ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 22309— 2015

Государственная система обеспечения единства измерений

МИКРОАНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ

Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектрометрии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше

ISO 22309:2011
Microbeam analysis — Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above (IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума» на основе собственного аутентичного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 107 «Зондовая и пучковая диагностика» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 6 июля 2015 г. № 877-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 22309:2011 «Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектрометрии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше» (ISO 22309:2011 «Microbeam analysis — Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2015

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины и определения 2
4 Подготовка образца 5
5 Предварительные меры предосторожности 6
6 Проведение анализа 7
7 Предварительная обработка данных 8
Приложение А (справочное) Анализ элементов с атомным номером менее 11 13
Приложение В (справочное) Идентификация/наложение пиков 14
Приложение С (справочное) Соответствие пиков спектра элементам образца 15
Приложение D (справочное) Факторы, влияющие на неопределенность результатов измерений 16
Приложение Е (справочное) Пример данных по воспроизводимости измерений внутри лаборатории и между несколькими лабораториями 17
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации 18
Библиография 19

Введение

Рентгеновское излучение, возникающее в результате взаимодействия электронного пучка высокой энергии с образцом, обладает длиной волны (энергией квантов), характерной для элементов, содержащихся в образце. Интенсивность рентгеновского излучения от каждого элемента зависит от концентрации данного элемента в образце. Если измерить указанные интенсивности, сравнить их с интенсивностями от стандартного образца (или набора стандартных образцов), внести соответствующие поправки, можно определить концентрацию каждого элемента. Измерительные процедуры без использования стандартных образцов в процессе измерений также позволяют получить количественную информацию о концентрациях, но они включают сравнение либо с ранее измеренными опорными интенсивностями, данные о которых имеются в программном обеспечении оборудования, либо с интенсивностями, рассчитанными теоретически. Указанным измерительным процедурам, в зависимости от сделанных предположений, может быть присуща меньшая точность, чем методу, использующему стандартные образцы в процессе измерений (см. [1]—[8]). Существует два основных метода измерений характеристического рентгеновского излучения. Первый основан на спектрометрии с дисперсией по длинам волн (СДДВ), второй — на энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС). В настоящем стандарте рассматривается метод ЭДС.

Использование ЭДС для количественного анализа элементного состава (с атомным номером менее $Z < 11$ (Na)) является более сложным, чем в случае $Z \geq 11$; некоторые из возникающих проблем описаны в настоящем стандарте.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

МИКРОАНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ

Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектрометрии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше

State system for insuring the uniformity of measurements.
Microbeam analysis. Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry for elements with an atomic number of 11 (Na) or above

Дата введения — 2016—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие требования к проведению электронно-зондового микроанализа с помощью энергодисперсионного спектрометра, входящего в состав растрового электронного микроскопа (РЭМ) или электронно-зондового микроанализатора (ЭЗМА) при определении элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше.

Настоящий стандарт предназначен для применения при проведении количественного анализа элементного состава образцов в определенных точках или областях образца. Любое выражение для массовой доли элементов, как, например, «большáя/малая массовая доля» или «бóльшая/меньшая массовая доля», должно быть количественным (например, в процентах). Правильная идентификация всех элементов, содержащихся в образце, является необходимой частью количественного анализа, и она также рассматривается в настоящем стандарте. Настоящий стандарт представляет собой руководство по использованию различных подходов. Стандарт может использоваться для количественного анализа с нижней границей диапазона измерений массовых долей до 1 % как с использованием стандартных образцов, так и без использования стандартных образцов в процессе измерений. Настоящий стандарт может быть с уверенностью использован при определении элементов с атомными номерами $Z > 10$. В то же время, стандарт представляет также руководство для определения легких элементов с атомными номерами $Z < 11$.

Примечание — В отдельных случаях стандарт применим и для измерений массовых долей вплоть до 0,1 % при условии, что отсутствуют наложения спектральных пиков и отчетливо наблюдаются соответствующие характеристические спектральные линии. Стандарт применим, главным образом, для выполнения количественного анализа в образцах с плоской полированной поверхностью. Основные процедуры применимы также к неплоским образцам, однако вследствие этого возникают дополнительные составляющие неопределенности результатов измерений.

Для легких элементов существует несколько различных методов измерений с помощью ЭДС:

a) измерение площади спектральных пиков и сравнение соответствующих интенсивностей таким же способом, как и для более тяжелых элементов. При использовании данного метода для легких элементов увеличивается неопределенность и неточность результатов измерений (приложение А);

b) если известно, что легкий элемент образует с более тяжелыми элементами (имеющими $Z > 10$) стехиометрические соединения, его массовую долю можно определить путем суммирования соответствующих массовых долей других элементов. Данный метод часто используется при измерениях массовой доли кислорода в силикатных минералах;

c) определение массовой доли легкого элемента с помощью процедуры вычитания. При этом массовая доля в процентах определяется путем вычитания из 100 % суммы массовых долей в про-

Издание официальное

центах долей более тяжелых элементов, измеренных в результате проведения анализа. Данный метод возможен только при высокой стабильности тока электронного зонда и при выполнении независимых измерений по крайней мере одного стандартного образца. Метод требует высокоточного анализа всех других элементов в образце.

Приложение А суммирует вопросы анализа легких элементов, которые дополняют вопросы, существующие для количественного анализа более тяжелых элементов. Если есть возможность использовать оба метода (ЭДС и СДДВ), то метод СДДВ позволяет преодолеть проблему наложения спектральных пиков, которая возникает при низких энергиях в методе ЭДС. Тем не менее, существуют проблемы, присущие обоим методам.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие международные стандарты (для недатированных ссылок следует применять последнее издание приведенных стандартов):

ИСО 14594 Электронно-зондовый микроанализ. Руководство по определению экспериментальных параметров для волновой дисперсионной спектрометрии (ISO 14594, Microbeam analysis — Electron probe microanalysis — Guidelines for the determination of experimental parameters for wavelength dispersive spectroscopy)

ИСО 15632:2002 Технические требования к энергодисперсионным рентгеновским спектрометрам с полупроводниковыми детекторами (ISO 15632:2002, Microbeam analysis — Instrumental specification for energy dispersive X-ray spectrometers with semiconductor detectors)

ИСО 16700 Растровая электронная микроскопия. Методика определения увеличения изображения (ISO 16700, Microbeam analysis — Scanning electron microscopy — Guidelines for calibrating image magnification)

ИСО/МЭК 17025:2005 Общие требования к компетентности лабораторий, проводящих тестирование и калибровку (ISO/IEC 17025:2005, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **анализ без использования стандартных образцов в процессе измерений** (standardless analysis): Методика количественного рентгеновского микроанализа, в которой опорное значение интенсивности пика в *k*-отношении (*k*-отношение — отношение измеряемой интенсивности пика и опорной интенсивности пика) получено на основе теоретического расчета, либо из сохраняемых данных, полученных ранее с помощью комплекта стандартных образцов, причем учитывают поправки на условия проведения анализа и на неполноту априорной информации.

3.2 **аттестация** (validation): Подтверждение того, что выполнены конкретные требования для конкретного предполагаемого использования. Такое подтверждение достигается путем экспертизы и представления объективных доказательств.

3.3 **аттестованный стандартный образец;** АСО (certified reference material CRM): Стандартный образец, одно или несколько свойств которого установлены метрологически обоснованными процедурами, сопровождаемый паспортом стандартного образца, в котором приведены значения этих свойств с указанием их неопределенности и утверждение о метрологической прослеживаемости.

3.4 **воспроизводимость** (reproducibility): Прецизионность в условиях воспроизводимости.

3.5 **время чувствительности спектрометра** (live time): Время, в течение которого измерительная система ЭДС способна регистрировать рентгеновские фотоны.

См. также мертвое время (dead time) (3.8).

Примечание 1 — Время чувствительности выражается в секундах (с).

Примечание 2 — Время чувствительности равняется времени выполнения анализа за вычетом мертвого времени. Время выполнения анализа — реальное время, которое можно было бы измерить обычными часами. При регистрации рентгеновского излучения время выполнения анализа всегда превышает время чувствительности.

