

EDS定量分析标样、标准方法及 分析误差

摘自“中国科学院上海硅酸盐研究所
李香庭先生”

摘编人: Zjx@cags.net.cn

我所EDS使用概况

- 现有牛津能谱仪6台，其中INCA Energy 4台。EPMA定量分析通常也用EDS，当分析的元素含量低、分析准确度高（如计量认证报告）或者元素有峰重叠时，才考虑用WDS分析。
- 我们近两次参加的国家实验室认可委举行的WDS、EDS定量分析的比对实验中,也是用EDS分析的，都已通过考核。我们认为牛津公司的INCA Energy 界面友好、定量结果准确度高(XPP定量分析程序)。

微束分析标准化

微束分析(TEM、SEM、EPMA分析等)标准化工作在国际贸易、产品测试及科研等过程中起重要作用,要保证测试数据的有效、数据的国际互认,必须通过相关认证。如果单位未通过认证,其报告无法律效力。打官司、成果鉴定等都要计量认证报告。要通过认证,必须有项目分析的标准方法和标准样品。

微束标准化工作现在已经引起各单位的重视。中国标准化管理委员会负责全国的标准化工作,对微束标委会工作很重视。

中国微束分析标准化发展过程

- 中国微束分析标准化工作起步较早，1984年在香山成立了全国电子探针标准样品标准化技术委员会，1995年改名为全国微束分析标准化技术委员会，主要任务是制定、审查国家微束分析的文字标准和实物标准，参与国际微束分析标准的制定和讨论。

ISO/TC 202

- 1992年由国际标准化组织（ISO）投票同意中国提出的成立国际微束分析技术委员会：ISO/TC 202,秘书处在中国，主席由中国人担任。现在世界有188个TC，基本都在美国、英国、德国和日本等发达国家。中国只有这一个TC，对中国的标准化工作及标准化工作的国际地位提高起了重要作用。现在ISO/TC 202每年组织、召开一次国际会议，负责制定、讨论国际标准。

实验室认证、认可的条件

- 1、SEM、EPMA、EDS等仪器必须经过权威部门的检定，一般2—3年检定一次，过检定期的仪器，测试的数据无效。至今EDS无检定规程，只作为其他仪器的一个附件。
- 2、必须有项目分析的标准方法
- 3、必须有标准样品
- 4、人员素质，经考核有上岗证
- 5、实验室环境符合要求

标准分析方法

- **标准分析方法**是技术发展的总结，是保证分析准确度所必须的技术文件，有国际、国家标准、行业标准、地方标准等。
- 计量认证(CMA)、实验室认可(CNAL)及ISO9000等认证时，首先检查标准样品及标准方法。所分析检测的项目，必须有相应的标准检测方法。要根据标准方法进行分析，要采用有效的国家标准。标准方法使用的有效期一般为5年，超过5年的标准方法应检查是否已重新修改，是否继续有效。

国际标准

- 是指国际标准化组织（ISO）、国际电工委员会（IEC）和国际电信联盟（ITU）制定的标准，以及国际标准化组织确认并公布的其它国际组织制定的标准。
- 我国许多产品质量低的原因是执行的标准水平太低。现在要向国际标准靠拢。
- 国家现在非常重视采标工作：等同采用或修改采用。

标准的选择

- 选用标准的顺序： 国际、国家、行业、地方标准。无上述标准时，可选用有知名度的技术组织或有关科技文献，或杂志上发表的方法并经实验室主管确认。使用非标准方法时应证得委托方同意，并形成文件。

现有的标准方法

- 84年成立标委会以来,共发布文字标准27项,其中TEM: 4项,其余是EPMA/SEM/EDS分析标准。包括仪器检定规程、定量分析方法、样品及标样制备方法等.与能谱定量分析方法有关的独立标准:“通则”、黄金制品成分分析及镀层厚度分析等,EDS独立标准相对比较少,但WDS分析的标准大都说明EDS可参照执行。

全国微束标委员会制定的国家标准

- 1. **GB/T4930-93** 电子探针分析标准样品通用技术条件
14595-FDIS
- 2. **GB/T15074-94** 电子探针定量分析方法通则 **22489-**
- 3. **GB/T15075-94** 电子探针分析仪的检定方法
- 4. **GB/T15244-2002** 玻璃的电子探针定量分析方法
- 5. **GB/T15245-2002** 稀土氧化物的电子探针定量分析方法
- 6. **GB/T15246-2002** 硫化物矿物的电子探针定量分析方法
- 7. **GB/T15247-94** 碳钢和低合金钢中碳的电子探针定量分析方法
- 8. **GB/T14593-93** 山羊绒、绵羊毛及其混合纤维定量分析方法

