



中华人民共和国国家标准

GB/T 20725—2006/ISO 17470:2004

波谱法定性点分析电子探针 显微分析导则

Electron probe microanalysis guidelines for qualitative point analysis by
wavelength dispersive X-ray spectrometry

(ISO 17470:2004, Microbeam analysis—Electron probe
microanalysis—Guidelines for qualitative point analysis
by wavelength dispersive X-ray spectrometry, IDT)



2006-12-25 发布

2007-08-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
波谱法定性点分析电子探针
显微分析导则

GB/T 20725—2006/ISO 17470:2004

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2007年6月第一版 2007年6月第一次印刷

*

书号: 155066·1-29519 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 20725-2006

前 言

本标准等同采用 ISO 17470:2004《波谱法定性点分析电子探针显微分析导则》(英文版)。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会提出。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:中国科学院上海硅酸盐研究所。

本标准主要起草人:曾毅、李香庭。

引 言

电子探针显微分析常常用于定性鉴别试样中微区范围内存在的元素,为了避免错误的分析结果,必须规范测量条件和元素鉴别方法。

波谱法定性点分析电子探针 显微分析导则

1 范围

本标准是用电子探针或者扫描电镜中的波谱仪获得试样特定体积内(μm^3 尺度)的 X 射线谱,进行元素鉴别和确认特定元素存在的一种标准方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

ISO 14594:2003 微区分析 探针分析 波谱实验参数确定导则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

高次衍射 higher order reflections

对应于 $n=2,3,4,\dots$ 的不同衍射角出现的谱峰。

注:在 WDS 中,X 射线按照 Bragg 方程($n\lambda=2d\sin\theta$)进行衍射, λ 为 X 射线波长, d 为晶体的晶面间距, θ 为衍射角, n 为整数。高次峰是对应于 $n=2,3,4,\dots$ 时不同衍射角度的谱峰。

3.2

点分析 point analysis

入射电子束固定照射(轰击)试样表面所选区域的分析。

注:本标准也适用于入射电子束对试样表面一个很小区域进行快速扫描的方法。最大电子束尺寸或者电子束扫描范围,可以通过扩大分析区域时的 X 射线相对强度不发生变化来确定。

3.3

罗兰圆 Rowland circle

也称聚焦圆,即 X 射线光源、衍射晶体和探测器必须位于该圆周上以满足布拉格衍射条件。

3.4

X 射线波长表 X-ray line table

用于 EPMA 定性分析的 X 射线波长表。

注:用于 EPMA 定性分析的 X 射线波长表,列出了每个衍射晶体衍射时元素的 K、L 和 M 线系的波长值。它还可列出每一个峰的相对强度、半高宽、衍射晶体的面间距和卫星峰的波长等。

4 专用名词缩写

EPMA (electron probe microanalysis or electron probe microanalyzer): 电子探针显微分析;电子探针显微分析仪。

WDS (wavelength dispersive spectrometer): 波谱仪。

5 设备

确保仪器状态良好,确保束流稳定和电子束合轴,选择适合于所分析试样的束流和加速电压,制备

适合于定性分析的试样表面,选择正确的工作距离,校正谱仪晶体和计数器,选择合适的输出信号强度和峰形。

- 注 1: 峰位、峰的相对高度和峰的分辨率(FWHM)等对不同试样和不同仪器会略有差别。可以通过合适的 X 射线波长表和合适的实验室参考物质数据进行周期性比较来进行校正。
- 注 2: 如果试样表面不平、未抛光或者不垂直于电子束,要考虑这些因素会影响到检出角的实际值,从而影响到谱仪对这类试样分析结果的正确性。

6 定性分析过程

6.1 总则

X 射线谱是从入射电子束与试样表面分析点相互作用产生的 X 射线,并通过 X 射线谱仪在一个特定波长范围内扫描直接得到。定性分析是通过对获得的 X 射线谱中每个谱峰进行鉴别来完成。必须检查试样其他元素,特别是试样的其他高浓度元素(有时不是高浓度的元素)的高次线是否对所分析的元素有干扰。

6.2 设置分析条件

6.2.1 入射电子束

入射电子束能量应高于所分析元素的 X 射线激发能,但是应尽量减小试样损伤、试样污染和避免 X 射线探测器的饱和。

- 注 1: Bethe 内壳层离化截面在过压比等于 Napier 数值(约 2.7)时有一个最大值。考虑到入射电子的能量损失,最佳激发出现在过压比稍高于 Napier 数值。超轻元素和其他元素的低能 X 射线(例如低能 L 和 M 线)由于表面层吸收能明显影响最佳过压比,使其远高于 2.7。
- 注 2: 特征 X 射线的强度 I 可以通过公式(1)近似计算:

$$I = C \times i[(E_0 - E_c)/E_c]^{1.7} = C \times i(U - 1)^{1.7} \dots\dots\dots (1)$$

