

标样选择对碳元素电子探针定量分析的影响

王一凡

(中国科学院过程工程研究所 公共技术中心, 北京, 100190)

摘要: K 因子的准确测量是电子探针定量分析的核心, 尤其是含有较多超轻元素的体系, 其修正系数往往较大, 因此得到正确的超轻元素的 K 因子尤为重要。为了准确测量 K 因子, 除了认真掌握好实验测试技术外, 必须选择正确的标样。本文以超轻元素碳 (C) 为例, 分析使用金刚石、玻璃碳、石墨、碳化硅 (SiC) 做标样时对 C 元素定量分析的影响。结果表明, 对 C 元素这种具有多种同素异形体的元素, 标样的选择不能仅通过特征 X 射线的强度和标样的均匀度判断, 还应充分考虑晶体结构、硬度、密度等, 选择状态及成分与待测样品相近的标样进行定量分析。

关键词: 电子探针; K 因子; 标样选择; 超轻元素碳

Influence of The Standard Sample Selection on Quantitative Analysis of Carbon by Electron Probe Microanalysis

Yifan Wang

(Institutional Center for Shared Technologies and Facilities, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China)

1 引言

电子探针显微分析仪 (Electron Probe Microanalysis, EPMA) 是一种微区成分分析仪器, 它通过聚焦成 $1\mu\text{m}$ 的高速电子束轰击样品表面, 然后利用波谱仪检测样品表面有限深度和侧向扩展的微区体积内受激发产生的特征 X 射线波长及强度, 确定被测样品微区化学成分^[1-3]。微区分析是电子探针的一个重要特点之一, 它能够使成分信息与显微结构形成对照, 而一般的化学分析、X 射线荧光分析及光谱分析等, 分析试样一般是较大范围内的平均化学组成, 无法与显微结构相对应, 不能对材料显微结构与性能关系进行研究。电子探针具有分析区域小、准确度及灵敏度高、分析简便等特点, 目前已在冶金、地质探测、半导体材料、化学化工、生物医学等领域发挥重要的分析作用。

在众多微区定量分析技术中, 电子探针的定量分析准确性是最高的, 然而对于原子序数小于 10 的超轻元素, 在测试和数据分析时还存在一些问题, 有的还没有完全认识清楚。定量分析过程中主要需要解决两个问题: 准确测定强度比率值 K 和确定可靠的修正计算模型^[4-6]。在进行定量分析时, 待测样品中的 A 元素的相对含量 C_A 与该元素产生的特征 X 射线

强度 I_A (X 射线计数) 成正比, 如果在相同的电子探针分析条件下, 同时测量待测样品和已知成分标样中的 A 元素的同名 X 射线强度 $I_{A'}$, 经过修正计算就可以得到待测样品中 A 元素的相对百分比含量 C_A

$$C_A = K_A \frac{I_A}{I_{A'}} = K$$

式中, K_A 为常数, 根据不同的修正方法, K_A 可用不同的表达式表达。

为了测准 K 因子, 既要掌握必要的分析技巧来设定合适的测试条件, 还要有质量高的适合的标样。所谓标样, 是指成分已知、均匀性和稳定性高的样品, 既可以是化合物, 也可以是纯元素。标样的质量将直接影响 K 因子测量准确度, 从而影响整个定量分析的结果。对于原子序数小于 10 的, 尤其是超轻元素含量较高的样品体系, 由于强基体效应, 超轻元素的修正系数通常较大, 因此在测试过程中得到正确的超轻元素的 K 因子显得尤为重要^[7]。

2 C 元素标样对比

接下来我们以超轻元素 C 的定量分析为例, 以一组已知 C 含量的金属样品 (C 元素含量~8%) 为参考, 分析不同标样对 C 元素定量分析的影响。C 元素存在石墨、金刚石、玻璃碳等元素含量相同但晶体结构不同的同素异形体, 而且还有多种碳化物供我们作为标样的选择。本文我们选择天然金刚石、玻璃碳、石墨、SiC 四种标样进行对比分析。

对比四种标样的谱图, 从图 1 (a) 的四组 C 的 $K\alpha$ 谱线峰中可以看出, 金刚石的 X 射线强度比其他各种材料的都高, 玻璃碳、石墨的 X 射线强度逐渐降低, 三种标样的峰位与峰形较为相似, 而 SiC 的谱线较窄, 相比之下由于其中 C 元素占比较少, 峰值相对较低。随后对四组标样随机选择 5 个位置进行 C $K\alpha$ 峰的测量来测试标样的均匀性, 如图 1 (b) 所示, 四组标样中电子束打在金刚石、玻璃碳、SiC 不同位置上的 X 射线强度变化不大, 在允许的误差范围内, 而石墨不同位置的 X 射线强度波动较大, 其稳定性与均匀性相较其他标样较差。

