

微束分析

国家标准汇编

中国标准出版社第二编辑室 编



 中国标准出版社

微束分析国家标准汇编

中国标准出版社第二编辑室 编

中国标准出版社

北京

图书在版编目 (CIP) 数据

微束分析国家标准汇编/中国标准出版社第二编辑室
编. —北京: 中国标准出版社, 2009

ISBN 978-7-5066-5472-2

I. 微… II. 中… III. 微束-国家标准-汇编-中国
IV. Q-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 174988 号

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 36.25 字数 1 098 千字

2009 年 10 月第一版 2009 年 10 月第一次印刷

*

定价 190.00 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

出版说明

标准化是工业革命和工业化的产物,又随着科学技术的发展而进步。20世纪以来高新技术的飞速发展及其产业化促进了标准化从传统领域向现代领域扩展,微束分析是支撑高新技术发展的重要基础分析技术,其标准化就是在这个历史背景下必然出现的。

我国是一个大约拥有上千台、每台价值数百万元人民币的微束分析仪器大国,总投资规模约达十亿元之多,每年的投资约一亿元。全国多数研究院所、大专院校和大工厂、大企业都有微束分析仪器,微束分析的深远影响已远远超出人们的想象。最近几年,尤其是加入WTO后,我国的微束分析实验室、检测中心、计量中心、质检中心面临着实验室认可、ISO的质量认证和实验室的计量认证,都需要微束分析标准来规范和指导分析,都需要学习如何根据标准来操作和提供有效的数据。

为了适应我国微束分析标准化发展的需要,配合各科研院所的研究工作,我们组织编辑了《微束分析国家标准汇编》一书,愿本书可以为我国微束分析标准化工作的快速、稳固发展尽一份微薄之力。本汇编收集了截至2009年8月底与微束分析相关的我国现行有效的国家标准43项,涉及化工、冶金、电子、矿业等多个重点行业领域,主要包括电子探针、扫描电子显微镜、离子探针、透射电镜、分析电镜等微束原位分析技术领域标准,也包括所涉及的重要相关应用领域,如高新技术材料、微电子材料等。

本汇编主要适用于各科研院所、大专院校微束分析相关的研究和学习人员,以及各实验室、认证检测机构的从业人员。

中国标准出版社

2009年8月

目 录

GB/T 4930—2008	微束分析 电子探针分析 标准样品技术条件导则	1
GB/T 15074—2008	电子探针定量分析方法通则	19
GB/T 15244—2002	玻璃的电子探针定量分析方法	29
GB/T 15245—2002	稀土氧化物的电子探针定量分析方法	35
GB/T 15246—2002	硫化物矿物的电子探针定量分析方法	45
GB/T 15247—2008	微束分析 电子探针显微分析 测定钢中碳含量的校正曲线法	53
GB/T 15616—2008	金属及合金的电子探针定量分析方法	65
GB/T 15617—2002	硅酸盐矿物的电子探针定量分析方法	71
GB/T 16594—2008	微米级长度的扫描电镜测量方法通则	79
GB/T 17359—1998	电子探针和扫描电镜 X 射线能谱定量分析通则	96
GB/T 17360—2008	钢中低含量 Si、Mn 的电子探针定量分析方法	105
GB/T 17361—1998	沉积岩中自生粘土矿物扫描电子显微镜及 X 射线能谱鉴定方法	112
GB/T 17362—2008	黄金制品的扫描电镜 X 射线能谱分析方法	125
GB/T 17363.1—2009	黄金制品金含量无损测定方法 第 1 部分:电子探针微分析法	133
GB/T 17363.2—2009	黄金制品金含量无损测定方法 第 2 部分:综合测定方法	141
GB/T 17365—1998	金属与合金电子探针定量分析样品的制备方法	152
GB/T 17366—1998	矿物岩石的电子探针分析试样的制备方法	155
GB/T 17506—2008	船舶黑色金属腐蚀层的电子探针分析方法	161
GB/T 17507—2008	透射电子显微镜 X 射线能谱分析生物薄标样的通用技术条件	168
GB/T 17722—1999	金覆盖层厚度的扫描电镜测量方法	175
GB/T 18295—2001	油气储层砂岩样品扫描电子显微镜分析方法	180
GB/T 18735—2002	分析电镜(AEM/EDS)纳米薄标样通用规范	193
GB/T 18873—2008	生物薄试样的透射电子显微镜-X 射线能谱定量分析通则	199
GB/T 18907—2002	透射电子显微镜选区电子衍射分析方法	207
GB/T 19499—2004	表面化学分析 数据传输格式	221
GB/T 19500—2004	X 射线光电子能谱分析方法通则	271
GB/T 19501—2004	电子背散射衍射分析方法通则	281
GB/T 19502—2004	表面化学分析 辉光放电发射光谱方法通则	288
GB/T 20175—2006	表面化学分析 溅射深度剖析 用层状膜系为参考物质的优化方法	298
GB/T 20176—2006	表面化学分析 二次离子质谱 用均匀掺杂物质测定硅中硼的原子浓度	315
GB/T 20307—2006	纳米级长度的扫描电镜测量方法通则	335
GB/T 20724—2006	薄晶体厚度的会聚束电子衍射测定方法	351
GB/T 20725—2006	波谱法定性点分析电子探针显微分析导则	357
GB/T 20726—2006	半导体探测器 X 射线能谱仪通则	368
GB/T 21006—2007	表面化学分析 X 射线光电子能谱仪和俄歇电子能谱仪 强度标的线性	378
GB/T 21007—2007	表面化学分析 信息格式	391
GB/T 21636—2008	微束分析 电子探针显微分析(EPMA) 术语	410

