

岛津电子探针仪器状态快速检定方法

EPMA-048

摘要：本文以国家标准《JJG901 电子探针分析仪检定规程》和《GB/T 15075 电子探针分析仪的检测方法》为指导，根据不同分项的测试方法，并结合岛津电子探针特有的软件功能，实现仪器状态的便捷、快速检定。同时，行文探讨了标准中相对比较落伍的流程和指标，以及待更新的一些方法和规范。

关键词：电子探针 仪器检定 国家标准 测试方法

分别于 1994 年、1996 年发布实施的《GB/T 15075 电子探针分析仪的检测方法》、《JJG901 电子探针分析仪检定规程》由于久未更新，标准中部分测试指导原则已有些落伍于仪器的发展现状。两个标准内容大同小异，其中 GB/T 15075 已经作废，现行标准只有

JJG901。GB/T 15075 亦有一定可取之处，比如对背散射电子检测器分辨能力的测试是有参考价值的。本文结合岛津电子探针的发展现状，探讨了 EPMA 仪器的快速检定方法，可为 JJG901 标准的更新工作提供参考。

■ 测试方法

1.1 测试仪器

岛津电子探针显微分析仪 EPMA-1720H

1.2 标准物质

- (1) 微距栅格标样；
- (2) 金颗粒或锡球标样；3
- (3) 纯物质标样 Al、C、Si、Fe 四种；4
- (4) 合金标样；
- (5) 矿物标样；
- (6) 黄铜标样

以上标样均可在北京地质科学院购入；

亦可使用岛津仪器自带的随机标样：栅格使用 Mesh 和 Grating，四种纯物质标样也有，合金标样使用不锈钢 SUS，黄铜使用样品台底座；检验分辨率的金颗粒或锡球和矿物标样暂没有，需另购。

1.3 测试方案

按照 JJG901 中第四部分检定项目和检定方法，结合 EPMA 的日常使用测试情况，针对各个项目逐一进行检定确认。

■ 标准内容概述

标准中概述部分描述了电子探针的仪器特点、原理和主要构成部分。其中使用波谱仪色散特征 X 射线进行元素测试，现在已均能满足 (4) Be~ (92) U 的元素覆盖范围，而且对于超轻元素的测试也可以获得不错的结果。随着高灵敏度的背散射检测器性能的提升，在电子探针仪器中，使用背散射信号观察和辅助定位测试位置比二次电子像更为常用，建议后续标准更新时加入这方面的内容。

技术要求部分，对于关键性的参数如特征 X 射线的重复性，可适当地提高指标要求。作为电子探针最重要的定量测试能力方面，规定的合金和矿物的定量测试误差，其本质也是对应特征 X 射线的重复性和稳定性的。

检定条件部分，关于标准物质的规定中，放大倍数部分的确认可使用已校验的网格或栅格，基于电子图像的二次虚放问题，应规定以标尺的显示数值为准，比长仪也应修改为直接在软件上测试即可。

检定分项的具体实施方法中，建议修改为常用的测试条件，特别是加速电压。由于早期的电子探针主要用于 (11) Na 以后的元素定量测试，对于轻元素和超轻元素的测试有较大的误差，测试时也不够重视，所以以往会用到较大的加速电压 15~25 kV，测试合金甚至推荐到 25 kV。现在的仪器具有较高的灵敏度，通常使用 10~15 kV 反而可以兼顾轻元素，获得更好的测试结果。

■ 检定项目和检定方法

针对具体分项，即 JJG901 中第四部分的实施细则中，进行探讨及测试方法的分析，相应的序号采用标准中对应部分的编号。

(17) 放大倍数的示值误差

由于以往使用固定大小的底片拍照，不用考虑电子图像的缩放问题，放大倍数具有参考价值。现在的电子图像应更为关注标尺的示值准确性。下面的同批同类光纤样品，使用某台式扫描电镜 SEM 和岛津电子探针 EPMA 分别进行观察，我们可以看到心部掺杂大小一致，但岛津 EPMA 放大倍数给出的是 1000×，而 SEM 确为 2000×。所以应以标尺的示值显示为准。

