

岛津电子探针应对超轻元素 Be 的解决方案和分析方法

EPMA-014

摘要：描述了轻元素测试的难点所在，以及岛津 EPMA 在测试轻元素方面提供的解决方案，解释了设计的意义所在。以绿柱石和铍方钠石矿物为实际测试案例，给出了分析方法，并强调了测试过程中的一些注意事项。

关键词：超轻元素 高取出角 分光晶体 绿柱石 铍方钠石 电子探针

自 1951 年 Raymond Castaing 的博士论文奠定了电子探针显微分析仪（EPMA）的理论及基体效应的修正以来，基本原理没有改变过。随着新技术、新工艺、新材料和计算机的高速发展，以及新的学科及工业生产对数据方面的更高要求，都促进 EPMA 的硬件和软件的不不断改进和优化。定量测试方面，由人工合成的具有高灵敏度的晶体（PET,ADP 等）取代了天然矿物（早期广泛使用的云母和石英等）、全聚焦晶体的广泛使用、新材料制作的薄膜薄窗、全数字化的数据采集以及不断修

正的理论计算模型等都使得测量精度逐渐提高。其中，轻元素和超轻元素的定量测试是一个重要而复杂的问题。岛津在硬件方面采用人工合成多层膜的大晶面间距作为分析轻元素的专用晶体、新材料制作的有机薄窗，可减少对轻元素特征 X 射线的吸收、兼具灵敏度和分辨率的 4 英寸约翰逊型全聚焦分光晶体和 52.5°高取出角。这些优良特性的组合，使得岛津在轻元素和超轻元素的测试表现格外优异。

实验部分

1.1 仪器

岛津电子探针 EPMA-1720



1.2 仪器配置

X 射线检出角：52.5°

罗兰圆尺寸：统一 4 英寸

晶体类型：约翰逊型全聚焦晶体

通道数：5 通道共 10 种晶体

1.3 分析条件

测试参数

加速电压（AccV）：10 kV

束流（Beam Current）：定量分析 20 nA

测试时间（Sampling time）：定量分析 10 s，其中 Be 50 s，背景 20 s；

峰形分析：1 s/point

强度单位（Unit）：Counts、Wt%

1.4 样品处理

镶嵌、机械磨制及抛光，表面热蒸镀碳膜后测试。

结果与讨论

2.1 轻元素的测试难点及岛津的解决方案

(1) 由于电子束进入试样内部交互作用后产生的特征 X 射线要从试样基体出射出去有一定的路程，而轻元素的特征 X 射线具有长波长低能量的特性，穿透性较差，极易被样品本身基体所吸收，岛津 EPMA 较高的取出角对于低含量轻元素的测量具有明显的优势。其原理如图 1 所示，假使特征 X 射线产品的深度为 $1\ \mu\text{m}$ 时，取出角为 40° 的仪器相对于岛津 52.5° 取出角的 EPMA，两者的出射路程差可达 $\Delta L = b - a = 1/\sin 40^\circ - 1/\sin 52.5^\circ = 1.556 - 1.261 = 0.295\ \mu\text{m}$ 。高取出角能够显著地缩短出射路程。这在轻元素测试方面是很重要的，另外高取出角还能带来更好的空间分辨率、更少的二次荧光等优势。

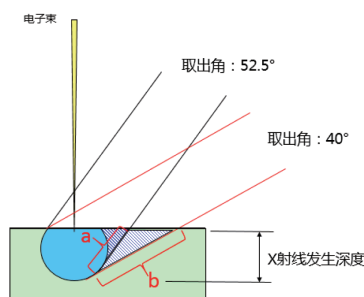


图1 不同取出角对特征X射线路程的影响示意图

(2) 统一尺寸的全聚焦分光晶体的采用

早期在 EPMA 上使用的灵敏度较差的平板晶体现已被弯晶全面取代。现在广泛使用的弯晶有两类，一类是将晶体弯曲成罗兰圆半径两倍的弯晶，称为约翰型晶体也叫半聚焦型晶体，另一类是在第一类的基础上再将晶体内弯曲面机械磨出一个罗兰圆半径的曲面，此类晶体称为约翰逊型晶体或全聚焦晶体。全聚焦型分光晶体，罗兰圆内所有的点都能保持正确的布拉格角，从而使得衍射的特征 X 射线都能汇聚到检测器的前端狭缝，可以获得更高的检测灵敏度。