GB/T 21637—2008	冠状病毒透射电子显微镜形态学鉴定方法	448
GB/T 21638—2008	钢铁材料缺陷电子束显微分析方法通则	461
GB/T 22461—2008	表面化学分析 词汇	470
GB/T 22462—2008	钢表面纳米、亚微米尺度薄膜 元素深度分布的定量测定 辉光放电原子 发射光谱法	527
GB/T 22571—2008	表面化学分析 X射线光电子能谱仪 能量标尺的校准	541
GB/T 22572—2008	表面化学分析 二次离子质谱 用多 δ 层参考物质评估深度分辨参数的 方法	566



中华人民共和国国家标准

GB/T 4930—2008/ISO 14595:2003
代替 GB/T 4930—1993

A large, faint watermark logo of the Standards Press of China is centered on the page. It features a stylized 'S' and 'P' inside a circle, with the text 'STANDARDS PRESS OF CHINA' around the perimeter.

微束分析 电子探针分析 标准样品技术条件导则

Microbeam analysis—Electron probe microanalysis—
Guidelines for the specification of certified reference materials (CRMs)

(ISO 14595:2003, IDT)

2008-04-11 发布

2008-10-01 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

前 言

本标准等同采用 ISO 14595:2003《微束分析 电子探针分析 标准样品技术条件导则》(英文版)。

为了便于使用,本标准做了下列编辑性修改:

- “本国际标准”一词改为“本标准”;
- 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- 删除国际标准的前言。

本标准代替 GB/T 4930—1993《电子探针分析标准样品通用技术条件》,因为国际上的发展原标准在技术上已不适用。

本标准对 GB/T 4930—1993 进行了全面修改:

- 标题:将 GB/T 4930—1993 原标题“电子探针分析标准样品通用技术条件”改为“微束分析 电子探针分析 标准样品技术条件导则”;
- 所有技术条文的项目、内容、结构顺序都作了变动,运用的技术方法更先进,更合理;
- 标样材料不均匀性检测及其数据统计处理改用美国国家标准技术研究院(NIST)和英国国家物理实验室(NPL)共同研制的检测和统计方法;
- 将标样分级的概念引入本标准,使制作和应用标样的领域扩大,更合理,更全面。

本标准的附录 B 为规范性附录,附录 A、附录 C 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并归口。

本标准起草单位:中国科学院广州地球化学研究所。

本标准主要起草人:刘永康、万光权、梁细荣、杨秋剑。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB 4930—1985、GB/T 4930—1993。

引 言

本标准规定了如何评价和选择标准物质(RM)¹⁾,如何定量判别标准物质的不均匀性和稳定性,并介绍了如何测定标准物质的化学成分,以及制作电子探针分析标准样品(CRM,以下简称标样)²⁾的方法。电子探针分析(EPMA)是一种基于标样的比较定量分析方法,已在世界上广泛应用,由于标准样品对电子探针的定量分析准确度起着关键作用,因此本标准的修订有利于电子探针分析数据的交流。

