



中华人民共和国国家标准

GB/T 15245—2002
代替 GB/T 15245—1994

稀土氧化物的电子探针定量分析方法

Quantitative analysis of rare earth element(REE) oxides
by electron probe microanalysis(EPMA)

2002-11-11 发布

2003-06-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准代替 GB/T 15245—1994。

本标准是对 GB/T 15245—1994 的修订。修订的主要内容包括：

- 对于稀土元素谱线的重叠和校正方法在附录 A 中进行了专门叙述；
- 将测量和重叠元素的波长在谱仪上的直接读数转换成波长值；
- 增加了术语和定义部分；
- 增加了资料性附录“稀土元素谱线间的重叠 校正系数”，(见附录 B)；
- 增加了资料性附录“稀土元素推荐使用的 α -粒子”，(见附录 C)；
- 增加了参考文献部分。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会提出。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：桂林矿产地质研究院。

本标准主要起草人：庄世杰。

本标准于 1994 年 10 月首次发布。

稀土氧化物的电子探针定量分析方法

1 范围

本标准规定了用 X 射线波长色散光谱仪进行稀土氧化物的定量电子探针分析方法。

本标准适用于对稀土氧化物组成体系的平面、抛光固体样品的定量电子探针分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 4930 电子探针分析标准样品通用技术条件

GB/T 15074 电子探针定量分析 方法通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

稀土元素 rare earth elements (REE)

通常指元素周期表中的 39 号和 57~71 号元素。

3.2

稀土氧化物 rare earth oxides (REO)

通常指元素周期表中的 39 号和 57~71 号元素和氧组成的化合物。

3.3

重叠系数 overlap coefficient

在被分析试样中，为了校正因某些元素的存在造成被分析元素真实含量改变而建立起来的试验值（系数）。

3.4

本底 background

在定量电子探针分析中，因 X 射线连续谱的存在而使被分析元素特征 X 射线强度增高的部分，在求取被分析元素真实含量时应给予扣除。

3.5

砂光片 grains section

将颗粒样品镶嵌在导电或非导电的镶嵌物中或制在玻璃薄片上并进行磨平抛光的试样。

4 仪器和辅助设备

- 电子探针分析仪；
- 样品成型器；
- 样品磨片机和抛光机；
- 真空喷镀仪；

- 超声波清洗器；
- 光学显微镜。

5 标准样品的选择

5.1 标样选择原则

5.1.1 尽量选择化学成分和结构与待测试样相近的标样。

5.1.2 优先选用国家标准化行政主管部门批准的标样,如没有这类标样或不能满足需要时,可选用符合国家标准要求的其他标样。

5.2 推荐使用的标样

稀土氧化物以及稀土元素以外元素的标样推荐选用全国电子探针分析标准化技术委员会发布 GSB-A700 稀土氧化物系列以及 MAS-X 和 MAS-K 矿物、氧化物系列标样。

6 试样的制备

6.1 块状试样

制成符合仪器样品座尺寸的试样。分析部位表面应平整、光滑、无划痕。

6.2 颗粒试样

制成符合仪器样品座尺寸的砂光片。试样表面要求同 6.1。

6.3 试样表面处理

非导电试样的表面必须进行真空喷镀碳膜。为保证镀膜厚度一致,尽可能将试样和标样同时镀膜。控制镀膜条件使镀膜厚度保持 20 nm 左右。

7 测量条件

7.1 激发电压的选择

应选择等于被分析元素的 X 射线临界激发能量的 2.0 倍~2.5 倍的电压。以轻稀土元素为主组成的试样通常选择 15 kV,以重稀土元素为主或轻重稀土元素共存组成的试样通常选择 20 kV。