罗兰圆的半径越大，对特征 X 射线的分辨率越好，罗兰圆的半径越小，灵敏度会越好。如果使用半聚焦型的光晶晶体，灵敏度和分辨率不能很好的兼顾。需要灵敏度时，选择尺寸较小的分光晶体，同时把特征 X 射线检测器前端的狭缝调大，但难免会造成分辨率的变差；而需要分辨率时，则需要选择较大尺寸的分光晶体，同时把检测器狭缝缩窄，将会造成灵敏度的下降。岛津 EPMA 使用统一 4 英寸的全聚焦晶体，无需额外选择和设置，即可获得更好的灵敏度和分辨率。

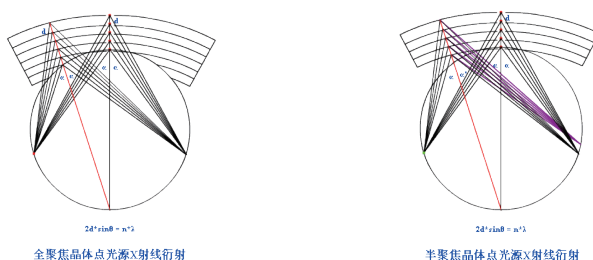


图2 全聚焦和半聚焦晶体

(3) 对轻元素吸收较小的有机膜薄窗检测器

检测器有两类，一类是封闭性计数器，窗口材料一般是铍，铍的原子序数很低，对 X 射线有良好的透过率。但对于长波长的轻元素特征 X 射线，一定厚度的铍窗材料仍然对其有不少的吸收，这个时候会选择有机膜窗口。有资料表明，Mg K α 对 6 μm 厚的 mylar 只有不到 30% 的穿透率，而 Na K α 更是低于 10%，而 1 μm 厚的 polypropulene 对 F K α 可达 60% 透过性，0.4 μm 的 formvar 更是高达近 80% 的穿透性，所以轻元素的检测器需要用到超薄窗。

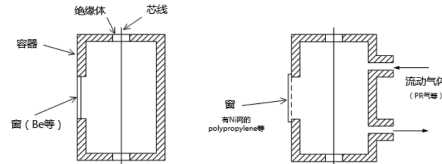


图3 特征X射线检测器

(4) 专用的高灵敏度大晶面间距分光晶体

轻元素的特征 X 射线波长较长，需要大晶面间距的分光晶体。已很难找到具备此类大晶面间距同时又能保持较好的衍射系数的天然晶体。岛津具有多年的晶体生成经验，对于轻元素的测试，提供种类丰富的专用晶体，如 LSA55 可用于测试 F、O 和 N，LSA70 可测试 O 和 N，LSA120 用于测试 C 和 B，LSA200 用于测试 B 和 Be 等。

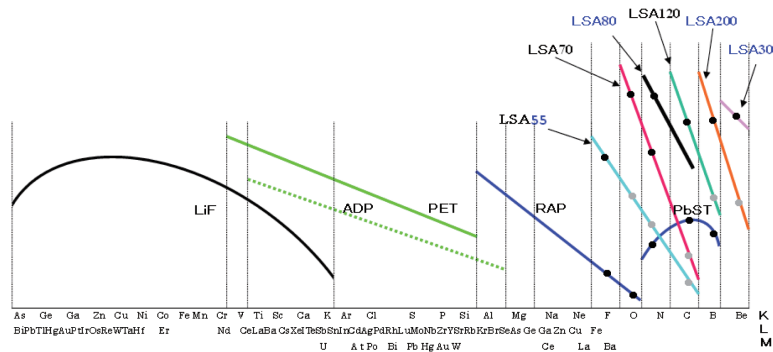


图4 多达11种分光晶体可供选择

2.2 绿柱石 (Beryl) 试样的定量测试

绿柱石是最常见的含铍矿物，为六方环状硅酸盐结构，具有较高的硬度和较强的化学稳定性，属于重要的宝石矿物。广泛分布于稀有金属花岗岩或花岗伟晶岩中，其微量元素含量的变化具有重要的地球化学示踪意义 [1]。

使用岛津电子探针 EPMA-1720 测试绿柱石，定性分析谱图见图 5，其中在长波段的测试晶体 LSA200 上对应 Be K α 位置处出现了复杂的峰形干扰，不易判定。使用状态分析的方法对 Be K α 峰位附近进行详细扫描，见图 6.a，试样中含量较高的 Si 的高次线在此处存在干扰。使用 PHA（脉冲高度分析器）过滤掉高次线的干扰后，峰形见图 6.b，BeO 中 Be 的 K α 峰位对应为 11.82592 nm。由于试样中多元素高次线可能的干扰，对于背景的扣除也要非常注意，根据峰形特点，设置 BG+ 位置为 12.4 nm，BG- 为 11.29 nm。使用纯金属 Be 作为此次绿柱石测试元素 Be 的标样，纯金属的峰形见图 6.c，判定其 Be K α 11.40607 nm。

