

# 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<sup>[1-3]</sup>。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<sup>[4-6]</sup>。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<sup>[7]</sup>。

## 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。

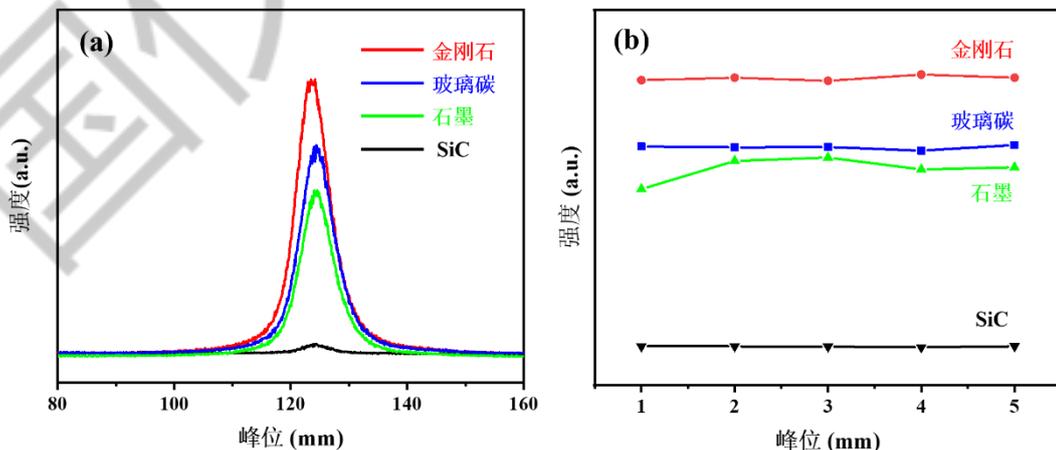


图 1 金刚石、玻璃碳、石墨、SiC 四种标样的 (a) C K $\alpha$  谱线对比; (b) 不同位置特征 X 射线强度变化曲线。

天然金刚石、玻璃碳、石墨、SiC 四种物质作为标样时,天然金刚石 X 射线强度比其他各种材料的都高,且均匀性好,符合作为标样的基本要求,但因其自身不导电,所以使用时仍需要蒸镀一层碳膜以达到导电的目的。近年来也有科研工作者使用掺硼的人造金刚石来解决金刚石不导电的问题。玻璃碳是一种具有较高硬度的非晶碳,从测试结果来看其 X 射线强度略低于天然金刚石,均匀性较好,且具有易加工、导电性良好等优势。高纯石墨具有良好的导电性,质软,易加工、制备方便等优点,且 X 射线强度与玻璃碳相近,但是由于石墨本身有表面不平整,结构不够致密,晶体取向不一致等原因,导致其 X 射线强度不均匀,这会在测定 K 因子过程中引入误差。SiC 等碳化物具有特征峰峰形窄、表面均匀度高的优点,但 C 元素 X 射线强度较低,且由于 C 元素核外电子只有 K 和 L 层,在形成化合物时 L 层的电子要参与反应,从而使其特征 X 射线谱产生化学位移<sup>[8]</sup>,这种位移可以用来研究元素的结合状态,但是也为其定量分析引入了新的问题。

### 3 标样的选择对超轻元素 C 定量分析的影响

鉴于上述情况,我们在相同的测试条件下,分别采用金刚石、石墨、玻璃碳作为标样对已知含量样品进行定量分析,结果分别如表 1、2、3 所示。所有测试均使用日本电子的电子探针显微分析仪(JXA-8230),加速电压 20 kV,束流 100 nA, Ti 元素使用 PET 晶体测定, Cr 元素使用 LiF 晶体测定, Al 元素使用 TAP 晶体测定, C 元素使用 LDE2 晶体测定。Ti K $\alpha$ 、Cr K $\alpha$ 、Al K $\alpha$  谱线的背底扣除范围采用系统默认值,均为 $\pm 5$  mm, C K $\alpha$  谱线的背底扣除范围为-12.5 mm ~ +16 mm。这里要注意的是,超轻元素 C K $\alpha$  谱线的峰宽较大,如图 2 所示,采用系统默认范围时会过多的扣除特征 X 射线的峰值,这无疑会对 C 元素的定量测量带来误差,因此在对 C 元素进行定量分析和标样录入时应根据 C K $\alpha$  谱线的线形来确认背底扣除范围,以免在测试过程中带来误差。

表 1 选用金刚石为标样的定量分析结果

Element	Mass%	Atom%	K%	ZAF	Z	A	F
Ti	1.594	1.3491	1.752	0.9101	1.0340	1.0142	0.8677
Cr	67.552	52.6529	64.839	1.0418	1.0376	1.0053	1.0000
Al	19.086	28.6723	13.346	1.4301	0.9428	1.5170	1.0000
C	5.134	17.3257	1.750	2.9339	0.8406	3.4905	1.0000

Total	93.366	100.0000	81.687	—	—	—	—
-------	--------	----------	--------	---	---	---	---

表 2 选用石墨为标样的定量分析结果

Element	Mass%	Atom%	K%	ZAF	Z	A	F
Ti	1.602	1.1733	1.752	0.9145	1.0411	1.0129	0.8670
Cr	70.530	47.5791	67.277	1.0483	1.0450	1.0045	1.0000
Al	19.130	24.8719	13.346	1.4334	0.9490	1.5105	1.0000
C	9.030	26.3757	3.135	2.8803	0.8468	3.4013	1.0000
Total	100.292	100.0000	85.510	—	—	—	—