- **17751-DIS**
- **9. GB/T15617-2002 硅酸盐矿物的电子探针定量分析方法**
- **10. GB/T15616-95 金属及合金电子探针定量分析方法**
- **11. GB/T16594-94 微米级长度的扫描电镜测量方法**
- **12. GB/T 17359-98 电子探针和扫描电镜X射线能谱定量分析通则**
- **13. GB/T17360-98 钢中低含量Si、Mn的电子探针定量分析方法**
- **14. GB/T17361-98 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**

环渤海区域网络培训教材

- 15. GB/T17632-98 黄金饰品的扫描电镜X射线能谱分析方法
- 16. GB/T17363-98 黄金制品的电子探针定量测定方法
- 17. GB/T17364-98 黄金制品中金含量的无损定量分析方法
- 18. GB/T17365-98 金属与合金电子探针定量分析样品的制备方法
- 19. GB/T17366-98 矿物岩石的电子探针分析试样的制备方法
- 20. GB/T17506-98 船舶黑色金属腐蚀层的电子探针分析方法
- 21. GB/T17507-98 电子显微镜-X射线能谱分析生物薄标样通用技术条件 (TEM)
- 22. GB/T17722-99 金覆盖层厚度的扫描电镜测量方法
- 23. GB/T17723-99 黄金制品镀层成分的X射线能谱测量方法
- 24. GB/T 18295-2001 油气储层砂岩样品扫描电子显微镜分析方法
- 25. GB/T 18735-2002 分析电镜 (AEM/EDS) 纳米薄标样通用规范(TEM)
- 26. GB/T18873-2002 生物薄试样的透射电子显微镜-X射线能谱定量分析通则 (TEM)
- 27. GB/T18907-2002 透射电子显微镜选区电子衍射分析方法 (TEM)

标准方法应用现状

- 有些人不知道国家有哪些标准方法。关于仪器检定已经有国家标准，但还有人自己制定“自检规程”，有的用行业标准。有国家标准应按国家标准进行检定，不能自检。现在大型仪器的检定还比较混乱，有的评审员自己也不太清楚，标准本身也有些问题，大型仪器检定存在许多实际问题，现在出具的仪器检定报告都是检测报告，不是检定报告。
- 定量分析不用国家标准。分析方法细则不是按国家标准制定，或者已经有国家标准自己重新制定分析方法。

实施细则

- 当国家标准方法不能满足某些检测要求时，例如只有“方法通则”，可根据“方法通则”制定检测的实施细则，经检验机构技术负责人批准后，可以实施。

标准方法基本能满足要求

- 目前EPMA、SEM、EDS的标准方法，还不能完全满足所有试样测试的要求，特别是能谱分析方法，但基本都有通则，可根据通则制定实施细则，对一般检测工作可以满足。对TEM的标准方法少，国家级标样一个都没有，定量结果无可比性。

标准样品

- **标准样品（简称标样）**是定量分析的直接参比物，是量值传递的工具。标准样品在实验室的计量认证、ISO的质量认证及实验室认可等考核中，是必不可少的。标准样品不是本单位研制的样品，也不是仪器自带的样品，是指经过国家标准化行政部门批准的标样。认证中必须检查标样证书、标准样品相关数据、标样发放单位是否合法，是否在有效期内等。

标样种类

- 仪器检定及定量分析、分辨率检测等使用的标样，现有微束实物标样约140个。
- 标样种类：金属及合金、矿物、稀土、氧化物、单晶、超轻元素及分辨率标样。

纯金属标样

- 对纯金属（贵金属除外）国内和国外还没有标样。如果是从微束分析标委会购买的纯金属，可以由微束分析标委会出证明，说明国家现在不设纯金属标样，只有研究标样，认证时给予认可。

标样应用现状

- 1.许多EPMA、SEM—EDS实验室无标样或少标样。有的单位只有一个Co标样。2.有人不知道什么是标样，不能把随仪器带来的样品作标样，成分准确可靠的样品也不是标样。
- 3.不用或不会用标样。要根据样品的组成、含量、结构等选择标样。没有标样的定量不是真正的定量。虽然EDS无标样定量数据对许多分析要求，已经可以接受，但现在还无国家标准，计量认证报告等不被承认。
- 不知那里有标样。

定量结果及允许误差

- 定量结果由计算机自动打印，不同仪器打印结果中小数点后保留的位数不同，必须正确选取有效位数。对WDS定量结果，小数点后保留两位数。EDS定量分析结果，小数点后保留一位。WDS检测极限一般为0.01%—0.05%，低于0.01%的分析值应有分析方法的补充说明。EDS检测极限一般为0.X%。

