza je metoda mikroskopická (analyzuje se objem řádu 10^0 — $10^1 \mu\text{m}^3$) a již z tohoto důvodu činí průměrná (objemová) analýza heterogenního materiálu vážné obtíže. Podmínky při analýze je třeba volit tak, aby analyzovaný objem byl co největší. Při bodové mikroanalýze činí průměr elektronového svazku asi 0,1 μm i méně, avšak vlivem rozptylu dopadajících elektronů ve hmotě preparátu je průměr analyzované oblasti až několik μm (podle složení a hustoty vzorku). Průměr elektronového svazku lze však měnit a podle konstrukce přístroje lze nastavit průměr až 1 mm. Tím se ozářená plocha zvětší až 10⁶krát a o stejný faktor se zvětší i analyzovaný objem.

Pouhé rozšíření elektronového svazku má však tyto nevýhody:

1. Není možné optickým mikroskopem kontrolovat průměr svazku během analýzy.

2. Není možné zobrazit analyzovaný povrch.

3. Hustota proudu není v průřezu svazku konstantní, takže příspěvky od různých částí ozářené plochy nejsou rovnoměrné.

Výhodnější je rastrovat analyzovanou plochu fokuzovaným svazkem při současném snímání rtg. spektra, neboť:

1. Lze pozorovat analyzovanou oblast v obraze sekundárních nebo odražených elektronů.

2. Změnou zvětšení nebo změnou rozměrů obrazu lze vybrat oblast pro analýzu nejvhodnější (např. bez prasklin, vrypů a jiných defektů).

3. Při dokonalém vycentrování tubusu elektronové optiky je možné rovnoměrně ozářit plochu několika mm².

Dalším problémem je konstrukce spektrometru rtg. záření. Běžně používané krystalové spektrometry, založené na difrakci rtg. záření, jsou konstruovány pro snímání záření bodového zdroje (do průměru maximálně několika desítek μm) a nelze je proto použít ke snímání záření ze zdroje o větší ploše. Jediným možným řešením je použití polovodičového (energiově disperzního) spektrometru, jehož čidlo nemusí splňovat žádnou geometrickou podmínku — svazek rentgenových paprsků je vymezen pouze kolimátorem. Nevýhodou tohoto typu spektrometru je mnohem menší rozlišovací schopnost (asi 100krát). Z toho plyne menší přesnost při stanovování lehkých prvků (Na, Mg, Al, Si), zejména jsou-li obsaženy v nízké koncentraci. Také mez důkazu je značně vyšší.

Zvětšením ozářené plochy lze tedy podstatně zvětšit analyzovaný objem. Z čistě statistického hlediska by při velikosti zrn (fází) řádu desítek μm bylo dosaženo dostatečného zastoupení všech složek, a tedy i dostatečné přesnosti a reprodukovatelnosti měření (v analyzované ploše by se nacházelo několik set až několik tisíc částic). Záleží ovšem také na počtu druhů těchto částic nebo fází. Je tedy zřejmé, že nelze tímto způsobem analyzovat např. hrubozrnné horniny.

Hlavním problémem je však kvantitativní vyhodnocení rtg. spektra. Při buzení rtg. spektra rychlými elektrony dochází totiž k řadě komplikovaných jevů, které nebyly dosud komplexně popsány s dostatečnou přesností. Jde zejména o rozptyl a brzdění primárních elektronů ve hmotě vzorku. Na těchto jevech závisí průnik primárních elektronů a rozdělení primárního rtg. záření od povrchu směrem do hloubky vzorku. Všechny uvedené jevy mají statistický charakter a závisí mj. na složení materiálu. Záření před tím než je snímáno spektrometrem, je zčásti absorbováno hmotou preparátu. Mezi koncentrací analyzovaného vzorku a intenzitou měřeného rtg. záření obecně neplatí lineární vztah. Souhrnný popis uvedených dějů jednoduchými analytickými formulami je nemožný. Pro vědecké účely se vytvářejí složité matematické modely (zejména metodou Monte Carlo), které respektují statistické zákonitosti a do kterých může být zahrnuto i složitější členění vzorku, pokud je ovšem známo. Tyto metody však vyžadují velmi rychlé počítače a jsou značně nákladné (viz [1], [2]). Pro běžné analytické účely byly vyvinuty zjednodušené modely, které však platí pouze pro homogenní polonekonečné vzorky. Nejužívanější a dostatečně univerzální metodou je tzv. korekční metoda ZAF (podrobněji viz např. [3], [4]).