由于超轻元素 Be 的含量较低，可以适当的延长其峰和背景的测试时间，此处设置峰位的测试时间为 50 s，背景各为 20 s。

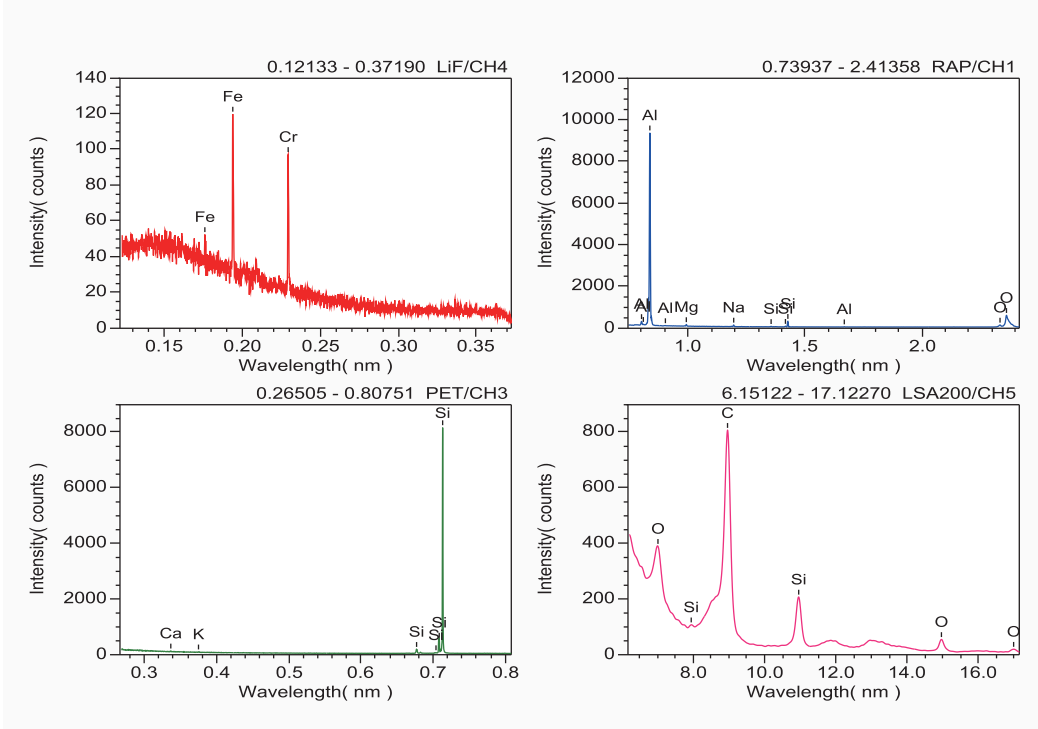
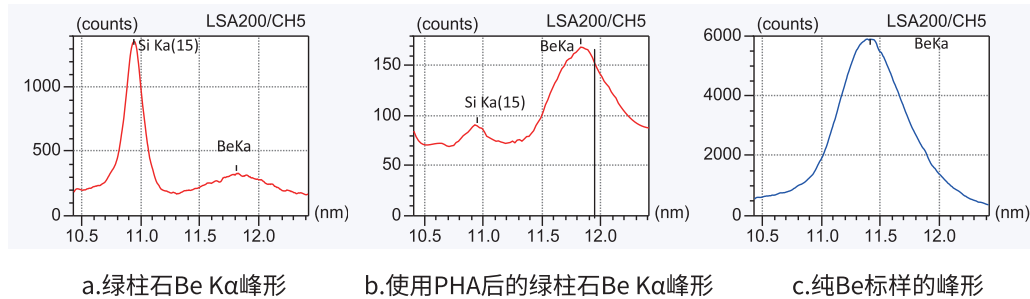