- 定量结果以质量百分比（习惯用重量百分比wt%表示）和摩尔比MOL%表示。MOL%为wt%÷分子量后归一化得出。定量分析试样一般要求抛光成镜面，定量结果一般取不同三点的平均值。

- 含量 $C > 102\%$ ，可能有以下原因产生：
： 标样表面污染、不平；其他元素干扰；
离子迁移及标样选择不当等。
- 含量 $C < 98\%$ ，可能有如下原因：试样不平或有气孔；元素漏测；试样含水、试样不稳定（如离子迁移）有元素挥发、标样选择不当。

定量结果的误差表示方法

- 总量误差、标准偏差、准确度、精度等。这些误差概念及定义有些混乱，按JJF1001-98国家标准对几种误差的定义如下：
- 测量误差：测量结果与被测量真值之差。测量误差可以用绝对误差表示，也可以用相对误差表示。

- **相对误差**：测量误差除以被测量的真值。由于真值不能确定，实际上用的是约定真值。
- **测量精密度(Precision of measurement)**：表示测量结果中**随机误差**大小的程度。
- 测量精密度是指在规定条件下对被测量进行多次测量时，所得结果之间符合的程度。测量精密度可简称为**精度**。

- 测量正确度（correctness of measurement）：表示测量结果中**系统误差**大小的程度。
- 测量正确度反应了在规定条件下，测量结果中所有**系统误差的综合**。理论上对已定系统误差可用修正值来消除，对未定系统误差可用不确定度来估计。
- 测量准确度：表示测量结果与被测量的（约定）真值之间的一致程度。**测量准确度反应了测量结果中系统误差与随机误差的综合；准确度又称精确度。**

总量误差

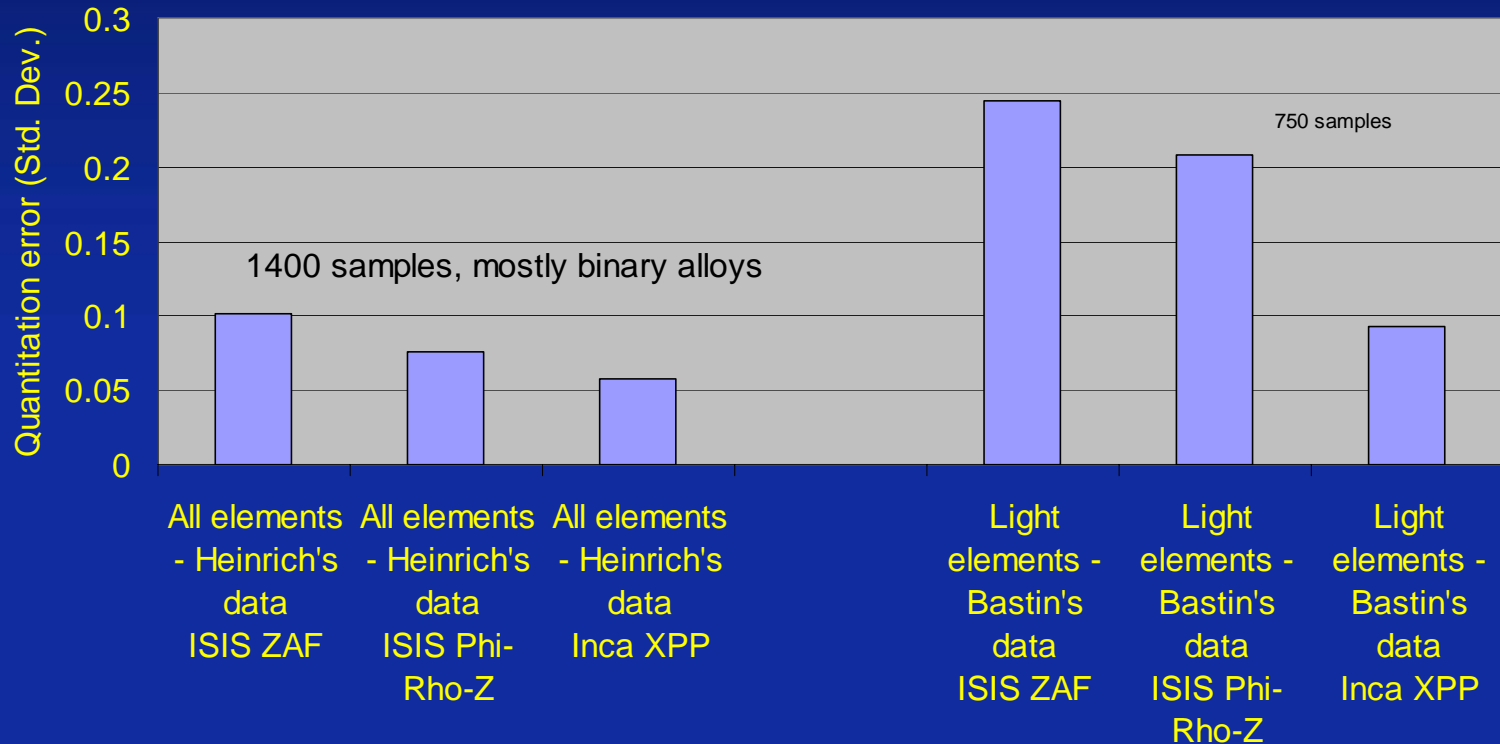
- EPMA和EDS的定量分析误差习惯上用总量误差、准确度、标准偏差、相对误差等表示。不同试样及不同条件定量分析时误差不同，一般情况下，WDS定量分析总量误差为1%—3%。不同类型试样的定量分析方法,国家标准都规定了允许误差。例如玻璃的总量误差为±3%；稀土氧化物总量误差为±2%；黄金制品金含量的准确度优于2%。EDS定量分析误差稍大，特别是有峰重叠及元素含量低的试样，EDS分析结果不如WDS.