Vzhledem k tomu, že rtg. mikroanalýza je metodou relativní, je třeba použít vhodných srovnávacích standardů. Pro porovnání intenzit I mezi vzorkem a standardem se zavádí tzv. relativní intenzita k

$$k = \frac{I_{vz}}{I_{st}} \cdot c_{st},$$

kde c_{st} je koncentrace analyzovaného prvku ve standardu. Pro koncentraci c_{vz} analyzovaného prvku ve vzorku pak platí vztah

$$c_{vz} = k \cdot F,$$

kde F je tzv. korekční faktor.

Metodou ZAF se tento korekční faktor počítá jako součin tří faktorů, F_{at} , F_{abs} a F_f . Faktor F_{at} udává střední počet ionizací na jeden dopadající elektron, bez ohledu na rozptyl. Dále tento faktor uvažuje ztrátu ionizací následkem zpětného rozptylu elektronů. F_{abs} vyjadřuje absorpci rtg. záření ve vzorku. F_f koriguje dodatečné přibuzování analyzovaného prvku charakteristickým zářením ostatních prvků ve vzorku, popř. také spojitým zářením. Tento koeficient je většinou velmi blízký 1. Rozdělení primárního záření od povrchu vzorku ($z = 0$) do hloubky z se souhrně popisuje funkcí $\varphi(\rho z)$, jejíž tvar závisí na složení vzorku a na energii primárních elektronů. Celkové množství záření, které po absorpci opustí nekonečně tlustý vzorek a je sejmutu spektrometrem, je dáno integrálem

$$\int_0^{\infty} \varphi(\rho z) \exp(-\mu \rho z / \sin \Psi) d\rho z,$$

μ je hmotnostní zeslabovací koeficient analyzovaného materiálu,
 Ψ je snímací úhel spektrometru.

Funkce φ byla pro metodu ZAF zkonstruována za velmi zjednodušujících předpokladů, aby bylo možné integrál vypočítat. Výsledná korekční formule musela být ještě doplněna empirickými koeficienty, aby bylo dosaženo potřebné shody s experimenty. Vzhledem k tomu, že odvozené vzorce představují integrál záření polonekonečného vzorku, není v tomto případě přesný průběh funkce φ příliš podstatný. V případě heterogenního materiálu mohou nastat dva případy:

1. Objem zasažený primárními elektrony je značně menší než velikost ozářené fáze — v tom případě můžeme danou fázi (zrno) považovat za nekonečně tlustý vzorek a vypočítat pro tuto fázi korekční koeficient.

2. Hloubka průniku primárních elektronů (a také jejich stranový rozptyl) je větší než rozměr jednotlivých fází, což má za následek, že elektrony pronikají z jedné fáze do druhé.

V prvním případě by tedy bylo možné provést kvantitativní analýzu jednotlivých fází a pak stanovit jejich poměrné zastoupení vyhodnocením mikroskopického obrazu. To lze provést pomocí mikroanalýzátoru, který je vybaven počítačem a obrazovým analyzátozem. Tímto způsobem lze určit spíše objemová procenta a jejich převedení na hmotnostní procenta vyžaduje znalost hustoty jednotlivých fází. Kromě toho je třeba vzít v úvahu tvar jednotlivých částic a jejich prostorové uspořádání, protože analýza se provádí na plošném řezu. I zde se však projeví rozdílná pronikavost a rozptyl elektronů (vliv atomového čísla). Tento postup může být navíc zkomplikován přítomností submikroskopických fází, jejich přítomnost nemusí být na obraze patrná. Výpočet korekčních koeficientů ze sejmutého spektra nemá v tomto případě žádný smysl, neboť složení jednotlivých fází se liší od průměrného složení vzorku.

V druhém případě je třeba, aby v hloubkovém doběhu elektronů byl obsažen dostatečný počet všech fází, čímž by se jemnozrnný heterogenní vzorek blížil homogennímu materiálu. Rozdělovací funkce φ sice bude mít nepravidelný skokový průběh, ale při malých rozměrech fází budou skoky rovněž malé.

Při náhodném uspořádání fází se sice funkce q bude měnit podle místa dopadu elektronového svazku, ale vzhledem k tomu, že ve vybuzeném objemu bude vždy několik fází, lze uvedené změny v průběhu funkce q považovat spíše za odchylky od nějaké střední hodnoty, vypočtené z průměrného složení (nebo z naměřeného průměrného spektra).