图5 绿柱石定性谱图



a.绿柱石Be Ka峰形

b.使用PHA后的绿柱石Be Ka峰形

c.纯Be标样的峰形

图6 晶体LSA200上BeKa峰形特征

使用金属 Be 作为标样去测试绿柱石时，受不同结合状态的影响，特征 X 射线 K α 峰位会有所偏移。定量测试时，应分别根据标样和未知试样设定不同的特征 X 射线峰位，文献 [2] 给出的固定峰位的测试方法值得商榷。其实早在 1985 年，陈永祺等 [3] 就论证道，试样材料本身的结构对这些（轻元素）特征 X 射线的波长位置有很大影响，每分析测试一种试样，必须重新确定 X 射线波长的位置，目的是为了提提高测量准确度。

根据上述的测试方案，得到绿柱石测试的结果如下表 1 和表 2，其中表 1 为单元素直接测试的结果，表 2 为氧化物形式的结果，均为质量百分含量。由于绿柱石中含有羟基（OH），而元素 H 不能产生特征 X 射线，所以直接测试元素的结果显得更加理想。

表1 绿柱石元素电子探针定量测试结果 (Wt%)

Data	Na Ka	O Ka	K Ka	Cr Ka	Be Ka	Al Ka	Si Ka	Fe Ka	Mg Ka	Ca Ka	Total
1	0.25	54.945	0.053	0.123	4.881	9.512	29.591	0.315	0.101	0.014	99.785
2	0.191	54.985	0.032	0.068	4.599	9.535	30.082	0.307	0.102	0.005	99.907
3	0.178	54.881	0.026	0.43	4.902	9.388	29.612	0.311	0.108	0.036	99.871
4	0.267	54.492	0.065	0.045	4.946	9.528	29.656	0.273	0.098	0.029	99.399
5	0.221	54.732	0.037	0.351	4.445	9.685	29.6	0.329	0.097	0.016	99.514
Average	0.221	54.807	0.043	0.203	4.754	9.53	29.708	0.307	0.101	0.02	99.695
Max	0.267	54.985	0.065	0.43	4.946	9.685	30.082	0.329	0.108	0.036	99.907
Min	0.178	54.492	0.026	0.045	4.445	9.388	29.591	0.273	0.097	0.005	99.399
SD	0.038	0.2	0.016	0.176	0.22	0.106	0.211	0.021	0.004	0.012	0.202
RSD	17.068	0.366	37.275	86.357	4.634	1.109	0.709	6.785	4.346	60.047	0.203

表2 绿柱石电子探针定量测试结果, 常规氧化物形式表征 (Wt%)

Data	Na2O	SiO2	Cr2O3	BeO	Al2O3	K2O	FeO	MgO	CaO	Total
1	0.207	66.07	0	14.229	17.768	0.011	0.402	0.167	0.002	98.856
2	0.197	66.172	0.023	13.571	17.96	0.037	0.333	0.16	0	98.453
3	0.209	65.56	0	14.316	17.745	0.021	0.309	0.165	0.019	98.344
4	0.22	65.983	0	14.853	17.775	0.034	0.327	0.138	0.009	99.337
5	0.229	65.718	0	14.482	17.575	0.037	0.412	0.145	0	98.598
Average	0.212	65.901	0.005	14.29	17.764	0.028	0.357	0.155	0.006	98.718
Max	0.229	66.172	0.023	14.853	17.96	0.037	0.412	0.167	0.019	99.337
Min	0.197	65.56	0	13.571	17.575	0.011	0.309	0.138	0	98.344
SD	0.012	0.254	0.01	0.468	0.136	0.011	0.047	0.013	0.008	0.354
RSD	5.683	0.385	223.607	3.272	0.767	40.854	13.132	8.253	132.04	0.359

2.3 铍方钠石 (又名硅铍铝钠石, 紫钠闪石等, Tugtupite) 的定量测试

化学组成: $\text{Na}_4\text{BeAl}(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{Cl}$, 四方 (假等轴) 晶系, 与方钠石为等结构, 方钠石中有两个 Al 原子被 Be 和 Si 所取代, 这些原子均处于四面体配位中 [4]。此种矿物产于霞石正长岩的伟晶岩脉中。

测试的方法同上, 由于此试样中 Be 的含量极低, 并且在长波端存在多种元素的副峰, 这时开启 PHA 只能过滤掉高次线的干扰, 对于元素特征 X 射线的副峰不能有效的过滤, 见图 7。此时应格外注意背景位置的选择, 避开重叠峰的干扰。结合上述绿柱石中 BeO 特征 Ka 位置及此试样的峰形判定, 对试样铍方钠石选择的特征峰位为 11.88375 nm, BG+ 设置为 14.03991nm, BG- 为 11.30535nm, 同时相应的延长峰和背景测试时间, 以增加特征 X 射线的计数, 减少误差。其定量测试结果分别见表 3 和表 4。