式中:
C——常数;
i——入射束流,单位为安培(A);
E₀——入射电子能量,单位为千电子伏(keV);
E_c——临界激发能,单位为千电子伏(keV);
U——过压比:E₀/E_c。

随着入射电子能量的增加,X 射线的强度也随之增加,但 X 射线的激发深度也同时增加,这会导致试样对出射 X 射线的吸收增加。因此,探测到的 X 射线强度不一定与入射电子能量成正比。对吸收特别大的试样,例如 Be-F 的超轻元素,推荐入射电子能量用 15 keV 或者更低,以减少 X 射线激发深度,从而降低吸收的影响。对薄膜或者粉末试样,入射电子的能量选择参考 ISO 14594:2003 中 5.2。

设置入射电子束电流时,应使试样损伤和污染最小,并确保不使 X 射线计数器达到饱和。

6.2.2 X 射线谱仪

6.2.2.1 衍射晶体的选择

所选的衍射晶体应能探测到所要分析的元素,要有最大的峰背比和最好的谱峰分辨率,而且不与试样中其他元素的谱峰相互干扰。因为不可能将所有的参数都同时优化至最佳状态,所以对有特殊分析要求的试样,应折中选择衍射晶体。

6.2.2.2 扫描速度

- 扫描速度应该根据所检测元素的浓度进行选择。
- 注 1: 数字化扫描谱仪的扫描速度可以由步数、步长以及每一步在试样上的采样时间来定义。步数应足够多,且步长应足够短才能获得真实的峰形和峰高。一个峰的实际测量中至少应包括 5 个数据点。
 - 注 2: 如果所分析元素的信号低于本底时,应采用较慢的扫描速度。

6.2.2.3 脉冲高度分析器

因为在 WDS 中有其他元素的高次衍射峰,在分析和高次衍射峰有相同衍射位置的元素存在时,出

现一些不确定性。在这种情况下,可以用脉冲高度分析器来抑制高次衍射线。为了避免所测量元素强度的损失,必须选择合适的鉴别窗口大小和窗口下限(基线)。分析时应该先分析一个合适的标样,通过比较采用和不采用脉冲高度分析器时的峰高和峰形,来确定一个合适的信号传输窗口。

6.3 X 射线谱图分析方法

6.3.1 谱峰的识别

谱峰通过峰高和峰宽进行识别,该谱峰的 *FWHM* 应非常接近 X 射线波长表或者实验室标样中相同峰的 *FWHM*。更狭窄的峰可能是噪音尖峰,一般可以忽略。峰高能够通过峰强度减去本底强度测定。本底峰强度可以按照 ISO 14594:2003 中 6.3.3 的要求来测定。

注:假如要识别的峰强度与本底强度接近,该峰存在的可能性可以按照以下条件来判断:

$N_p - \bar{N}_B > 2 \sqrt{\bar{N}_B}$ 时,置信度为 95.4%;

若 $N_p - \bar{N}_B > 3 \sqrt{\bar{N}_B}$, 则置信度为 99.7%。

式中:

N_p ——以 X 射线计数表示的峰强度;

$\bar{N}_B$ ——以 X 射线计数表示的峰附近的本底平均强度;

$\sqrt{\bar{N}_B}$ ——峰附近本底平均强度的标准偏差。

以上表达式解释如下:

因为 X 射线计数的分布近似符合高斯分布,所以本底的 X 射线计数的标准偏差可以用 $\sqrt{\bar{N}_B}$ 表示。假如可疑峰的峰强度大于 $\bar{N}_B + 2 \sqrt{\bar{N}_B}$, 或者大于 $\bar{N}_B + 3 \sqrt{\bar{N}_B}$ 时,则该峰存在的概率分别为 95.4% 或者 99.7%,说明可疑峰不是本底。

6.3.2 已测峰的鉴别

在分析获得的 X 射线谱峰时,应有可靠的或可溯源的 X 射线波长表或者按照实验室标准得到的标准谱峰。参考文献[2]是一个 X 射线波长表的示例。

注 1: 波长可以用 nm 或者用相应能量的 keV 表示,应避免使用 Å。

首先鉴别最强峰,这些峰是构成试样主要成分的一级衍射,然后用 X 射线表去匹配这些主元素的其他小峰。如果可能,应该确认其他衍射晶体获得的所有峰的峰位、相对强度和 *FWHM* 与 X 射线波长表符合。测量的峰值与相应 X 射线波长表的值不符合时,证明有其他元素存在。

注 2: 试样中吸收和荧光效应、化学键的影响能够改变峰高和比例,使低能范围内的实测值与 X 射线波长表值产生偏差。

用同样的步骤对下一个最强的未鉴别峰进行鉴别,直到所有未鉴别峰全部被鉴别。有时对含量较低的元素或者痕量元素鉴别出多个峰很困难,有些元素可能只出现一个峰。

对所有未鉴别的峰都应标明鉴别结果。

注 3: 当外层电子跃迁产生的谱峰波长测量值与理论值不完全符合时,其波长和波形的差别可能会给出有关元素价态的信息。

注 4: 试样制备过程会对试样产生污染。例如,抛光粉或者研磨膏进入软试样或者多孔试样表面,对某些试样表面需要蒸镀一层导电膜,因此,应注意区分污染元素和试样内部固有元素。

6.4 检测限

即使试样定性分析时没有检测到某元素,也不能推断该元素不存在,只能说明该元素的含量低于电子探针的检测限。如果需要,检测限可用式(2)计算:

$$DL = \frac{\alpha \sqrt{(2 \times I'_B)}}{(I_p - I_B) \sqrt{t}} \times c \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

DL ——以质量百分含量表示的检测限;

α ——与置信度相关的常数;

- c ——以质量百分含量表示的参考物质的浓度；
- I_p ——以 CPS 表示的参考物质的峰强度；
- I_B ——以 CPS 表示的参考物质的本底强度；
- I'_B ——以 CPS 表示的试样本底强度；
- t ——峰和本底的采样时间,单位为秒(s)。

当元素浓度接近于检测限时,试样强度(I'_p)和本底强度(I'_B)接近,净峰强度($I'_p - I'_B$)的标准偏差可用 $\sqrt{(I'_p + I'_B)}$ 表示,近似等于 $\sqrt{2I'_B}$ 。对痕量元素,假定 X 射线强度和浓度的关系是线性关系,可以导出 DL 的近似表达式。

注 1: 在实际应用中,可以用式(3)近似计算:

$$DL = \frac{\alpha \sqrt{(2 \times I_B)}}{(I_p - I_B) \sqrt{t}} \times c \dots\dots\dots (3)$$

- 注 2: 该公式不包含基体效应的修正。
- 注 3: 实际测量时如某一元素浓度低于 DL,甚至某些情况下元素浓度测量值高于 DL,根据该公式也可以断定此元素不存在。
- 注 4: 对一个元素的存在与否的判定出现错误的几率是 $1 - \beta$, β 是置信水平。当 α 等于 2 或者 3 时, β 分别为 0.954 或者 0.997。

7 测试结果报告

测试报告应包含以下信息(参见附录 A):

- a) 实验室名称和地址;
- b) 客户名称和地址;
- c) 测试日期;
- d) 授权签字人姓名、职务和签名;
- e) 相关测试结果;
- f) 仪器型号;
- g) 仪器检出角;
- h) 入射电子束能量;
- i) 入射电子束流;
- j) 入射电子束照射面积。

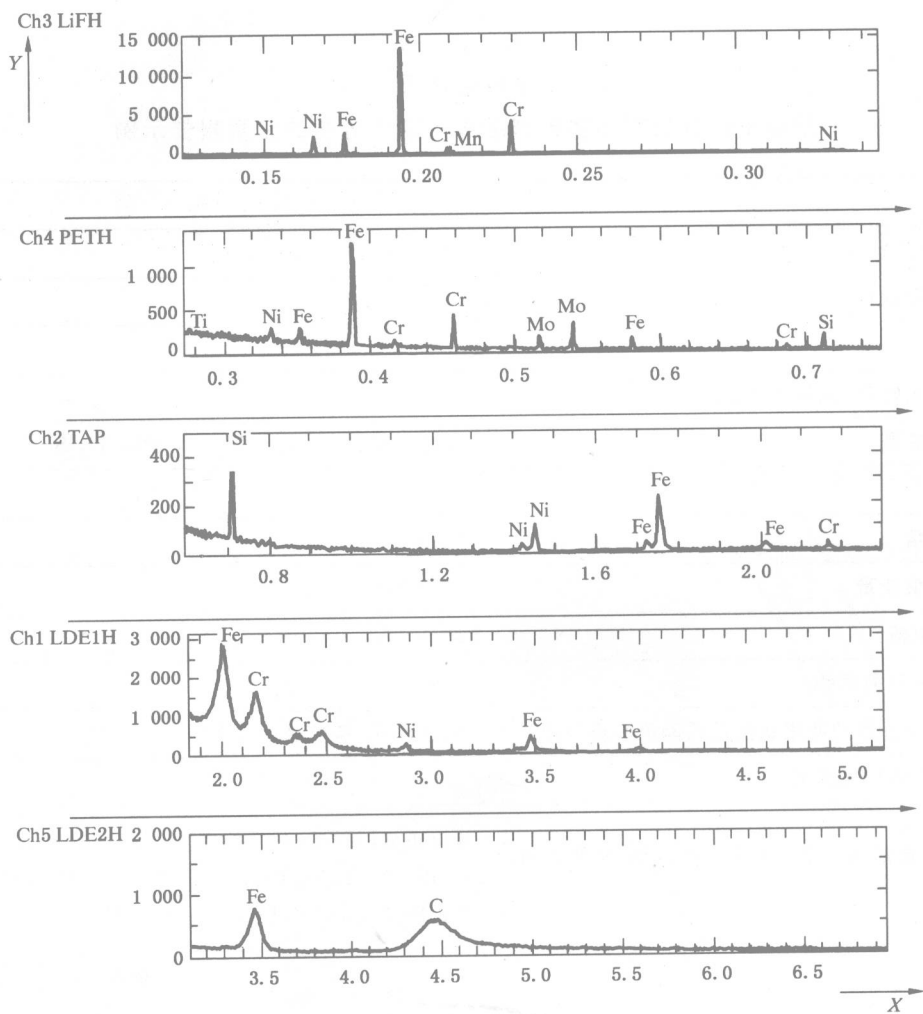
除以上信息外,测试报告还可包含以下信息:

- k) 脉冲高度分析器的使用状况及其阈值和窗口限;
- l) X 射线谱仪的扫描速度;
- m) 所检测到元素的名称,及其所有 X 射线谱线和衍射晶体名称;
- n) 所检测元素的峰位和峰强度(如果该元素检测到一条以上谱线时,报告最强线);
- o) 对应于被检元素谱峰的本底强度;
- p) 坐标轴有标定的 X 射线谱图;
- q) 谱仪结构(垂直或者倾斜),计数器的类型(流气式或封闭式)和计数器压力;
- r) 实验室近期的校准谱峰;
- s) 未鉴别峰的波长(nm);
- t) 任何可能的警告,例如 β 线系在扫描范围内未发现或者信号强度过低等。

附 录 A
(资料性附录)

用电子探针仪对不锈钢样品进行定性分析的检测报告示例

项 目	示 例			
a) 实验室名称和地址				
b) 客户名称和地址				
c) 测试日期				
d) 授权签字人姓名、职务和签名				
e) 相关测试结果	定性结果: Fe, Mn, Cr, Ni, Mo, Ti, Si			
f) 仪器型号				
g) 仪器检出角	52.5°			
h) 入射电子束能量	15.0 keV			
i) 入射电子束流	0.25 μA			
j) 入射电子束照射面积	100 μm²			
k) 脉冲高度分析器的使用状况及其阈值和窗口限	积分模式, 基准值: 0.5 V			
l) X 射线谱仪的扫描速度				
m) 所检测到元素的名称, 及其所有 X 射线谱线和衍射晶体名称	Fe: Kα(LiF), La(TAP), Mn: Kα(LiF), Cr: Kα(LiF), Kβ(LiF), Ni: Kα(LiF), Kβ(LiF), La(TAP), Mo: La(PET), Lβ(PET), Ti: Kα(PET), Si: Kα(PET)			
n) 所检测元素的峰位和峰强度 o) 对应于被检元素谱峰的本底强度	元素	峰位 (nm)	峰强度 (CPS)	本底峰强度 (CPS)
	Fe(FeKα)	0.193 402	4 829	41
	Mn(MnKα)	0.210 206	131	26
	Cr(CrKα)	0.228 931	1 775	31.3
	Ni(NiKα)	0.165 562	621	35.6
	Mo(MoLα)	0.540 602	95	11
	Ti(TiKα)	0.274 321	87	66
	Si(SiKα)	0.712 904	76	4
	未鉴别峰			
p) 坐标轴有标定的 X 射线谱图	见图 A. 1			
q) 谱仪结构(垂直或者倾斜), 计数器的类型(流气式或封闭式)和计数器压力				
r) 实验室近期的校准谱峰				
s) 未鉴别峰的波长(nm)				
t) 任何可能的警告, 例如 β 线系在扫描范围内未发现或者信号强度过低等				



X 轴: X 射线波长 (nm)
Y 轴: X 射线强度 (cps)

图 A.1 X 射线谱图

参 考 文 献

- [1] Green, M. and Cosslett, V. E. , Proc. Phys. Soc. , 1961, 78, p1206.
 - [2] White, E. W. and Johnson, Jr. , G. G. , X-ray emission and absorption wavelengths and two-theta tables, second edition, ASTM Data Series DS 37A, 1970.
 - [3] Goldstein J. I, et al. , Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, second edition, Plenum Press, New York, 1992, ISBN 0-306-44175-6, p. 357.
-