3.6 **интенсивность пика** (peak intensity): Количество срабатываний детектора рентгеновского излучения под профилем характеристического пика (после вычитания интенсивности фонового излучения).

3.7 **количественная ЭДС** (quantitative EDS): Способ ЭДС, позволяющий приписать численные значения или выражения массовым долям элементов внутри анализируемого объема.

3.8 **матричный эффект** (matrix effect): Различие в величинах интенсивности характеристического рентгеновского излучения определяемого элемента при одинаковом его содержании в разных по составу образцах, обусловленное влиянием других элементов, содержащихся в образце.

3.9 **матричная поправка** (matrix correction): Поправка, вводимая в процедуру вычисления массовой доли определяемого элемента, учитывающая матричные эффекты в исследуемом образце.

3.10 **мертвое время** (dead time): Время, в течение которого система не способна зарегистрировать новый фотон из-за обработки результата воздействия предыдущего.

Примечание — Данная величина часто выражается в процентах от полного времени измерения (см. время чувствительности).

3.11 **неопределенность** (uncertainty): Параметр, относящийся к результату измерения и характеризующий разброс значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

3.12 **перенапряжение** (overvoltage ratio): Отношение энергии падающего пучка к критической энергии возбуждения конкретной оболочки или субоболочки атома (K, LI, LII и т. д.), которая участвует в испускании характеристического рентгеновского излучения.

3.13 **пики потерь** (escape peaks): Пики, возникающие в спектре в результате потери энергии падающим фотоном на флуоресценцию в материале детектора.

Примечание 1 — Данные пики возникают при энергии, равной разности между энергией падающего характеристического рентгеновского излучения и энергией рентгеновского излучения, испущенного элементами материала детектора (1,734 кэВ у кремния).

Примечание 2 — Данные пики не могут возникнуть ниже критического значения потенциала возбуждения материала детектора, например пики потерь для К-линии кремния не появляются при энергиях ниже 1,838 кэВ.

3.14 **повторяемость** (repeatability): Прецизионность в условиях повторяемости.

3.15 **поглощение рентгеновского излучения** (X-ray absorption): Ослабление рентгеновского излучения, проходящего через вещество, имеющее место, главным образом, в результате фотоэлектрического поглощения для энергий рентгеновских фотонов, соответствующих диапазонам измерений ЭЗМА/ЭДС или РЭМ/ЭДС.

3.16 **полная ширина на половине высоты;** ПШПВ (full width at half maximum, FWHM): Мера ширины пика рентгеновского излучения после исключения фоновой составляющей спектра, используемая для полного описания профиля пика.

Примечание — ПШПВ определяют как полную ширину пика, измеренную на уровне, составляющем половину его высоты.

3.17 **поправка на атомный номер** (atomic number correction): Матричная поправка, которая модифицирует интенсивность излучения от каждого элемента, содержащегося в исследуемом образце и в стандартных образцах, для учета обратного рассеяния электронов и тормозной способности вещества, значения которых зависят от содержания всех элементов, в анализируемом объеме.

3.18 **поправка на поглощение** (absorption correction): Матричная поправка, обусловленная уменьшением интенсивности характеристического рентгеновского излучения вследствие его фотопоглощения всеми элементами в образце, при прохождении этого излучения через образец к детектору.

3.19 **поправка на флуоресценцию** (fluorescence correction): Матричная поправка, которая модифицирует интенсивность излучения от каждого элемента в исследуемом образце и в стандартных образцах, для учета избытка интенсивности рентгеновского излучения от элемента «А» из-за поглощения характеристического рентгеновского излучения, испускаемого элементом «В», энергия квантов которого выше энергии ионизации элемента «А».

3.20 **прецизионность** (precision): Степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Примечание — Меру прецизионности обычно выражают в терминах неточности и вычисляют как стандартное отклонение результатов измерений. Меньшая прецизионность соответствует большему стандартному отклонению.

3.21 **прослеживаемость** (traceability): Свойство средства измерений, заключающееся в документально подтвержденном установлении его связи с государственным первичным эталоном соответ-

ствующей единицы величины посредством сличения эталонов единиц величин, поверки, калибровки средств измерений.

3.22 **профиль пика** (peak profile): Форма характеристического пика, зависящая от энергии отдельных рентгеновских фотонов и относительного числа рентгеновских фотонов данной энергии, в ситуации, когда спектрального разрешения энергодисперсионного спектрометра не достаточно для того, чтобы спектрально разрешить рентгеновские фотоны различных энергий, формирующие данный характеристический пик.

3.23 **разрешение (по энергии)** (resolution <energy>): Полная ширина пика на половине высоты, зарегистрированного с помощью энергодисперсионного спектрометра.

Примечание — Обычно разрешение принимают равным полной ширине пика на половине высоты линии характеристического излучения Mn $K\alpha_{1,2}$ (5,894 кэВ), хотя можно использовать пики и от других подходящих элементов.

3.24 **разрешение (пространственное)** (resolution <spatial>): Пространственная характеристика метода микроанализа.

Примечание — Пространственное разрешение выражают в терминах линейного или объемного размера области образца, из которой регистрируется характеристическое излучение определяемого элемента.

3.25 **стабильность пучка** (beam stability): Мера изменения тока пучка в ходе выполнения анализа.

Примечание — Стабильность пучка выражают в процентах в час (%/ч).

3.26 **стандартный образец;** CO (reference material, RM): Образец вещества (материала) с установленными по результатам испытаний значениями одной и более величин, характеризующих состав или свойство этого вещества (материала).

3.27 **суммарные пики** (sum peaks): Пики, представляющие собой спектральные артефакты. Суммарные пики возникают в результате эффектов совпадения в измерительной системе детектора. Эффекты совпадения обусловлены тем, что измерительная система не может идентифицировать по отдельности два рентгеновских фотона, пришедших практически одновременно.

Примечание — Данные пики возникают при энергиях, соответствующих сумме энергий двух рентгеновских фотонов, которые попали практически одновременно на детектор.

3.28 **ток пучка** (beam current): Электрический ток, переносимый электронным пучком.

Примечание — Ток пучка обычно выражают в наноамперах.

3.29 **тормозное излучение** (bremsstrahlung): Фоновое рентгеновское излучение с непрерывным энергетическим спектром, возникающее при торможении электронов в образце.

3.30 **точность** (accuracy): Степень близости результата измерений к принятому опорному значению.

3.31 **ускоряющее напряжение** (accelerating voltage): Разность потенциалов между нитью накала и анодом, необходимая для ускорения электронов, испускаемых источником.

Примечание — Ускоряющее напряжение обычно выражают в киловольтах.

3.32 **условия воспроизводимости** (reproducibility conditions): Условия, при которых результаты измерений (или испытаний) получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования.

3.33 **условия повторяемости (сходимости)** (repeatability conditions): Условия, при которых независимые результаты измерений (или испытаний) получают одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

3.34 **флуоресценция** (fluorescence): Явление, при котором фотопоглощение рентгеновского излучения (характеристического или тормозного) атомом приводит к возбуждению атомного состояния, которое затем испытывает релаксацию (переход атома в основное состояние, сопровождаемый переходами электронов атома между энергетическими уровнями) с последующим испусканием фотона характеристического рентгеновского излучения (флуоресценция).

3.35 **характеристическое рентгеновское излучение** (characteristic X-ray): Электромагнитное излучение, возникающее при релаксации возбужденного электронного состояния в атоме, которая вы-

зывается ионизацией внутренней оболочки атома, обусловленной неупругим рассеянием электрона высокой энергии или поглощением кванта рентгеновского излучения.

3.36 **электронно-зондовый микроанализ** (electron probe microanalysis): Методика элементного анализа, обладающего пространственным разрешением; методика основана на рентгеновской спектрометрии, при которой для возбуждения рентгеновского излучения используется сфокусированный электронный пучок, а характерная область взаимодействия электронного пучка с материалом и область возбуждения рентгеновского излучения имеют микронные или субмикронные размеры.