表 3 选用玻璃碳为标样的定量分析结果

Element	Mass%	Atom%	K%	ZAF	Z	A	F
Ti	1.595	1.1926	1.747	0.9127	1.0392	1.0132	0.8666
Cr	71.002	48.9143	67.845	1.0465	1.0430	1.0046	1.0000
Al	19.214	25.5113	13.402	1.4336	0.9474	1.5134	1.0000
C	8.174	24.3818	2.834	2.8845	0.8452	3.4129	1.0000
Total	99.985	100.0000	85.828	—	—	—	—

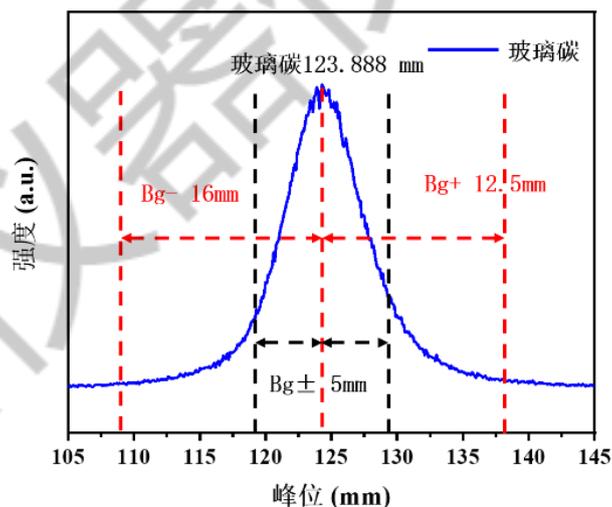


图 2 C K $\alpha$  谱线选择不同背底范围的对比

本文中使用的样品 C 元素含量较高 (>1%)，所以定量分析过程中采用 ZAF 定量分析法。相较于 Ti、Cr 和 Al 元素，C 元素的 ZAF 校正系数较大，尤其是吸收修正系数 A 的值

偏离 1 较多,这也证实了高含量超轻元素的样品属于强基体效应、强交互作用体系,在定量分析时应采用 ZAF 修正而不是曲线校正法<sup>[9]</sup>。

对比三组数据可以发现,采用玻璃碳为标样的 C 元素含量和总质量百分比更接近已知样品的真实值,石墨为标样的总质量百分比较为准确,但是 C 元素测量值与真实值稍有偏离,而采用金刚石为标样的结果无论是 C 元素含量还是总质量百分比都与真实值相差较远,这与过去实验中往往因为金刚石 X 射线强度高、均匀性好而采用金刚石为标样的结论有所不同。

## 4 结论

由此可见,仅靠 X 射线强度和均匀度选择标样,尤其是对 C 元素这种具有多种同素异形体的样品,显然是不够严谨的。通过多组数据的分析与讨论,我们认为造成这种结果的原因是 C 元素的同素异形体硬度和密度相差较大,金刚石的硬度与密度最大,是自然界中天然存在的最坚硬的物质,当待测样品的硬度远小于金刚石时就会对 K 因子的测量带来很大的误差。玻璃碳的硬度介于石墨与金刚石之间,且没有晶体取向问题,加之与本文使用的样品硬度可能更为接近,因此得到的 C 元素定量结果更接近真实值。而石墨为标样的 K 因子虽然与玻璃碳的数值接近,但是因其本身不够致密,且 X 射线强度波动较大,所以其本身并不是标样的最佳选择。

综上所述,在定量分析 C 元素含量时既要设定合适的测试条件,选择合适的修正模型和谱线背底扣除范围,更要慎重选择标样,充分考虑待测样品的硬度、致密度、结晶度等条件,选择状态和成分与待测样品相近的标样进行分析。

### 参考文献:

- [1] Llovet X, Moy A, Pinard P T, *et al.* Reprint of: Electron probe microanalysis: A review of recent developments and applications in materials science and engineering[J]. Progress in Materials Science, 2021, 120: 100818.
- [2] Yang S Y, Jiang S Y, Mao Q, *et al.* Electron probe microanalysis in geosciences: Analytical procedures and recent advances[J]. Atom Spectrosc, 2022, 43: 186-200.
- [3] 于风云,刘晓英,李春艳.电子探针定量分析影响因素浅析[J].科技与创新,2021(21):101-104.
- [4] Bastin G F, Heijligers H J M. Quantitative electron probe microanalysis of ultra-light elements (boron-oxygen)[M]//Electron probe quantitation. Boston, MA: Springer US, 1991: 145-161.

- [5] Schweizer P, Brackx E, Jonnard P. Electron probe microanalysis of light elements: Improvements in the measurement and signal extraction methods[J]. X-Ray Spectrometry, 2022, 51(4): 403-412.
- [6] 陈永祺,毛允静.电子探针用的碳标样制备[J].冶金分析与测试(冶金物理测试分册),1984(06):49-50+48.
- [7] Ul-Hamid A, Tawancy H M, Mohammed A R I, *et al.* Quantitative WDS analysis using electron probe microanalyzer[J]. Materials characterization, 2006, 56(3): 192-199.
- [8] 徐乐英,尚玉华,郭延风等.用电子探针定量分析超轻元素中的几个问题[J].分析测试学报,1994(05):37-41.
- [9] Tanaka Y, Yamashita T, Nagoshi M. Advantage of Specimen Heating in FE-EPMA for Performing Quantitative Trace Carbon Analysis in Steel Materials[J]. Microscopy and Microanalysis, 2017, 23(S1): 1062-1063.