

# 电子探针和扫描电镜中 X 射线能谱定量分析通则

## General Specification of X-ray EDS Quantitative Analysis for EPMA and SEM

(中华人民共和国国家标准 GB / T 17359—98)

### 1. 适用范围

本标准规定了与电子探针和扫描电镜联用的 X 射线能谱仪的定量分析方法的技术要求和规范. 本标准适用于电子探针和扫描电镜 X 射线能谱仪对块状试样的定量分析。

### 2. 引用标准

下列标准包含的条件, 通过在标准中引用而构成本标准的条文。在标准出版时, 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本标准最新版本的可能性。

2.1 GB/T4930-1993 《电子探针定量分析标准样品的通用技术条件》

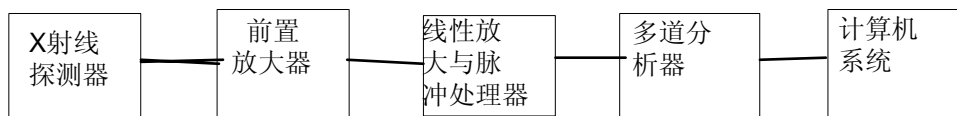
2.2 GB/T15074-1994 《电子探针定量分析标准方法通则》

### 3. 分析方法原理

在电子探针和扫描电镜等分析仪器中, 应用一定能量并被聚焦的电子束轰击样品时, 被轰击区发射出样品中所含元素的特征 X 射线, 采用半导体探测器, 对接收的信号进行转换、放大。再经过线性放大器、脉冲处理器、多道分析器的进一步放大、处理和分析, 可获得各元素的特征 X 射线的能谱及其强度值, 再通过与相应元素的标准样品的 X 射线能谱的对比测定, 以及修正计算处理, 最终可以获得被测样品的化学组成的定量分析结果。

### 4. X 射线能谱仪

4.1 X 射线能谱仪的基本组成方框图如下:



#### 4.2 X 射线能谱仪的主要组成部分

4.2.1 X 射线探测器: 通常是 Si(Li) 半导体探测器, 用于探测试样发射的 X 射线, 使能量不同的 X 射线转换为电压不同的电脉冲信号。

4.2.2 前置放大器: 将来自探测器的信号作初级放大。

4.2.3 线性放大器和脉冲处理器: 将经过前置放大器初级放大的信号作进一步放大、并进行模拟或数字化处理。

4.2.4 多道分析器: 将来自脉冲处理器的信号作进一步处理, 完成对 X 射线谱的能量和强度的初步分析。

4.2.5 电子计算机系统：配备有能满足能谱分析所必须的功能完整的硬件和相应的各种分析程序软件，用于对从试样收集到的X射线能谱进行定性和定量分析，并输出分析结果。

