

中华人民共和国国家标准

GB/T 17359—2012/ISO 22309:2006
代替 GB/T 17359—1998

微束分析 能谱法定量分析

Microbeam analysis—Quantitative analysis using energy dispersive spectrometry

(ISO 22309:2006, IDT)

2012-07-31 发布

2013-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	Ⅲ
引言	Ⅳ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 试样制备	5
5 仪器准备	5
6 分析步骤	6
7 数据处理	7
附录 A (资料性附录) 谱峰的标定	10
附录 B (资料性附录) 峰鉴定/干扰	11
附录 C (资料性附录) 影响测量结果不确定度的因素	12
附录 D (资料性附录) 原子序数小于 11 的元素分析	14
附录 E (资料性附录) 单个实验室及不同实验室之间再现性研究的数据举例	15
参考文献	16

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 17359—1998《电子探针和扫描电镜 X 射线能谱定量分析通则》。

本标准与 GB/T 17359—1998 相比,主要内容变化:

- 增加了轻元素定量分析的技术要求;
- 增加了术语与定义;
- 增加了无标样定量分析的技术要求;
- 增加了测量不确定度的要求;
- 增加了资料性附录 A、附录 E;
- 删除了分析方法原理;
- 删除了附表 1 和附表 2 的标准样品清单。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 22309:2006《微束分析 能谱法定量分析》。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会(SAC/TC 38)提出并归口。

本标准主要起草单位:核工业北京地质研究院、中国地质科学院矿产资源研究所。

本标准主要起草人:范光、葛祥坤、周剑雄、陈振宇、于阿朋。

引 言

当一种高能量电子束作用到一个试样上时会产生 X 射线,这种 X 射线随着试样中不同的化学组成(原子类别)特征而具有不同的能量(波长)。每种元素的 X 射线强度与该元素在试样中的含量相关。如果用测得的这些 X 射线强度与一个适当的参考物质或一组参考物质的 X 射线强度比较并用适当的方法校正,就可得到每一元素的含量。“无标样”程序也可以提供试样的定量结果,但要有存储在软件包中的预先测量的参考 X 射线强度或通过理论计算得到的 X 射线强度与之作对比。这种基于一些假设的程序的测试精度必然比利用参考物质方法的测试精度低(见参考文献[1]~[8])。检测特征 X 射线有两种常见的方法:波谱法(WDX)、能谱法(EDX)。本标准所采用的方法是能谱法。

利用能谱法分析时,轻元素(原子序数 $Z < 11$ (Na)的元素)的定量分析更加复杂,本标准讨论了一些这方面的问题。

微束分析 能谱法定量分析

1 范围

本标准规定了用安装在扫描电镜(SEM)或电子探针(EPMA)上的能谱仪对试样上特定点或特定区域进行定量分析的方法。定量分析是指用质量分数(百分数)表示元素的含量。正确鉴别试样中所有元素是定量分析中必不可少的组成部分,因此,本标准也包含这方面的内容。本标准提供了多种能谱法定量分析方法,本标准适用于利用参考物质或“无标样”程序对质量分数高于1%的元素进行定量分析。本标准对原子序数大于10的元素的分析置信度更高。

本标准也规定了对原子序数小于11的轻元素的分析方法。

注:当没有重叠峰,并且相应的特征X射线被强烈地激发时,能谱仪也可以测量质量分数在0.1%水平的元素。本标准主要应用于表面平整试样的定量分析,基本方法也适用于表面不平整试样的分析,但会引入附加的不确定度分量。

目前没有公认的轻元素的准确能谱仪(EDS)定量分析方法,以下是几种常用于轻元素分析的EDS方法:

- 测量峰面积并对比峰强度。如附录D中所述的原因,这种方法对轻元素分析结果的不确定度比重元素大。
- 当已知试样中的轻元素以化学计量的方式与重元素($Z > 10$)结合时,该轻元素的浓度可以通过与其他元素的相关浓度比进行测定。这种方法通常用于硅酸盐矿物试样中氧的测定。
- 通过差值法计算浓度,即用100%减去能够分析元素的总百分数即为轻元素的百分数。这种方法只有在很好的束流稳定性和单独测量至少一个参考样品的条件下才能够应用,并且还需要精确测定样品中的其他元素。

附录D总结了重元素存在时轻元素定量分析中的问题。如果仪器上安装了能谱仪和波谱仪(WDS),可以用WDS来克服EDS分析中的低能量谱峰重叠问题。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 27025—2008 检测和校准实验室能力的通用要求(ISO/IEC 17025:2005, IDT)

GB/T 20726—2006 半导体探测器X射线能谱仪通则(ISO 15632:2002, IDT)

ISO 14594 微束分析 电子探针微分析 波谱仪实验参数测定导则(Microbeam analysis—Electron probe microanalysis—Guidelines for the determination of experimental parameters for wavelength dispersive spectroscopy)

ISO 16700:2004 微束分析 扫描电子显微术 图像放大倍数校正导则(Microbeam analysis—Scanning electron microscopy—Guidelines for calibrating image magnification)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