Jestliže tedy bude při analýze heterogenního materiálu metoda ZAF použita, bude správnost analýzy podstatně záviset na tom, do jaké míry se bude vzorek blížit homogennímu materiálu. Splnění těchto požadavků bude záviset především na hloubce vniku elektronů a maximální hloubce vzniku charakteristického rentgenového záření D_x . Pro odhad této hloubky lze použít např. jednoduchý vzorec [5]:

$$D_x = \frac{0,064}{\rho} (E_0^{1,68} - E_n^{1,68}),$$

kde ρ je hustota vzorku v g/cm^3 , E_0 — počáteční energie elektronů v keV, E_n — excitační energie rtg. záření v keV.

Pro většinu analyzovaných materiálů vychází hloubka řádově jednotky μm . Přestože hloubka vniku elektronů závisí na jejich počáteční energii, není zvyšování jejich energie příliš perspektivní, neboť rychle vzrůstá pozadí, a tím se podstatně snižuje citlivost analýzy. Záření lehkých prvků je již natolik absorbováno, že skutečný analyzovaný objem se již nemůže zvětšit. Můžeme tedy předpokládat hloubku 1—5 μm . Z toho plyne, že velikost z_{rn} (fází) analyzovaného heterogenního materiálu by neměla přesáhnout několik desetin μm .

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K analýzám byl použit rentgenový mikroanalyzátor JXA-50A s polovodičovým spektrometrem EDAX; snímací úhel 40° , kolmý dopad elektronového paprsku na povrch vzorku. Při použití pracovní vzdálenosti 37 mm a rastrované ploše 4 mm^2 (zvětšení $50\times$) byla maximální odchylka úhlu dopadu $1,5^\circ$ od normály a maximální změna snímacího úhlu na okrajích rastrované plochy činila 1° . Zmenšení snímacího úhlu na jedné straně bylo přitom přibližně vykompenzováno zvětšením tohoto úhlu na straně druhé. Tak malé změny uvedených parametrů byly zanedbány a při vyhodnocování měření se braly v úvahu jejich nominální hodnoty.

Hlavní omezení rastrovací plochy spočívalo ve vychylovacím systému elektronové optiky, neboť při velkém vychýlení dochází k omezování elektronového svazku clonami, a tedy ke snižování intenzity rtg. záření na okrajích rastrované plochy. Centrování tubusu a zejména clony finální čočky musí být dokonalé. To v praxi není nikdy ideálně splněno, a proto je vhodné volit clonu finální čočky o co největším průměru. Změna intenzity rtg. záření na rastrované ploše byla testována na standardech čistého Si a Ni. Elektronový paprsek byl postupně vychylován ve čtyřech kolmých směrech od své centrální polohy při clonách finální čočky $100 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$ a $600 \mu\text{m}$. Při cloně $100 \mu\text{m}$ byla maximální změna intenzity rtg. záření -25% , při cloně $200 \mu\text{m}$ činila tato změna -15% a při cloně $600 \mu\text{m}$ -8% . Největší úbytek se projevil ve směru, ve kterém nebylo možné clonu jemně docentrovat. Při cloně $600 \mu\text{m}$ byl uvedený pokles na jedné straně částečně vykompenzován asi 5% přírůstkem na straně opačné. V kolmém směru byly úbytky menší a na protilehlých stranách přibližně stejné — při $100 \mu\text{m}$ cloně asi 10% , při $600 \mu\text{m}$ cloně méně než 2% .

Dále byla testována celková intenzita rtg. spektra (včetně pozadí) v oblasti 0,5—8 keV měřená na homogenním minerálu kaersutitu jehož složení je uvedeno v tab. II, při zvětšení 100 a 1000 a srovnána s měřením ve středu rastrovací plochy. Při zvětšení 100 (plocha 1 mm²) byl úbytek intenzity 0,5 % a při zvětšení 1000 (0,01 mm²) 0,1 % ve srovnání se zářením sejmутým ze středu plochy. Z výsledku tohoto testu vyplývá, že je možné v jednom cyklu provádět jak průměrné, tak i bodové analýzy při jednom měření standardů.

