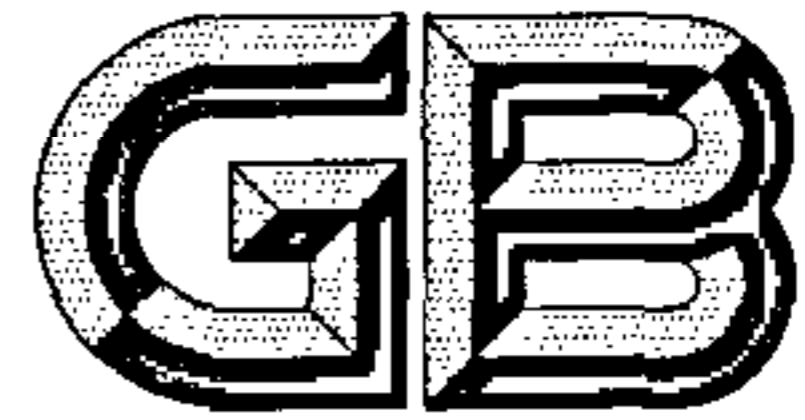


ICS 37.020
N 33



中华人民共和国国家标准

GB/T 17359—1998

电子探针和扫描电镜 X 射线能谱 定量分析通则

General specification of X-ray EDS quantitative analysis
for EPMA and SEM

1998-05-08 发布

1998-12-01 实施

国家质量技术监督局 发布

前 言

在电子探针和扫描电镜微分析领域,X射线能谱分析技术在近十多年来有了飞速的发展,在金属材料研究、矿物鉴定和分析、半导体材料、冶金、地质、石油勘探等部门都获得了广泛的应用。我国已有各种能谱仪 500 多台,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。

本标准由中国有色金属工业总公司北京有色金属研究总院、地矿部地质科学研究院矿床地质研究所、核工业部北京地质研究院共同负责起草。

本标准主要起草人:刘安生、周剑雄、张宜。

中华人民共和国国家标准

电子探针和扫描电镜 X 射线能谱 定量分析通则

GB/T 17359—1998

General specification of X-ray EDS quantitative analysis
for EPMA and SEM

1 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 4930—93 电子探针分析标准样品通用技术条件

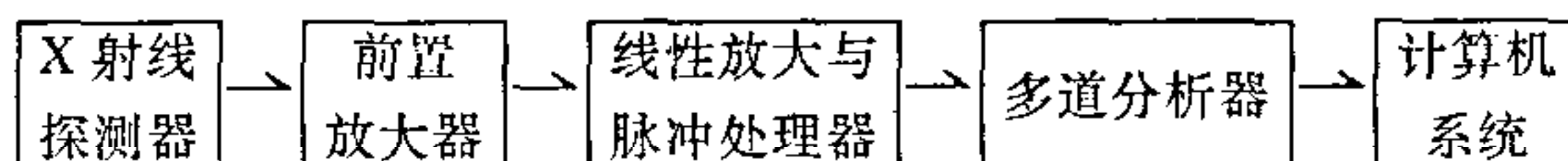
GB/T 15074—94 电子探针定量分析方法通则

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,利用半导体探测器的能量色散特性,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 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 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他导电膜。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,可选用相应机构认可的研究标样(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,用扫描图像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 min,使其工作稳定。
 - 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叠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,可通过增加 X 射线探测器的窗口厚度值参数进行修正。
- 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,使峰位漂移小于 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 定量分析时,应校检半导体探测器的分辨本领,对 Be 窗探测器,检查可用纯 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,手动或自动输入到计算机中,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:	25 kV
硫化物:	20 kV
硅酸盐和氧化物:	15 kV
超轻元素(<F):	10 kV

8.2 调节电子束入射束流的大小,通常为 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-10}$ A,使 X 射线总计数率在 2 000~3 000 cps 范围内(生物样品可在 800 cps 左右),并使死时间小于 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他线系:K α 、L α 、M α 、K β 、L β 、M β 。

8.3.2 推荐采用的线系:

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

8.3.3 选择不受重叠峰、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 s。或使全谱总计数大于 200 000。在测量低含量元素并有精度要求时,应适当延长计数时间。使满足下式要求:

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

式中: N_p ——该元素谱峰处计数;

N_b ——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(25 kV)和计数时间(100 s),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) 其他材料数据库(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 进行重叠谱峰剥离

选择多重线性最小二乘拟合的方法或高斯拟合法进行重叠峰的剥离。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。

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,定量分析总量偏差小于±3%。

10.2 对于不平坦样品,可用三点分析结果的平均值表示,或在总量偏差小于等于±5%的情况下,如确认没有遗漏元素时,允许使用归一化值作为定量分析结果。偏差大于±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≤5%;

3% wt≤含量≤20% wt 的元素,允许的相对误差≤10%;

1% wt≤含量≤3% wt 的元素,允许的相对误差≤30%;

0.5% wt≤含量≤1% wt 的元素,允许的相对误差≤50%。

11 分析结果的发布

11.1 定量分析结果的报告格式参见 GB/T 15074,并应附有以下具体说明。

11.2 应说明选用标准样品的种类、级别。

11.3 应说明选用修正计算方法的名称。

11.4 多数元素的能谱探测极限约在 0.1% wt 左右,对于低于 0.1% wt 的分析值应有分析方法的补充说明。

附表1 国家级标准样品

国 标 号	名 称	国 标 号	名 称
一、金属及合金类标样:		GSB A70014	蔷薇辉石 $(\text{Mn, Fe, Ca})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
GSB A70123	金银 Au-Ag(22 K)	GSB A70016	白铅矿 PbCO_3
GSB A70124	金银 Au-Ag(18 K)	GSB A70017	白钨矿 CaWO_4
GSB A70125	合金 Au-Ag(12 K)	GSB A70020	顽火辉石 $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
GSB A70122	金 Au	GSB A70018	铌酸钾 KNbO_3
GSB A70001	钌 Os	GSB A70022	黄铁矿 FeS
GSB A70002	铱 Ir	GSB A70023	氟方钠石 $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)(\text{Cl})_2\text{I}$
GSB A70003	铑 Rh	GSB A70021	镁铝榴石 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
GSB A70004	钌 Ru	GSB D33002	铬铁矿 $(\text{Fe, Mg})\text{Gr}_2\text{O}_4$
GSB A70063	钛铝合金 Ti-Al(TA4)	GSB D53002	透辉石 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
GSB A70064	钛铝合金 Ti-Al(TA5)	GSB A70013	天然刚玉 Al_2O_3
GSB A70065	钛铝合金 Ti-Al(TA7)	GSB A70038	红钛锰矿 MnTiO_3
GSB A70066	钛铝合金 Ti-Al(TC4)	GSB A70070	方铅矿 PbS
GSB A70061	铜镍合金 Cu-Ni(B10)	GSB A70069	闪锌矿 ZnS
GSB A70062	铜镍合金 Cu-Ni(B30)	GSB A70079	辉铋矿 Sb_2S_3
GSB A70057	铁铬镍 Fe-Cr-Ni	GSB A70076	硫化镉 CdS
GSB A70067	钛铌合金 Ti-Nb	GSB A70098	脆硫铋铅矿 $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{FeS}_{14}$
GSB A70083	碲化镉 CdTe	GSB A70099	光线石 $(\text{Cu, Fe, Al})_3(\text{AsO}_4, \text{PO}_4, \text{SiO}_4)(\text{OH})_3$
GSB A70086	砷化锌 ZnAs_2	GSB A70005	熔融玻璃 CeO_2
GSB A70087	硒化镉 CdSe	GSB A70006	熔融玻璃 Cd_2O_3
GSB A70082	砷化铟 InAs	GSB A70007	熔融玻璃 Dy_2O_3
GSB A70090	碲化铅 PbTe	GSB A70008	熔融玻璃 Er_2O_3
GSB A70084	铜镍合金 Cu-Ni(B19)	GSB A70009	熔融玻璃 Tm_2O_3
GSB A70092	镍磷合金 Ni-P	GSB A70012	熔融玻璃 Lu_2O_3
GSB A70101	合金 0Cr20Mn2	GSB A70011	熔融玻璃 Y_2O_3
GSB A70100	合金 0Cr14Ni6Mn	GSB A70037	六硼化镧 LaB_6
GSB A70102	合金 5Cr10Ni12SiMo	GSB A70034	六硼化铈 CeB_6
GSB A70103	合金 7Cr2NiMnAl	GSB A70035	六硼化镨 PrB_6
GSB A70104	合金 10W2Mo	GSB A70036	六硼化钕 NdB_6
GSB A70115	铝镁合金 Al-Mg	GSB A70071	五磷酸镧 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$
GSB A70116	铝硅合金 Al-Si(2#)	GSB A70074	五磷酸镨 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$
GSB A70117	铝硅合金 Al-Si(5#)	GSB A70073	五磷酸钕 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$
GSB A70095	砷化锌 ZnAs_2	GSB A70072	五磷酸钐 $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$
GSB A70078	硫化铋 Sb_2S_3 (人工)	GSB A70075	五磷酸铒 $(\text{Er, Y})\text{P}_5\text{O}_{14}$
∴		GSB A70093	锡石 SnO_2
二、矿物类标样:		GSB A70025	玻璃 V-P-Pb
GSB A70015	硅灰石 CaSiO_3		