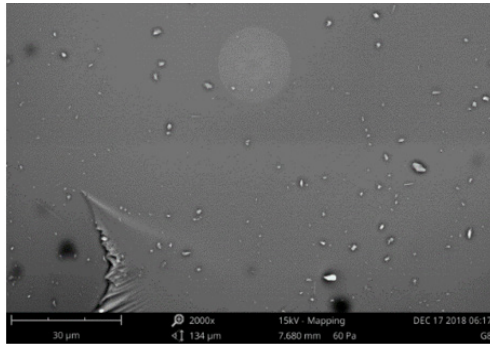


图 1 某台式扫描电镜光纤样品电子像

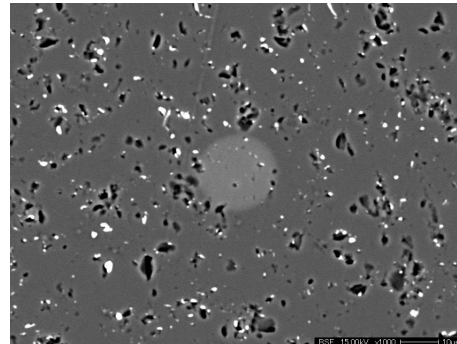


图 2 岛津电子探针光纤样品电子像

使用岛津 EPMA 自带的校准标样 Mesh 和 Grating，测试不同放大倍数下，数值显示实例如下：

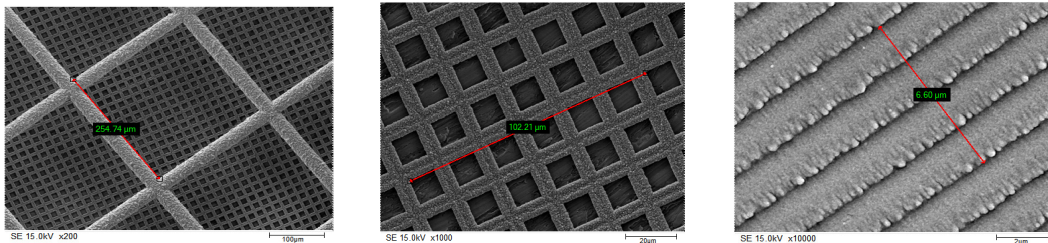


图 3 岛津自带校准标样放大倍数示值误差测试

根据标准样品的鉴定值，误差计算如表 1 所示。

表 1 放大倍数示值误差测试结果

	一	二	三
标称值 N	254	16.9	1.67
实测值 M	254.74	102.21/6=17.035	6.60/4=1.65
示值误差 (N-M)/M	-0.29%	-0.79%	1.21%

(19) 探针束流稳定度鉴定

标准中把加速电压设定到 25 kV、束流 10 nA、连续测试 60 min。考虑到实际的仪器使用现状，如果更为关注定量测试，推荐使用加速电压 15 kV、束流 20 nA 更为合理，如果测试项目中面分析功能应用更为频繁，束流可上调到 100 nA ~ 300 nA。在观察软件界面下，Tools 菜单中选用 Recorder，可以方便地确认束流的波动情况，如图 4 所示。