Vlastní analýzy byly prováděny jednak na devitifikovaných lunárních sklech, jednak na tabletách připravených z jemně umletých minerálů pojených polystyrenem. Tablety byly zhotovovány lisováním práškového vzorku za tepla (145 °C). Všechny vzorky byly leštěny diamantovými pastami. Výsledky analýz lunárních skel nebylo možné nezávisle ověřit, hodnocení bylo provedeno pouze podle celkového součtu hmotnostních zlomků. Proto byla připravena směs jemně mletých minerálů: 30 % albitu, 5 % MgO, 5 % ortoklasu, 5 % TiO₂, 10 % Ca₃(PO₄)₂, 20 % markazitu (FeS₂), 10 % SiO₂, 15 % Al₂O₃. Výsledné složení směsi je uvedeno v tabulce I.

Tabulka I

Složení minerální směsi (hmot. %)

Na	2,25	Na ₂ O	3,03
Mg	3,05	MgO	5,06
Al	11,50	Al ₂ O ₃	21,73
Si	15,18	SiO ₂	32,47
P	2,00	P ₂ O ₅	4,58
S	10,69	S	10,69
K	0,85	K ₂ O	1,02
Ca	4,42	CaO	6,18
Ti	3,01	TiO ₂	5,02
Fe	9,39	Fe	9,39
O	37,43		
	99,77		99,17

Z této směsi byly připraveny tablety s obsahem 10 %, 25 % a 50 % této směsi, zbytek tvořil čistý polystyren (92,5 % C; 7,5 % H). Polystyren byl zvolen proto, že jeho jednoduché složení nekomplikovalo vyhodnocování naměřených hodnot a tablety se daly dobře leštit. Navíc byl zdůrazněn matricový efekt. Při snímání spektra byla rastrována plocha 1 mm². Na každé tabletě bylo provedeno 10 odečtení na deseti náhodně vybraných místech tablety, doba jednoho měření (tzv. life time) byla 100 s. Z těchto měření byl vypočítán průměr a jeho relativní střední kvadratická odchylka. Hodnoty odchylek v sobě zahrnují jak statistický rozptyl při detekci rtg. fotonů, tak rozptyl v plošném rozdělení částic. Přesnost měření i homogenita tablet byly velmi dobré; odchylka byla menší než 1 % pro hlavní prvky, u malých obsahů nepřekročila 10 %.

Při analýzách skel jako standard sloužil minerál kaersutit, pro analýzu tablet byly použity následující monokrystaly: Mg●, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, ZnS pro S, dále minerály jadeit pro Na, leucit pro K, diopsid pro Ca. Urychlovací napětí bylo zvoleno 15 kV.

VÝSLEDKY

Naměřená spektra byla zpracována standardním programem SEP, který byl dodán firmou EDAX (podrobnější popis [6], [7]). Zjištěné relativní intenzity byly přepočítány na hmotnostní koncentrace metodou ZAF programem SONDA 03 [8]. Obsah uhlíku byl pokládán za známý a příslušná hodnota byla uvedena ve vstupních datech. Vzhledem k tomu, že program SONDA 03 obsáhne maximálně 10 prvků (včetně dopočítávaného kyslíku), byly některé prvky o malém obsahu vynechány.

Příklad analýzy lunárního skla (obr. 1.) je uveden v tab. II. Tato tabulka obsahuje také analýzy jednotlivých fází (světlá — olivín, tmavá — živec). Pro tyto analýzy byl jako standard použit minerál kaersutit. Podle celkového součtu koncentrací je analýza vyhovující, malý deficit může být způsoben defekty povrchu. Analýza tablet s minerální směsí je uvedena v tab. III. Při analýze byly použity tyto standardy: syntetické monokrystaly MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Fe₂O₃, ZnS pro S, dále minerály jadeit pro Na a diopsid pro Ca. V tab. III je také uveden skutečný obsah

Tabulka II

Analýza lunárního skla (hmot. %)

	Složení standardu kersutitu	Průměrná analýza	Světlá fáze	Tmavá fáze
SiO ₂	39,86	44,11	36,81	48,89
TiO ₂	5,94	0,50	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	13,70	21,26	2,62	30,97
FeO	12,29	8,67	23,60	0,58
MgO	11,40	5,70	34,18	0,00
CaO	9,61	14,88	1,40	18,83
Na ₂ O	3,01	0,42	0,00	0,82
Celkem		95,54	98,61	100,09

Tabulka III

Tablety s minerální směsí, 15 kV (koncentrace ve hmot. %)