XPP定量修正方法

- XPP法类似于PRZ方法。深度分布函数 $\phi(\rho z)$ 积分表达式包含原子序数和吸收效应，通过蒙特卡洛模拟计算。该方法对吸收严重的试样，例如重元素与轻元素存在于同一试样的定量分析时，定量结果明显好于其他方法。由Heinrich提供的1400个合金试样，及Bastin提供的750个轻元素试样进行定量结果表明，所有元素的标准偏差均优于 ZAF 及 PRZ方法。INCA Energy只有XPP定量分析程序。

不同定量方法标准偏差

INCA XPP is the most accurate quantitation available
- and gives much better light element performance



EDS定量分析误差

- “电子探针和扫描电镜X射线能谱定量分析通则”国家标准，规定了EDS的定量分析的允许误差（不包括含超轻元素的试样）。对平坦的无水、致密、稳定和导电良好的试样，定量分析**总量误差**小于 $\pm 3\%$ 。

EDS分析的相对误差

- 主元素 ($>20\% \text{ wt}$) 允许的相对误差 $\leq \pm 5\%$ 。
- $\pm 3\% \text{ wt} \leq \text{含量} \leq 20\% \text{ wt}$ 的元素，允许的相对误差 $\leq 10\%$ 。
- $\pm 1\% \text{ wt} \leq \text{含量} \leq 3\% \text{ wt}$ 的元素，允许的相对误差 $\leq 30\%$ 。
- $\pm 0.5\% \text{ wt} \leq \text{含量} \leq 1\% \text{ wt}$ 的元素，允许的相对误差 $\leq 50\%$ 。

- 对于不平坦试样，可用三点分析结果的的平均值表示，或在总量误差小于等于 $\pm 5\%$ 的情况下，如确认没有漏测元素时，允许使用归一化值作为定量分析结果。偏差大于 $\pm 5\%$ ，只能作为半定量结果处理。
- 新型能谱仪(例如INCA Energy)的定量结果误差，一般都优于上述国家标准所规定的误差，国家标准是对大多数现有仪器所能达到的标准，而不是最先进仪器的所能达到的指标。

EDS无标样分析

- 虽然无标样定量分析方法现在无国家标准，但在不平试样、粉体试样及要求不高的一般分析研究中，应用还比较广泛，现在正在考虑制定“EDS无标样定量分析方法”国家标准。
- 无标样定量是通过数据库、理论计算进行定量。

无标样定量的优化

- **定量优化 (Quant Optimization)**
- INCA 数据库标准数据是在特定条件下测定的，仪器不同(出射角等不同)，测试条件（电压、电流、工作距离等）变化，数据必须修正。用一个标样对电流、探测器增益等进行修正，实际是对数据库数据全面修正，或称优化。
- **优化（校准）用标样：** Si (5kV) ; Ti(10kV); Co(20kV)
- 试样分析时的加速电压、电流要与校准时的加速电压、电流相同。

何时进行定量优化

- 1、无标样定量时要优化；
- 2、相对误差要求小于5%；
- 3、低能量X射线测定，即加速电压小于15kV，原子序数Z小于11；
- 4、基体修正量大的试样（轻、重元素混合的试样）

优化时间间隔及谱能量选择