附表 1 (完)

国 标 号	名 称	国 标 号	名 称
GSB A70026	玻璃 V-P-K	GSB A70029	硼酸铝钕 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_{43}$
GSB A70085	氧化碲 TeO_2	GSB A70030	钛氧磷酸钾 KTiOPO_4
GSB A70068	石英 SiO_2	GSB A70032	β 硼酸钡 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
GSB A70041	氧化铬 Cr_2O_3	GSB A70033	铈酸锶钡 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_5$
GSB A70040	氧化锰 MnO_2	GSB A70001	钆镱石榴石 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$
GSB A70042	氧化钴 CoO	GSB A70096	钒酸钙 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$
GSB A70039	氧化镍 NiO	GSB A70089	钛酸钡 BaTiO_3
GSB A70097	氧化锌 ZnO	GSB A70088	钛酸锶 SrTiO_3
GSB A70077	方镁石 MgO	GSB A70106	硅酸铋 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
GSB A70081	氧化铋 Bi_2O_3	GSB A70019	含硼金刚石 C(B)
GSB A70105	氧化铀 UO_2	GSB A70024	金刚石 C
GSB A70085	氧化碲 TeO_2	GSB A70080	碳化硅 SiC
GSB A70027	BGO 晶体 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	GSB A70121	钆镱石榴石 $\text{Gd}_3\text{Ca}_5\text{O}_{12}$
GSB A70031	铌酸锂 LiNbO_3	GSB A70120	赤铁矿 Fe_2O_3

附表 2 全国微束标准化技术委员会认可的研究标样

编号	名 称	编号	名 称
一、金属及合金类标样		J24	锰 Mn
J1	锗 Ge	J25	磷化铟 InP
J2	钒 V	J26	钼 Mo
J3	碲 Te	J27	钨 W
J4	钛 Ti	J28	钽 Ta
J5	锆 Zr	J29	铼 Re
J6	铁 Fe	J30	铋 Bi
J7	砷化镓 GaAs	J31	镉 Cd
J8	铝 Al	J33	钪 Sc
J9	铟 In	J38	钯 Pd
J10	锌 Zn	J39	镁 Mg
J11	铜 Cu	J55	硒化锌 ZnSe
J12	镍 Ni	J56	锑化铟 InSb
J13	硅 Si	二、矿物类标样	
J14	铌 Ni	K1	重晶石 BaSO_4
J15	银 Ag	K3	歪长石 $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
J19	钴 Co	K5	锆石 ZrSiO_4
J20	锡 Sn	K6	菱镁矿 MgCO_3
J21	锑 Sb	K8	赤铁矿 Fe_2O_3
J22	铬 Cr	K10	磷钇矿 YPO_4
J23	铅 Pb		