	10 % P1			25 % P1			50 % P1		
	leštěno								
	navážka	anal.	δ(%)	navážka	anal.	δ(%)	navážka	anal.	δ(%)
Na ₂ O	0,31	0,24	—22	0,79	0,51	—35	1,58	1,50	—5
MgO	0,52	0,28	—46	1,33	0,79	—40	2,66	1,97	—26
Al ₂ O ₃	2,17	1,20	—44	5,42	3,40	—37	10,84	8,95	—17
SiO ₂	3,25	1,99	—39	8,11	5,12	—37	16,22	11,06	—32
S	1,07	0,38	—64	2,67	0,87	—67	5,34	2,00	—62
CaO	0,62	0,31	—50	1,54	1,00	—35	3,08	2,28	—26
TiO ₂	0,50	0,35	—30	1,25	0,98	—22	2,50	2,27	—9
Fe	0,94	0,32	—66	2,35	0,79	—66	4,70	1,91	—59
Celkem	9,38	5,07	—46	23,46	13,46	—43	46,92	31,94	—32

prvků v tabletě (navážka) a relativní odchylka δ stanovené koncentrace od skutečného obsahu:

$$\delta(\%) = \frac{c_{anal} - c_{skut}}{c_{skut}} \cdot 100.$$

Obsah uhlíku není uveden, protože nebyl analyzován. Je vidět, že obsahy všech prvků jsou značně sníženy, i když se zvyšujícími se obsahem minerální složky v tabletě nastává jisté zlepšení. Pozoruhodné také je, že S a Fe, obsažené v témže minerálu, vykazují téměř shodnou (a nejvyšší) odchylku.

DISKUSE

Již v úvodu byly naznačeny dva hlavní problémy průměrné analýzy heterogenních materiálů — statistický (je třeba obsáhnout dostatečně velký objem) a teoretický, týkající se vyhodnocení naměřeného spektra. První problém je možno vyřešit zvětšením analyzované plochy, popř. zvětšením počtu měření. Pokud bude celková analyzovaná plocha obsahovat dostatečný počet jednotlivých fází (zrn), není velikost fází ničím omezena. Závažnějším problémem je však vyhodnocení spektra.

Ze získaného průměrného spektra lze vypočítat pouze průměrné parametry pro metodu ZAF, které se však liší od parametrů platných pro jednotlivé fáze. Výsledný korekční koeficient není však lineární kombinací dílčích koeficientů jednotlivých fází. Správnost analýzy bude tedy záviset na rozdílnosti těchto koeficientů a na relativním obsahu jednotlivých fází.

V případě analýzy silikátových materiálů za použití silikátového minerálu jako standardu nastává vcelku příznivá situace, neboť 60—70 % hmotnostního obsahu silikátů tvoří Si a O, takže korekční koeficienty se u různých silikátových minerálů mění jen málo. Jestliže se složení jednotlivých fází (minerálů) mění jen málo, může korekční funkce vypočítaná ze sejmutého spektra nahradit korekční funkce pro jednotlivé fáze. Jestliže se velikost fází (zrn) zmenší na několik málo μm , pak již značná část rtg. záření buzená v jedné fázi prochází sousední fází (což může platit i pro elektrony), takže vypočítaný průměrný korekční koeficient bude dostatečně vystihovat poměry ve vzorku a výsledek analýzy se bude blížit skutečnému průměrnému složení zkoumaného materiálu.

Složitější situace nastává v případech, kdy jednotlivé fáze se navzájem liší podstatně, popř. jsou-li umístěny v matrici výrazně odlišného složení, jako tomu bylo v případě polystyrenových tablet s minerální náplní. Zde je významná jak korekce na absorpci rtg. záření, tak i na rozdílnost atomového čísla. Ani analyzované objemy v jednotlivých fázích nejsou stejné. Proto výsledky analýzy budou značně záviset na velikosti fází, pokud se struktura materiálu svou jemnozrnností nepřiblíží homogennímu materiálu, tj. velikost fází bude několik desetin μm . Výsledky analýz tablet tomu nasvědčují. Velikost zrn jednotlivých složek značně přesahovala 10 μm , jak je vidět z fotografie povrchu této tablety (obr. 2). K ověření předpokladu, že korekční koeficienty vypočítané z průměrného spektra nevystihují správně fyzikální poměry v preparátu, byly připraveny tablety s čistým MgO a markazitem (FeS_2) (25 % mletého minerálu, 75 % polystyrenu). MgO byl vybrán jako zástupce lehkých prvků, markazit jako zástupce těžších prvků. Jako standardy sloužily leštěné monokrystaly téhož minerálu. Analýzy byly provedeny při 10 kV, 30 kV a 50 kV. Tento experiment měl ověřit spolehlivost použitých korekčních výpočtů a splnění potřebných podmínek (zejména velikost zrn). Velikosti zrn v tabletách s MgO a markazitem jsou vidět na obr. 3 a 4. Výsledky analýz jsou uvedeny v tab. IV.