吸收校正 absorption correction

为补偿 X 射线穿过试样到探测器的过程中,由于试样中所有元素的光电吸收作用引起某一元素的 X 射线强度损失而进行的基体校正。

3.2

准确度 accuracy

真值与测量值之间的一致程度。

3.3

加速电压 accelerating voltage

为加速从电子源发射的电子而加到灯丝和阳极之间的点位差。

注:加速电压用千伏(kV)表示。

3.4

原子序数校正 atomic number correction

对分析体积中所有元素的电子背散射及阻止本领引起某一元素 X 射线强度变化进行的基体校正。

3.5

束流 beam current

电子束中的电流。

注:束流用纳安表示。

3.6

束流稳定性 beam stability

分析过程中束流的变化程度。

注:束流稳定度用百分数/h 表示。

3.7

轭致辐射 bremsstrahlung

入射电子在原子库仑场中减速而产生的非特征 X 射线谱。

3.8

有证参考物质 certified reference material;CRM

它的一个或多个特征参数值已通过一个有效的技术程序测定,这些特征参数值可在鉴定机构颁发的证书或文件中查找到。

3.9

特征 X 射线 characteristic X-ray

原子内壳层电子被电离后,由较外层电子向内壳层跃迁产生的具有特定能量的电磁辐射光子。

3.10

死时间 dead time

计数测量系统处理一个脉冲信号后,恢复到能处理下一个脉冲信号所需的时间。

注:死时间通常以其所占总时间的百分数表示[见活时间(3.19)]。

3.11

能谱法 energy-dispersive X-ray spectrometry;EDX

测量单个光子能量建立描述 X 射线能量分布的数字直方图的 X 射线谱方法。

3.12

电子探针显微分析 electron probe microanalysis

根据聚焦电子束与试样微米至亚微米尺度的体积相互作用激发 X 射线的谱学原理,对电子激发体积内的元素进行分析的技术。

3.13

逃逸峰 escape peaks

由于探测器材料的荧光效应,造成入射光子能量损失引起的假峰。

注 1: 逃逸峰的能量为入射特征峰能量减去探测器材料发射的 X 射线能量(Si 逃逸峰的能量为 1.734 keV)。

注 2: 入射 X 射线能量低于探测器材料的临界激发能时不产生逃逸峰,因此,在 Si-Li EDS 探测器中能量低于 1.84 keV 的 X 射线不能产生 SiK 逃逸峰。

3.14

荧光效应 fluorescence

原子对特征或连续 X 射线的光电吸收处于激发态,该激发态原子因退激而产生俄歇电子或特征 X 射线的效应,亦称“二次”荧光效应。

3.15

荧光校正 fluorescence correction

对由于“A”元素吸收了超过其临界激发能的“B”元素的特征 X 射线而产生的“A”元素特征 X 射线进行的一种基体校正。

3.16

谱峰半高宽 full width at half maximum; FWHM

谱峰扣除背底后强度最高值之半处的峰宽度。

注: FWHM 是用谱峰最高值一半处的宽度来测量。

3.17

入射电子束能量 incident beam energy

灯丝和阳极之间的电位使入射束电子获得的能量。

3.18

K 比值 k-ratio

试样中某一元素的净峰强度(经过背底修正)除以标准物质能谱中相应元素实测或经计算的净峰强度。

3.19

活时间(s) live time (s)

脉冲测量电路能够探测 X 射线光子的时间。

见死时间(3.10)

注 1: 活时间用 s 表示。

注 2: 活时间等于实际分析时间减死时间。实际分析时间用常规时钟计时。对 X 射线探测来说,实际分析时间总是大于活时间。

3.20

过压比 overvoltage ratio

入射束电子能量与一特定原子壳层(K, L I, L II, 等)的临界激发能量之比。

3.21

峰强度 peak intensity

扣除背底后的特征 X 射线谱峰面积的 X 射线总计数。

注: 这种峰强度有时称为峰积分。

3.22

峰形 peak profile

由特定 X 射线发射的能量和相对强度确定的特征峰的形状,谱峰未用能谱仪鉴别。

3.23

精密度 precision

在指定条件下,多次测量结果的一致程度。

3.24

EDS 定量分析 quantitative EDS

对分析体积中测定的元素进行浓度测定的过程(方法)。

3.25

参考物质 reference material; RM

材料或物质,其最少有一个特征参数足够均匀并被测定以用于对仪器、测量装置进行校正或用于对材料赋值。

注:参考物质的特征元素含量在一定体积内是均匀的。在测试过程中要在这些由一个或多个机构提供的试样特定大小范围测量的参考物质的元素含量,其元素含量是在一个不确定度范围内。