3.37 **энергия падающего пучка** (incident beam energy): Энергия, приобретаемая пучком за счет разности потенциалов между нитью накала и анодом.

3.38 **энергодисперсионная спектрометрия;** ЭДС (energy-dispersive spectrometry EDS): Вид рентгеновской спектрометрии, в которой измеряют количество рентгеновских фотонов определенной энергии, эти данные используют для построения цифровой гистограммы, описывающей распределение интенсивности рентгеновского излучения по энергии зарегистрированных рентгеновских фотонов.

3.39 ***k*-отношение** (k-ratio): Интенсивность пика (после исключения фонового излучения) элемента, присутствующего в исследуемом образце, отнесенная к интенсивности соответствующего пика в спектре стандартного образца.

4 Подготовка образца

4.1 Исследуемый материал должен быть стабильным в условиях изменяющегося давления и в условиях действия электронного пучка. Образцы можно исследовать после выполнения простой очистки; при этом на результаты количественного анализа может повлиять неблагоприятным образом неоднородность поверхности и топография поверхности.

4.2 Для получения достоверных результатов количественного анализа образец должен иметь плоскую гладкую поверхность, расположенную перпендикулярно электронному пучку. Это же требование обычно применяют при исследованиях методами металлографии и петрографии. Анализируемая область должна быть однородна на площади, обычно имеющей диаметр в несколько микрометров, сформированной вокруг точки падения на образец электронного пучка.

4.3 Твердые образцы можно уменьшить до подходящего размера, чтобы их не изменять во время процесса измерения. Перед исследованием образца необходимо удалить загрязнения, например с помощью ультразвуковой чистки.

4.4 Образцы, из которых будет браться срез для анализа, должны быть помещены, по возможности, в проводящую среду перед процедурой металлографической или петрографической полировки. Среду следует выбирать таким образом, чтобы избежать возможности налипания проводящей компоненты на поверхность образца, так как в дальнейшем это может привести к погрешностям анализа из-за изменения состава исследуемой области образца.

Примечание 1 — Полировку можно выполнять, используя алмазную крошку с размером зерна ¼ мкм, при условии, что это не приведет к появлению рельефа на поверхности. Полное устранение всех царапин на поверхности не является обязательным при условии, что для анализа используют области, являющиеся чистыми и свободными от рельефа.

Следует избегать повреждений образца при его подготовке. Возможно возникновение повреждений:

a) из-за воздействия смазки;

b) удаления второй фазы вещества;

c) различной полировки фаз, имеющих разную твердость, благодаря чему на поверхности возникает рельеф;

d) напряжений поверхности;

e) искривления краев.

При изготовлении поперечного среза образец рекомендуется покрыть твердым материалом, чтобы улучшить сохранение краев.

Примечание 2 — Дальнейшее руководство по подготовке образцов см. в ASTM E3 [9].

4.5 Если для выбора области анализа (либо перед помещением образца в прибор, либо в случае, когда образец уже находится в приборе) используют оптические методы, может понадобиться травление образца. Глубина травления должна быть минимальна, в силу того, что есть вероятность из-

менения состава поверхности или возникновения нежелательных топографических эффектов. После локализации и маркировки областей для анализа путем указания существующих или добавленных особенностей, таких как царапина или отпечаток более твердого образца, может потребоваться полировка для устранения следов травления.

4.6 Образец должен обладать хорошей электрической проводимостью, чтобы избежать накопления заряда, возникающего в результате электронного облучения. Образец следует заземлить через проводящее крепление, серебряную или углеродную краску. Если крепление обладает плохой проводимостью, его рекомендуется покрыть проводящим материалом, чтобы избежать изменения параметров электронного пучка во время анализа.

В качестве проводящего покрытия можно использовать угольную пленку толщиной около 20 нм. Если угольная пленка не подходит, можно использовать металлические (например, алюминиевые) покрытия меньшей толщины.

Примечание — Покрытие, содержащее химический элемент, уже присутствующий в образце, изменяет долю данного элемента в образце, причем значение такого изменения зависит от ускоряющего напряжения и толщины покрытия.

4.7 Подготовленные образцы должны быть расположены на предметном столике прибора таким образом, чтобы для основных работ их поверхность была перпендикулярна падающему электронному пучку.

4.8 Стандартные образцы должны соответствовать ИСО 14595 [18], а метод их подготовки должен быть аналогичным методу приготовления исследуемых образцов. Например, стандартные образцы должны быть отполированы, покрыты углеродом и ориентированы по отношению к электронному пучку так же, как исследуемые образцы.

5 Предварительные меры предосторожности

5.1 После достижения требуемого уровня вакуума и включения электронного пучка следует убедиться в стабильности тока пучка (стабильность должна быть не более 1 % в час; стабильность определяют как изменение количества срабатываний детектора от стандартного образца или как изменение значения тока пучка, измеренного с помощью цилиндра Фарадея). Перед калибровкой и проведением анализа следует убедиться в стабильности работы детектора. Стабильность работы детектора следует определять посредством измерения разрешения детектора и выполнения калибровки шкалы энергий (см. ИСО 15632).

5.2 Энергетическая шкала измерительной системы должна контролироваться и калиброваться через регулярные интервалы времени (например, ежедневно), а также в каждом случае, когда возникают сомнения в правильности расположения спектральных пиков. Все данные по калибровке и все отклонения от калибровочных значений должны быть зафиксированы.

5.3 Энергетическую шкалу следует проверять по расположению на ней двух пиков: первого — с низкой энергией (например, Al Kα, энергия 1,486 кэВ) и второго — с высокой энергией (например, Cu Kα, энергия 8,040 КэВ). Подходящие для данных целей стандартные образцы вполне доступны. В альтернативном варианте, если два элемента, таких как Al и Cu, присутствуют в одном и том стандартном образце, излучаемые ими Kα спектральные линии можно представить на одном и том же спектре.

Примечание 1 — Если возможно отследить положение нуля на энергетической шкале, то для точной калибровки требуется лишь один спектральный пик.

Примечание 2 — Использование для калибровки спектральных пиков одного элемента, например линий Cu Lα и Cu Kα, наряду с использованием простой подгоночной процедуры может привести к снижению точности калибровки из-за искажений линий Cu Lα линиями Cu Ll и Cu Lβ.

5.4 Полная ширина профиля на уровне половины высоты выбранного спектрального пика является мерой разрешения детектора. Разрешение должно периодически контролироваться посредством процедуры, представленной в ИСО 15632; оно должно быть выше установленного предела (обычно в качестве такого предела принимают значение на 10 % ниже установленного изготовителем) при заданных настройках электронной системы обработки импульсов. При превышении заданного предела, следует проверить работу системы и при необходимости аттестовать ее заново. Все подобные измерения для контроля должны проводиться при одинаковых условиях и должны быть зафиксированы.

Примечание — Для проведения точного количественного анализа, использующего пики с энергией около 1 кэВ, не рекомендуется использовать детектор, для которого полуширина профиля линии Mn Kα более 160 эВ. Следует использовать детектор с разрешением лучше 135 эВ.

5.5 Отношение интенсивностей пиков Cu Lα и Cu Kα или эквивалентных пиков других элементов, например никеля, является мерой эффективности детектора; его следует периодически контролировать и фиксировать. При падении данной величины ниже порогового значения (обычно пороговое значение составляет не менее 2/3 от значения, установленного изготовителем), измерительная система должна быть переаттестована изготовителем, особенно перед проведением анализа без использования стандартных образцов. Детектор должен соответствовать требованиям ИСО 15632:2002 (приложение В).

5.6 При проведении анализа без использования стандартных образцов следует проверить полученный спектр, используя положение высокоэнергетической границы спектра тормозного рентгеновского излучения.

Примечание — Несовпадение положения высокоэнергетичной границы спектра тормозного излучения с установленным ускоряющим напряжением означает накопление заряда образцом или неправильное отображение ускоряющего напряжения РЭМ. В этом случае выполнение количественного анализа невозможно.