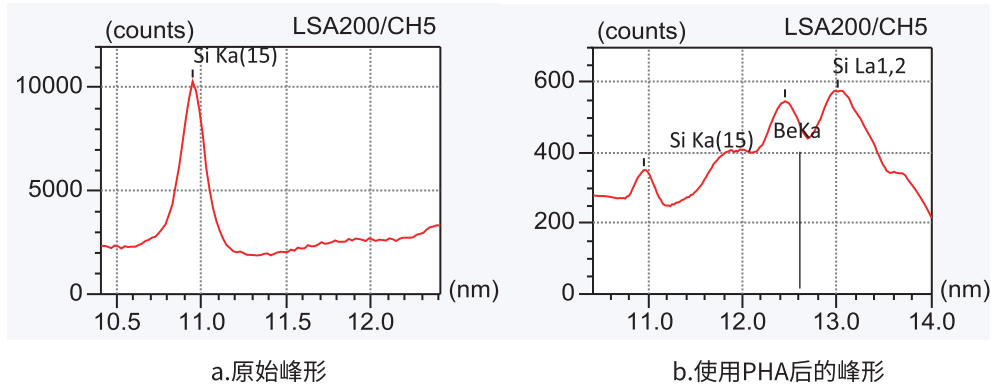


图7 铍方钠石的Be K α 峰形特征

表3 铍方钠石元素电子探针定量测试结果 (Wt%)

Data	Na2O	Cl	BeO	Al2O3	SiO2	Total
1	25.334	7.563	5.495	11.41	49.561	99.363
2	25.172	7.21	5.712	11.282	49.535	98.91
3	25.203	7.38	5.428	11.391	49.871	99.274
4	25.269	7.327	5.797	11.395	50.817	100.605
5	25.186	7.239	5.906	11.44	50.202	99.973
Average	25.233	7.344	5.668	11.383	49.997	99.625
Max	25.334	7.563	5.906	11.44	50.817	100.605
Min	25.172	7.21	5.428	11.282	49.535	98.91
SD	0.068	0.14	0.202	0.06	0.532	0.597
RSD	0.268	1.908	3.556	0.526	1.065	0.6

表4 铍方钠石电子探针定量测试结果，常规氧化物形式表征 (Wt%)

Data	Na Ka	O Ka	Cl Ka	Be Ka	Al Ka	Si Ka	Total
1	18.831	41.527	7.387	1.773	6.015	23.951	99.485
2	19.055	41.361	7.536	1.614	6.037	23.617	99.22
3	18.825	41.458	7.452	1.978	6.085	23.751	99.549
4	18.794	41.564	7.386	1.545	6.119	23.834	99.243
5	18.922	41.718	7.319	1.659	5.977	23.686	99.28
Average	18.885	41.526	7.416	1.714	6.047	23.768	99.356
Max	19.055	41.718	7.536	1.978	6.119	23.951	99.549
Min	18.794	41.361	7.319	1.545	5.977	23.617	99.22
SD	0.106	0.133	0.082	0.169	0.056	0.13	0.135
RSD	0.561	0.319	1.106	9.87	0.93	0.548	0.136

■ 结论

高特征 X 射线取出角能够显著减少由于基体吸收效应所带来的灵敏度下降，而兼具灵敏度和分辨率的、种类丰富的全聚焦分光晶体，特别是针对轻元素和超轻元素所设计的大面间距晶体的使用，可更有效的采集长波长的特征 X 射线。由于岛津 EPMA 在硬件结构上的这些特点，使其在测试含有超轻元素 Be 的定量分析中能够获得理想的数据，对于解析地球物理化学意义能够提供更有价值的参考。

参考文献：

- [1] 饶灿，王汝成，胡欢 . 福建南平 31 号花岗伟晶岩脉中绿柱石的电子探针成分与成因 [J]. 高校地质学报 . 2009,15(4):496-505
- [2] 张文兰，王汝成，蔡淑月 . 超轻元素 Be 元素的电子探针定量分析——以绿柱石为例 [J]. 电子显微学报 . 2006,25(增刊):293-294
- [3] 陈永祺，毛允静 . 轻元素定量分析的新修正方法 [J]. 物理学报 . 1985,34(8):1056-1062
- [4] 王濮，潘兆橹，翁玲宝等 . 系统矿物学 [M]. 地质出版社，1982