



中华人民共和国国家标准

GB/T 17723—1999

黄金制品镀层成分的 X 射线能谱测量方法

Surface composition analysis method
of gold-plated products by EDX



1999-04-11 发布



C200005992

1999-12-01 实施

国家质量技术监督局 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
黄 金 制 品 镀 层 成 分 的
X 射 线 能 谱 测 量 方 法

GB/T 17723—1999

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1/2 字数 10 千字

1999 年 7 月第一版 1999 年 7 月第一次印刷

印数 1—1 000

*

书号: 155066 • 1-15976 定价 6.00 元

*

标 目 379—41

前 言

为了检验镀金饰品的质量,许多单位都开展了镀金饰品的无损检测。经过许多单位多年来的实践,采用扫描电镜 X 射线能谱法对镀金饰品进行无损检测,证明是一种简单易行的方法。既可以达到对镀金饰品不造成损伤,又可检测出镀层成分的目的。

该方法是通过扫描电镜结合能谱分析技术的特点,使电子束能很准确地选择需要分析的部位,并且可以很好地避开表面的粗糙面(划道、磨痕、不平整等等)获得较为理想的结果。更为重要的是应用改变扫描电镜的加速电压使入射电子具有不同能量,而使它进入样品的不同表面深度。这样可以发现在不同深度范围内元素是否有变化,并且也可以说明在基体上金或金合金镀层大致有多厚。本标准规定了应用扫描电镜 X 射线能谱仪(包括装有 X 射线能谱仪的电子探针仪)对镀金制品表面金及金合金单层均匀镀层成分的非破坏性分析测量方法的技术要求和规范。

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会提出并负责技术归口。

本标准由北京有色金属研究总院、核工业总公司北京地质研究院、北京钢铁研究总院共同负责起草。

本标准主要起草人:刘安生、张 宜、毛允静。



中华人民共和国国家标准

黄金制品镀层成分的 X 射线能谱测量方法

GB/T 17723—1999

Surface composition analysis method of
gold-plated products by EDX

1 范围

本标准规定了应用扫描电镜 X 射线能谱仪(包括装有 X 射线能谱仪的电子探针仪)对镀金制品表面金及金合金单层均匀镀层成分的非破坏性分析测量方法。

本标准适用于表面镀金及金合金,其镀层厚度为 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上, $3\ \mu\text{m}$ 以下范围内的成分测量(不包括基体和金镀层材料相近的镀层成分的测量)。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 15075—1994 电子探针分析仪的检测方法

GB/T 17359—1998 电子探针和扫描电镜定量 X 射线能谱定量分析方法通则

GB/T 17362—1998 黄金饰品的扫描电镜 X 射线能谱分析方法

3 术语

3.1 金镀层

采用电镀或化学镀等加工方法得到的金或金合金的覆盖层,称为金镀层。

3.2 电子穿透深度

当具有一定能量的入射电子与样品相互作用,其能量逐渐损失,当能量达到零时,入射电子在样品表面下所达到的深度,称为电子穿透深度。

4 方法原理

通过改变扫描电镜的工作电压,来改变入射电子的穿透深度,从而获得不同深度内元素存在的信息。在相同的实验条件下,测量镀层中存在元素和相应的标准样品中同种元素的特征 X 射线,经对比、修正后求出镀层内相应于电子穿透深度范围内的元素的定量分析结果。

5 实验仪器设备及材料

5.1 带有 X 射线能谱仪的扫描电镜(或带有 X 射线能谱仪的电子探针)。

5.2 超声波清洗器。

5.3 无水乙醇,丙酮等清洗剂。

国家质量技术监督局 1999-04-11 批准

1999-12-01 实施

5.4 标准样品:

5.4.1 金、银采用下列标样:

纯金标样	国标号:GSBA	70122
22K 金银标样	国标号:GSBA	70123
18K 金银标样	国标号:GSBA	70125
12K 金银标样	国标号:GSBA	70125

5.4.2 对铜、镍、镉、锌等采用全国微束分析标准化技术委员会推荐的纯元素标样。

6 样品处理

6.1 样品用水清洗去除表面粉尘及其他粘污物。

6.2 样品浸入丙酮溶液中,用超声波清洗器清除表面油污。

6.3 超声波清洗后,样品再用无水酒精清洗,自然干燥或用吹风机吹干。

7 分析过程

7.1 将仪器调整到作定量分析的工作状态,见 GB/T 17359。

7.1.1 电子探针仪或扫描电镜的电子枪灯丝充分预热,使发射电流稳定。

7.1.2 对电子光学系统进行合轴调整。

7.1.2.1 在电子探针仪中使电子束束斑聚焦于光学显微镜叉丝中心。

7.1.2.2 在扫描电镜中,用扫描图像法精确测定电子束聚焦点的最佳 X、Y、Z 的坐标位置。

7.1.2.3 坐标位置一旦确定,电子光学合轴系统,包括物镜电流等参数,在定量分析情况下不得再调整。

7.1.3 X 射线能谱仪

7.1.3.1 X 射线能谱仪应预热 30 min 以上,直至其工作稳定。

7.1.3.2 在使用有可变窗口光阑的探测器时,应选择合适的窗口直径:对计数率低的样品选用大直径的窗口光阑;对计数率高且谱峰容易重叠的样品选用小直径的窗口光阑。

7.1.3.3 在定量分析时选择最佳的 X 射线探测器的几何条件(探头离样品的距离),在分析同一样品时,应保持该几何条件不变。

7.1.4 应用纯铜标准样品,工作电压为 20 kV,检查铜的 $K\alpha$ 线及 La 线。对于一般标准铍窗 $Si(Li)$ 能谱探头(铍窗厚约 $7\sim 8\ \mu m$),铜的 $K\alpha/La$ 强度比约为 $1:0.5$ 。对于超薄窗,在工作电压为 15 kV 的条件下,铜的 $K\alpha/La$ 强度比约为 $1:1.5$,能谱探头低能端效率低下时不适用于本方法。

7.2 定性分析

7.2.1 工作电压的确定

7.2.1.1 对已知镀层厚度的样品

根据工作电压与入射电子束穿透深度的关系(见表 A1),确定采用的工作电压。在该工作电压下,作定性分析,确定镀层中存在的元素。

7.2.1.2 对未知镀层厚度的样品

可通过其他物理手段确定镀层厚度。也可在 35 kV 下,记录出现的元素种类,然后在束流相同的条件下降低工作电压,找出特征 X 射线强度由大变小,再变到无的元素和此时的工作电压,这些元素为基体元素。并用此电压作临界工作电压,反推出镀层厚度。此临界工作电压为测定该镀层的最高工作电压。记录除基体元素外的元素为镀层中存在的元素。

7.2.2 镀层中存在元素的定性分析

7.2.2.1 调节扫描电镜工作电压 $5\sim 8\ kV$,束流为 $1\times 10^{-9}\sim 5\times 10^{-10}\ A$ 。获取该试样的 X 射线能谱。定性确定所含元素,特别注意 $Au\ Ma$ 线, $Ag\ La$ 线, $Cd\ La$ 线, $Cu\ La$ 线, $Zn\ La$ 线, $W\ Ma$ 线及其他元素

是否存在。

7.2.2.2 在同一试样上,调节扫描电镜工作电压分别为 10、15、20、25、35 kV,适当改变束流,使能谱死时间约为 30%,分别获取 X 射线能谱。确定谱中包含的元素,特别注意每次改变工作电压新增加的元素和相对量的变化,作定性分析,区分基体镀层中存在的元素种类。

7.2.2.3 当金或金合金镀层较厚($>3\text{ }\mu\text{m}$),即使工作电压达到 35 kV 时,改变工作电压时探测到的元素种类不变。

7.2.2.4 当金或金合金镀层约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 时,在工作电压为 10 kV 和 12 kV 两种条件下,探测到的元素应种类不变。

7.3 定量分析

电子束束斑:当样品的分析面足够大时,采用直径不大于 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的大束斑,如果分析面较小,束斑按实际分析面积而定。

7.3.1 镀层厚度为 $2\sim3\text{ }\mu\text{m}$,工作电压可加到 25 kV。

分析元素推荐采用的线系:

Au:采用 M 线系;

Ag、Cd:采用 L 线系;

Cu、Zn、Ni 等:采用 K 线系。

7.3.2 当镀层厚度约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 时,采用工作电压 12 kV。

分析元素推荐采用的线系:

Au:采用 M 线系;

Ag、Cd:采用 L 线系;

Cu、Zn、Ni 等:采用 K 线系。

7.3.3 当镀层为 $0.2\sim1\text{ }\mu\text{m}$ 时,采用工作电压 $8\sim12\text{ kV}$,电子束流适当增加至 $5\times10^{-9}\sim1\times10^{-8}\text{ A}$,束斑直径可放大 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。

分析元素推荐采用的线系:

Au:采用 M 线系;

Ag、Cd:采用 L 线系;

Cu、Zn、Ni 等:采用 L 线系。

7.3.4 检测标准样品时,应采用检测样品时相同的工作电压、束流值,束斑尺寸和选定的 X 射线线系。定量修正采用 ZAF 方法,具体操作见 GB/T 17359—1998 第 9 章,进行定量分析。

8 允许误差

8.1 当镀层厚度为 $2\sim3\text{ }\mu\text{m}$ 时,其元素定量分析总偏差小于 $\pm5\%$ 。

8.2 当镀层厚度为 $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$ 时,其元素定量分析总偏差小于 $\pm10\%$ 。

8.3 当镀层厚度为 $0.2\sim1\text{ }\mu\text{m}$ 时,其元素定量分析总偏差小于 $\pm15\%$ 。

9 分析报告

按 GB/T 15075 格式发布镀层成分分析结果,并提示相应的被分析镀层的电子穿透深度。

附录 A

(提示的附录)

电子探针工作电压与电子穿透深度的关系

表 A1 在镀层中工作电压与电子穿透深度的关系

采用线系	Au Mα(2. 123 keV)			Au Lα(9. 713 keV)		
镀层成分	24K	18K	14K	24K	18K	14K
工作电压 kV	穿透深度 μm			穿透深度 μm		
35	1. 78	2. 00	2. 20	1. 40	1. 58	1. 74
30	1. 36	1. 53	1. 69	0. 99	1. 11	1. 23
25	0. 99	1. 12	1. 23	0. 62	0. 70	0. 77
20	0. 67	0. 76	0. 84	0. 30	0. 34	0. 37
15	0. 41	0. 46	0. 50	0. 03	0. 03	0. 04
12	0. 27	0. 30	0. 34			
10	0. 19	0. 22	0. 24			
8	0. 13	0. 14	0. 16			
6	0. 07	0. 08	0. 09			
5	0. 05	0. 05	0. 06			

表 A1 中的数据根据以下公式导出：

$$R = 0.033(E_0^{1.7} - E_c^{1.7})A/Z\rho$$

式中：R——入射电子的穿透深度；

E_c——特征 X 射线的临界激发电压；

E₀——测量时采用的工作电压；

A——样品的平均原子量；

Z——样品的平均原子序数；

ρ——样品的平均密度。

版权专有 不得翻印

*

书号:155066·1-15976

定价： 6.00 元

*

标 目 379—41