6 Проведение анализа

6.1 Нить накала катода следует выдержать в состоянии насыщения продолжительное время для установления требуемой стабильности пучка (например, стабильности лучше 1 % в течение предполагаемого времени анализа). Ускоряющее напряжение выбирают в диапазоне от 10 до 25 кВ с учетом следующих критериев:

a) для эффективного возбуждения атомов и хорошей интенсивности пиков желательно иметь перенапряжение не менее 1,8. Таким образом, при использовании спектральных линий, характеризующихся высокой энергией (приблизительно от 8 до 10 кэВ), рекомендуется, чтобы ускоряющее напряжение было не менее 20 кВ;

b) при необходимости наблюдения спектральных линий, характеризующихся низкой энергией (например, в диапазоне от 1 до 3 кэВ), желательно минимизировать величину поправки на поглощение и возникающие из-за нее возможные погрешности. Для этого рекомендуется использовать низкие ускоряющие напряжения, например 10 кВ, обеспечивая требование на возбуждение представляющих интерес спектральных линий, сформулированное в перечислении a).

Примечание — При напряжении 10 кВ невозможен анализ элементов с атомными номерами от Z = 24 (Cr) до Z = 29 (Cu) с использованием излучения K-серии, поскольку спектральные линии серии K возбуждаются в недостаточной степени;

c) для точного анализа необходимо, чтобы анализируемый объем полностью содержался в исследуемой части образца в течение всего времени анализа. Такими частями могут быть поверхностные слои, малые включения, области фазового раздела и др. Методы оценки влияния ускоряющего напряжения на площадь и глубину анализируемого объема описаны в ИСО 14594. Данную информацию следует использовать для выбора наиболее подходящего ускоряющего напряжения.

6.2 Ток пучка следует установить достаточно большим, чтобы обеспечить подходящую скорость счета фотонов всех энергий, испускаемых образцом. При этом ток пучка должен быть таким, чтобы не возникали искажения в обрабатывающей электронной системе и не возникали суммарные пики в спектре излучения химически чистых материалов, содержащих один элемент.

Примечание 1 — 250000 зарегистрированных импульсов по всему спектру считается достаточным, хотя это значение зависит от концентрации исследуемого элемента. Типичные условия для детектора из Si (Li): скорость счета достигает 10000 импульсов/с при мертвом времени менее 35 %; для кремниевых дрейфовых детекторов (SDD) скорость счета может быть значительно выше.

Вне зависимости от типа используемого детектора необходимо проверить правильность счета путем сравнения спектра, полученного на скорости счета 2000 импульсов/с и на максимально возможной скорости. Необходимо убедиться в отсутствии сдвига пиков и искажений, вызванных их наложением, которые могли бы повлиять на относительные высоты пиков. Необходимо минимум дважды (перед анализом и после) проверить стабильность электронного пучка, используя цилиндр Фарадея или эталонный образец.

Примечание 2 — В случае использования РЭМ ток пучка может быть ограничен сверху требованием достижения малого размера области взаимодействия пучка с образцом, что необходимо при получении высокого пространственного разрешения.

6.3 Необходимо правильно расположить образец под электронным пучком, учитывая следующие факторы:

a) при использовании энергодисперсионного спектрометра в составе ЭЗМА, плоскость поверхности образца должна совпадать с фокальной плоскостью оптического микроскопа и находиться под углом к электронному пучку, определяемым конкретным прибором. Погрешности установки положения и наклона образца могут ухудшать точность используемых методов обработки данных;

b) при использовании РЭМ высота образца определяется выбранным (или рекомендуемым изготовителем) рабочим расстоянием, подходящим для ЭДС. Наклон образца должен быть равен нулю.

В ИСО 16700 приведена информация по установке наклона образца в нулевое положение.

6.4 Настройки по обработке импульсов следует выставить таким образом, чтобы получить оптимальное разрешение при желаемой скорости счета и мертвого времени согласно 6.2.

6.5 Место анализа на образце следует выбирать, привязываясь к изображению либо в оптическом микроскопе, либо в электронном микроскопе. Однородность в выбранных областях анализа следует проверить путем проведения либо предварительного линейного сканирования интенсивности рентгеновского излучения от одного или большего количества основных химических элементов, содержащихся в образце, либо путем точечного анализа в нескольких местах, удаленных от границ раздела фаз.

Если имеется оптическая система для определения области анализа на образце, следует убедиться в совпадении оптической оси и оси электронного пучка.

6.6 При использовании стандартных образцов их расположение относительно электронного пучка точно должно совпадать с положением исследуемого образца, причем проводящее покрытие для стандартного образца должно быть приблизительно той же толщины, что и для исследуемого образца. Измерение спектров исследуемого образца и всех стандартных образцов должно выполняться в одних и тех же условиях, причем по крайней мере один стандартный образец нужно исследовать до анализа исследуемого образца, и по крайней мере один стандартный образец нужно исследовать после анализа исследуемого образца. Это необходимо для подтверждения стабильности пучка и других параметров системы, например смещения основания, дрейфа усиления, разрешения, тока пучка.

6.7 Время анализа следует выбирать достаточным для регистрации требуемого числа импульсов, формирующих интенсивность исследуемого пика. Данная величина зависит от требуемой прецизионности измерений. В случае наличия сомнений в отношении прецизионности результатов, анализ следует повторить, чтобы убедиться в повторяемости результатов измерений.

6.8 Все параметры измерений (угол сбора рентгеновских фотонов из образца, наклон образца, ускоряющее напряжение и т. д.) должны быть внесены в протокол.

Примечание — Поскольку ЭДС спектрометр имеет разрешение порядка 100 эВ, в «оцифрованном» энергетическом спектре сложный набор характеристических рентгеновских линий излучения представляют в виде нескольких широких пиков. Потери в счете импульсов, выполняемом электронной системой, обычно исправляются автоматически, путем замедления системного времени, т. е. спектр, записывается в течение заранее установленного «времени чувствительности» в секундах. Секунды «чувствительности» несколько длиннее настоящих секунд. Площадь пика, выраженная количеством срабатываний детектора, деленная на установленное время чувствительности, характеризует количество рентгеновских фотонов, попадающих в активную зону детектора. В предположении, что используется один и тот же ток пучка падающих электронов и одно и то же время чувствительности, площадь пика, выраженную в количестве срабатываний детектора, можно использовать в качестве подходящей меры для сравнения интенсивностей рентгеновского излучения при проведении количественного анализа. Именно поэтому термины «интенсивность пика» и «площадь пика» используют в настоящем стандарте.

7 Предварительная обработка данных

7.1 Общие положения

Информация, содержащаяся в спектре образца, состоит из спектральных пиков характеристического рентгеновского излучения элементов, содержащихся в анализируемом объеме образца. Хотя интенсивность пика связана с массовой долей элемента в образце, чтобы получить значения массовых долей элементов, не допускается использовать относительные интенсивности пиков, возникающих от различных элементов.

7.2 Идентификация пиков

При идентификации пиков необходимо учитывать, что пики от различных элементов могут накладываться друг на друга — см. приложение В (см. [9], [10]).

Некоторые изготовители предоставляют программное обеспечение с возможностью автоматической идентификацией пиков, даже при наличии наложения пиков. Тем не менее, качество идентификации зависит от точности модели, задающей профиль пиков. Следовательно, использование различных комбинаций программного обеспечения, аппаратного обеспечения и детекторов может привести к различным результатам, полученным для одного и того же образца.

Альтернативой является идентификация пиков оператором. Ее следует проводить в строгой последовательности, начиная с наиболее интенсивных пиков — см. приложение С. Оператору следует подтвердить идентификацию всех элементов на основе опубликованных справочных данных об интенсивностях пиков, и, в частности, ему следует проверить правильное расположение пиков на шкале энергий и относительные интенсивности спектральных линий в пределах каждой из наблюдаемых K, L или M спектральных серий. Некорректные отношения интенсивностей пиков или пики необычной формы могут указывать на дополнительное наличие другого элемента. Их нужно исследовать при учете уменьшения интенсивности, которая может возникнуть для спектральных линий низкой энергии на нижней границе чувствительности детектора или недостаточного значения перенапряжения для рассматриваемой спектральной линии. Необходимо учитывать все наблюдаемые пики в спектре, включая возможное появление пиков потерь и суммарных пиков, которые появляются при использовании высоких скоростей счета.