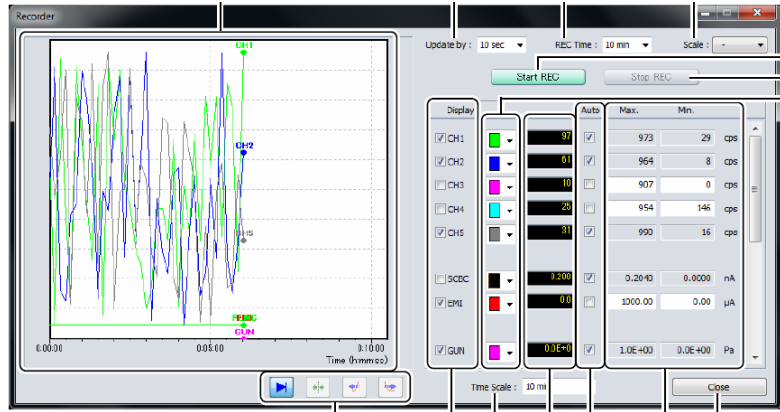


图4 岛津 EPMA 束流波动记录软件界面

测试条件为标准中的 25 kV、10 nA、60 min 和常用的 15 kV、20 nA、12 hrs，具体测试的结果，分别见图 5 及图 6。

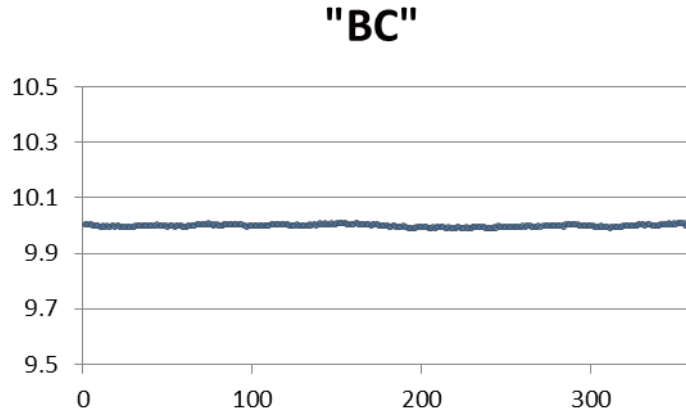


图5 测试条件为 25 kV、10 nA、60 min 下束流波动

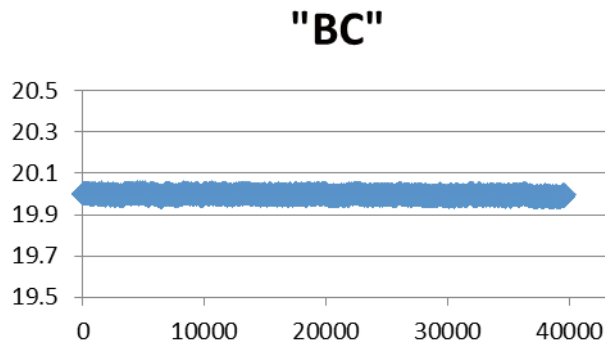


图6 测试条件为 15 kV、20 nA、12 hrs 下束流波动

按照标准计算，束流初始值为 10.0039 nA、最大值为 10.0115 nA、最小值为 9.9906 nA，则束流稳定性为：0.2089%。

(20) 束斑的稳定性

加速电压推荐 15 kV，束流可使用标准的 10 nA，选择一个标志性的点作为中心位置，电子束慢扫拍照，见图 7；等待 15 min 后，再慢扫图像见图 8。直接测试中心位置偏移即可，不需要按照标准中除以 5000 进行处理。