世界上第一份此类标准,是 GB 4930—1985《电子探针分析标准样品通用技术条件》,该标准由刘永康、林卓然、张宜起草,经全国电子探针分析标准样品标准化技术委员会(全国微束分析标准化技术委员会前身)审查通过报国家标准局(CBS)(为国家技术监督局 CSBTS 及中国国家标准化管理委员会 SAC 前身)批准发布,于 1985 年实施。该标准经第一次修订而形成 GB/T 4930—1993,起草人刘永康、张宜、林卓然、索志成,由全国微束分析标准化技术委员会审查,国家技术监督局批准,1993 年 8 月 30 日发布,1994 年 7 月 1 日实施。

1993 年林卓然将 GB/T 4930—1993 译成英文版,并由国际标准化组织中国委员会(ISO/CS,即 CSBTS)向国际标准化组织微束分析技术委员会电子探针分会(ISO/TC 202/SC 2)申请将其作为第一个草案,立项制定相同的国际标准。经国内外同行专家多次修改,报 ISO 批准,于 2003 年 6 月 1 日发布实施,编号是 ISO 14595:2003,标准名称为“微束分析 电子探针分析 标准样品技术条件导则”[Microbeam analysis—Electron probe microanalysis—Guidelines for the specification of certified reference materials(CRMs)]。按照 GB/T 20000.2—2001 的规定,等同采用 ISO 14595 以代替 GB/T 4930—1993,相当于对原标准 GB/T 4930—1993 的修订,GB/T 4930—2008 经全国微束分析标准化技术委员会审查通过,报 SAC 批准,于 2008 年 10 月 01 日实施。

-
- 1) 标准物质(也称为参考物质)(reference material, RM)按 JJF 1001—1998 中 8.13 的相关定义:具有一种或多种足够均匀和很好地确定了特性,用以评价校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的一种材料或物质。
 - 2) 标准样品,简称标样(也称为有证参考物质或有证标准物质)(certified reference material, CRM),按 JJF 1001—1998 中 8.14 的相关定义:附有证书的标准物质,每一种出证的特性值都附有给定置信水平的不确定度。

微束分析 电子探针分析 标准样品技术条件导则

1 范围

本标准给出了用于电子探针分析的单相标样,并规定了标样仅应用在平整抛光表面的显微分析中。本标准不包括有机物和生物标样。

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 导则 31:2000 标准物质 认证内容和标示(ISO Guide 31:2000, Reference materials—Contents of certificates and label)

3 术语和定义

下列术语和定义仅适用于本标准。

3.1

不均匀性 heterogeneity

从一组试样中测得的元素成分值的变化。

注:不均匀性来自包括对试样与试样之间的测量、每一试样内微米尺度之间的测量,以及检测过程本身的不确定度。

3.2

研究材料 research material

在物理和化学特征上满足标样的要求,但在认证为标样前需要对其细节(包括化学成分、稳定性以及微区和宏观不均匀性)进行检测的材料。

3.3

稳定性(通用) stability (general)

试样在常温常压下长期保存时耐化学和物理变化的能力。

3.4

电子探针分析稳定性 stability EPMA

材料受到电子束轰击时耐化学成分变化的能力,即试样暴露于电子束期间观测到的耐相关特征 X 射线强度变化的能力。

3.5

不确定度 uncertainty

表征合理地赋予被测量之值的分散性,与测量结果相联系的参数。

4 研究材料的制备

4.1 材料的选择

准备用作标样的研究材料应该在微米尺度上显示很少或没有质杂,应不含多余包裹体(或夹杂物),

而且应该足够致密(即使存在空隙等,也应在检测和分析时容易避开),并在较长时间电子束轰击下保持稳定。

制备好的研究材料应具有几个可供作点分析的区域。每个区域的直径应不小于 $20\ \mu\text{m}$,最小也应大于 X 射线发射区域的两倍。

研究材料的量必须满足能制备约 200 套标样。

若是合成材料,应提供有关生产工艺的详细资料;若为矿物,则应提供原产地、来源以及分选过程的说明。

4.2 材料的初步检查

应使用双目光学显微镜来对可能成为标样的研究材料进行初步的检查,藉以评估它含多余的包裹体(夹杂物)、空隙或其他相的情况。若发现杂质和空隙较多,并足以干扰电子探针对感兴趣的主要相的分析,即无法在主要相的多点上用 $1\ \mu\text{m}$ 电子束进行清晰采样,那么应该放弃这种材料。