3.26

重复性 repeatability

相同的实验者用同样的方法,用同一台测量仪器,在相同的实验室,相当短的时间内连续测量相同数量的试样所得结果的一致程度。

3.27

再现性 reproducibility

同一个量用不同的方法、不同的测量仪器、不同的操作者,在不同的实验室进行测量,所得结果的一致程度。测量的时间间隔较一次测量时间长得多,仪器应用不同的条件进行测量。

3.28

分辨率 resolution

(能量分辨率)能谱仪测得的谱峰半高宽。

注:分辨率通常用 Mn K α 线(5.894 keV)进行测量,也可用其他合适的元素谱峰进行测量。

3.29

分辨率 resolution

(空间分辨率)微束分析空间特征的一种度量。

注:通常用测量试样中特征辐射的体积或者长度值表示。

3.30

无标样分析 standardless analysis

X 射线显微分析的一种定量方法,其中 K 值表达式中的参考峰强度 I_{std} 来自于物理计算或一系列参考物质的存储数据,以弥补所缺标样或适应不同的实验条件。

3.31

和峰 sum peaks

由于两个特征 X 射线光子同时进入探测器无法分辨,而产生两个特征 X 射线光子能量之和的假峰。

注:和峰的能量是同时到达探测器的两个光子能量之和。

3.32

溯源性 traceability

通过记录的结果跟踪整体的历史、应用或位置的能力。

3.33

不确定度 uncertainty

测量结果表示中的一部分,表示真值可能的变化范围。

3.34

确认 validation

通过提供客观证据,对特定的预期用途或应用要求已得到满足的认定。

3.35

X 射线吸收 X-ray absorption

在 EPMA/EDS 和 SEM/EDS 显微分析时的 X-射线能量范围内,主要由于光电吸收所造成的原生 X-射线强度穿越物质时的衰减。

4 试样制备

4.1 分析的材料应在变化压力下和电子束轰击下稳定。试样经过简单清洁后即可进行检测,但试样表面不均匀或者不平将影响定量分析结果。

4.2 为了准确的定量分析,试样表面应该垂直于入射电子束的光滑平面。应用常规的金相或者岩相制样技术一般都能满足这种要求。电子束周围几个微米直径的分析区域要均匀。

4.3 固体试样可以进行加工以满足尺寸要求,但应确保加工过程不造成试样变形。分析前应该采用合适的技术(例如超声波清洗)清楚试样表面的污染物。

4.4 试样应尽可能用导电介质包埋后再按照标准金相或岩相制样方法进行抛光。包埋介质应该小心选择,避免介质组分对试样表面的污染和试样分析体积内的成分改变。

注 1: 只要不引起表面浮突效应,可以用 $1/4\ \mu\text{m}$ 级的金刚石抛光。如果分析区域清洁、无浮突,不必清除所有划痕。试样制备过程中应避免损伤试样。可能的损伤原因包括:

- a) 润滑剂的影响;
- b) 第二相(析出物)去除;
- c) 不同硬度的相抛光程度不同,会产生表面浮突;
- d) 表面产生应变;
- e) 边缘弯曲。

为了改善截面试样的边缘支撑力,试样可以涂敷一层较硬材料。

注 2: 见 ASTM E3-01^[9] 更详细的规范。

4.5 如果要用光学检验被分析区域的位置,可能需要在放入仪器前或者在仪器内对试样进行浸蚀。但应该浅腐蚀,腐蚀试样可能产生组分变化或者形貌假象。用已存在的或者标记的分析区域参考特征,例如,划痕或者硬度压痕定位后,抛光已腐蚀的区域。

4.6 试样应该有好的电导,以避免电子束照射时的荷电产生。试样应该通过导电试样座或者通过碳导电胶或者银线与仪器的接地连接。任何暴露的非导电镶嵌材料均应该用导电介质覆盖,以避免分析时的电子束漂移。导电膜可用约 20 nm 厚的碳膜,如果试样不适合于镀碳,也可以镀比较薄的金属(例如铝)。

注: 试样表面的镀膜元素,会改变试样中所含该元素的浓度,影响的大小依赖于加速电压和镀膜厚度。

4.7 多数情况下,应将制备好的试样表面与入射电子束完全垂直地安装在试样台上。

4.8 参考物质应符合 ISO 14595^[18] 的要求,用类似于未知试样的方法制备,例如抛光、镀碳、相对于电子束用相同方向定位。

5 仪器准备

5.1 在进行校正和分析之前,应首先检查束流稳定性(标准样品的计数变化每小时应小于 1%)和探测器稳定性。探测器稳定性应通过测量探测器的分辨率和能量校正来监测(见 GB/T 20726)。

5.2 应该定期(例如每天)检查或者重新校准探测器系统的能量标尺,或者当辨别谱峰有疑问时也要进行校正,并记录下所有的校正数据和校正偏差。

5.3 能量标尺通过两个峰位检查,一个是低能峰(例如 1.486 keV 的 Al K α 峰),另一个是高能峰(例如 8.040 keV 的 Cu K α 峰)。用适当的单个参考物质就可以容易地检查能量标尺。或者用一个含有两

种元素的参考物质,如 Al 和 Cu 的 $K\alpha$ 峰,在同一个谱图中采集到的 $K\alpha$ 峰来进行能量刻度检查。

注 1: 为了准确地监测能量标尺零的位置,仅需要单一谱峰。

注 2: 用同一个元素的两个峰位,例如 Cu $L\alpha$ 和 Cu $K\alpha$,由于 Cu $L\beta$ 引起的 Cu $L\alpha$ 失真,通过一个简单的拟合过程能给出较低的校正准确度。

5.4 探测器分辨率是通过选择的谱峰半高宽(FWHM)测量。分辨率应该定期按 GB/T 20726 测量,对于特定的脉冲处理器的设定,分辨率将低于验收值(一般大于验收值的 10%),如果超过极限值,应该检查系统性能,必要时重新检查和确认。所有测量都必须在相同条件下完成并记录。

注: 为了准确定量分析能量接近于 1 keV 的元素,不应使用 Mn $K\alpha$ 的 FWHM 超过 160 eV 的探测器,最好使用小于 135 eV 的探测器。

5.5 利用 Cu $L\alpha$ 和 Cu $K\alpha$ 或者其他元素,例如 Ni 的相应峰强度比,可以测量探测器效率。应该定期测量并记录。当该比值减小到不能接受的值(一般不低于验收值的 2/3),应该由厂家重新校准,特别在无标样分析时更重要。探测器应该符合 GB/T 20726,附录 B 的规定。

5.6 对于无标样分析,用 Duane-Hunt 规则检查已获取的谱图。

注: 在指定的高压下,韧致辐射背底高能量端的偏离意味着试样放电或 SEM 显示的高压错误,这种情况下不能做定量分析。

6 分析步骤

6.1 灯丝应达到饱和,并有足够的时间达到合适的稳定度,例如在分析过程中优于 1%。加速电压通常在 10 kV 到 25 kV 之间选择,原则如下:

- 为了有效激发获得高峰值强度,过压比至少要 1.8。因此,当应用 8 keV~10 keV 左右的高能线时,推荐的最小加速电压为 20 kV。
- 为了分析低能线,例如 1 keV~3 keV,用低加速电压能够减小吸收校正和可能产生的误差。例如 10 kV 按 a) 的 X 射线激发要求是合适的。