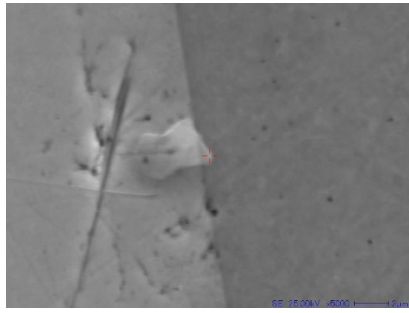


图 7 初次拍照

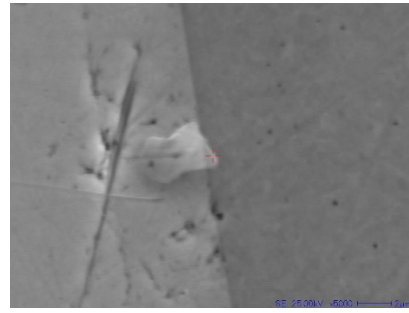


图 8 等待 15min 后再次拍照

此例中中心位置偏移距离为 $0.30\ \mu\text{m}$ ，则束斑稳定度为 $0.30\ \mu\text{m}$ 。

(21) 样品台重复性

和上面类似，可使用通常使用的加速电压 $15\ \text{kV}$ ，束流 $10\ \text{nA}$ ，使用 backlash 消除齿轮间隙，移动一段距离消除齿间隙后返回即可。数据直接测量，同样无需除以 5000 进行处理。

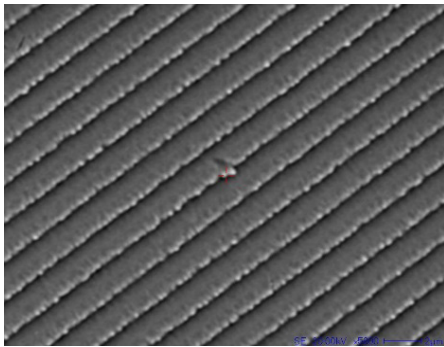


图 9 初次拍照

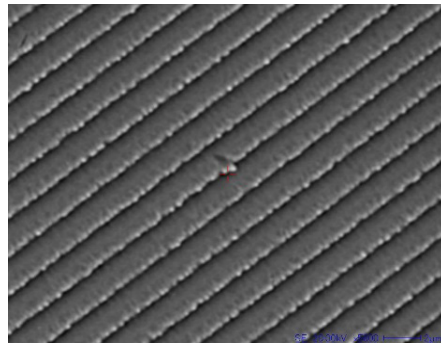


图 10 返回后再次拍照

此例中标记点间距为 $0.15\ \mu\text{m}$ ，则样品台重复性为 $0.15\ \mu\text{m}$ 。

(22) X 射线重复性的检定

按照标准方法测试即可，推荐加速电压使用日常使用的 $15\ \text{kV}$ ，样品使用纯物质标样，适当提高束流或延长时间以满足总测试计数的要求。岛津电子探针软件自带的 scaler 可快速测试（界面如图 11 所示），或使用 auto sequence 自动程序采集测试（界面如图 12 所示）。

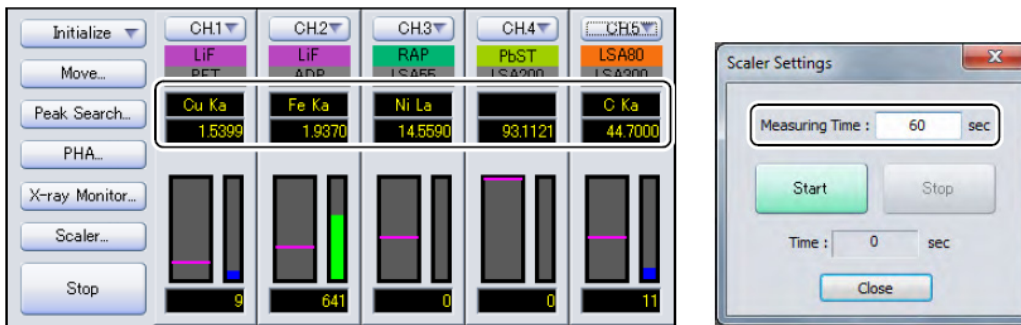


图 11 岛津电子探针软件自带的 scaler 界面

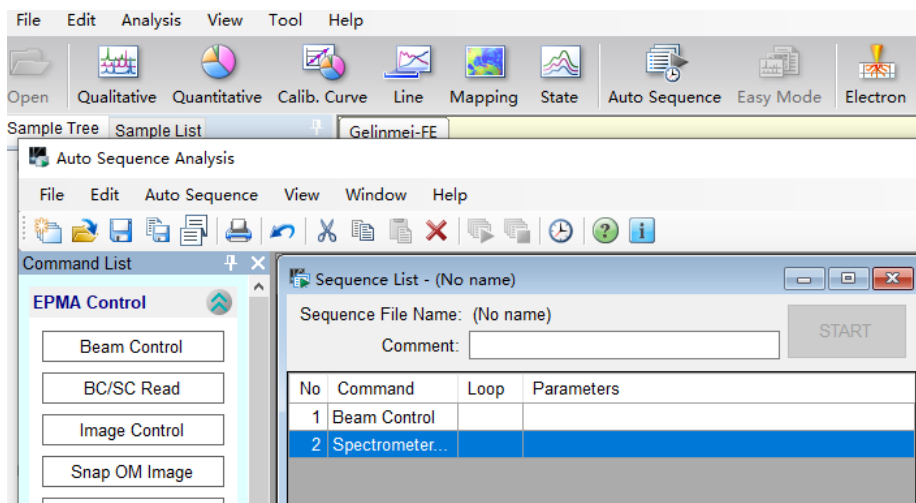


图 12 岛津电子探针软件自带的 auto sequence 界面

电子探针标配的四个通道，可按照下面条件进行：

- 第一通道 CH1 晶体 RAP 测试 Al，加速电压 15 kV、束流 10 nA、采集时间 10 s；
- 第二通道 CH2 晶体 LSA120 测试 C，加速电压 15 kV、束流 10 nA、采集时间 10 s；
- 第三通道 CH3 晶体 PET 测试 Si，加速电压 15 kV、束流 10 nA、采集时间 10 s；
- 第四通道 CH4 晶体 LiF 测试 Cr，加速电压 15 kV、束流 10 nA、采集时间 10 s。

一个实际的测试结果见表 2。

表 2 X 射线重复性检定结果

	CH1	CH2	CH3	CH4
1	468486	717596	230790	159163
2	465873	718813	230893	158782
3	467883	719013	231434	158913
4	466519	720153	231490	158096
5	467797	719891	230489	159445
6	468187	719627	230801	158461
7	467578	718858	230973	158688
8	468192	720605	231977	158530
9	467395	719397	231996	159362
10	467705	721257	231769	159107
11	468210	719819	231234	159527
12	468179	721131	231859	158772
stdev	766.1607	1045.933	519.7972	433.4741
average	467667	719680	231308.8	158903.8
b	0.001638	0.001453	0.002247	0.002728

根据标准中给出的评估计算方法，四个通道重复性指标分别为 0.1638%、0.1453%、0.2247% 及 0.2728%。

(23) 合金定量测试误差

可使用日常的定量测试条件 15 kV、20 nA，测试时间使用默认的峰 10 s，背景可缩减至 5 s。测试仪器自带的不锈钢标样 SUS，标样采用自带的纯物质即可。由于 Ni K_α 的 BG+ 默认值 (0.17558 nm) 与 Fe K_β 重合，可手动设置成 0.17 nm 或 0.18 nm。其他使用默认值即可。下面是测试的实例：

表 3 合金元素定量测试结果 (wt%)

Data	Si Ka	Fe Ka	Cr Ka	Ni Ka	Mn Ka	Total
sus-1	1.063	70.154	18.984	9.804	0.135	100.14
sus-2	1.039	70.344	18.827	9.649	0.111	99.971
sus-3	1.042	70.734	18.868	9.827	0.102	100.574
Average	1.048	70.411	18.893	9.76	0.116	100.228
SD	0.013	0.296	0.081	0.097	0.017	0.254