应使用反射光和(或)透射光[金相显微镜和(或)偏光显微镜]在抛光的截面上对试样中可能存在的细微多余包裹体(夹杂物)或其他相实施进一步的检查。若有需要,还应使用电子探针或扫描电镜的二次电子图像和背散射电子图像进行检查。仅当其所含的包裹体(夹杂物)或其他相极易识别,并且附带的文件中已明确注明以便在使用期间避开它们时,这种成分已知并含有包裹体或其他相的材料才能被认为是适用的。

经初步检查后确定适用的材料应进一步作不均匀性和稳定性鉴定。

5 材料的不均匀性

5.1 样品制备

标样在电子束轰击下必须是稳定的。标样在所需的测试条件下不能产生电荷积累,因而,有时需要在样品表面上镀导电膜。标样应处于这样一个物理状态,即当有必要对其进行镶嵌和抛光处理而置于大气或真空中时其表面不会迅速变质。

供作标样的研究材料应有相同或近似的物理取向。也就是说,假如标样被切割或解离以利于分析人员使用其平整的表面作电子探针分析,那么研究材料应该使用和获得不均匀性数据同样的方式进行镶嵌。

5.2 样本大小

选作检测的试样数目应根据抽样本组中试样个体的数量、大小和成分而定。基于这些因素,在此并未对抽样本大小做出详细的规定,以便分析人员灵活地设计检测程序。

如果试样数量很大,例如为了便于销售而将试样切割或解离成 200 块或数目更多外表相近的小块样,那么全部检测这些试样将耗时过长。可以通过随机选择的方式选取达到具有统计学代表性数量的试样进行检测。考虑到被测元素在统计计数后的不均匀性,如果观测到试样彼此之间和(或)试样中测得的不均匀性大于 1%,那么或许需要检测更多的试样。

在为销售而切割其成为更小块试样前只有为数不多的试样(如 5 块~20 块)可供检测,如果制备过程并未以任何方式改变其成分,那么分析分割前的每个试样即可。

注:在采集数据之前,强烈建议与有经验的统计学家进行商讨。既然检测结果依赖于材料的特性和可用试样的数量,那么在此回避对样本大小做出详细的规定,以便分析者灵活设计检测程序。

5.3 检测条件

如果将不均匀性的范围设定为微米量级,就应该用约 $1\ \mu\text{m}$ (点状)的电子束分析。对于可能被电子束损伤的试样,可以使用散焦束,典型直径为 $5\ \mu\text{m}$ 。进而,在证书上应注明该标样只能在散焦束状态下使用。

优先使用波谱法测量不均匀性,因为它能获得高的峰值计数率,并使统计数据的采集过程加快。能谱法也可用来作 X 射线峰值测量,但获取数据的时间明显较长。对于那些对波谱法高束流过于敏感的

试样只能使用能谱法进行检测。

在理想的情况下,分析时使用的激发电压应该约为被分析元素的 X 射线的临界激发电压的 2.5 倍,然而在同时分析几种元素时,要达到这个值是很困难的。折衷的办法是所选的激发电压应该足以激发被测元素的 X 射线,其过压至少是临界激发电压的 1.5 倍。

在获取某元素的不均匀性数据时,所选择的 X 射线应与试样中其他元素的 X 射线不重叠。这可通过波谱仪对纯元素和标准物质进行扫描来加以确定。

使用的束流取决于元素的浓度、样品在电子束轰击下的稳定性和期望的计数率。

计数率应该满足可接受的计数统计要求。计数率不应该过高,以防波谱仪正比计数器的死时间增加到超过了正常工作范围的程度。通常正比计数管的死时间为 $1.2 \mu\text{s}$ 或更短。对于能谱仪,死时间应设定在 30% 的位置上。

注:恰当的计数率也依赖于可接受的计数不确定度。按泊松(Poisson)计数统计,从 X 射线测量得到的计数的标准不确定度等于 X 射线总计数的平方根,即 \sqrt{N} 。当总计数为 10 000 时,相对标准偏差为 1%。但是如果总计数值增大,这一相对标准偏差则可以降低。当计数达到 100 000 时,相对标准偏差将降至 0.3%。对于能谱仪来说,这个计数值对应于感兴趣的窗口中的计数或峰的计数积分值,而不是全谱总计数值。这种检测不确定度总是存在的,与不均匀性的程度无关,并可以在给定的激发电压下,通过增大束流和/或延长计数时间来增高积分计数,从而减小相对标准偏差。能否增大束流或延长计数时间,依赖于样品的稳定性,同时计数时间还受实际测试条件限制。