7.2 电子束流值的选择

根据被分析元素的浓度和计数率而定。对低浓度元素应增加电子束流值或增加计数时间来满足对统计误差的要求。

7.3 束斑直径选择

束斑直径通常根据被分析试样的可分析面积而定,(1~10) μm 为宜。

7.4 分析谱线选择

原子序数小于 32 号元素均选用 K 线。原子序数在 32~72 号元素一般选用 L 线。原子序数大于 72 号元素一般选用 M 线。稀土元素均选用 L 线。但所选用的测量谱线应是尽可能不受样品中其他元素重叠的谱线。

7.5 计数时间选择

根据分析元素的浓度和计数率而定。相对浓度大于 5% 的元素选(10~20)s 定时计数。相对浓度小于 5% 的元素,应参考 7.2 条中的选择原则进行。

7.6 本底测量位置的选择

7.6.1 在谱峰两侧偏离谱峰中心位置 0.01 nm 处测量本底值,取其平均值即为谱峰中心的本底。但是,所选用的本底测量位置应无样品中的任何其他元素重叠。

7.6.2 试样中有其他元素重叠的情况下,可采用不含待测元素但其主要成分与试样相同(或接近)的标样在待测元素特征 X 射线峰位置测量本底值。

8 分析步骤

8.1 核定仪器的稳定性

开机 1 h 后,按 GB/T 15074 中的要求核定仪器的稳定性。

8.2 试样测试前的准备

试样测试前应在光学显微镜下观察、确定待测试样的坐标位置并做标记。

8.3 定性分析

用能谱仪或波谱仪对待测试样进行定性分析以确定待测试样中的元素组成和选择相应的测量谱线和标样。

8.4 定量分析

根据定性分析结果,依次测量标样和试样中的元素的特征 X 射线强度和本底强度。

9 结果计算

9.1 试样中待测组分的特征 X 射线强度比的计算

将在试样和标样中所测得的元素的特征 X 射线强度进行死时间校正、本底校正和重叠校正(详见 9.2)。如果是多元氧化物标样,还要将标样中的特征 X 射线强度换算成纯氧化物强度。用经过校正过的试样和标样中相对应的特征 X 射线强度获得各待测组分的特征 X 射线强度比。

9.2 重叠校正(详见附录 A)

9.3 计算试样中各组分的真实含量

求出被测试样中诸元素的真实强度以后,即可选用 Bence—Albee 或其他修正计算程序进行脱机校正,求出试样中各组分的质量分数。附录 C 给出了稀土元素的 α -因子。

10 允许误差

10.1 总量的分析误差

总量分析误差范围应为 $(100 \pm 2)\%$ 。

10.2 化学计量物质分析误差

对化学计量物质(如稀土矿物),其组成应与理论分子式相符。原子比误差应小于 5%。

11 分析结果发布

11.1 定量分析结果的报告至少包括以下信息:

- 分析报告的唯一编号;
- 分析报告的页码;
- 实验室名称与地址;
- 送样人名称与地址;
- 分析报告的日期与名称;
- 样品的接收日期;
- 样品原编号、分析编号及必要的描述;
- 分析者和报告负责人的签字;
- 分析所依据的标准方法;
- 分析测量结果和必要的误差说明;
- 分析仪器及其工作条件、所用的标样和修正方法。

11.2 分析发布的结果应有必要的文字档案。

附 录 A

(规范性附录)

重叠校正

A.1 校正原理

为修正稀土元素谱线间的重叠,可用重叠校正系数法。原理如式(A.1)所示:

$$I_A^T = I_A^0 - f_{AB}I_B^T - f_{AC}I_C^T - \dots = I_A^0 - \sum f_{Ai}I_i^T \quad (\text{A.1})$$

式中:

$I_A^T, I_B^T, I_C^T, \dots, I_i^T$ ——A, B, C, ……i 元素的真实强度;

$I_A^0, I_B^0, I_C^0, \dots, I_i^0$ ——A, B, C, ……i 元素的实测强度;

$f_{AB}, f_{AC}, \dots, f_{Ai}$ ——B, C, ……i 元素谱峰在 A 元素上的校正系数。

如果知道了 $f_{AB}, f_{AC}, \dots, f_{Ai}$, 则根据上式即可求出被测试样中诸元素的真实强度。

A.2 校正系数的求法

重叠系数的确定可以用元素的纯氧化物实测求得。求法简述如下:如 B 元素谱峰对 A 元素谱峰有重叠,首先测得 100%B 元素氧化物的强度 I_B ,然后测得 B 元素在 A 元素谱峰位置的强度 I_A ,则 $I_A/I_B = f_{AB}$ 即 B 元素对 A 元素的重叠系数。根据上述原理求出稀土元素间的重叠系数参见附录 B。

A.3 重叠的扣除

A.3.1 重叠量是浓度的线性函数,所以重叠系数可以直接用于不同含量元素重叠量的扣除。根据式(A.1),用重叠元素的强度(已作过本底校正和死时间校正)乘上该元素的重叠系数得到每个重叠元素的重叠量。然后根据 $\sum f_{Ai}I_i^T$ 计算出诸重叠元素对某一元素的总重叠量。

A.3.2 如果被测元素的某重叠元素又受到第三元素的重叠时,则必须按式(A.1)原理先扣除第三元素的重叠量,然后再按式(A.1)的原理扣除。如 Pr 受 La 重叠,而 Pr 又重叠 Eu,在计算 Pr 对 Eu 的重叠量前应先扣除 La 对 Pr 的重叠量,然后用扣除 La 重叠量的 Pr 的强度计算 Pr 对 Eu 的重叠量。

A.3.3 用被测元素的实测强度即 I_A^0 减去诸重叠元素对被测元素的重叠量,得到被测元素的真实强度。

附录 B

(资料性附录)

稀土元素谱线间的重叠校正系数

表 B.1

测量元素		重叠元素		校正系数/ f_{Ai}	本底重叠元素		校正系数/ f_b
线系	波长/ $\text{\AA}$	线系	波长/ $\text{\AA}$		线系	波长/ $\text{\AA}$	
PrL ₆	2.463 0	LaL _{β_1}	2.393 7	0.110 4			
NdL ₆	2.379 4	CeL _{β_1}	2.332 5	0.010 4			
		LaL _{β_2}	2.393 1	0.006 4			
SmL ₆	2.199 8	CeL _{β_2}	2.223 9	0.016 1			
		PrL _{β_3}	2.238 9	0.006 6			
EuL ₆	2.120 9	PrL _{β_2}	2.116 9	0.175 4			
		NdL _{β_3}	2.242 4	0.019 1			
GdL ₆	2.046 8	CeL _{γ_1}	2.053 2	0.059 1			
		LaL _{γ_3}	2.020 3	0.020 3			
		NdL _{β_1}	2.074 6	0.007 4			
TbL ₆	1.976 0				SmL _{β_1}	1.947 5	0.009 5
DyL ₆	1.909 0	EuL _{β_1}	1.939 2	0.019 4			
HoL ₆	1.845 0	GdL _{β_1}	1.848 9	0.358 1			
		EuL _{β_2}	1.758 0	0.003 1			
ErL ₆	1.784 3	TbL _{β_1}	1.763 1	0.075 0			
TmL ₆	1.726 8	SmL _{γ_1}	1.727 6	0.076 5	GdL _{β_2}	1.755 8	0.001 4
YbL ₆	1.672 0	TbL _{β_2}	1.691 9	0.003 5			
		DyL _{β_3}	1.696 3	0.002 5			
LuL ₆	1.619 6	DyL _{β_4}	1.691 8	0.064 3			
		HoL _{β_2}	1.629 1	0.110 6			
注：仪器出射角为 52.5°和加速电压 20 kV 下获取的校正系数。							