以 Fe 元素为例，其测定平均值为 70.411%，标准值为 70.17%，可计算出定量误差为 0.394%。

(24) 矿物定量测试误差

仪器自带的矿物标样只有角闪石，但由于表面喷金处理，且矿物含水，稳定性不够，定量测试会有一些的误差（其它外购矿物标样表面喷碳）。此处实例使用的是北京地科院制作的榴石矿物标样作为待测试样，标样使用简单的端元氧化物标样。定量测试条件 15 kV、20 nA，其他均为默认设定。结果如下：

表 4 矿物元素定量测试结果 (wt%)

Data	MgO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	Total
D20-1	0.103	36.835	30.377	19.585	0.416	13.584	100.9
D20-1	0.115	36.288	30.286	19.673	0.402	13.557	100.321
D20-1	0.101	36.500	30.495	19.689	0.415	13.686	100.886
Average	0.106	36.541	30.386	19.649	0.411	13.609	100.702
SD	0.008	0.276	0.105	0.056	0.008	0.068	0.27

以 Si 元素为例，其测定平均值为 36.541%；标准值为 36.31%。计算定量误差结果为 0.23%。

(5.7) 背散射检测器灵敏度

此项目为 GB/T 15075 特有分项，建议保留。含铅黄铜是比较理想的背散射探测器性能检测试样，由于在一定的含量范围内铜（原子序数 z=29）和锌（原子序数 z=30）能够无限互溶，形成平均原子序数相差极小的 α 相和 β 相（一般小于 0.1），同时基体中游离的铅相（原子序数 z=82）原子序数和 α、β 相差极大，会给背散射观察带来一定的干扰，衬度调节难度更高，对背散射电子检测器的挑战更大。此处使用标样旁边镶嵌的黄铜底座进行实验，结果如图 13 所示。

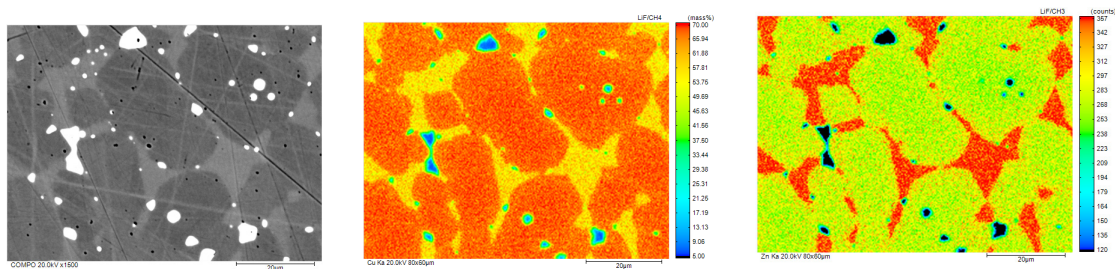


图 13 黄铜背散射电子像及元素面分布图

可以看到，在 BSE 图像下，白亮颗粒为游离的铅，灰色基体组织为 α 相，而分布于晶界的为 β 相。对应元素分布图中，铜的面分布图示基体红色为 α 相构成，锌元素分布图上中含 Zn 量较高的分布在晶界处的为 β 相。

同时对两相进行定量成分测试，以计算平均原子序数差异情况。使用默认的定量测试条件，得到 α 相定量测试结果：Wt%:Cu: 64.477%, Zn: 36.431%; β 相定量测试结果：Wt%:Cu: 60.508%, Zn: 39.989%;

计算可得，黄铜中 α 平均原子序数 $Z_{\alpha}=29.35$ ， β 相平均原子序数 $Z_{\beta}=29.39$ ，两则相差 $\Delta Z=0.04$ 。

■ 结论

分项讨论了电子探针显微分析仪的检定标准 JJG901 和 GB/T15075，根据日常测试分析常用条件给出仪器检定的参考测试条件，讨论了标准中需要更新和补充的内容。结合岛津电子探针 EPMA 软件的特点，给出方便快捷的检定方法。可为仪器使用及负责人员快速了解和掌握仪器状况提供参考，为第三方计量机构校验仪器状态提供便捷的检验方法。

岛津应用云