当估计的计数率 R 和要求的相对误差 σ 已知时,达到这一误差要求的计数时间 T ,可按公式 $T=1/\sigma^2 R$ 来求得,此方程来源于计数统计导致的相对误差的泊松估计, $\sqrt{N}/N=\sqrt{RT}/RT$ 。

5.4 检测程序

在开始不均匀性检测之前,应首先分析块状试样的边缘并与内部相比较,以确认两个部位的元素浓度是否有一致的差异,此种差异偶尔会在材料(诸如金属合金或合成晶体)的制造过程中产生。如果试样边缘与内部有差异,那么在取样进行本体成分定量分析之前以及通过镶嵌和抛光进行不均匀性研究之前,应该剔除这些边缘。对于某些试样,镶嵌和抛光也可能会造成这种差异。如果出现这种情况并无法补救,那么标样证书上就应包括指导分析人员避免使用自边缘起某一特定最小距离范围内材料的内容。

如有可能,把要作比较分析的试样用相同的装样法装在一起或作成一块。必要时,全部试样同时镀膜。

测试流程应设计成有效地采集用于测定试样内部和试样之间不均匀性的数据,用 $50 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 线扫描来测定实验上的不确定度并寻找在微米尺度上逐渐增加或减少的浓度变化。虽然下面给出了测试的例子,但可以根据被分析的特定试样或一组试样的不同情况加以调整。应监测束流以提供对应于每一个数据读数的电流值,以便在必要时能够进行后续的电流漂移校正。

注:推荐使用计算机 ASCII 格式来收集数据,因为它很容易转换成后继处理的电子数据表。

对每一个被测试样,应采集几个随机选取的点(典型是 7 个~10 个)的 X 射线计数,是否取更多的点取决于试样的大小。这样的数据应至少采集两次,即在采集期间不移动试样和电子束,在每一个点上至少采集和记录两个完整的 X 射线计数。试样应按随机顺序进行分析,每一试样分析两次,而每次的顺序是不同的。推荐由不同的操作者进行重复分析的数据采集,每次分析使用不同的随机抽样方案。参阅 ISO 导则 35^[6] 中的抽样程序和评价检测结果的方法来进行检测。由这种检查方法所获得的数据用于计算试样内各点间和试样彼此之间的不确定度,也用于计算束流漂移修正后的检测不确定度。当获得了每一元素的本底数据时,不确定度就可以表达为质量分数。用于这些计算的方程在 5.5 中给出。

为了检测每一试样中元素的浓度趋势(用随机抽样的方法可能检测不到),应进行点间距小于 $5 \mu\text{m}$ 、长度为 $50 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 的线剖析检测。推荐使用相互垂直的两条剖析线。对于 $1 \text{ cm} \sim 2 \text{ cm}$ 的样品,至少应在样品的两个不同位置上进行这种成组的双线剖析检测。在电子束流校正后,所绘制的数

据(间距对应 X 射线计数)用于体现可能存在的浓度变化。如果这些变化在 99% 置信限或 ±3 倍泊松计数误差(X 射线积分计数的平方根)以内,那么这样的浓度趋势可能不会妨碍认证过程。

5.5 数据的统计处理

试样内部、试样之间和检测采集中的不均匀性导致的元素浓度不确定度可以通过对上面描述的过程使用下面的计算方法获得。

注: 这里有几个与检测过程和计算方法与此处的描述相类似的例证^{[1]~[4]}, 并且为了便于使用, 本标准中的统计符号被简化了。此处使用的统计近似被称为嵌套结构, 在参考文献^{[5],[6]和[8]}中有详细描述。在这里列出的计算程序, 是美国国家标准技术研究院(NIST)与英国国家物理实验室(NPL)共同研制开发的, 并已运行成功。其他有效的检测和统计方法也可使用, 但必须在标样证书中作充分的说明。

设 w_0 为标准物质中某元素的质量分数真值。由于试样之间的不均匀性(宏观不均匀性)、试样内部的不均匀性(微观不均匀性)和测量误差的存在, 以质量百分数所表示的、来自随机选择试样中随机选择的点的任一单个微米尺度的测量 w 会与 w_0 有偏差。其差值 $w - w_0$ 可看作为随机效应的总和:

$$w = w_0 + S + P + E \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $w_0 + S$ ——所选试样的质量分数真值;
- $w_0 + S + P$ ——所选试样上所选点的微米尺度的质量分数浓度真值;
- E ——测量误差。