注: 10 kV 不可能分析 $Z=24$ (Cr)到 $Z=29$ (Cu)的元素,因为 K 线不能充分被激发。

- 为了准确分析,基本要求是分析特征应该全部包含在分析体积内。分析特征可能是表面层、小包体、靠近界面的区域等。估算加速电压对分析区域和分析深度的影响,见 ISO 14594,可以按该标准选择合适的加速电压。

6.2 为了从试样中获得整个谱峰的足够高的计数率,束流应该足够大。但束流也不能太大,以免产生电子学失真或者在谱图中产生纯元素的和峰。

注 1: Si-Li 探测器一般输入计数率可达 10 000 计数/s,死时间小于 35%。虽然测量元素的计数依赖于所分析元素的浓度,但谱的总计数约为 250 000 比较合适。

通过对比低计数率时得到的谱图和最高计数率时得到的谱图,根据谱峰漂移和堆积变形的情况来检测系统计数率的容量。在分析前和分析后,用一个已知参考样品上的法拉第杯至少两次检查束流的稳定性。

注 2: SEM 中所用束流受高图像分辨率的小束斑尺寸限制。

6.3 试样应在电子束下正确定位:

- 用 EPMA 的能谱仪,需要试样表面定位在光学显微镜的焦面上,并且与仪器电子束成规定的角度(通常为 90°)。试样定位或者意外倾斜误差,会降低分析数据的准确度。
- 在扫描电镜中,试样高度是由相关 EDS 厂家选择或者给定的工作距离确定。试样倾斜应设置为零。ISO 16700 提供了将试样台的倾斜角度设置为零的详细说明。

6.4 脉冲处理器的设置应尽可能地使分辨率达到最优,并与 6.2 中所述的计数率和死时间的设置一致。

6.5 用光学图像或扫描电子图像在试样上选择分析位置。所选定区域的成分均匀性,应该用试样中一种或多种主要元素的 X 射线强度线扫描或距相界足够远的几个随机位置的点分析来检查。

当用光学系统在试样上定位时,注意光学和电子光学系统的中心应一致。

6.6 当用标准物质时,相对于电子束的定位方法应该和试样相同,镀膜材料的厚度要相近。试样和标准物质应该用相同的分析条件采集谱图。为了确认束流和其他系统参数的稳定性,例如基线漂移、增益漂移、分辨率、束流,在分析过程中至少用一个参考物质进行检查。

6.7 选取采集时间应该使测量峰能获得足够的总计数。采集时间将依赖于最后结果的精密度需要。当对精密度有怀疑时,应该重复测量以确定测量结果的重复性。

6.8 应记录所有相关的测量参数(检出角、试样倾斜角、加速电压等)。

注:因为能谱仪分辨率量级为 100 eV,所以特征 X 射线发射的复杂线系在数字谱图中会出现一些宽的能谱峰。电路计数的损失通常通过增加计数时间自动校正。用秒预设的活时间记录谱图,实际的计数时间要稍长于活时间。计数除以预设的活时间的峰面积为 X 射线轰击探测器活性区的强度。假设用相同的入射电子束流和相同的采谱活时间,定量分析时用计数的峰面积优于用 X 射线强度,因此,本标准中应用了“峰强度”和“峰面积”。

7 数据处理

7.1 概述

试样谱图中含有的信息由试样分析体积中的元素的特征 X 射线峰组成。尽管谱峰强度与试样中元素的量有关,但不同元素的谱峰相对强度不能表示元素的相对浓度。

7.2 峰的识别

鉴别谱图中所有峰,仔细考虑可能的峰重叠,见附录 B(见参考文献[9]和[10])。

能谱厂商提供自动谱峰鉴别软件,一些软件能处理重叠峰。然而,其性能依赖于峰形构成的准确度,因此,同一个试样对不同的软件、电路和探测器组合能产生不同的结果。

另外,人工识别谱峰应从最强峰开始,见附录 A。操作者可以参考出版的峰强度数据、并特别关注 K、L 或者 M 线系中每根线的能量和相对强度鉴别所有元素。错误的峰强度比,或者不规则的峰形状表明有干扰元素存在,应该研究低能量线接近探测器低能检测限时、或者过压比不够时损失的强度值。所有观察到的谱峰都应该加以说明,包括可能出现的逃逸峰或者高计数率时出现的和峰。

分析每个元素的浓度时,应该选择合适的谱峰,例如,加速电压 20 kV 时,合适的定量分析线选择如下: $Z=11\sim30$ 时,选择 K 线; $Z=29\sim71$ 时,选择 L 线; $Z=72\sim92$ 时,选择 M 线。

7.3 峰强度的估计

为了计算所分析峰的净强度,需要扣除背底(通常用软件)。谱峰的背底能用数字滤波或者用谱峰两边的线性内插方法扣除。在一个大能量范围内背底扣除的准确度不高。选择扣除背底的方法主要依赖于获得的软件能力和预期的分析准确度。

如果出现重叠峰,谱峰剥离可用软件或手动处理,用纯元素谱图的不同峰的相对强度进行校正。任何剥离方法都应该用 CRMs/RMs 进行确认(见参考文献[12])。

7.4 K 比值的计算

试样中元素产生的 X 射线谱峰强度扣除背底后,除以纯元素参考物质相应谱峰的 X 射线强度,即可得到 k 比值。当没有纯元素而用化合物作参考物质时,测定的参考峰应该进行基体校正。大多数软件包都包含基体效应的校正。

除了用参考物质外,K 比值可以通过比较试样中元素的峰强度与无标样数据库元素强度或者计算强度获得(见 7.7)。

7.5 基体效应

试样中鉴别出的系列元素的 K 比值要选用相应的方法进行基体效应校正。这些校正包括原子序数(Z)、 X 射线吸收(A)和荧光(F)效应的校正,这三种校正统称为 ZAF 校正。目前已有一些优化的校正程序,它优于纯粹用数字表示的 ZAF 程序。例如,“ ϕ - ρ - Z ”模型能够显示产生 X 射线的深度分布,这在评价是否达到对试样中特定深度(或区域)的分析时具有特殊的意义。

归一化前应该注意校正后的分析结果总量。当至少用一个参考物质进行独立测量时,非归一化分析结果总量应该在 95%~105%之间。超出该范围时,应该确定是否存在未鉴别的元素,包括原子序数小于和等于 10 的元素,或者是否在分析过程中仪器不稳定。

当分析结果总量小于 100%,并且已知只有一个 $Z < 11$ 的元素存在时,只要已知该元素对基体校正的影响,其浓度可以用差值法得到。如果元素氧按化学计量结合成化合物,这种方法尤为可信。

差值法测量的元素浓度能有较大的相对误差,特别是低浓度元素。

7.6 参考物质的应用

X 射线微区定量分析时,应该尽可能用标样。应用接近试样成分的参考物质有两种方法:

- 为了获得满意的结果,每次分析都应该分析标准物质,并且提供和分析有关的不确定度信息。
- 为了估算试样成分,可以直接比较参考物质和试样中获得的谱峰强度,假如没有合适元素的参考物质,这是一种最佳的方法。

试样和参考物质的数据应该在相同实验条件下获得。

注:新的软件通常能对不同实验条件进行补偿。多元素参考物质能提供日常的校正监控,即检查相对峰值强度和峰位。

7.7 无标样分析

当所分析的元素无标准物质时,可用 7.4 中提到的无标样定量分析程序。这些程序得到的元素浓度,比不修正的相对谱峰得到的浓度更准确。无标样程序的修正,是在特定的激发条件和几何条件下获得的。这些程序的 K 比值是通过参考元素的峰值强度获得、参考元素的峰值强度通过计算、或者由厂家提供的元素或者化合物谱峰数据库、或者由用户事先得到的谱峰数据库计算得到。该方法总的相对不确定度优于 $\pm 10\%$ 。然而,当分析条件与无标样程序的特定条件不同,和有低浓度元素时,误差较大。

无标样分析是用最简单的形式提供了元素的相对浓度,并规定元素浓度总量为 100%,即使分析中漏测元素,元素鉴别有误,或者峰值强度测定误差很大,仍然能得到看上去满意的结果。假如某些元素因为没有合适的谱峰而不能分析,应在结果中注明,因为无标样分析的相对浓度计算不包括这些丢失元素对其他元素 X 射线强度校正的影响(见参考文献[1])。

更可靠的方法是测量一个或多个参考物质,能获得绝对浓度。非归一化总量能够作为判断试样中是否有漏测元素的方法。

评定无标样方法不确定度的来源,是一个基本组成部分。应通过分析试样有相似性能的已知试样完成。特别应该注意无标样分析所需要的实验条件(见 GB/T 27025 中的 5.4.5 和 5.9)。

分析前应用标样完成分析方法的确认(软件和程序)。

7.8 结果的不确定度

7.8.1 概述

7.8.2 和 7.8.3 提供了测量结果不确定度评定的指南(见参考文献[13]-[16])。

7.8.2 重复试样或相似试样的常规分析

分析者应建立实验室分析中典型试样测量的内部再现性和准确性,同时也应确认分析方法以保证该方法适合于分析目的。

测量的再现性应该从相同试样、在相同的条件下,定期(长于分析时间)重复实验完成。这包括不同操作者和同一个相的不同分析点。不确定度的组成应该包括附录 C 中列出的一些因素。

参加实验室能力验证活动、试样的循环分析可以获得不同实验室间的再现性,并可以提供单一实验室分析中其他不确定度的证据。

注:测量的重复性是由同一个操作者,用同一台仪器在相同的条件下,在相对短的时间内检测试样同一区域得到的。这样的不确定度组成通常包含附录 C 中所列的大部分因素。

重复性/再现性提供了从随机来源不确定度分量的合成不确定度。

如果用相同的操作条件对有证参考物质(CRM)进行重复分析,就可以得到测量结果的准确度。这种方法也可以使分析结果溯源到公认的参考物质,识别系统误差。另外保证结果准确性的方法是实验室使用已建立的分析方法进行分析。

其他因子对不确定度的贡献可以用专业评估法或 Eurachem 文件中描述的方法确定。^[13]

结合再现性和准确性的测量,可以为不确定度提供一个量度。

应识别对测量不确定度有贡献的因素,并将它们的影响降到最小。典型的因素与仪器(硬件和软件)、周围条件的变化、分析程序、试样及操作者有关。小区域内试样化学组成的较大差别(非均匀性)是测量过程中不确定度的主要来源。这些因素的举例列于附录 C 中。

7.8.3 非常规分析

用全套的元素/化合物参考物质和已建立的方法进行非常规分析,这种分析可被认为与 7.8.2 中相似元素在相似基体下确立的相同级别的不确定度有关。操作者要特别注意确保不发生像附录 C 中所举的问题,并一定要说明所引用的任一不确定度都是典型的。

利用超出 7.8.2 中所测定的不确定度范围的实验参数(线系能量、操作电压、表面条件、不常见的基体材料等)或“无标样”程序进行的分析,其不确定度将是正常情况下的几倍。附录 C 中包含对特定分析进行不确定度评定时需要考虑的因素,它可以帮助分析者确定附在结果中的不确定度。

附录 E 中列出了由一个实验室收集几年的典型数据和多个实验室进行对比的数据。

7.9 结果报告

结果报告应满足 GB/T 27025 的要求,详细说明如下:

- a) 实验室的名称和地址;
- b) 委托人的姓名和地址;
- c) 证书的唯一性标识;
- d) 报告页码的唯一性标识(p. ... of...);
- e) 实验日期和报告签发日期;
- f) 试样接收日期;
- g) 试样的详细说明;
- h) 校正方法的详细资料;
- i) 测试程序的详细资料(仪器的详细资料、操作条件、所用的软件、确认);
- j) 分析结果和分析结果的不确定度;
分析结果归一化到 100% 后应注明,说明测定的元素组成是近似的,测定结果的总和不是实际测定的,这应在提供的不确定度中反映出来;
- k) 责任人签名。

附录 A

(资料性附录)

谱峰的标定

A.1 执行 A.2~A.10 所阐述的程序。

A.2 分析之前,应尽可能地了解试样的化学组成和所有元素的特征。

A.3 完成仪器准备(第5章)规定的检查。在给定的束流下,典型的加速电压在 10 kV 和 20 kV 之间选择。在可能的情况下计数率至少在 2 000 计数/s~3 000 计数/s 之间,相应的死时间为 20%~30%。最强峰计数约为 50 000,或者谱图总计数为 250 000。通常对应于约 100 s 的活时间。

注:上述的计数率适合于普通的 Si-Li 探测器。一些商业探测器在特定的死时间内允许更高计数率,但在高计数率时,谱峰分辨率通常会降低。

A.4 鉴别的谱峰应具有统计意义,即,峰强度 $> [N(b) + 3[N(b)]^{1/2}]$, $N(b)$ 为背底强度的平均值。

对一个特别感兴趣的元素弱峰,应该较长时间采集谱图,检查该谱峰是否具有统计意义。如果分析体积的大小接近所分析特征的体积,应该检查可能的试样漂移。如果安装了 WDS,可以用 WDS 检查存在的元素。WDS 的探测限通常为 0.01%(质量分数),在合适的条件下为 0.001%(质量分数)。

A.5 确定最大强度的峰位。

A.6 应用如下方法测量元素峰位的 X 射线能量:

- a) X 射线能量标尺;
- b) 原子序数与能量关系的图表,或者
- c) 由软件包(见参考文献[10]和[11])提供的“KLM”能量标记或者列表。

注:表格数据虽然全面,但使用慢。能量标尺和“KLM”能量标记不包括所有相关谱峰。

A.7 最强峰被标记后,确认如下谱峰:

- a) 相同元素的较低强度峰(K, L, M...);

注1:当能量低于 3 keV 时,次要线不能完全被分辨出来。

- b) 和峰;

注2:和峰的强度随计数率增加而增大。

- c) 逃逸峰。

注3:逃逸峰的大小是母峰大小的固定分数,从 P K α 的 1% 下降到 Zn K α 的 0.01%,Ge 探测器的固定分数较高,从 Se K α 的 17% 下降到 Ru K α 的 7%。

A.8 重复 A.5~A.7 步骤,标记剩余的最高强度的谱峰,直到所有谱峰都被标记元素、和峰或者逃逸峰。

注:谱峰绝对强度减小时,增加了谱峰系列中低强度峰探测的困难。因此,低含量和微量元素标记的可靠性低于主元素。

低于 1 keV 时,较重元素的低能量峰(L 线谱峰)会干扰轻元素的 K α 谱峰,使轻元素鉴别非常困难。因为轻元素统计误差大,对这些低能量峰应该仔细进行剥离,可以用较高谱峰分辨率的 WDS 进行元素鉴别。

A.9 应该检查不同元素的相同谱峰能量之间的干扰,见附录 B。

A.10 谱图中的每个谱峰都应该进行元素的标注,或者相关的逃逸峰与和峰的标注。任何干扰都应该清楚地标明。

附 录 B
(资料性附录)
峰鉴定/干扰

当两个或者更多元素特征谱峰彼此之间靠得足够近时,谱峰鉴别会产生不确定性。两个相邻谱峰之间分开的能量大小,依赖于探测器的分辨率和校正准确度。但典型的临界值为 30 eV;分离的谱峰大于 30 eV 时,用自动和手动鉴别都不会产生问题。

鉴定过程第一步是检查能谱中强峰的能量与元素的主要线系能量间的匹配。应首先考虑主要线系,即 K_{α} 、 L_{α} 、 M_{α} ,因为它们在给定的 K、L、M 系列中能量通常是最强的。在 30 eV 的原则下,会出现下述干扰的情况:

C-K 与 Ca-L;
N - K 与 Sc - L 及 Ti-L;
O-K 与 V - L 及 Cr-L;
F-K 与 Mn-L 及 Fe-L;
Na-K 与 Zn-L;
Mg-K 与 As-L;
Al-K 与 Br-L;
Rb-L 与 Ta-M;
Si-K 与 Ta-M;
Y-L 与 Os-M;
P-K 与 Zr-L 及 Pt-M;
Au-M 与 Nb-L;
Nb-L 与 Hg-M;
Mo-L 与 Tl-M;
S-K 与 Mo-L 及 Pb-M;
Tc-L 与 Bi-M;
Ar-K 与 Ag-L;
Ag-L 与 Th-M;
K-K 与 In-L;
Sc-K 与 Xe-L;
Ti-K 与 Ba-L;
Zn-K 与 Re-L;
As-K 与 Pb-L。

该列表中不包括稀土元素之间的干扰,也不包括主要线和另外元素次要线(如 K_{β} 、 L_{β} 、 L_{γ} 等)之间的干扰。

附录 C

(资料性附录)

影响测量结果不确定度的因素

C.1 因素

下列因素会影响分析结果的不确定度：

- a) 试样的不均匀性；
- b) 试样粗糙度，例如形状不确定，不平；
- c) 抛光假象，例如污染，化学影响；
- d) 导电膜，例如试样和 CRM/RM 镀膜不同，镀膜材料影响分析结果；
- e) 试样荷电，例如接地不良，束流/加速电压太高；
- f) 错误的几何位置，例如工作距离、倾斜、试样室探测器安装的方位角和高度；
- g) SEM/EPMA 的不稳定性，例如 kV、束流、分析点位置；
- h) 探测器老化，例如稳定度、分辨率、校正、污染；
- i) 处理时间，例如高分辨率要足够长的处理时间，可接受的死时间要尽量短；
- j) 电子束设置不当，例如 kV(激发，分辨率，荷电)，束流(统计涨落，束斑直径)；
- k) 脉冲处理器设置错误，例如不同试样/参考物质；
- l) 总计数不够，例如束流/计数时间组合；
- m) 元素鉴别错误，例如重叠峰、逃逸峰、堆积峰-软件效率；
- n) 背底扣除误差，例如模型、内插、滤波；
- o) CRM/RM 误差，例如制备、定位、镀膜；
- p) 储存/计算峰形误差，例如重叠线，条件不正确；
- q) 基体校正误差，例如没有公认的表格、数据；
- r) 电子束穿透，例如束斑大于分析的特征尺寸，荧光效应穿过边界；
- s) 缺失元素，例如基体校正错误，分析总量低，归一化误差。

C.2 方法

估计测量不确定度的方法如下：

- a) 说明正在测量什么，包括它与输入量的关系；
- b) 鉴别不确定度的来源(参见 C.1 中的清单)；
 - 确定不确定度对结果的影响(原因和影响图或“鱼刺”图)；
 - 简化并去掉重复的分量；
- c) 不确定度定量(测量或估计)；
- d) 计算合成不确定度。

C.3 测量

- a) 考虑所有对结果的影响因素，从长时间测量的结果获得精度数据。选择如下方法：
 - 1) 在不同的时间分析典型试样；

- 2) 不同时间重复分析几个试样;
- 3) 设计多因素实验,通过 ANOVA 分析(两组间的方差分析)获得每个因素的各自方差。

注:精确度会随浓度而变化(见附录 E)。

b) 准确度(偏差的自由度)数据可通过下述方法获得:

- 1) 重复分析有关的 CRM;
- 2) 当参考物质只是近似于试样时,应该考虑附加因素的影响,例如均匀性和成分的差异;
- 3) 结果与有关方法比较;
- 4) 考虑所有附加因素对总不确定度的影响。

附录 D

(资料性附录)

原子序数小于 11 的元素分析

D.1 如果用轻元素和重元素的 L 线或 M 线进行定量分析,会引起除本标准提到的问题之外的其他许多问题。首先,由于试样产生的谱图会出现 L 线和 M 线与来自低能量 K 线相应谱峰的重叠,操作者在处理这些问题时应特别谨慎,并注意下面的要点:除非所有假峰(尤其是 C 和 O 的假峰)的影响已被清除,否则定性分析也不正确。

利用参考物质校验实验技术的有效性是这类工作的基本特征。

D.2 用 EDS 分析时,低能量的谱峰都非常靠近,它们的分离效果没有高能量峰的分离效果好,轻元素的 K 线系谱峰与重元素的 L 和 M 线系谱峰经常重叠。低于 1 keV 的 L 和 M 线系峰的峰形不能被正确地分辨,当出现重叠峰时(如 Ti/N、V/Cr/O、Mn//Fe/F),峰强度的测量取决于软件峰剥离的方法。

D.3 重叠峰的出现也会使背底修正变得困难。如果探测器的效率未知,或者由于系统安装后产生了污染使探测器的效率发生了变化,那么外推的背底曲线就不准确。

D.4 在 20 kV 的加速电压下,低能量 X 射线的强烈吸收及吸收系数的不确定性很大,引起峰强度的不确定性远大于高能量峰强度的不确定性。在低加速电压下,吸收较小,但导电膜或污染物薄膜的影响会很明显,这与高能量峰的过压比减小产生的影响相同。在 20 kV 时,试样表面倾斜几度就会使一些低能量峰强度变化 10% 甚至更高。另外,在低加速电压下,大多数试样表面存在的氧化薄层成分会被增强,所以测量的氧的质量百分比并不代表试样中氧的真实组成。

D.5 用碳导电膜时,大约有 10% 的氮的 $K\alpha$ 信号被 20 nm 厚度的碳薄膜吸收。薄膜本身也产生碳峰,即碳膜对测量的碳峰强度也有影响。

D.6 轻元素的定量分析要求试样室无污染。在分析过程中,电子束下的试样表面会产生碳的污染物,这在非常清洁真空系统下可以忽略,但每分钟产生几个纳米厚度的污染物是不能忽略的。碳导电薄膜和碳污染物层能吸收低能量 X 射线并产生碳的 X 射线峰。真空油会凝结在探测器窗口上并使低能量峰效率逐渐降低。水蒸气会穿过薄膜窗口,探测器真空中的一些物质长时间也会放气,并在探测晶体的前表面产生结冰和污染。低能量线会更有可能受到所有这些使探测器效率发生变化的因素影响。

D.7 用碳导电胶使试样接地时,背散射电子撞击试样表面会产生假的碳 X 射线。试样表面的碳导电镀膜、在探测器前面的安装的磁性电子阱也会产生碳 X 射线。

D.8 当计数率超过几千计数/s 时,碳的和峰会被错误地认为是氧的 $K\alpha$ 峰。

附 录 E

(资料性附录)