### 5. 试样

5.1 各种不同种类的试样制备，应按照GB/T 15074-1994《电子探针定量分析标准方法通则》的有关规定操作。

5.2 将试样制成适于装入所用仪器样品座内的尺寸，并将试样分析表面磨平、抛光、

5.3 试样表面要作净化处理，如用无水乙醇或丙酮溶液清洗，或用超声波清洗装置进行清洗，去掉一切外来的污染物。

5.4 对不允许磨光的样品，应在显微镜下观察和挑选出较为平坦的表面，以备分析用。

5.5 不导电的样品要喷镀碳膜或其它导电膜。并保证与试样座有良好的导电通路。

### 6. 标准样品

#### 标准样品的选择原则

6.1 首先选用国家标准化行政主管部门批准颁发的国家级标准样品（见附表1）。若尚无合适的国标时，可选用全国微束标准化技术委员会认可的研究标样（见附表2）。

6.2 应尽量选择成分和结构与被分析试样相近的标准样品。

6.3 应检查标准样品的有效期、表面质量（清洁度、无损伤划痕）和导电性。

### 7. 测量前的准备

7.1 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。

7.2 对电子光学系统进行合轴调整。

7.2.1 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。

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

7.2.3 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。

7.3 X射线能谱仪

7.3.1 X射线能谱仪应预热30分钟以上，直至其工作稳定。

7.3.2 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迭的样品选用小直径的窗口光阑。

7.3.3 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。

7.4 经常检查X射线探测器的窗口污染程度

7.4.1 检查时可应用某一纯元素样品的高、低能量的X射线峰值强度比值来估算（如Cu的K $\alpha$ 与L $\alpha$ 谱峰之比值）。

7.4.2 要经常保持探测器窗口清洁，当污染严重影响X射线的强度时应及时清洗窗口。

7.4.3 当污染影响X射线的强度不太严重时，可通过调整X射线探测器探测效率的有关参数进行修正。

### 7.5 X射线能谱仪的系统检查

7.5.1 校检多道分析器的峰位漂移. 利用能谱仪中的零位调节系统, 使峰位漂移 $< 1$ 道。

7.5.2 校检分析器的能量刻度。

7.5.3 检查多道分析器的检出效率。

7.5.4 校检脉冲处理器的状态, 调节增益, 并使噪音信号尽可能减小。

7.5.5 定期应校检半导体探测器的分辨本领, 对Be窗探测器, 检查可选用纯Cu、Co、Mn等标样进行; 对超薄窗探测器还应用含F标样检查低能端的分辨本领。

7.5.6 检查所得结果, 输入到计算机中, 备定量时调用。

7.6 运行相应的X射线能谱定量分析程序。

## 8. 测量条件的选择

8.1 加速电压的选择应是样品中主要元素的特征X射线的临界激发电压的2—3倍以上。在定量分析时, 推荐使用如下的加速电压值:

常见金属和合金	25kV
硫化物:	20kV
硅酸盐和氧化物:	15kV
超轻元素(<F):	10kV

8.2 调节电子束入射束流的大小, 通常为 $1 \times 10^{-9}$ — $1 \times 10^{-10}$ A, 使X射线总计数率在2000—3000cps范围内), 并使死时间 $< 30\%$ 。在定量分析过程中, 电子束流应保持稳定。

8.3 被分析特征X射线系的选择。

8.3.1 一般原则: 优先采用被分析元素的主要发射线系, 若样品中含有其他元素对该特征线造成干扰, 可按下列顺序选择其它线系:  $K\alpha$ 、 $L\alpha$ 、 $M\alpha$ 、 $K\beta$ 、 $L\beta$ 、 $M\beta$ 。

8.3.2 推荐采用的线系:

被分析元素原子序数	$< 32$ 时, 采用K线系
被分析元素原子序数	$72 \geq Z \geq 32$ 时, 采用L线系
被分析元素原子序数	$> 72$ 时, 采用M线系

8.3.3 选择不受重迭峰, 逃逸峰等干扰的谱线, 在确定有峰干扰时应认真作谱峰剥离。

8.4. 计数时间设定应满足分析精密度的要求, 一般为100秒钟。或使全谱总计数量 $> 200000$ 。在测量低含量元素并有精度要求时, 应当适当延长计数时间。使满足下式要求:

$$N_p - N_b \geq 3\sqrt{N_b}$$

式中:  $N_p$ 为该元素谱峰处计数

$N_b$ 为本底处计数

## 9. 测量分析步骤

9.1 分析部位的确定。

9.1.1 在电子探针中, 可用光学显微镜寻找试样表面的分析部位, 确定后将分析部位置于光学显微镜的叉丝中心。

9.1.2 在无光学显微镜的扫描电镜中,可用扫描图像来寻找分析部位,先使电子束聚焦,并保持图像清晰,调整电子束束斑在观察荧光屏的中心位置上。在寻找标样和试样时只移动X、Y、Z轴,而不再调整电子光学系统(包括物镜聚焦)。并使分析部位置于荧光屏的中心位置上。