Tabulka IV

Analýzy tablet s čistými složkami MgO a FeS₂ (koncentrace ve hmot. %)

	Skutečný obsah	10 kV		30 kV		50 kV	
		k(%)	c(%)	k(%)	c(%)	k(%)	c(%)
MgO	25 %	16,01	16,08	17,60	17,42	17,43	15,99
Fe	11,64	—	—	7,06	7,12	9,40	8,39
S	13,36	7,39	—	8,50	7,02	13,45	9,17
markazit	25 %	—	—	15,56	14,14	22,85	17,56
celkem							

k — relativní intenzita

c — koncentrace vypočtená metodou ZAF

Je zde uvedena relativní intenzita k v %, a koncentrace vypočtené programem SONDA 03. Značný podíl zrn markazitu v tabletě je větší než 10 μm , a tedy zdaleka nejsou splněny podmínky pro průměrnou analýzu. Krystaly MgO byly naopak velmi malé, nerozeznatelné ani při zvětšení 3000, tj. jejich velikost se pohybovala určitě v desetinách μm . Z tabulky IV však plyne, že v obou případech jsou naměřené hodnoty příliš nízké a také že korekční výpočet neodpovídá skutečnosti. Překvapivé je, že MgO ačkoliv velmi jemné, vykazuje stejný deficit jako markazit. Příčina je nepochybně v tom, že jemný prášek se nepodařilo v polystyrenu jemně rozptýlit; MgO vytvořil dosti velké shluky, takže výsledný efekt byl stejný, jako kdyby byl hrubozrnný. Z toho plyne, že pro správnou kvantitativní analýzu jsou rozhodující jemnozrnnost a homogenita preparátu.

ZÁVĚR

Z toho, co zde bylo uvedeno, plyne závěr, že průměrná rentgenová analýza heterogenních vzorků při použití korekčního postupu ZAF je možná jen při splnění velmi omezujících podmínek. Bez jejich ověření je nutno výsledky analýz považovat jen za orientační, nebo v nejlepším případě za semikvantitativní. V některých případech lze výsledky zlepšit použitím standardů podobného složení a připravených stejným způsobem.

Seznam literatury

- [1] Bishop H. E.: Proc. Phys. Soc. 81, s. 855 (1965).
- [2] Pavlíček M.: Modelování kvantitativní elektronové mikroanalýzy metodou Monte Carlo na samočinném počítači. Výzkumná zpráva ÚJP 459, Ústav jaderných paliv, Praha.
- [3] Sweatman T. R., Long J. V. P.: J. Petrol. 10, s. 332, (1969).
- [4] Jurek K., Škvára F.: Silikáty 17, 239, (1973).
- [5] Andersen C. A., Hasler M. F.: sborník: X-Ray Optics and Microanalysis, Orsay 1965, ed. R. Castaing et al., Herrmann, s. 310. Paris 1966.
- [6] Russ J. C., Barnhart M. W.: Proc. sixth Int. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis, s. 271, Tokyo 1972.
- [7] Russ J. C.: EDAX Editor, Vol. 6, [4] (1967).
- [8] Jurek K., Škvára F.: Silikáty 17, 349 (1973).

ПРОБЛЕМЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРОВОДИМОГО С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОЗОНДА

Карел Юрек

Институт неорганической химии ЧСАН, Ржеж под Прагой

Неоднородные материалы, как правило, рассматривают при помощи микроанализаторов или сканирующих микроскопов. В результате того стремятся установить при помощи данных приборов даже общий состав исследуемых материалов. Материал чаще всего подвергают анализу расширенным электронным пучком и полученный рентгеновский спектр обрабатывают с помощью метода ZAF. Однако оправданность такого способа приходится проверять.