单个实验室及不同实验室之间再现性研究的数据举例

表 E.1 为在一个实验室获得的 CRM, NBS S479a 的 EDS 分析结果(见参考文献[17])。两个操作者在 8 年中的 18 个场合获得了 20 个测量结果。所有结果都用 ZAF 法修正(见 7.5)并考虑到试样中存在的其他微量元素将其归一化到 100%。在归一化之前所有分析结果的总和均大于 97%。从这些结果中可以发现,化学分析结果与显微分析结果有显著差别,尤其是 Cr 的差别最大。由于强荧光效应的存在,对发荧光元素的分析会出现较大的误差。荧光修正理论也要求样品在若干微米(<50)的范围内样品均匀,但有些试样达不到这个要求。

表 E.1 CRM NBS S479a 显微分析结果的范围、平均值及标准偏差(SD)

元素	范围(质量分数)/%	平均值(质量分数)/%	1(SD)	化学分析(质量分数)/%
Fe	70.5~69.6	70.3	0.27	71.0
Cr	19.7~18.9	19.3	0.27	18.1
Ni	10.3~10.6	10.5	0.10	10.9

表 E.2 为同一个试样在六个不同实验室的 EDS 分析结果,还有在 NIST 进行的 WDS 分析结果和化学分析结果。在进行获得该表中结果的测试之前,首先用纯元素物质校正系统,同时也要校正谱仪。WDS 分析表明试样不均一,Cr 和 Ni 的质量分数变化达 $\pm 0.5\%$ 。即使在已通过认证的实验室,Cr 的 EDS 和 WDS 分析的质量分数与用湿法化学分析得到的数据间存在显著差异,但所有 EDS 和 WDS 结果在 95%置信度范围内都是一致的。这可以表明,对于某些物质的分析,即使不同的方法得到的结果不同,但从微米尺寸体积分析的技术中得到的结果相当一致。这也反映了各个实验室仪器系统的软件和硬件、方法及校正方法都具有有一致性。特别强调的是,应细心正确选择参考物质并验证分析方法的有效性。

表 E.2 各实验室 CRM NBS S479a 元素显微分析结果及标准偏差的对比

实验室	Fe(质量分数)/%	2(SD)	Cr(质量分数)/%	2(SD)	Ni(质量分数)/%	2(SD)	分析的数量
A	70.9	—	18.8	—	10.3	—	2
B	71.0	0.21	19.2	0.15	9.8	0.12	10
C	70.5	0.13	19.2	0.09	10.2	0.07	5
D1	70.5	0.4	18.9	0.19	10.6	0.20	20
D2	70.3	0.18	19.3	0.14	10.4	0.13	20
E(WDS)	70.5	0.21	19.2	0.13	10.3	0.18	40
F	69.5	1.5	19.8	0.2	10.7	0.40	5
NIST(WDS)	70.7	0.57	19.45	0.28	10.65	0.25	
NIST (化学分析)	71.0		18.1		10.7		

参 考 文 献

- [1] ASTM E1508:1998(2003), Standard Guide to Quantitative Analysis by Energy—Dispersive Spectroscopy
 - [2] ENV 1071-4, Advanced technical ceramics—Methods of test for ceramic coatings—Part 4: Determination of chemical composition
 - [3] HEINRICH, K. F. J. Electron Beam X-Ray Microanalysis, Van Nostrand Reinhold Company, 1981
 - [4] HEINRICH, K. F. J. and NEWBURY, D. E. Electron Probe Quantitation, Plenum Press, 1991
 - [5] Ed: HREN, J. J., GOLDSTEIN, J. I. and JOY, D. C. Introduction to Analytical Electron Microscopy, Plenum Press, 1979
 - [6] SCOTT, V. D., LOVE, G. and REED, S. J. B. Quantitative Electron—Probe Microanalysis, Second edition, Ellis Horwood, 1995
 - [7] REED, S. J. B. Electron Microprobe Analysis, Second edition, Cambridge University Press, 1993
 - [8] GOLDSTEIN, J. I. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Analysis—A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists, Third edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003
 - [9] ASTM E3-01, Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens
 - [10] Table 14. 6, K series X-Ray Wavelength and Energies, Table 14. 7, L series X-Ray Wavelength and Energies, Table 14. 8, M series X-Ray Wavelength and Energies in reference[8]
 - [11] WHITE, E. W. and JOHNSON, G. G. X-ray Emission and Absorption Wavelengths and Two—Theta Tables, ASTM Data Series DS 37A, 1970
 - [12] ISO Guide 33:2000, Uses of certified reference materials
 - [13] EURACHEM/CITAC, Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd edition, ed: Ellison, S. L. R., Rosslein, M. and Williams, A., 2000
 - [14] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, Geneva (1996) ISBN 92-67-10188-9
 - [15] FARRANT, T. Practical Statistics for the Analytical Scientist: A Bench Guide, Royal Society of Chemistry, 1997
 - [16] ASTM E456-O4, Standard Terminology for Relating to Quality and Statistics
 - [17] MARINENKO, R. B., BIANCANELLO, F., BOYER, P. A. and RUFF, A. W. Standard Reference Materials: Preparation and Characterization of an Iron-Chromium-Nickel Alloy for Microanalysis; SRM 479a, NBS Special Publication 260-70, 1981
 - [18] ISO 14595, Microbeam analysis—Electron probe microanalysis—Guidelines for the specification of certified reference materials (CRMs)
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
微束分析 能谱法定量分析

GB/T 17359—2012/ISO 22309:2006

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址:www.gbl68.cn

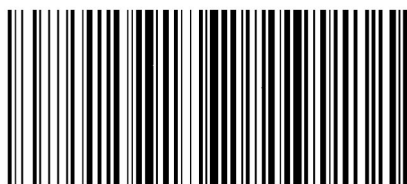
服务热线:010-68522006

2012年11月第一版

*

书号:155066·1-45829

版权专有 侵权必究



GB/T 17359-2012