附 录 C
(资料性附录)
稀土元素推荐使用的 α -因子

表 C.1

发射 元素	氧化物																	
	P ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	CeO ₂	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	
PK _α	1.00	0.94	1.42	1.54	1.47	1.53	1.57	1.66	1.71	1.75	1.81	1.67	1.72	1.77	1.60	1.63	1.52	
YL _α	1.11	1.00	1.29	1.41	1.38	1.58	1.84	1.89	1.86	1.83	1.98	1.93	2.09	1.81	1.97	1.81	1.80	
LaL _α	1.33	1.09	1.00	0.95	1.01	0.98	0.93	0.97	1.03	1.09	1.04	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	
CeL _α	1.32	1.09	0.99	1.00	1.00	1.02	1.17	0.99	0.94	0.90	0.93	0.97	0.93	0.90	0.96	1.02	0.96	
PrL _α	1.31	1.10	0.89	0.94	1.00	1.00	1.16	0.99	0.99	0.98	0.97	0.97	0.97	0.96	0.97	0.97	0.98	
NdL _α	1.32	1.10	0.95	0.89	0.97	1.08	1.00	0.99	0.98	0.97	0.95	0.94	0.95	0.94	0.94	0.94	0.94	
SmL _α	1.34	1.11	1.33	0.87	0.95	1.08	1.12	1.00	0.97	0.82	1.09	0.96	0.94	0.94	0.94	0.93	0.93	
EuL _α	1.36	1.13	1.14	1.10	1.15	1.04	1.04	1.03	1.00	0.74	0.97	0.98	0.99	1.00	0.97	0.96	0.96	
GdL _α	1.37	1.15	1.15	1.05	1.11	1.13	1.01	0.99	0.97	1.00	1.01	1.03	1.01	0.99	0.97	0.96	0.95	
TbL _α	1.38	1.13	1.19	1.12	1.17	1.13	1.13	1.03	1.02	1.01	1.00	0.99	0.90	0.94	0.94	0.94	0.94	
DyL _α	1.40	1.14	1.19	1.03	1.10	1.32	1.13	0.97	0.97	0.95	0.97	1.00	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	
HoL _α	1.40	1.13	1.28	1.24	1.27	1.27	1.24	1.24	1.16	1.13	1.12	1.13	1.00	1.12	1.05	1.05	1.05	
ErL _α	1.41	1.13	1.17	1.06	1.13	1.23	1.31	1.17	1.10	1.05	1.06	1.07	1.08	1.00	0.98	0.95	0.95	
TmL _α	1.42	1.15	1.16	1.11	1.17	1.18	1.18	1.11	1.11	1.02	1.02	1.01	1.00	1.00	1.00	0.97	0.97	
YbL _α	1.43	1.17	1.03	1.04	1.11	1.12	1.06	1.09	1.10	1.11	1.00	0.88	0.94	0.99	0.98	1.00	1.05	
LuL _α	1.43	1.17	1.11	1.06	1.13	1.15	1.14	1.11	1.11	1.07	1.06	0.98	0.97	0.97	0.95	0.96	1.00	
注 1: 仪器出射角为 52.5°和加速电压 20 kV 下获取的 α-因子。																		
注 2: α-因子可以随使用仪器中的 α-因子计算程序获取。																		

参 考 文 献

1. 庄世杰. 电子显微学报. 1987;22~29
 2. M J DRAKE and D F WELL. Chem. Geol. 1972,10:179~181
 3. 庄世杰. 电子显微学报. 1983;179~181
 4. Henderson, P et. Rare Earth Element Geochemistry. 1984
 5. R MLI, and W L GRIFFIN. American Mineralogist. 1975,60:599~606
 6. WHITE, E W and G G JOHNSON. Earth and Mineral Sci Experimental station, Spec. 1970, Publ:1~7
 7. BENCE, A E and ALBEE, A L; J. Geol. 1968,76:382~493
 8. ALBEE, A L and L RAY, Anal. Chem. 1970,42:1408~1414
-