В приводимой работе рассматривается возможность проведения среднего анализа того рода. Для того, чтобы средний анализ представлял состав пробы, то объем, подвергаемый анализу, должен иметь такой размер, чтобы в нем находились все фазы в достаточном количестве. Равномерное облучение поверхности до нескольких мм² можно получать сканированием электронного пучка при по возможности наибольшей диафрагме финальной электромагнитной линзы. Рентгеновское излучение приходится снимать с помощью полупроводникового (энергетико дисперсионного) спектрометра. При таких условиях размер фаз (зерен) не должен превышать нескольких десятков мкм. Для оценки спектра в общем не правильно применение метода ZAF с усредненными параметрами, так как поправочные коэффициенты для отдельных фаз могут друг от друга существенно отличаться и из спектра нельзя их рассчитать. Только в том случае, когда состав отдельных фаз друг от друга слишком не отличаются (напр. в силикатных горных породах), или если материал настолько мелкозернист, что уже приближается к однородной пробе, то можно получать приемлемые результаты. При предположении, что глубина анализируемого объема составляет несколько мкм, размер фаз (зерен) должен находиться в пределах десятых мкм.

Приводимые предположения проверялись при анализе девитрифицированных лунных стекол и полученных искусственным путем полистирольных таблеток с тонко молотыми минералами. В состав таблеток входила смесь, содержащая 10, 25 и 50 % по весу и чистые минералы марказит (FeS₂) и MgO, содержащая 25 % по весу в таблетке.

Из приводимых таблиц следует, что анализы значительно отклоняются от правильных величин. Съемки поверхностей отдельных проб показывают, что зерновой состав или слишком велик, или (у MgO) не удалось приготовить достаточно однородную смесь.

Из рассматриваемого анализа следует, что результаты средних анализов без предварительного тестирования условий можно считать в крайнем случае только полуколичественными. В некоторых случаях можно результаты улучшить, применяя подобные стандарты или используя эмпирические поправочные коэффициенты.

Рис. 1. Белое девитрифицированное лунное стекло, SEM, вторичные электроны.

Рис. 2. Полистирольная таблетка, содержащая 50 % минеральной смеси, SEM, вторичные электроны.

Рис. 3. Полистирольная таблетка, содержащая 25 % FeS₂ (марказита), SEM, вторичные электроны.

Рис. 4. Полистирольная таблетка, содержащая 25 % MgO, SEM, вторичные электроны.

THE PROBLEMS OF QUANTITATIVE ANALYSIS OF HETEROGENOUS MATERIALS WITH THE ELECTRON MICROPROBE

Karel Jurek

Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Řež near Prague

Heterogenous materials are currently studied by means of electron microanalysers or scanning microscopes. This is why efforts are aimed at determining the overall composition of the materials in question by means of these apparatus. The material is usually analyzed with a broad electron

beam and the X-ray spectrum obtained is processed by the ZAF method. However, the validity of such a procedure should be justified.

The present paper is concerned with studying the possibility of carrying out such a mean analysis. If such a mean analysis is to represent the composition of a bulk specimen, the volume being analyzed should be so large as to contain all the phases in satisfactory numbers. A uniform irradiation of an area of up to several mm² can be achieved by scanning the electron beam at the final electromagnetic lens aperture with the largest diameter selected. The X-rays have to be collected with a semiconductor (energy-dispersive) spectrometer. Under these conditions the size of the phases (grains) should not exceed several tens μm. The spectrum should not generally be evaluated by the ZAF method using averaged parameters, because the correction coefficients for the individual phases may significantly differ and cannot be calculated from the spectrum. Only in the instance when the composition of the individual phases does not show any great mutual differences (for instance, in silicate minerals) or when the material is so fine-grained as to approach a homogeneous sample, acceptable results can be obtained. When assuming that the depth of the volume being analyzed amounts to several μm, the size of the phases (grains) should be of the order of tenths of μm.

These assumptions were verified in the analysis of devitrified lunar glasses and artificially prepared polystyrene pellets with finely powdered minerals. The pellets contained a mineral mixture in amounts of 10, 25 and 50 % by weight, and pure minerals markazite (FeS₂) and MgO in amounts of 25 % by wt. in the pellet.

The Tables indicate that the analyses show considerable deviations from the correct values. The micrographs of the surfaces of the individual preparations show that the grains were either too large or that the mixture was not sufficiently homogeneous (with Mg●).