Для проведения количественного анализа необходимо выбрать подходящие пики в спектре. Например, при ускоряющем напряжении 20 кВ следующие линии подходят для проведения количественного анализа: Z = 11-30 K-линии, Z = 29-71 L-линии, Z = 72-92 M-линии.

7.3 Оценка интенсивностей пиков

Для того чтобы вычислить истинную интенсивность интересующего пика, необходимо вычесть фоновую часть спектра (обычно выполняется программным образом). Данную операцию можно выполнить путем моделирования и вычитания фона из всего спектра, цифровой фильтрацией или используя линейную интерполяцию между точками, лежащими по обе стороны пика. Чем больший охватывается энергетический диапазон, тем менее вероятно, что процедура вычитания фона является точной. Выбор метода вычитания фона в значительной степени зависит от возможностей программного обеспечения и от той точности, которую дает программное обеспечение, относительно требуемой точности анализа.

Для случая наложения пиков в программном обеспечении, возможно, имеется необходимая процедура разделения пиков. Такое разделение пиков можно также выполнить вручную, используя относительные интенсивности различных пиков, которые присутствую в спектре чистого элемента. Вне зависимости от выбранного метода, следует выполнить его аттестацию, используя аттестованные стандартные образцы (см. [12]).

7.4 Вычисление *k*-отношения

Для того чтобы получить *k*-отношение интенсивности пиков (интенсивности пиков определяются после вычета фона) для элементов, обнаруженных в образце, необходимо поделить на интенсивности соответствующих пиков в спектрах стандартных образцов, состоящих из одного элемента. При невозможности использовать стандартный образец, состоящий из одного элемента, возможно использование стандартного образца, состоящего из нескольких элементов. В последнем случае необходимо внести коррекцию в опорные спектральные пики, которая учитывает матричные эффекты. Процедуры такой коррекции содержатся в большинстве существующих пакетов программного обеспечения.

В качестве альтернативы использованию стандартных образцов, *k*-отношение можно получить, сравнивая интенсивности спектральных пиков исследуемого образца с интенсивностями спектральных пиков элементов, которые получают либо путем расчета с помощью одного из многих возможных методов анализа без использования стандартных образцов в процессе измерений, либо уже содержатся изначально в таком методе (см. 7.7).

7.5 Матричные эффекты

Набор *k*-отношений, идентифицированных в исследуемом образце, необходимо скорректировать на матричные эффекты одним из доступных способов коррекции. Поправки учитывают атомный номер

(Z), поглощение рентгеновского излучения (абсорбция — A) и флуоресценцию (F); поэтому часто они имеют общее название ZAF. В различных работах использовались многие другие процедуры коррекции, которые могут быть более предпочтительны, чем просто численные ZAF-процедуры. Например, модель «φ-ρ-Z» также позволяет отобразить распределение генерации рентгеновского излучения в образце по глубине. Такая модель заслуживает особого внимания в том случае, когда выполняется оценка того, был ли анализ ограничен именно желаемой глубиной (или площадью) в исследуемом образце.

Следует уделить особое внимание сумме массовых долей элементов, полученных после такой коррекции, но перед любым типом нормировки. При использовании процедуры, в которой выполняется отдельное измерение с использованием, по крайней мере, одного стандартного образца, считается допустимым, если ненормированная сумма долей элементов находится в диапазоне от 95 % до 105 %. Если сумма долей выходит за пределы данного диапазона, необходимо выяснить причины отклонения, которыми могут являться: наличие неидентифицированного элемента (в том числе с атомным номером 10 или менее 10) или нестабильность параметров измерительной системы во время анализа.

Если сумма долей элементов меньше 100 % и заранее известно наличие элемента с $Z < 11$, его концентрацию можно определить путем вычисления разности, при условии, что известно влияние данного элемента на матричные поправки. В частности, это верно, если данным элементом является кислород, и он присутствует в составе стехиометрических соединений. Измерение доли элемента на основе вычисления разности может привести к большим относительным погрешностям массовой доли данного элемента, особенно при низких содержаниях этого элемента.

7.6 Использование стандартных образцов

Для количественного рентгеноспектрального микроанализа в каждом случае, когда это возможно, следует использовать аттестованные стандартные образцы. Стандартные образцы, схожие по составу с исследуемыми образцами, можно при этом использовать одним из следующих способов.

a) Данный стандартный образец следует включать в каждую серию измерений для подтверждения достоверности результатов и оценки неопределенности результатов измерений, получаемых при выполнении анализа.

b) Допускается выполнение прямого сравнения интенсивностей спектральных пиков, получаемых от исследуемого образца и стандартного образца, с целью получения оценки состава исследуемого образца. Данный подход может являться оптимальным подходом в случае отсутствия подходящего стандартного образца элементного состава.

Условия проведения анализа, при которых регистрируют данные для обоих образцов, включая исследуемый образец и стандартный образец должны быть идентичными.

Примечание — Современное программное обеспечение способно компенсировать различие условий проведения анализа. В настоящее время доступны многоэлементные стандартные образцы. Они позволяют осуществлять ежедневный контроль калибровки, то есть проверку относительных интенсивностей пиков и их положения на энергетической шкале.

7.7 Анализ без использования стандартных образцов в процессе измерений

Методы анализа без использования стандартных образцов в процессе измерений, которые упоминаются в 7.4, могут применяться в том случае, когда во время выполнения анализа отсутствуют стандартные образцы, содержащие конкретные элементы. Эти методы позволяют оценить содержание элементов со значительно более высокой точностью, чем точность измерений массовых долей, получаемых из некорректированных относительных интенсивностей пиков. Методы анализа без использования стандартных образцов в процессе измерений обеспечивают корректировку для точно определенных геометрий и условий возбуждения спектральных линий. Величины *k*-отношений в этих методах получаются с использованием интенсивностей пиков элементов, полученных путем расчета или с использованием библиотеки одноэлементных или составных спектров (или профилей спектральных линий), поставляемых изготовителем, а также спектров, полученных пользователем в предыдущих экспериментах. Данными методами может быть достигнута суммарная относительная неопределенность лучше 10 %. Однако в случае, если условия проведения анализа не совпадают с условиями, которые определены для способа анализа без использования стандартных образцов в процессе измерений, или в случае низких значений концентраций, погрешность измерений может быть выше.

В наиболее простой форме анализ без использования стандартных образцов в процессе измерений обеспечивает оценку относительных концентраций элементов и нормировку суммы долей

концентраций в 100 %. Данный метод дает правильный результат, даже если некоторые элементы не определены во время анализа, или, наоборот, ошибочно определены лишние элементы, или значения интенсивностей пиков имеют большие погрешности. В случае если некоторые элементы не могут быть проанализированы ввиду отсутствия подходящих спектральных пиков, следует указать об этом в результатах анализа, так как относительные концентрации элементов, рассчитанные методом анализа без использования стандартных образцов, не будут включать в себя вклад от этих отсутствующих элементов в коррекцию интенсивности рентгеновского излучения, которая осуществляется для других элементов (см. [1]).

Более надежная процедура может включать измерения с использованием одного или большего количества стандартных образцов, чтобы получить оценку абсолютных концентраций элементов. Ненормированная сумма долей концентраций может использоваться затем как средство, позволяющее выполнить диагностику наличия в образце не детектируемых элементов.

Аттестация является важной частью определения неопределенности измерений, связанной с использованием метода анализа без использования стандартных образцов. Она должна проводиться с использованием известных образцов, имеющих характеристики, близкие к характеристикам исследуемых образцов; особое внимание следует обратить на соответствие экспериментальных условий экспериментальным условиям, которые требуются для применения метода анализа без использования стандартных образцов (см. ИСО/МЭК 17025:2005, пункт 5.4.5 и подраздел 5.9).