附表 2(完)

编号	名称	编号	名称
K11	钛铁矿 FeTiO_3	三、稀土类标样:	
K12	铬尖晶石 $(\text{Fe. Mg})(\text{Al. Cr. Fe})_2\text{O}_4$	X2	熔融玻璃 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$
K13	镁橄榄石 $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$	X3	熔融玻璃 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{CeO}_2$
K16	钽锰矿 $(\text{Ta. Nd})(\text{Mn. Fe})\text{O}_3$	X4	熔融玻璃 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{CeO}_2$
K17	辉石 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	X5	熔融玻璃 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$
K20	黝方钠石 $(\text{Na. Ca})(\text{AlSiO}_4)(\text{SO}_4)$	X6	熔融玻璃 Eu_2O_3
K21	橄榄石 $(\text{Mg. Fe})_2\text{SiO}_4$	X8	熔融玻璃 Tb_4O_7
K22	磁铁矿 Fe_3O_4	X13	熔融玻璃 Yb_2O_3
K24	黑云母 $\text{K}_2(\text{Mg. Fe})_4\text{Si}_8\text{Al}_2\text{O}_{20}(\text{OH}_4)$	X21	五磷酸铈 $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$
K25	金云母 $\text{K}_2\text{Mg}_6\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}\text{F}_6$	X25	五磷酸铈 $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$
K26	磷灰石 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{FOH})$	X26	五磷酸钆 $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$
K27	钽铁矿 $(\text{TA. ND})\text{FeO}_3$	X27	五磷酸铽 $\text{TbP}_5\text{O}_{14}$
K28	方解石 CaCO_3	X28	五磷酸钬 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$
K29	钽酸锂 LiTaO_3	X30	五磷酸铒 $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$
K30	铌酸锂 LiNbO_3	X31	五磷酸镱 $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$
K31	钼铅矿 PbMO_4	X32	五磷酸镱 $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$
K32	硫砷银矿 AgAsS_2	X33	五磷酸镧 $\text{LuP}_5\text{O}_{14}$
K36	铁橄榄石 Fe_2SiO_4	X34	五磷酸钇 YP_5O_{14}
K37	蓝晶石 Al_2SiO_5	四、人造氧化物类标样:	
K39	天青石 SrSO_4	Y1	刚玉 Al_2O_3
K40	钼酸铅 MoPbO_4	Y12	氧化铁 Fe_2O_3
K42	硬石膏 CaSO_4	Y17	赤铜 Cu_2O
K44	钾长石 KAlSi_3O_8	Y21	金红石 TiO_2
K45	钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	五、单晶类标样:	
K48	氟化锂 LiF	D2	钇榴石 YAlO_3
K49	氟化钡 BaF_2	D8	YAG 晶体 $\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{12}$
K50	萤石 CaF_2	D10	BGO2 晶体 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$
K53	硫化锗 GeS	D11	SBN2 晶体 $\text{SrBaNb}_4\text{O}_{10}$
K55	辉铋矿 Bi_2O_3	D12	偏硼酸锂晶体 LiB_3O_5
K56	辉钼矿 MoS_2	D14	钨酸锌晶体 ZnWO_4
K57	硫化锡 SnS	六、超轻元素类标样:	
K58	辰砂 HgS	C2	玻璃碳 C
K59	硫锰矿 MnS	C5	硼 B
K60	黄铜矿 CuFeS_2	C6	氮化硼 BN
K61	雌黄 As_2S_3		
K62	辉银矿 Ag_2S		
K64	毒砂 FeAsS		

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
电子探针和扫描电镜 X 射线能谱
定量分析通则
GB/T 17359—1998

*

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

无锡富瓷快速印务有限公司印刷
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 3/4 字数 15 千字
1998年12月第一版 1998年12月第一次印刷
印数 1—800

*

书号: 155066·1-15359

*

标 目 356—32