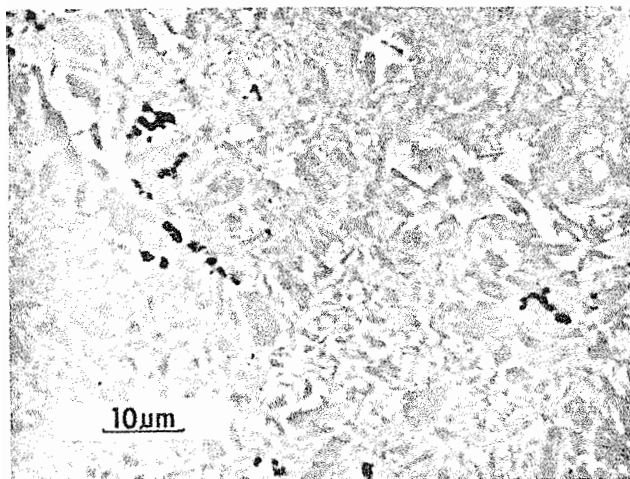
The analysis indicates that the results of mean analyses carried out without preliminary testing of the conditions, can at best be regarded as semiquantitative. In some instances the results could be improved by using similar standards or by introducing empirical corrective coefficients.

Fig. 1. White devitrified lunar glass, SEM, secondary electrons.

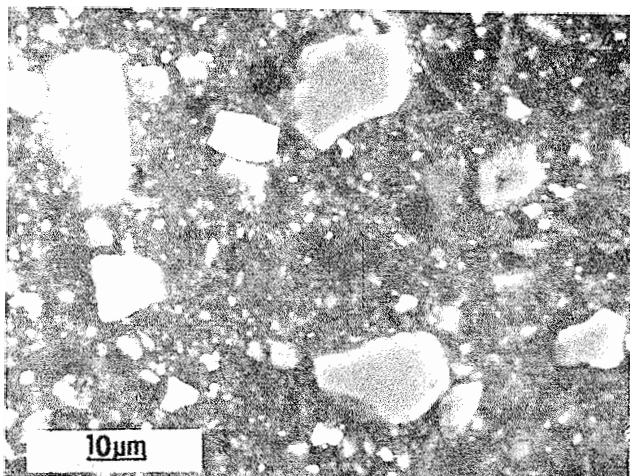
Fig. 2. Polystyrene pellet with 50% of mineral mixture, SEM, secondary electrons.

Fig. 3. Polystyrene pellet with 25 % FeS₂ (markazite), SEM, secondary electrons.

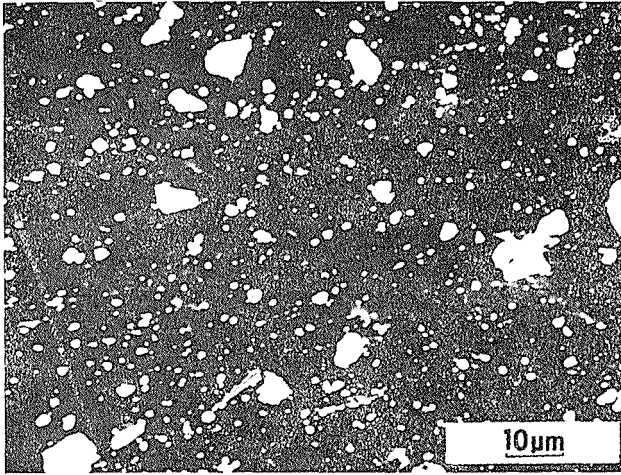
Fig. 4. Polystyrene pellet with 25 % MgO, SEM, secondary electrons.



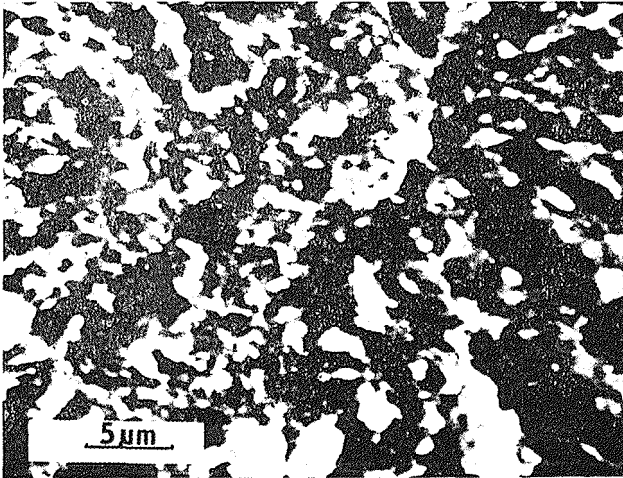
Obr. 1. Bílé decitrifikované lunární sklo. SEM, sekundární elektrony.



Obr. 2. Polystyrenová tableta s 50% minerální směsí, SEM sekundární elektrony.



Obr. 3. Polystyrenová tableta s 25 % FeS_2 (markazitu), SEM, sekundární elektrony.



Obr. 1. Polystyrenová tableta s 25 % MgO , SEM, sekundární elektrony.