Аттестацию метода (программного обеспечения и методики) следует проводить перед каждым проведением анализа. Аттестацию можно проводить с помощью аттестованных стандартных образцов.

7.8 Неопределенность результатов

7.8.1 Общая информация

В 7.8.2, 7.8.3 приведено руководство по оценке неопределенности при проведении анализа и аттестации внутри лаборатории (см. [13], [16]).

7.8.2 Анализы в рамках установленной практики схожих или повторяющихся образцов

Аналитик должен добиться внутрилабораторной воспроизводимости и точности измерений для образцов, которые обычно исследуют в данной лаборатории. Он также должен аттестовать метод анализа, чтобы обеспечить пригодность метода для проведения анализа.

Внутрилабораторную воспроизводимость измерений следует установить путем проведения серии измерений с использованием одного и того же образца в номинально тех же условиях через промежутки времени, значительно превышающие время проведения анализа. В проверке внутрилабораторной воспроизводимости могут принимать участие различные операторы, причем анализ (для установления воспроизводимости) может проводиться в различных точках одной фазы образца. Составляющая неопределенности, связанная с внутрилабораторной воспроизводимостью измерений, включает в себя ряд факторов, перечисленных в приложении D.

Участие лаборатории в программах проверки уровня квалификации и проведение межлабораторных сличений с использованием одного и того же образца обеспечат полезную информацию о степени воспроизводимости измерений среди лабораторий. Это может также показать наличие других видов неопределенности измерений при проведении анализа в каждой отдельной лаборатории.

Примечание — Повторяемость измерений определяется путем проведения множества измерений одним оператором на одном и том же оборудовании в течение короткого промежутка времени, причем измерения должны проводиться на одном и том же участке образца. Составляющая неопределенности, связанная с повторяемостью измерений, будет обычно включать не все факторы, перечисленные в приложении D.

Меры повторяемости и воспроизводимости измерений обеспечивают некоторую меру общей неопределенности измерений, обусловленной случайными источниками.

Меру точности результатов измерений можно получить, если вышеуказанный многократный анализ выполнен с помощью аттестованного стандартного образца, используя идентичные условия проведения измерений. Данный подход позволяет установить прослеживаемость результатов измерений к признанным стандартным образцам, а также идентифицировать наличие систематических погрешностей. Для лаборатории альтернативным подходом в определении точности результатов измерений является подход, основанный на использовании результатов, полученных с помощью аттестованного аналитического метода(ов).

Вклады в неопределенность других факторов можно установить на основе профессиональных суждений экспертов или с помощью методов, приведенных в документе EURACHEM [13].

Примечание — EUROCHEM — это сеть европейских организаций, сформированная с целью формирования системы международной прослеживаемости измерений в области химии.

Меры воспроизводимости и точности в совокупности позволяют получить меру неопределенности измерений.

Факторы, влияющие на неопределенность измерений, должны быть идентифицированы, а эффект от них минимизирован. Обычно данные факторы связаны со средством измерений (программным и аппаратным обеспечением), изменениями внешних условий, методиками анализа, сменой образца или оператора. Большое различие в химическом составе образца в разных точках в пределах небольшой области (гетерогенность) может являться основным источником неопределенности измерений. Примеры факторов, влияющих на неопределенность измерений, перечислены в приложении D.

7.8.3 Анализы, выходящие за рамки установленной практики

Можно ожидать, что неопределенности измерений при выполнении анализов, выходящих за рамки установленной практики, если они проведены с использованием полного набора одноэлементных/многоэлементных стандартных образцов и хорошо отработанных методик, являются величинами того же порядка, что неопределенности измерений, установленные в 7.8.2 для аналогичных элементов в аналогичных матрицах. Оператор должен убедиться в отсутствии проблем подобных тем, что перечислены в приложении D, и он должен в любом случае указать, что любые неопределенности, которые он упоминает, являются типичными.

Возможно, анализ, проведенный с использованием экспериментальных параметров (такими параметрами могут являться энергии, соответствующие спектральным линиям; рабочее напряжение; условия на поверхности; необычный материал матрицы и т. д.), выходящих за пределы обычного набора, в рамках которого неопределенности были определены как в 7.8.2, или анализ, проведенный с помощью методов, которые не используют стандартные образцы, потребует указания неопределенностей, которые превышают во много раз нормальные значения. Приложение D включает примеры параметров, которые нужно принять во внимание при попытке приписать величины неопределенностей для некоторых особенных анализов; оно должно помочь аналитику сформулировать надлежащие предостережения, которые должны сопровождать результаты.

Типичные данные, собранные за несколько лет одной лабораторией, и результаты межлабораторного сличения показаны в приложении E.

7.9 Отчет о результатах

Отчет о результатах должен соответствовать ИСО/МЭК 17025, и он должен включать в себя:

a) наименование и адрес лаборатории;

b) наименование и адрес заказчика;

c) уникальный номер выданного сертификата измерений;

d) идентификатор страниц (стр. … из …);

e) дату проведения анализа и дату составления отчета;

f) дату получения образца;

g) описание образца;

h) описание процедуры калибровки;

i) описание процедуры измерений (описание средства измерений, условий измерений, используемого программного обеспечения, аттестация);

j) результаты измерений и неопределенность измерений (если результаты анализа нормировались на 100 %, то в отчете должно содержаться пояснение, что состав указан приблизительно, и наличие такой суммы не должно использоваться как подтверждение правильности. Это должно быть отражено в величине приводимой неопределенности измерений);

k) подпись ответственного лица.

Приложение А
(справочное)

Анализ элементов с атомным номером менее 11

А.1 При количественном анализе на легкие элементы и использовании для анализа L- или М-линий тяжелых элементов возникают трудности, помимо описанных в настоящем стандарте. Это связано с наложением пиков К линий легких элементов и L- и М-линий тяжелых. Подобные измерения рекомендуется проводить предельно внимательно и учитывать возможность возникновения указанных трудностей. Количественный анализ будет неточным, если на поверхности исследуемого образца остались соединения С и О.

При анализе образцов, содержащих легкие элементы, следует проводить проверку правильности результатов измерений с помощью эталонных образцов.

А.2 Пики на низких энергиях находятся гораздо ближе друг к другу, чем на высоких, и их разделение затруднительно. Часто пересекаются пики, соответствующие К-линиям легких элементов и L- или М-линиям тяжелых. Профили L- и М-пиков на энергиях ниже 1 кэВ не изучены подробно и полученное значение интенсивности пиков при наличии их взаимного наложения (например, Ti/N, V/Cr/O, Mn/Fe/F) зависит от метода их разделения, используемого в программном обеспечении.

А.3 Наличие взаимного наложения пиков усложняет определение фона тормозного излучения. Экстраполяция фона тормозного излучения будет неточной, если чувствительность детектора определена с погрешностью или изменилась вследствие контаминации в процессе работы спектрометра.

А.4 При ускоряющем напряжении 20 кВ наблюдается сильное поглощение рентгеновского излучения на малых энергиях и возрастает неопределенность определения коэффициентов поглощения, а следовательно и неопределенность определения интенсивности низкоэнергетичных пиков. При низких ускоряющих напряжениях поглощение уменьшается, однако могут возникнуть проблемы, связанные с проводящим покрытием или контаминационной пленкой, поскольку уменьшается значение перенапряжения для пиков высоких энергий. При наклоне поверхности образца на несколько градусов и использовании ускоряющего напряжения 20 кВ — интенсивность низкоэнергетичных пиков может изменяться более чем на 10 %. Однако использование низких ускоряющих напряжений и наличие оксидной пленки на поверхности образца приведет к увеличению относительной концентрации кислорода в спектре и полученное значение концентрации будет неверно.

А.5 Угольное проводящее покрытие толщиной 20 нм поглощает около 10 % Kα излучения азота. Само покрытие создает дополнительный пик углерода в спектре.