方差的分量 σ_{Sw}^2 、 σ_{Pw}^2 和 σ_{Ew}^2 , 分别为随机效应 S 、 P 和 E 的方差。测量值 w 的方差 σ_w^2 由下式给出:

$$\sigma_w^2 = \sigma_{Sw}^2 + \sigma_{Pw}^2 + \sigma_{Ew}^2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

设 n_E 为 n_S 个随机选取试样的每一试样上 n_P 个随机选取点的每一点上独立测量的次数, 并设 w_{ijk} 为试样 i 上点 j 的第 k 次重复测量获得的含量值, 那么总平均值将由下式给出:

$$\bar{w} = \frac{1}{(n_P n_S n_E)} \sum_{i=1}^{n_S} \sum_{j=1}^{n_P} \sum_{k=1}^{n_E} w_{ijk} \quad \dots\dots\dots(3)$$

假设这个嵌套结构是稳定的, 则该总平均值具有如下的方差:

$$\sigma_{\bar{w}}^2 = \frac{\sigma_{Sw}^2}{n_S} + \frac{\sigma_{Pw}^2}{n_S n_P} + \frac{\sigma_{Ew}^2}{n_S n_P n_E} \quad \dots\dots\dots(4)$$

因此, 平均测量值 \bar{w} 的不确定度可根据 σ_{Sw}^2 、 σ_{Pw}^2 和 σ_{Ew}^2 的估计值加以确定。在约 95% 或 99% 的置信区间, 微米尺度的平均浓度分别为:

$$\bar{w} \pm 2 \left[\frac{\sigma_{Sw}^2}{n_S} + \frac{\sigma_{Pw}^2}{n_S n_P} + \frac{\sigma_{Ew}^2}{n_S n_P n_E} \right]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(5)$$

或

$$\bar{w} \pm 3 \left[\frac{\sigma_{Sw}^2}{n_S} + \frac{\sigma_{Pw}^2}{n_S n_P} + \frac{\sigma_{Ew}^2}{n_S n_P n_E} \right]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(6)$$

σ_{Sw}^2 、 σ_{Pw}^2 和 σ_{Ew}^2 的估计值可根据原始计数数据, 通过以下计算来求得。

设 Y_{ijk} 代表试样 i 上点 j 的第 k 次计数测量值, 并设 B_{ijk} 为与计数测量值 Y_{ijk} 相对应的本底计数值。假定本底计数之上的计数与元素的微米尺度质量分数之间为线性关系(即计数越高, 含量越高), 那么 $Y_{ijk} - B_{ijk}$ 就可用来确定质量分数的测量值:

$$w_{ijk} = \frac{Y_{ijk} - B_{ijk}}{C} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

C ——依赖于检测条件(工作电压、计数时间等)的转换因子。

设 \bar{B} 为本底平均计数:

试样 i 上点 j 的平均计数值
$$\bar{Y}_{ij} = \frac{1}{n_E} \sum_{k=1}^{n_E} Y_{ijk} \quad \dots\dots\dots(8)$$

试样 i 的平均计数值 $\bar{Y}_i = \frac{1}{n_p} \sum_{j=1}^{n_p} \bar{Y}_{ij}$ (9)

总平均计数值 $\bar{Y} = \frac{1}{n_s} \sum_{i=1}^{n_s} \bar{Y}_i$ (10)

试样与试样间的差值平方和 $S_S = n_p n_E \sum_{i=1}^{n_s} (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2$ (11)

试样内点与点之间的差值平方和 $S_P = n_E \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_p} (\bar{Y}_{ij} - \bar{Y}_i)^2$ (12)

测量重复性误差的各点测量值与总均值差值的平方和相应的平均方差是：

$S_E = \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{k=1}^{n_E} (Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij})^2$ (13)

试样之间： $S_{MS} = \frac{S_S}{n_s - 1}$ (14)

试样内点与点之间： $S_{MP} = \frac{S_P}{n_s(n_p - 1)}$ (15)

其余： $S_{ME} = \frac{S_E}{n_s n_p (n_E - 1)}$ (16)

假定本底计数的泊松偏差和每个试样上每一点的多次计数的泊松偏差按下列方程来表示：

(1) $\frac{\sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{k=1}^{n_E} (Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij})^2}{n_s n_p (n_E - 1)} = S_{ME}$ 为 $C^2 \sigma_{Ew}^2 - \sigma_B^2$ 的无偏估计；

(2) $\frac{n_E \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_p} (\bar{Y}_{ij} - \bar{Y}_i)^2}{n_s (n_p - 1)} = S_{MP}$ 为 $C^2 (\sigma_{Ew}^2 + n_E \sigma_{Pw}^2) - \sigma_B^2$ 的无偏估计；

(3) $\frac{n_p n_E \sum_{i=1}^{n_s} (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2}{(n_s - 1)} = S_{MS}$ 为 $C^2 (\sigma_{Ew}^2 + n_E \sigma_{Pw}^2 + n_p n_E \sigma_{Sw}^2) - \sigma_B^2$ 的无偏估计。

式中： σ_B^2 是本底噪声产生的方差。

使用下列方程来估计方差的各分量：

$\hat{\sigma}_{Ew}^2 = \frac{S_{ME} + \bar{B}}{C^2} = \frac{\left\{ \frac{S_E}{n_s n_p (n_E - 1)} \right\} + \bar{B}}{C^2}$ (17)

$\hat{\sigma}_{Pw}^2 = \frac{S_{MP} - S_{ME}}{n_E C^2} = \frac{\left\{ \frac{S_P}{n_s (n_p - 1)} - \frac{S_E}{n_s n_p (n_E - 1)} \right\}}{n_E C^2}$ (18)

$$\hat{\sigma}_{S_w}^2 = \frac{S_{MS} - S_{MP}}{n_p n_E \hat{C}^2} = \frac{\left\{ \frac{S_S}{n_S - 1} - \frac{S_P}{n_S (n_P - 1)} \right\}}{n_p n_E \hat{C}^2} \dots\dots\dots (19)$$

式中:转换因子 C 用下式估计:

$$\hat{C} = (\bar{Y} - \bar{B}) / \bar{w}_0 \dots\dots\dots (20)$$

式中: w_0 等于化学分析测得的原始块状试样的质量分数浓度。平均质量分数 \bar{w} 的方差可由下式直接计算:

$$\hat{\sigma}_{\bar{w}}^2 = \frac{1}{n_S n_p n_E \hat{C}^2} \left[\frac{S_S}{(n_S - 1)} + \bar{B} \right] \dots\dots\dots (21)$$

此方差具有 $n_S - 1$ 的自由度。在实际计算时,该方程优于方程(4),因为在通常情况下,很少有必须用负值代入以计算方差的情况。既然方差分量的计算是通过求差数来估计每一个分量,那么无论 $\hat{\sigma}_{S_w}^2$ 或是 $\hat{\sigma}_{P_w}^2$ 为负时都会产生问题。使用方程式(21)代替方程式(4),就可避免将一个负方差用零替代的情况。

要求转换因子 C 在整个检测过程中始终不变是上述计算的基础。由于束流发生漂移等因素都会使 C 发生变化,因而在实际上,任何一个保持 C 不变的检测的测量次数都会是有限的。据此,应该在不同的检测中采集数据,每一次检测确定每一个方差分量的一个估计。从各次独立检测中能够确定一个加权平均值,以获得用于认证的最终估计。

附录 A 中给出了一个进行此种运算的范例,并包括了详细的说明。

5.6 认证准则

如果在 95% 或 99% 置信区间的相对不确定度等于下式,并且由于试样不均匀性导致的微米尺度的平均浓度 \bar{w} 不确定度小于 1% 或 2%,那么该研究材料可以作为标样的备选材料:

$$\pm 2 \left\{ \frac{1}{n_S n_p n_E \hat{C}^2} \left[\frac{S_S}{(n_S - 1)} + \bar{B} \right] \right\}$$

或

$$\pm 3 \left\{ \frac{1}{n_S n_p n_E \hat{C}^2} \left[\frac{S_S}{(n_S - 1)} + \bar{B} \right] \right\}$$

在有些情况下,可以接受较大的相对不确定度,尤其是在检测过程中计数率不能达到高值时(可能由于试样对电子束的灵敏度太差、试样中元素浓度太低或检测所使用的 X 射线不够强等因素造成)。标样可能的使用方式也可能影响是否采用较大的相对不确定度。这些情况都必须在证书上论述。

附录 A 中给出了一个用于不均匀性数据的统计评估的范例。

6 研究材料的稳定性

认证评价任何一种研究材料时,首先必须确定其稳定性。对电子束轰击敏感的试样,其稳定性将影响诸如激发电压、束流、采集计数的时间和束斑大小等实验参数的选择。

在不移动样品台和电子束的条件下,将试样置于电子束下轰击一段时间(通常进行电子探针分析所需时间,如 10 s~100 s)来测量试样的稳定性,并同时测量存在元素的 X 射线峰计数率。计数率可用计数率计、直接显示计数率计信号的记录仪来测量,或用周期积分笔绘仪^[3](X 射线计数采集某一离散时间周期后,如 10 s,记录笔将发生跳跃)来测量。

如果在规定的时间(10 s~100 s)内,元素的 X 射线计数率单向地增加或减少超过约 0.5%,或超过容许的 1σ 泊松计数统计误差值,那么前面所述实验参数就要调整,直至对所有元素都稳定并能提供分析所需的计数率。激发电压和(或)束流常常会被降低(但仍需保持所用的 X 射线所需的过压),采集时间也会被延长,以避免样品不稳定性和保持高精密度测量所需的计数统计。有时,分析过程不需要点分辨率,也可以用散焦电子束。如使用散焦,推荐扩大束斑直径至 5 μm ~10 μm 。分析人员应该通过反复

试验来确定容许的实验条件,并应在标样证书中明确地说明这些建议。

7 标样化学成分的测定

7.1 标样的分级

用做标样的材料的化学成分必须测定,并且分析方法和特殊材料检测结果的准确度和精密度都应在标样证书上加以说明。这里命名的标样等级是进行了大范围检测所确定的。附录 B 给出了每一级标样的检测要求。

7.2 标样级别的确定

标样化学成分的测定应该至少由两个独立的实验室来完成,其结果的平均值或加权平均值^{[6][9]}就作为认证值。如有可能,各实验室应通过使用不同的分析方法来避免与方法相关的系统误差的复制。对一级标样,分析应由多于一个国家来完成,并应使用不同于电子探针分析的其他分析方法。

如果两个实验室分析结果之间的差值超过分析方法本身的准确度,可以采用多个实验室循环检测的结果来获得基准值。如果此法不能实施,那么可请第三家实验室作仲裁,但该实验室必须是属于国家或国际认证的实验室。

7.3 分析方法的选择

应首选国际标准的分析方法来测定化学成分。如果无法使用国际标准方法,应使用经典方法。所使用的方法必须具有可被国际同行接受的准确度,并且要在标样证书上加以说明。

7.4 仅用电子探针分析检测的标样材料

如果材料量很少,仅能采用电子探针分析方法来测定其化学成分,那么,参加分析的实验室必须是在分析这类特殊材料方面拥有沿用已久的专用分析方法,最好是该方法已经过认证。这些标样均不属于一级标样。

8 标样试样的制备、包装、运输和储存

8.1 标样试样的制备

将标样材料固定在试样管(或杯)中,平整、抛光的表面垂直于电子束。非导电材料需在此面上喷涂合适的导电层。

标样材料的光面应该有足够大的区域供分析使用。当使用光学显微镜放大 400 倍进行观察时,此区域内应无缺陷。对此区域的具体大小的要求参阅 5.2。

8.2 包装

制好的标样试样应盛放在适当的容器内,以便保护它的工作面免遭损伤。

8.3 储存

标样应该存放于用来防止其变质的条件下。标样通常存放在密封的干燥器或盒子里。某些物质需要特殊保存条件,应该在证书中加以明确说明。

8.4 标样的重新抛光和重新镀膜

对标样有时要重新抛光和重新镀膜,其间隔时间依材料的类型而定。坚硬的非活性材料可能仅需每两年重新抛光和重新镀膜一次,而软的活性金属、氧化物和矿物则需在每次使用后予以重新抛光和重新镀膜。在证书上,应注明建议进行重新抛光和重新镀膜的时间周期。

9 标样证书

9.1 标样的分级

标样可依据附录 B 中给出三级标样的判据确定属于哪一级,并在证书中标明。

9.2 证书的内容

标样证书应按照国际标准化组织导则 31(ISO Guide 31)来编写。其内容应涵盖:标样的名称、标准