### 9.2 定性分析

选用加速电压(25kV)和计数时间(100s),检查试样中所含元素的种类和确定大致含量。

### 9.3 建立标准样品数据库

根据定性分析结果,建立或调用相应的标准样品的数据文件。建立被分析样品的文件清单(元素、价态、线系、测量条件,处理模式)等。

9.3.1 在完全一致的测量条件下(束流、加速电压、计数时间、放大器的增益、束斑大小)和X-射线接收几何条件下(检出角、工作距离)收集标准样品的X射线能谱。在有束流或Co计数监视的条件下有些参数允许略有变化。可根据不同类型样品建立不同类型标样数据库,建议建立1)硅酸盐矿物数据库,2)硫化物矿物数据库,3)金属及合金数据库,4)其它材料数据库(临时库)。

9.3.2 在正式定量前,调用相应程序测量有关标准样品,其分析结果的误差应小于允许误差。随着时间的推移,整个测量系统会产生变化(主要是效率降低、窗口污染等),需随时更新标样数据库中的标样数据。

9.3.3 对每个标准样品的X射线谱中选定的被测元素峰进行编辑。

9.3.4 根据被分析试样的元素种类,挑选进行过编辑的标准样品的X射线谱,编辑并建立分析不同试样的标准样品数据文件。

### 9.4 定量分析

9.4.1 根据样品的特征,采用合适的测量条件及调入X射线能谱定量分析程序,调入或建立分析试样所需的标准样品数据文件。

9.4.2 收集试样的定量分析用X-射线能谱,选用与建立标样数据库完全一致的测量条件进行谱的收集。

#### 9.4.3 进行重迭谱峰剥离

选择多重线性最小二乘拟合的方法或高斯拟合法进行重迭峰的剥离。必要时应使用成分相近的标样进行验证。

#### 9.4.4 扣除本底

9.4.4.1 使用不同模型,如高帽数字滤波法等扣除本底。

9.4.4.2 或用设置两个本底窗口的方法进行本底扣除,这时应将本底窗口设置在最感兴趣的元素谱峰的近侧。并应尽可能将其分别设置在能谱的高、低能量段处。

9.4.4.3 或沿谱图本底用手动划线法扣除本底。

9.4.5 计算各元素的特征X射线相对强度比。

9.4.6 进行修正计算,修正的基本方法见GB/T 15074《电子探针定量分析方法通则》。

## 10. 允许误差

以下规定适用于不包含超轻元素的样品

10.1 对平坦的无水分、致密、稳定和导电良好的样品,定量分析总量偏差 $\leq \pm 3\%$ 。

10.2 对于不平坦样品,可用三点分析结果的平均值表示,总量偏差 $\leq \pm 5\%$ 。

10.3 如确认没有遗漏元素时,在满足10.1,10.2的条件下,允许使用归一化值作为定量分析结果。偏差 $> \pm 5\%$ 时,只能作半定量分析结果处理。

- 10.3 主元素 ( $>20\%wt$ ) 的允许的相对误差 $\leq 5\%$ ;
- 3%wt $\leq$ 含量 $\leq 20\%wt$ 的元素, 允许的相对误差 $\leq 10\%$ ;
  - 1%wt $\leq$ 含量 $\leq 3\%wt$ 的元素, 允许的相对误差 $\leq 30\%$ ;
  - 0.5%wt $\leq$ 含量 $\leq 1\%wt$ 在的元素, 允许的相对误差 $< 50\%$ 。

## 11. 分析结果的发布

- 11.1 应说明选用的仪器型号, 采用的工作电压。
- 11.1.2 应说明选用标准样品的种类、级别。
- 11.1.3 应说明选用修正计算方法的名称。
- 11.1.4 对于低于0.1%wt的分析值应有分析方法的补充说明。

附加说明:

本标准由全国探针分析标准样品标准化技术委员会提出  
本标准由全国探针分析标准样品标准化技术委员会归口  
本标准起草单位: 北京有色金属研究院、地矿部矿床地质研究所等  
本标准主要起草人: 刘安生、周剑雄等

**此稿可能与最终出版稿有些变动, 请以正式出版稿为准**