А.6 Для количественного анализа легких элементов рекомендуется использовать камеру образцов, очищенную от загрязнений. Во время анализа под электронным пучком на образце может возникнуть контаминационная углеродная пленка. В таком случае анализ необходимо проводить в высоковакуумных системах, где скорость роста пленки составляет всего несколько нанометров в минуту. Так же как и проводящая угольная пленка, контаминационная пленка поглощает часть рентгеновского излучения на малых энергиях и создает в спектре линию углерода. Смазка может оседать на окне детектора, что приводит к постепенному ухудшению качества работы детектора на низких энергиях. Водяной пар может проникать внутрь детектора. Это может вызвать оледенение и загрязнение передней поверхности кристалла-детектора. Интенсивность низкоэнергетичных пиков спектра сильно зависит от изменившейся под действием данных факторов производительности детектора.

А.7 Паразитный углеродный сигнал может появиться из-за обратнорассеянных электронов, попадающих на части образца, заземленные посредством углеродсодержащего клея. Вклад в сигнал углерода также могут давать покрытые углеродом поверхности деталей внутри камеры образцов или в магнитной ловушке электронов, расположенной перед детектором.

А.8 При скорости счета превышающей несколько тысяч импульсов/с, суммарный пик углерода ошибочно можно принять за Kα пик кислорода.

Приложение В
(справочное)

Идентификация/наложение пиков

При идентификации пиков может возникнуть ситуация, при которой характеристические пики двух или более элементов находятся близко на шкале энергий и неразрешимы детектором. Значение разности энергий между двумя пиками, ниже которой их невозможно различить зависит от разрешения детектора и точности калибровки, обычно это значение равно 30 эВ. Если пики находятся на шкале энергий, разнесенные более чем на данное значение, проблем с идентификацией пиков как автоматически, так и вручную не возникает.

В первую очередь следует сопоставить энергии интенсивных пиков спектра с энергиями основных уровней элементов. Следует рассмотреть основные уровни, например Kα, Lα или Mα, т. к. они наиболее интенсивные в соответствующих K-, L- или M-сериях. В пределах 30 эВ могут находиться следующие пересечения:

C-K или	Ca-L	
N-K или	Sc-L или	Ti-L
O-K или	V-L или	Cr-L
F-K или	Mn-L или	Fe-L
Na-K или	Zn-L	
Mg-K или	As-L	
Al-K или	Br-L	
Rb-L или	Ta-M	
Si-K или	Ta-M	
Y-L или	Os-M	
P-K или	Zr-L или	Pt-M
Au-M или	Nb-L	
Nb-L или	Hg-M	
Mo-L или	Tl-M	
S-K или	Mo-L или	Pb-M
Tc-L или	Bi-M	
Ar-K или	Ag-L	
Ag-L или	Th-M	
K-K или	In-L	
Sc-K или	Xe-L	
Ti-K или	Ba-L	
Zn-K или	Re-L	
As-K или	Pb-L	

Данный список не содержит редкоземельных элементов и наложения основных линий одного элемента и вторичных линий (т. е. Kβ, Lβ, Lγ и т. д.) другого.

Приложение С
(справочное)

Соответствие пиков спектра элементам образца

С.1 Для идентификации пиков необходимо выполнить операции по С.2—С.10.

С.2 Перед проведением анализа следует, по возможности, запросить информацию об объемном химическом составе исследуемого образца.

С.3 Выполняют все контрольные операции по разделу 5. Регистрируют спектр образца, установив ускоряющее напряжение в диапазоне от 10 до 20 кВ, ток пучка, обеспечивающий, по возможности, скорость счета в диапазоне от 2000 до 3000 импульсов/с и соответствующее мертвое время от 20 % до 30 %. Счет останавливают при достижении интенсивности максимального пика около 50000 импульсов или наборе 250000 импульсов на весь спектр. Обычно это соответствует времени накопления сигнала около 100 с.

Примечание — Приведенная выше скорость счета соответствует типичным Si (Li) детекторам. Некоторые коммерческие детекторы обеспечивают более высокую скорость счета при указанном мертвом времени. С ростом скорости счета падает разрешение пиков.

С.4 Идентифицируют статистически значимые пики, т. е. пики имеющие значение интенсивности более $N(b) + 3[N(b)]^{1/2}$, где N(b) — среднее значение интенсивности фона.

Если пик интересующего элемента слабо выражен — следует накапливать сигнал большее время. Если размер области выхода рентгеновского излучения приближается к размеру с интересующей областью исследования — необходимо убедиться в отсутствии дрейфа образца. Также присутствующие элементы могут быть проконтролированы СДДВ-спектрометром при его наличии. Предел обнаружения СДДВ составляет порядка 0,01 %, а при благоприятных условиях — 0,001 %.

С.5 Определяют пик с наибольшей интенсивностью.

С.6 По измеренной энергии пика определяют соответствующий элемент, используя:

a) таблицу рентгеновских линий;

b) график зависимости энергии фотонов характеристического излучения от атомного номера;

c) используя «KLM» маркеры, поставляемые с программным обеспечением [10], [11].

Примечание — Несмотря на обширность базы «KLM» маркеров, она может не содержать необходимые пики.

С.7 Проверяют наличие и идентифицируют:

a) пики того же элемента, но меньшей интенсивности (K, L, M ..., при малых энергиях, например менее 3 кэВ данные пики могут не разрешаться);

b) суммарные пики (количество суммарных пиков возрастает при увеличении скорости счета);

c) пики потерь (отношение амплитуды пиков потерь к амплитуде основного пика постоянно и находится в диапазоне от 1 % у P Kα до 0,01 % у Zn Kα. Данное значение выше для детекторов из Ge и находится в диапазоне от 17 % у Se Kα до 7 % у Ru Kα).

С.8 Выбирают пик с наибольшей интенсивностью среди оставшихся и повторяют операции по С.5—С.7. В конце концов, каждый пик должен быть идентифицирован как пик элемента, суммарный пик или пик потерь.

Примечание — При уменьшении интенсивности пиков возрастает сложность и, соответственно, уменьшается достоверность их идентификации, а значит достоверность идентификации пиков для неосновных элементов (в малых и следовых содержаниях) ниже, чем для основных элементов.

При энергиях ниже 1 кэВ низкоэнергетические пики тяжелых элементов (L пики) могут накладываться на Kα пики легких элементов, что значительно усложняет процесс однозначной идентификации. Разделение пиков малых энергий следует проводить с осторожностью, т. к. для легких элементов мала статистика счета. Для получения более высокого разрешения следует использовать СДДВ.

С.9 Проверяют наличие наложения пиков от различных элементов на шкале энергий — см. приложение В.

С.10 Получают спектр, на котором идентифицирован каждый пик (как пик от элемента, суммарный пик или пик потерь) и обозначены все наложения пиков.

Приложение D
(справочное)

Факторы, влияющие на неопределенность результатов измерений

D.1 Факторы

Неопределенность результатов измерений зависит от следующих факторов:

- гетерогенность образца;
- шероховатость образца — неизвестная геометрия, наличие крупных элементов рельефа;
- артефакты полировки — загрязнения, химическое воздействие;
- проводящее покрытие — использование различных покрытий для исследуемого и стандартного образцов, появление пиков элементов покрытия в исследуемом спектре;
- зарядка образца — плохое заземление, высокие значения тока/напряжения;
- неправильная геометрия анализа — рабочее расстояние, наклон, высота и угол детектора относительно установленного образца;
- нестабильность РЭМ/ЭЗМА — ускоряющее напряжение, ток пучка, место падения пучка на образец;
- ухудшение свойств детектора — стабильность, разрешение, калибровка, загрязнение;
- время обработки сигнала с детектора — достаточно большое для получения необходимого разрешения, достаточно малое для приемлемого мертвого времени;
- неподходящие параметры пучка — ускоряющее напряжение (возбуждения уровней, разрешение, зарядка образца), ток (статистика, размер пучка);
- неправильно выставленные параметры обработки сигналов — отличаются для исследуемого и эталонного образцов;
- некорректная статистика — параметры пучка/время счета;
- неправильная идентификация пиков — пересечение и наложение пиков, пики потерь;
- неопределенность из-за вычитания фона — моделирование, интерполяция, качество фильтрации;
- погрешность эталонных образцов — подготовка, покрытие, расположение;
- погрешность из-за рассчитанных/сохраненных профилей — наложение пиков, условия проведения анализа;
- погрешность матричных поправок — отсутствуют соответствующие таблицы;
- рассеяние пучка — размер пучка больше размера интересующей области, флуоресценция от границ фаз;
- отсутствие элементов в спектре — погрешность матричных поправок, малая сумма массовых долей элементов, погрешность нормализации.

D.2 Методы

Способ оценки неопределенности измерений:

a) определяют измеряемую величину и ее зависимость от входных величин;
b) определяют источники неопределенности (см. D.1):
   1) определяют влияние источников неопределенности на результат (диаграмма Исикавы);
   2) упрощают диаграмму и убирают дубликаты.
c) приписывают значения неопределенности источникам неопределенности;
d) вычисляют суммарную неопределенность.

D.3 Измерения

a) Прецизионные данные можно получить, обработав данные, накопленные за длительный промежуток времени, в течение которого учитывают воздействие множества случайных факторов. Данные можно получить следующим образом:

1) повторение анализа одного образца через длительные промежутки времени,
2) повторение анализа нескольких образцов через длительные промежутки времени,
3) изменение параметров влияющих факторов для определения количественного вклада каждого из факторов.

Примечание — Прецизионность анализа может зависеть от концентрации исследуемых элементов (см. приложение Е);

b) Точность (отсутствие систематической погрешности) данных можно определить:

1) многократным анализом аттестованных стандартных образцов, схожих по составу с исследуемым образцом,
2) если стандартный образец только примерно соответствует исследуемому, должны быть рассмотрены дополнительные факторы, такие как разница по однородности и составу,
3) сравнить результаты измерений с результатами, полученными утвержденными методами;

c) Измерить влияние дополнительных факторов, влияющих на суммарную неопределенность.

Приложение Е
(справочное)

Пример данных по воспроизводимости измерений внутри лаборатории и между несколькими лабораториями

В таблице Е.1 приведены результаты ЭДС, полученные в одной лаборатории на аттестованном стандартном образце, NBS 479a [17]. В течение 8 лет анализ был проведен 18 раз, каждый анализ содержал 20 измерений. Измерения проводили два оператора. Все результаты представлены после ZAF-коррекции (7.5) и нормализации на 100 %. Сумма долей элементов перед нормализацией в каждом анализе превышала 97 %. Наблюдали большое различие (особенно для Cr) между результатами химического анализа и ЭДС. Системы, в которых наблюдается сильная флуоресценция имеют большую неопределенность измерения концентраций флуоресцирующих элементов. Для внесения теоретических поправок на флуоресценцию необходима гомогенность образца на расстояниях порядка 50 мкм от точки падения пучка, что не всегда возможно.

Таблица Е.1 — Диапазон, среднее значение, стандартное отклонение для ЭДС аттестованного стандартного образца NBS 479a

	Диапазон, % (массовая доля)	Среднее значение, % (массовая доля)	1 SD	Химический анализ, % (массовая доля)
Fe	69,6 + 70,5	70,3	0,27	71,0
Cr	18,9 + 19,7	19,3	0,27	18,1
Ni	10,3 + 10,6	10,5	0,1	10,9

В таблице Е.2 приведены результаты ЭДС того же образца в шести различных лабораториях (также приведены результаты СДДВ и химического анализа, проведенного в NIST). Перед проведением измерений спектрометры измерительных систем и сами системы калибровались с помощью чистых одноэлементных образцов. Результаты, полученные с помощью СДДВ, подтвердили, что исследованный образец не является гомогенным и массовые доли Cr и Ni могут изменяться в пределах ± 0,5 %. Несмотря на то что массовая доля Cr, измеренная методами ЭДС и СДДВ сильно отличается от значения, полученного химическим методом, данные ЭДС и СДДВ совпадают в пределах 95 % доверительного интервала. Данный факт может говорить о том, что при измерении величины различными методами, результаты могут сильно отличаться, однако методы, использующие в анализе микрообъемы вещества, дают наиболее схожие результаты. Это в свою очередь говорит о схожести программного и аппаратного обеспечения, а также методик измерений и калибровки средств измерений различных лабораторий. Так же это подчеркивает необходимость аккуратного выбора эталонных образцов и аттестации методик измерений.

Таблица Е.2 — Межлабораторные сличения концентрации [% (массовая доля)] и стандартные отклонения для аттестованного стандартного образца NBS 479a

Лаборатория	Fe, %	2(SD)	Cr, %	2(SD)	Ni, %	2(SD)	Число анализов
A	70,9	—	18,8	—	10,3	—	2
B	71,0	0,21	19,2	0,15	9,8	0,12	10
C	70,5	0,13	19,2	0,09	10,2	0,07	5
D1	70,5	0,4	18,9	0,19	10,6	0,20	20
D2	70,3	0,18	19,3	0,14	10,4	0,13	20
E (СДДВ)	70,5	0,21	19,2	0,13	10,3	0,18	40
F	69,5	1,5	19,8	0,2	10,7	0,4	5
NIST (СДДВ)	70,7	0,57	19,45	0,28	10,65	0,25	—
NIST (химический анализ)	71,0	—	18,1	—	10,7	—	—

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 14594	—	*
ИСО 15632:2002	—	*
ИСО 16700	—	*
ИСО/МЭК 17025:2005	IDT	ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025—2006 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»
ИСО 14595	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты.

Библиография

[1] ASTM E1508, Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy

[2] EN 1071-4, Advanced technical ceramics — Methods of test for ceramic coatings — Part 4: Determination of chemical composition by electron probe microanalysis (EPMA)

[3] Heinrich, K.F.J. Electron Beam X-Ray Microanalysis, Van Nostrand Reinhold Company, 1981

[4] Heinrich, K.F.J. and Newbury, D.E. Electron Probe Quantitation, Plenum Press, 1991

[5] Ed: Hren, J.J., Goldstein, J.I. and Joy, D.C. Introduction to Analytical Electron Microscopy, Plenum Press, 1979

[6] Scott, V.D., Love, G. and Reed, S.J.B. Quantitative Electron-Probe Microanalysis, Second edition, Ellis Horwood, 1995

[7] Reed, S.J.B, Electron Microprobe Analysis, Second edition, Cambridge University Press, 1993

[8] Goldstein, J.I. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Analysis — A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists, Third edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003

[9] ASTM E3, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens

[10] Table 14.6: K series X-Ray Wavelength and Energies, Table 14.7: L series X-Ray Wavelength and Energies and Table 14.8: M series X-Ray Wavelength and Energies in Reference [8]

[11] White, E.W. and Johnson, G.G. X-ray Emission and Absorption Wavelengths and Two-Theta Tables, IASTM Data Series DS 37A, 1970

[12] ISO Guide 33, Users of certified reference materials

[13] EURACHEM/CITAC, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd edition, eds Ellison, S.L.R., Rosslein, M. and Williams, A, 2000

[14] ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty measurement (GUM:1995)

[15] Farrant, T. Practical Statistics for the Analytical Scientist: A Bench Guide, Royal Society of Chemistry, 1997

[16] ASTM E456, Standard Terminology Relating to Quality and Statistics

[17] Marinenko, R.B., Biancaniello, F., Boyer, P.A. and Ruff, A.W. Standard Reference Materials: Preparation and Characterization of an Iron-Chromium-Nickel Alloy for Microanalysis: SRM 479a, NBS Special Publication 260-70, 1981

[18] ISO 14595, Microbeam analysis — Electron probe microanalysis — Guidelines for the specification of certified reference materials (CRMs)

УДК 620.186:006.354 ОКС 71.040.99

Ключевые слова: массовая доля элементов, энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия, растровая электронная микроскопия, микроанализ, характеристическое рентгеновское излучение

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 23.10.2015 Подписано в печать 09.11.2015. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,52. Тираж 36 экз. Зак. 3515

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru