

DOI: 10.16108/j.issn1006-7493.2021035

引用格式: 崔继强, 郭晟彬, 张若曦, 谢静, 杨水源. 2021. 电子探针多道波谱仪同时测试同一个元素的方法: 以石英中Al和Ti含量的测试为例 [J]. 高校地质学报, 27(3): 340-348

电子探针多道波谱仪同时测试同一个元素的方法: 以石英中 Al 和 Ti 含量的测试为例

崔继强¹, 郭晟彬¹, 张若曦¹, 谢静², 杨水源^{1*}

1. 中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 武汉 430074;
2. 中国科学院青藏高原研究所大陆碰撞与高原隆升重点实验室, 北京 100101

摘要: 电子探针显微分析是常用的原位分析矿物中各种主量元素含量的技术方法, 但是对于微量元素的分析, 提高测试精确度和准确度长期以来面临着各种挑战。常用的提高精确度方法有改变加速电压、加大电流和增加计数时间, 但是这些方法容易使样品遭到破坏, 发生元素迁移而造成测试结果的不准确, 增加计数时间还会降低测试效率。文章提出了一种利用电子探针多道波谱仪同时测试同一个元素的方法来提高待测元素特征X射线的强度值。该方法利用电子探针不同波谱仪同时测试同一个待测元素, 通过测试标准样品中待测元素的总净计数和待测样品中待测元素的总净计数, 结合标准样品中待测元素的浓度计算待测样品中待测元素的含量。该方法在同等测试条件下可以有效的提高待测元素特征X射线的强度值, 从而提高了测试的精确度, 降低了测试的检测限。文章以石英中Al和Ti含量的测试为例, 验证了多道波谱仪同时测试同一个元素的方法在微量元素测试中的应用。测试Al元素时使用一个TAP晶体和一个TAPL晶体, 测试Ti元素时使用三个PETL晶体, 结合多点背景测试法准确测试了石英中Al和Ti的含量, 在20 kV电压、500 nA束流和20 μm束斑直径的条件下可将Al的检测限降低至 2.6×10^{-6} (3σ), 将Ti的检测限降低至 2.1×10^{-6} (3σ), 测试获得石英参考标样中Al和Ti的含量分别为 $163.8 \times 10^{-6} \pm 5.8 \times 10^{-6}$ (3σ)和 $56.5 \times 10^{-6} \pm 2.0 \times 10^{-6}$ (3σ), 皆在参考值区间(Al: $154 \times 10^{-6} \pm 15 \times 10^{-6}$; Ti: $57 \times 10^{-6} \pm 4 \times 10^{-6}$)内, 并且具有较好的长期稳定性。

关键词: 电子探针; 微量元素; 多道波谱仪; 同时测试; 石英

中图分类号: P575.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7493(2021)03-340-09

EPMA Simultaneous Determination of An Element by Multi-spectrometer: A Case Study of the Determination of Al and Ti Contents in Quartz

CUI Jiqiang¹, GUO Shengbin¹, ZHANG Ruoxi¹, XIE Jing², YANG Shuiyuan^{1*}

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
2. Key Laboratory of Continental Collision and Plateau Uplift, Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

Abstract: Electron probe microanalysis (EPMA) is a method for in-situ analysis of major element contents in minerals. However, it is a challenge to improve precision and accuracy for the analysis of trace elements by EPMA. Changing accelerating voltage, increasing beam

收稿日期: 2021-01-05; 修回日期: 2021-01-20

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0601404); 国家自然科学基金项目(41773040); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CUGCJ1818) 联合资助

作者简介: 崔继强, 男, 1993年生, 在读博士生, 矿物学、岩石学、矿床学专业; E-mail: cuijq@cug.edu.cn

*通讯作者: 杨水源, 男, 1984年生, 博士, 副教授, 矿物学、岩石学、矿床学和地球化学专业; E-mail: shuiyuanyang@cug.edu.cn

current, and increasing counting time are the common methods to improve the precision. However, these methods are easy to destroy the samples and cause element migration, resulting in the inaccuracy of the analytical results. Increasing the counting time will also reduce the analytical efficiency. In this paper, a method of simultaneous determination of an element by multi-spectrometer is proposed to improve the intensity of characteristic X-ray. In this method, multi-spectrometer is used to measure the characteristic X-ray intensity of an element simultaneously. The total characteristic X-ray intensity of standard and unknown are obtained by multi-spectrometer. Then, combined the content of the element in the standard, the content of the element in unknowns can be calculated. This method can significantly improve the characteristic X-ray intensity, leading to high precision and low detection limit. In this study, the contents of Al and Ti in a reference quartz standard were measured by the method of simultaneous determination of an element by multi-spectrometer, to verify the application of this method in trace element analysis. Two wavelength dispersive spectrometer with one TAP crystal and one TAPL crystal were used to measure Al simultaneously, and three wavelength dispersive spectrometer with three PETL crystals were used to measure Ti simultaneously. The multipoint background method, and the condition of 20 kV accelerating voltage, 500 nA beam current, and 20 μm beam diameter were used. The detection limit of Al and Ti in this study were $2.6 \times 10^{-6} (3\sigma)$ and $2.1 \times 10^{-6} (3\sigma)$, respectively. The analyses result of Al and Ti in this reference standard were $163.8 \times 10^{-6} \pm 5.8 \times 10^{-6} (3\sigma)$ and $56.5 \times 10^{-6} \pm 2.0 \times 10^{-6} (3\sigma)$ respectively, which are all close to the reference values ($154 \times 10^{-6} \pm 15 \times 10^{-6}$ for Al and $57 \times 10^{-6} \pm 4 \times 10^{-6}$ for Ti), and show a good long-term stability.

Key words: EPMA; trace element; multi-spectrometer; simultaneous determination; quartz

Corresponding author: YANG Shuiyuan, Associate Professor; E-mail: shuiyuanyang@cug.edu.cn

电子探针是一种常用的分析仪器，具有原位、无损和空间分辨率高等优势，在材料学、地球科学等研究中具有广泛的应用。电子探针常用来对矿物的主量元素进行分析，对于微量元素的分析，如何提高测试的准确度和精确度一直是一个挑战，为此前人进行了大量的探索（Donovan et al., 2011; Fournelle, 2007; Kronz et al., 2012; Reed, 2000; 张迪等, 2019）。提高测试准确度的关键在于峰及背景的准确测试和二次荧光的处理。影响峰和背景准确测试的因素有干扰峰、背景弯曲等。当干扰峰接近待测元素的特征峰时，可采用叠加峰分离或校正的办法来解决（Jercinovic et al., 2005; Pyle et al., 2002）。当在背景位置上存在其他元素的峰、台阶等干扰因素时，在背景位置选择时与之保持一定距离即可避免（Cui et al., 2019）。对于背景弯曲，可采用曲线方程拟合背景的方法获得准确的背景值（Cui et al., 2019; Donovan et al., 2011; Jercinovic et al., 2005）。对于二次荧光，与含有荧光元素的邻近矿物保持足够的距离即可避免二次荧光的影响，或者通过软件进行二次荧光的模拟及校正（Borisova et al., 2018; Fournelle, 2007; Llovet et al., 2012）。

要提高测试的精确度，通常可采用改变加速电压、提高电流、增加计数时间和使用大晶体（L型的大尺寸分光晶体，具有更大的信号接收和分光面积）的方法。但是，这些方法并不总是有效的：

（1）受吸收作用影响，不同元素具有不同的最佳电压（Batanova et al., 2018; Reed, 2000）。对于大部分重元素（ $Z > 10$ ），随着加速电压的升高，检测限降低，但是对于低激发能高吸收性元素（如 Al、Na），过高的电压反而会造成检测限升高（Batanova et al., 2018）；（2）提高电流可以增加单位时间内 X 射线的强度，从而达到提高测试精确度的目的。如橄榄石中各种元素的测试可采用 900 nA 的电流来获得良好的测试结果（Batanova et al., 2015）。但是，并不是所有矿物都能承受高电流的轰击，过高的电流极易造成晶体结构的破坏，使元素发生迁移（Jercinovic et al., 2005, 2012; Kronz et al., 2012）；（3）通过增加计数时间来提高累计 X 射线强度，可进一步提高测试精确度（陈振宇等, 2006; 王娟等, 2017），如 Jercinovic 等（2008）采用 200 nA 束流和 500 s 的计数时间对独居石中 Pb 含量进行了测试。但是样品遭受长时间的电流轰击也会造成结构破坏从而发生元素的迁移，同时该方法会降低测试效率；（4）使用大晶体可增加 X 射线信号的收集效率，从而提高精度（Donovan et al., 2016）。但是大晶体价格昂贵，并且通常在购置仪器的时候就需要配置好。

上述四种提高测试精确度的方法都存在一定的缺点，本论文提出一种通过提高特征 X 射线强度值从而提高测试精确度的方法，即利用多道波

谱仪同时测试同一个元素的方法。该方法具有以下优势:(1)同样的电流和测试时间,多道波谱仪测试可以获得数倍于单道波谱仪测试的信号强度(取决于波谱仪数量),极大提高测试精度;(2)在同一测试精度要求条件下,可使用正常电流和合理计数时间,避免样品损坏并提高测试效率;(3)该方法并不要求不同波谱仪上所使用的分光晶体类型完全相同,因此对于很多现有的电子探针都可以使用这种方法。本次研究以石英中 Al 和 Ti 的测试为例,探索了多道波谱仪同时测试同一个元素在微量元素测试中的应用,以解决微量元素测试过程中提高测试精确度的难题。

1 理论基础

1.1 多道波谱仪同时测试同一个元素的含量计算方法

在一定的电子探针测试条件下,样品中元素 A 的含量与 A 元素受电子束轰击产生的特征 X 射线强度成正相关,通过与标样中 A 元素激发所产生的特征 X 射线强度进行对比并进行基质校正(本次研究采用 ZAF 校正法),可得到样品中 A 元素的含量,其关系式可表达为:

$$\frac{I_{\text{std}}}{C_{\text{std}}} = \frac{I_{\text{unk}}}{C_{\text{unk}}} \cdot \text{ZAF} \quad \text{式(1)}$$

当有多道波谱仪对同一个标样及同一个待测样品中的同一元素的相同特征 X 射线同时进行分析时,则有:

$$\frac{I_{\text{std-1}}}{C_{\text{std}}} = \frac{I_{\text{unk-1}}}{C_{\text{unk}}} \cdot \text{ZAF}$$

$$\frac{I_{\text{std-2}}}{C_{\text{std}}} = \frac{I_{\text{unk-2}}}{C_{\text{unk}}} \cdot \text{ZAF}$$

.....

$$\frac{I_{\text{std-n}}}{C_{\text{std}}} = \frac{I_{\text{unk-n}}}{C_{\text{unk}}} \cdot \text{ZAF} \quad (n \geq 2)$$

将上式进行合并计算可得:

$$C_{\text{unk}} = \frac{I_{\text{unk-1}} + I_{\text{unk-2}} + \dots + I_{\text{unk-n}}}{I_{\text{std-1}} + I_{\text{std-2}} + \dots + I_{\text{std-n}}} \cdot C_{\text{std}} \cdot \text{ZAF} \quad (n \geq 2) \quad \text{式(2)}$$

以上各式中: I_{std} 为标样中测试元素特征 X 射线强度(1, 2, ..., n 表示不同波谱仪上的一个分光晶体, $n \geq 2$); I_{unk} 为待测样品中测试元素特征 X 射线强度(1, 2, ..., n 表示不同波谱仪上的一个

分光晶体, $n \geq 2$); C_{std} 为标样中测试元素的含量; C_{unk} 为待测样品中测试元素的含量; ZAF 为基质校正因子(Z: 原子序数校正, A: 吸收校正, F: 荧光校正)。

1.2 多道波谱仪同时测试同一个元素的标准偏差与检测限计算方法

X 射线的激发为随机事件,在一定时间内出现的脉冲数统计涨落服从泊松分布(Poisson distribution)。通常用 \sqrt{N} 表示对数值 N 的统计涨落(1σ),而计数 N 的绝对标准偏差表示为 $\sigma = \sqrt{N}$,其相对标准偏差为 $\sigma/N = \sqrt{N}/N = 1/\sqrt{N}$ 。单个波谱仪上所获得的计数的绝对标准偏差为特征 X 射线强度(counts)的平方根,即:

$$\sigma = \sqrt{I_p \cdot t_p}$$

多道谱仪同时测试时,各个谱仪间测试彼此独立,则:

$$\sigma_{\text{多}} = \sqrt{(I_{p-1} + I_{p-2} + \dots + I_{p-n}) \cdot t_p} \quad (n \geq 2)$$

可得测试结果的一倍相对标准偏差计算方程为:

$$S.D.(%) = \frac{100}{\sqrt{(I_{p-1} + I_{p-2} + \dots + I_{p-n}) \cdot t_p}} \quad (n \geq 2) \quad \text{式(3)}$$

同理,背景计数 B 的统计涨落(1σ)为 \sqrt{B} ,当峰值的净计数数值高于背景的统计涨落时,我们认为该元素能被检测出来。当背景对应的峰值净计数高于背景计数的三倍统计涨落(3σ)时,即可在 99.7% 的置信水平确定该元素存在(Reed, 2000)。因此,常用背景的背景三倍统计涨落表示检测限,即:

$$3\sqrt{B} = 3 \cdot \sqrt{(I_{b-1} + I_{b-2} + \dots + I_{b-n}) \cdot t_b} \quad (n \geq 2)$$

将背景的背景三倍统计涨落转换为百分含量,可得到检测限的计算方程为:

$$D.L.(3\sigma) = 3 \cdot \frac{1}{\frac{I_{\text{std-1}} + I_{\text{std-2}} + \dots + I_{\text{std-n}}}{C_{\text{std}}}} \quad \text{式(4)}$$

$$\sqrt{\frac{I_{b-1} + I_{b-2} + \dots + I_{b-n}}{t_b}} \cdot \text{ZAF} \quad (n \geq 2)$$

以上各式中: I 为测试元素特征 X 射线的净强度,单位为 cps (std 表示标样; unk 表示未知样品; p 表示峰; b 表示背景; 1, 2, ..., n 表示不同波谱仪上的一个分光晶体, $n \geq 2$); t 为计数时间; C_{std}

为标样中测试元素百分含量; ZAF 为基质校正因子 (Z: 原子序数校正, A: 吸收校正, F: 荧光校正)。

2 实验流程

本研究使用的样品为一个石英标样, 产自山东省内一个花岗岩晶洞中的烟灰色石英, 其中 Al 和 Ti 分布比较均一, 含量分别为 $154 \times 10^{-6} \pm 15 \times 10^{-6}$ 和 $57 \times 10^{-6} \pm 4 \times 10^{-6}$ (Audétat et al., 2015), 在测试中作为参考标样来检验测试结果的准确度。将该石英标样用环氧树脂固定, 然后用砂纸抛磨至石英大部分表面出露。为避免氧化铝对测试的影响, 抛光过程中使用金刚石抛光液。抛光完成后, 用超声波对样品进行清洗。在上机测试前, 根据 Zhang 和 Yang (2016) 提供的方法, 将样品尽可能镀上 20 nm 厚的碳膜。测试工作在武汉微束检测科技有限公司微束分析中心使用配备有 5 道波谱仪的 JEOL JXA-8230 型电子探针完成, 仪器中有三道波谱仪配备有 PET 晶体 (全部为大晶体 PETL), 两道波谱仪配备有 TAP 晶体 (1 个 TAP 和 1 个大晶体 TAPL)。

本次实验采用 20 kV 加速电压、500 nA 电流和 20 μm 束斑直径。测试过程中, 同时使用 2 道波谱仪 (分别配备有 TAP 晶体和 TAPL 晶体) 和 3 道波谱仪 (都配备 PETL 晶体) 分别对 Al 和 Ti 含量进行了测试, 波谱仪参数设置见表 1。Al 和 Ti 背景测试采用多点背景测试法, Al 和 Ti 含量的测试

分别使用刚玉 (Al_2O_3) 和金红石 (TiO_2) 作为标样, 两个标样均来自 SPI。以石英中 Ti 含量的测试为例子, 具体的实验流程如下 (石英中 Al 含量的测试流程与 Ti 相同)。

(1) 获取标准样品中待测元素的总净计数, 具体方法为: 利用三道波谱仪上的三个 PETL 晶体获得标准样品金红石中 Ti 的特征 X 射线总强度和背景强度, 得到各个 PETL 晶体上的 Ti 的净计数, 分别记为 $I_{\text{std-1}}$ 、 $I_{\text{std-2}}$ 、 $I_{\text{std-3}}$, 再计算标准样品中 Ti 的总净计数, 记为 $I_{\text{std}}=I_{\text{std-1}}+I_{\text{std-2}}+I_{\text{std-3}}$ 。

(2) 获取待测样品中待测元素的总净计数, 具体方法为: 利用三道波谱仪上的三个 PETL 晶体同时获得待测样品石英中 Ti 的特征 X 射线总强度和背景强度 (表 2), 得到各个 PETL 晶体上的 Ti 的净计数, 分别记为 $I_{\text{unk-1}}$ 、 $I_{\text{unk-2}}$ 、 $I_{\text{unk-3}}$, 再计算待测样品中 Ti 的总净计数, 记为 $I_{\text{unk}}=I_{\text{unk-1}}+I_{\text{unk-2}}+I_{\text{unk-3}}$ 。

(3) 根据标准样品中待测元素的总净计数、待测样品中待测元素的总净计数与标准样品中待测元素的浓度计算待测样品中待测元素的浓度, 具体方法为根据上述公式 (2) 使用 Office 软件进行计算。

(4) 根据待测样品中待测元素在各道波谱仪上的净计数, 获得待测样品中待测元素的总净计数, 进而计算待测元素的测试标准偏差。具体方法为: 根据步骤 (2) 中三道波谱仪上的三个 PETL 晶体获得的待测样品石英中 Ti 的总净计数, 根据上述

表1 波谱仪工作参数

Table 1 The working parameters of WDS

序号	元素	X-Ray	晶体类型	峰位 /mm	计数时间 /s	PHA/SCA
CH1	Ti	K α	PETL	87.943	200	Int
CH2	Ti	K α	PETL	88.312	200	Int
CH3	Al	K α	TAPL	90.876	200	Diff
CH4	Al	K α	TAP	90.552	200	Diff
CH5	Ti	K α	PETL	88.164	200	Int

表2 实验中峰及背景计数

Table 2 The counts of peak and background in this study

测试项目	Al (cps/500 nA)			Ti (cps/500 nA)			
	TAPL	TAP	TAPL+TAP	PETL1	PETL2	PETL3	PETL1, 2, 3
峰总计数 1	1694.2	919.5	2613.7	2286.1	2093.4	2672.9	7052.4
峰总计数 2	1685.0	917.3	2602.3	2297.1	2102.8	2678.0	7077.9
峰总计数 3	1693.9	919.0	2612.9	2285.1	2099.7	2678.0	7062.8
峰总计数 4	1688.1	919.0	2607.1	2291.0	2102.3	2676.6	7069.9
峰总计数 5	1683.9	916.3	2600.2	2291.3	2099.9	2670.6	7061.8
峰总计数 6	1698.0	921.0	2619.0	2280.8	2102.1	2677.7	7060.6
峰总计数 7	1688.8	917.1	2605.9	2289.5	2100.8	2678.8	7069.1
峰总计数 8	1694.7	920.5	2615.2	2289.8	2104.4	2669.2	7063.4
峰总计数 9	1699.4	919.5	2618.9	2283.4	2098.6	2678.7	7060.7
背景计数	1304.1	714.9	2019.0	2139.4	1970.6	2523.6	6633.7

公式(3)计算Ti的测试标准偏差。

(5)根据样品中待测元素在各道波谱仪上的背景强度,获得待测样品中待测元素的总背景强度,进而计算待测元素的检测限。具体方法为:根据步骤(2)中三道波谱仪上的三个PETL晶体获得的待测样品石英中Ti的背景强度,分别记为 I_{b-1} 、 I_{b-2} 、 I_{b-3} ,计算待测样品中Ti的总背景强度 $I_b=I_{b-1}+I_{b-2}+I_{b-3}$,再根据上述公式(4)计算Ti的检测限。

3 石英中Al和Ti含量测试的准确度

在高电流条件下,石英的晶格容易被破坏造成元素的迁移(Kronz et al., 2012; Müller et al., 2003),因此需要选择合适的测试条件来防止元素迁移的发生。为了选择合适的测试条件,Cui等(2019)进行了大量的研究,包括检测限与电压关系、信号强度随时间变化情况(TDI, Time-dependent intensity)研究,结果发现,20 kV的加速电压可以兼顾Al和Ti的检测,在500 nA电流和20 μm 束斑条件下,在600 s的时间内,Al-K α 和Ti-K α 信号强度可以保持稳定。

背景的测量直接影响测试的准确度,背景的拟合方式有两点直线背景拟合法和多点曲线背景拟合。由于Al-K α 背景曲线为下凹的弧线,传统的两点背景方法会造成测试结果不准确(Müller et al., 2003),为此前人提出了多点背景测试(Cui et al., 2019)和两点背景的指数拟合(Doonan et al., 2011)方法。鉴于两点背景的指数拟合计算的复杂性,本次研究选择多点背景测试法,在Al-K α 和Ti-K α 峰两侧选择多个背景位置,使用二次函数拟合合并计算背景值(图1和图2)。

使用多点背景测试法时需要考虑背景上的一些干扰问题,主要包括干扰峰、“台阶”和二次布拉格衍射效应形成的“洞”(Cui et al., 2019; Doonan et al., 2011; Fournelle, 2007; Kronz et al., 2012; Self et al., 1990)。对于干扰峰和“台阶”,在背景位置选择时与之保持一定的距离即可避免(Cui et al., 2019)。“洞”存在于Ti-K α 背景上(Doonan et al., 2011; Kronz et al., 2012),其存在受晶体取向影响,并不总是出现。不同的分光晶体,做工及安装的差异都会造成“洞”的呈现结果不同(Doonan et al., 2011)。因此,本次研究重点对“洞”的存在进行

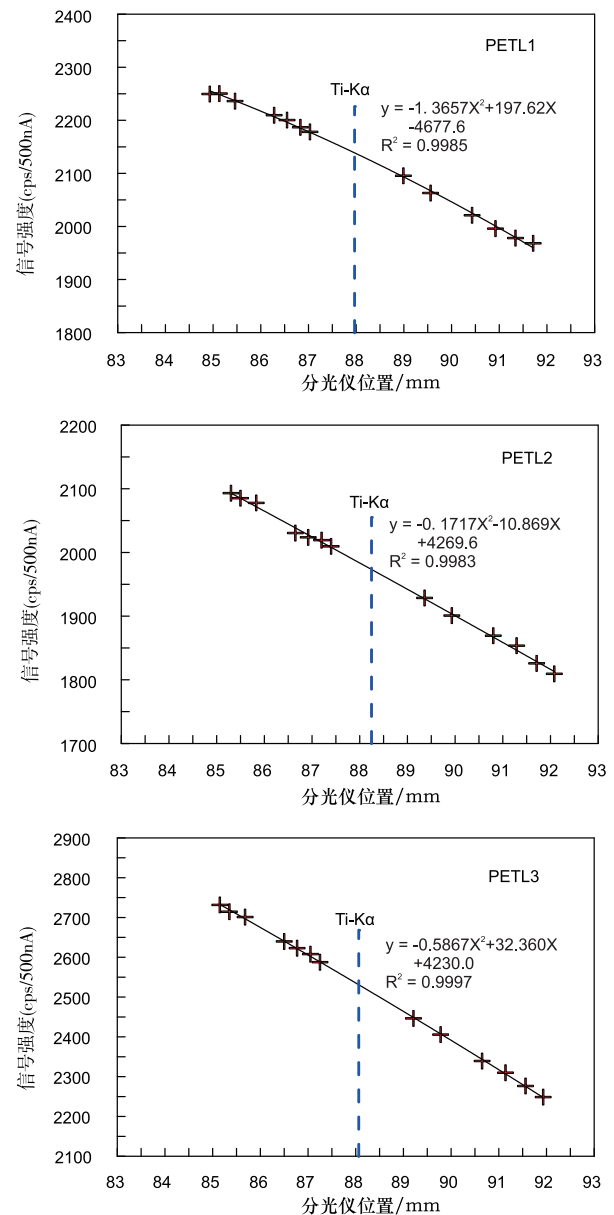


图1 二次多项式拟合Ti-K α 背景结果

Fig. 1 Background fitting of Ti-K α by quadratic polynomial

了研究。通过精细的波谱扫描发现,该仪器配置的三个PETL晶体上皆没有“洞”存在(图3)。因此,在本实验室仪器的背景测试过程中可以不考虑“洞”对测试的影响,其他实验室的仪器可参照本文的方法验证“洞”存在与否。

此外,二次荧光效应也会影响峰值的准确测试。二次荧光效应为临近矿物中含有的测试元素对测试结果的影响,如与石英临近的金红石中含有的Ti可造成石英中Ti含量的测试结果偏高(Wark and Watson, 2006)。二次荧光效应可通过二次荧光的模拟校正(Borisova et al., 2018; Llovet et al., 2012;

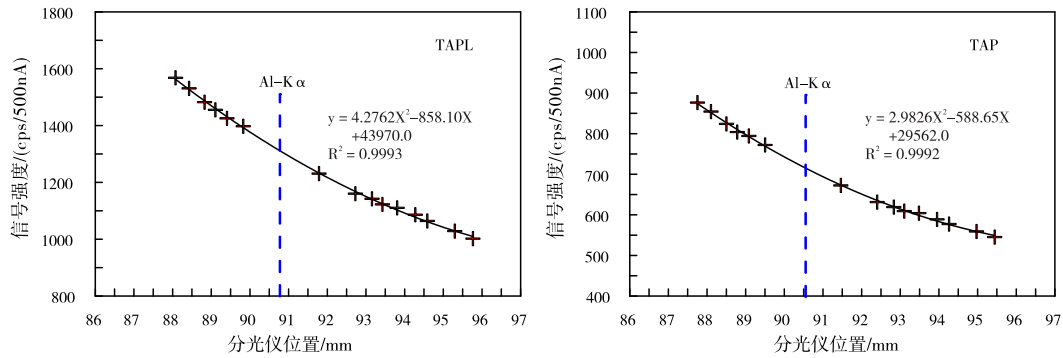


图2 二次多项式拟合Al-K α 背景结果
Fig. 2 Background fitting of Al-K α by quadratic polynomial

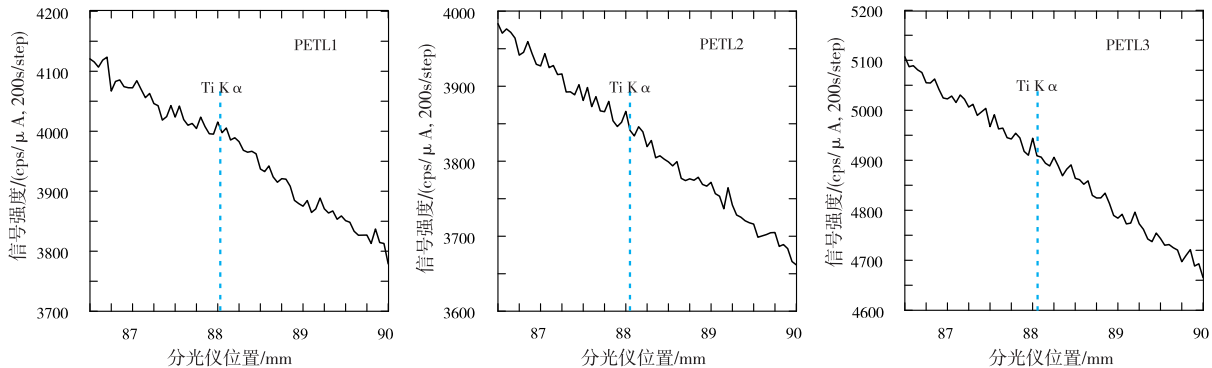


图3 石英中Ti-K α 峰位及邻区的波谱扫描结果，显示在本实验室JEOL JXA-8230电子探针上的三个PETL晶体中均没有出现“洞”
Fig. 3 Wavelength scans on quartz at the position for the Ti-K α peak showing no “holes” adjacent to or directly underneath the Ti-K α peak position. These scanning were performed on three PETL analyzing crystals on a JEOL JXA-8230 EPMA

Llovet and Salvat, 2016, 2017) 或根据模拟结果与含有测试元素的临近矿物保持足够的距离来避免。Cui 等 (2019) 模拟结果显示, 在 20 kV 加速电压和 500 nA 电流条件下, 当临近矿物为金红石时, 造成石英中 Ti 测试结果偏高 10×10^{-6} 的距离约为 $360 \mu\text{m}$; 当临近矿物为透长石时, 造成石英中 Al 测试结果偏高 10×10^{-6} 的距离约为 $16 \mu\text{m}$ 。本次研究中, 实验样品为石英颗粒, 无临近含 Al 或 Ti 的矿物, 二次荧光效应的影响可不必考虑。在地质样品测试过程中, 石英附近难免有长石、云母、金红石等含 Al 和 Ti 的矿物, 此时就必须加以考虑。

4 多道谱仪同时测试与精确度的提高

由于不同波谱仪间的测试相互独立, 受加工和安装工艺影响, 不同谱仪中安装的分光晶体间有细微的差别, 从而导致波谱仪在单位时间内接受的信号强度和同种元素的峰位都会有一定的差异, 进一步导致影响测试准确度的干扰因素呈现特征不同。

例如在本次石英中 Ti 含量的测试中, Ti-K α 在三道安装 PETL 晶体的波谱仪中峰值位置分别为 87.943 mm、88.312 mm 和 88.164 mm (图 1 和表 1)。这就要求在测试之前或测试过程对每道波谱仪进行待测元素的寻峰操作。由于干扰因素呈现特征的不同, 在使用多点背景测试法进行背景测试时, 背景位置的选择应根据每道谱仪的波谱扫描曲线特征分别进行合理的选择。由于不同波谱仪具有不同特征 X 射线峰位置, 在采用多点背景测试过程中应根据波谱仪计数和寻峰结果, 逐个拟合并计算背景值, 多点背景拟合得背景值及峰值计数结果见表 2。根据方程 (2) 计算获得石英中 Al 和 Ti 的含量, 根据式 (4) 可获得测试检测限, 根据式 (3) 可获得测试结果的标准偏差 (表 3 和 4)。

以 Al 的含量及检测限计算为例, 具体计算过程为:

$$C_{\text{Al}}^{\text{unk}} = \frac{I_{\text{TAP}}^{\text{unk}} + I_{\text{TAPL}}^{\text{unk}}}{I_{\text{TAP}}^{\text{std}} + I_{\text{TAPL}}^{\text{std}}} \cdot C_{\text{Al}}^{\text{std}} \cdot \text{ZAF}$$

表3 石英标准样品中Al含量测试结果 ($\times 10^{-6}$)
Table 3 The analytical results of Al contents ($\times 10^{-6}$) in the quartz standard.

序号	TAPL	S.D.(%)	D.L.(3 σ)	TAP	S.D.(%)	D.L.(3 σ)	TAPL+TAP	S.D.(%)	D.L.(3 σ)
1	165.2	0.36	3.2	161.9	0.51	4.4	164.7	0.30	2.6
2	161.3	0.37	3.2	160.2	0.51	4.4	161.6	0.30	2.6
3	165.0	0.36	3.2	161.5	0.51	4.4	164.5	0.30	2.6
4	162.6	0.37	3.2	161.5	0.51	4.4	162.9	0.30	2.6
5	160.8	0.37	3.2	159.4	0.51	4.4	161.0	0.30	2.6
6	166.8	0.36	3.2	163.1	0.50	4.4	166.2	0.29	2.6
7	162.9	0.37	3.2	160.0	0.51	4.4	162.6	0.30	2.6
8	165.4	0.36	3.2	162.7	0.50	4.4	165.1	0.30	2.6
9	167.4	0.36	3.2	161.9	0.51	4.4	166.1	0.29	2.6
均值	164.1	0.37	3.2	161.4	0.51	4.4	163.8	0.30	2.6

表4 石英标准样品中Ti含量测试结果 ($\times 10^{-6}$)
Table 4 The analytical results of Ti contents ($\times 10^{-6}$) in the quartz standard

序号	PETL1	S.D.(%)	D.L.(3 σ)	PETL2	S.D.(%)	D.L.(3 σ)	PETL3	S.D.(%)	D.L.(3 σ)	PETL(1, 2, 3)	S.D.(%)	D.L.(3 σ)
1	59.1	0.58	3.6	55.9	0.64	3.9	54.3	0.58	3.5	56.2	0.35	2.1
2	63.5	0.56	3.6	60.2	0.62	3.9	56.2	0.57	3.5	57.7	0.34	2.1
3	58.7	0.59	3.6	58.8	0.62	3.9	56.2	0.57	3.5	56.1	0.35	2.1
4	61.0	0.57	3.6	60.0	0.62	3.9	55.7	0.57	3.5	56.9	0.34	2.1
5	61.2	0.57	3.6	58.9	0.62	3.9	53.5	0.58	3.5	56.9	0.34	2.1
6	56.9	0.59	3.6	59.9	0.62	3.9	56.1	0.57	3.5	55.5	0.35	2.1
7	60.4	0.58	3.6	59.3	0.62	3.9	56.5	0.57	3.5	56.7	0.34	2.1
8	60.5	0.58	3.6	60.9	0.61	3.9	53.0	0.59	3.5	56.7	0.34	2.1
9	58.0	0.59	3.6	58.3	0.63	3.9	56.4	0.57	3.5	55.9	0.35	2.1
均值	59.9	0.58	3.6	59.1	0.62	3.9	55.3	0.57	3.5	56.5	0.34	2.1

$$D.L.(Al) = 3 \cdot \frac{1}{\frac{I_{TAP}^{std} + I_{TAPL}^{std}}{C_{Al}^{std}}} \cdot \sqrt{\frac{I_{TAP}^b + I_{TAPL}^b}{t_b}} \cdot ZAF$$

$$SD(\%) = \frac{100}{\sqrt{(I_{TAP}^{unk} + I_{TAPL}^{unk}) \cdot t}}$$

上述公式中, C_{Al}^{std} 为标样中 Al 含量, 本研究使用刚玉作为标样, 其中 Al 含量为 52.94 wt%, 对应的净计数计数 ($I_{TAP}^{std} + I_{TAPL}^{std}$) 为 77 927.8 cps/20 nA; I_{TAP}^{unk} 和 I_{TAPL}^{unk} 分别是用 TAP 晶体和 TAPL 晶体获得的 Al 元素的净计数, 可根据表 2 的峰总计数和背景计数算出来; I_{TAP}^b 和 I_{TAPL}^b 分别是用 TAP 晶体和 TAPL 晶体获得的 Al 元素的背景计数, 具体见表 2; t 为峰的测量时间, 本研究中使用 200 s; t_b 为背景的测量时间, 本研究中使用 200 s; 本次研究 ZAF 值采用 CalcZAF 软件 (<http://probesoftware.com/download/CalcZAF.msi>) 进行计算, 在本文实验条件下 Al 对应的 ZAF 值为 1.0150。

采用多道波谱仪同时测试并结合多点背景测试, 获得二次标样 Q-Std 中 Al 和 Ti 的含量分别为

$163.8 \times 10^{-6} \pm 5.8 \times 10^{-6} (3\sigma)$ 和 $56.5 \times 10^{-6} \pm 2.0 \times 10^{-6} (3\sigma)$, 皆位于参考值区间 (Al: $154 \times 10^{-6} \pm 15 \times 10^{-6}$; Ti: $57 \times 10^{-6} \pm 4 \times 10^{-6}$; Audéat et al., 2015) 内 (表 3 和表 4)。相对于单道波谱仪的测试结果, 相同测试条件下, 多道波谱仪同时测试同一个元素的方法具有更低检测限, 本文的实验条件下, Al 和 Ti 的相对标准偏差分别为 0.30% 和 0.34%, 检测限分别为 $2.6 \times 10^{-6} (3\sigma)$ 和 $2.1 \times 10^{-6} (3\sigma)$ 。通过增加计数时间, 可获得更低的检测限, 以满足更严格的测试。本次研究由于大量采用 L 型大晶体, 单道波谱仪测试即可获得较低检测限, 多道波谱仪同时测试同一个元素时检测限降低不够显著 (表 3 和表 4)。对于配备普通晶体的波谱仪, 使用多道波谱仪同时测试同一个元素的方法在降低检测限上, 效果将会比较显著。

本研究还对实验结果的重现性进行了长期的观测。图 4 中展示了长时间内重复测试结果, 部分测试结果比较接近参考值区间边界, 与二次标样 Q-Std 的非绝对均一性有关, 在实际测试中需要测试多个

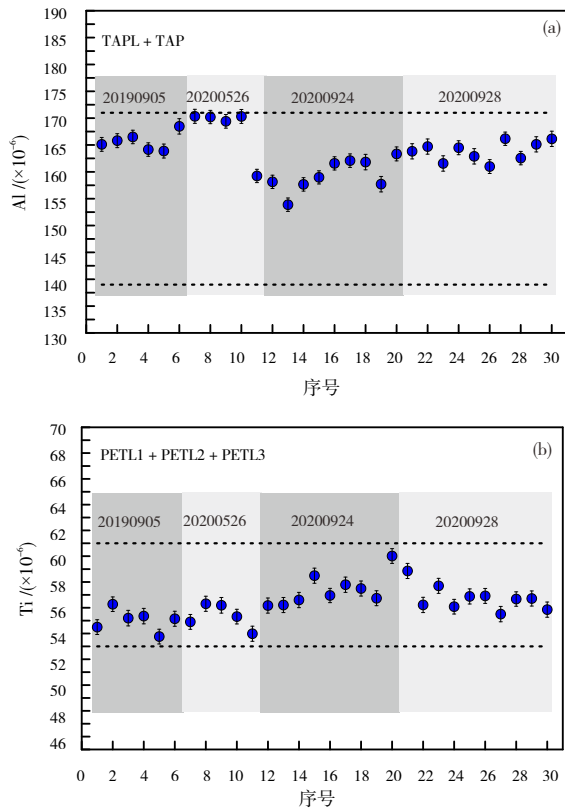


图4 多道波谱仪同时测试石英标准样品中Al (a) 和Ti (b) 含量的长期测试结果

Fig. 4 Long-term results of simultaneous determination of Al (a) and Ti (b) contents in quartz standard by multi-spectrometer

点, 通过计算平均值来评估测试准确性 (Audéat et al., 2015)。总的来说, 测试获得的 Al 和 Ti 含量基本位于参考值区间内, 说明使用多道波谱仪同时测试同一个元素, 结合多点背景测试法测试石英中 Al 和 Ti 含量可以获得具有高精度和高准确度的测试结果。

5 结论

本文提出了电子探针定量分析过程中一种提高元素特征 X 射线强度的方法, 即多道波谱仪同时测试同一个元素的方法。该方法利用电子探针不同波谱仪同时测试同一个待测元素, 通过测试标准样品中待测元素的总净计数和待测样品中待测元素的总净计数, 结合标准样品中待测元素的浓度计算待测样品中待测元素的含量。同时, 本文也提出使用多道谱仪同时测试同一个元素时, 单个数据点相对标准偏差和检测限的计算方法。在同等测试条件下该方法可以有效地提高待测元素特征 X 射线的强度值, 从而提高测试的精确度, 降低测试的检测

限。本次实验使用两道波谱仪 (分别配备有 TAP 和 TAPL 晶体) 同时测试 Al 元素, 三道波谱仪 (分别配备有 PETL 晶体) 同时测试 Ti 元素, 获得 Al 和 Ti 的相对标准偏差分别为 0.30% 和 0.34%, 检测限分别为 $2.6 \times 10^{-6}(3\sigma)$ 和 $2.1 \times 10^{-6}(3\sigma)$, 具有较高的测试精确度和较低检测限。经过长时间的多次重复测试, 证明多道波谱仪同时测试同一个元素的方法可以获得具有高精度和高准确度的测试结果, 在电子探针微量元素定量分析中可以发挥重要的应用。

致谢: Andreas Audéat 为本文研究提供了石英标准, 陈振宇老师和李小犁老师为论文的修改提出了宝贵的意见, 在此一并表示衷心的感谢!

参考文献 (References):

- 陈振宇, 余金杰, 徐珏, 等. 2006. 榴辉岩中金红石的微量元素电子探针分析[J]. 电子显微学报, (S1): 310-311.
- 王娟, 陈意, 毛骞, 等. 2017. 金红石微量元素电子探针分析[J]. 岩石学报, 33(6): 1934-1946.
- 张迪, 陈意, 毛骞, 等. 2019. 电子探针分析技术进展及面临的挑战[J]. 岩石学报, 35(1): 261-274.
- Audéat A, Garbe Schönberg D, Kronz A, et al. 2015. Characterisation of a natural quartz crystal as a reference material for microanalytical determination of Ti, Al, Li, Fe, Mn, Ga and Ge [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(2): 171-184.
- Batanova V G, Sobolev A V and Magnin V. 2018. Trace element analysis by EPMA in geosciences: detection limit, precision and accuracy [C]. *Materials Science and Engineering Conference Series*, 304: 012001.
- Batanova V G, Sobolev A V and Kuzmin D V. 2015. Trace element analysis of olivine: High precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyser [J]. *Chemical Geology*, 419: 149-157.
- Borisova A Y, Zagrtidenov N R, Toplis M J, et al. 2018. Secondary fluorescence effects in microbeam analysis and their impacts on geospeedometry and geothermometry [J]. *Chemical Geology*, 490: 22-29.
- Cui J Q, Yang S Y, Jiang S Y, et al. 2019. Improved accuracy for trace element analysis of Al and Ti in quartz by electron probe microanalysis [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 25(1): 47-57.
- Donovan J J, Lowers H A and Rusk B G. 2011. Improved electron probe microanalysis of trace elements in quartz [J]. *American Mineralogist*, 96(2-3): 274-282.
- Donovan J J, Singer J W and Armstrong J T. 2016. A new EPMA method for fast trace element analysis in simple matrices [J]. *American Mineralogist*, 101(8): 1839-1853.
- Fournelle J. 2007. The problem of Secondary Fluorescence in EPMA in the application of the Ti-in-Zircon geothermometer and the utility of PENEPMA Monte Carlo Program [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 13(Suppl 2): 1390-1391.
- Jercinovic, Williams M J and Michael L. 2005. Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and beam

- irradiation effects [J]. *American Mineralogist*, 90(4): 526–546.
- Jercinovic M J, Williams M L, Allaz J, et al. 2012. Trace analysis in EPMA [J]. *IPO Conference Series: Materials Science and Engineering*, 32: 012012.
- Jercinovic M J, Williams M L and Lane E D. 2008. In-situ trace element analysis of monazite and other fine-grained accessory minerals by EPMA [J]. *Chemical Geology*, 254(3): 197–215.
- Kronz A, Kerkhof A M V D and Müller A. 2012. Analysis of low element concentrations in quartz by Electron Microprobe [J]. *Springer Geology*, 17(4): 191–217.
- Llovet X, Pinard P T, Donovan J J, et al. 2012. Secondary fluorescence in electron probe microanalysis of material couples [J]. *Journal of Physics D (Applied Physics)*, 45(22): 225301–225312.
- Llovet X and Salvat F. 2016. PENEPMA: A Monte Carlo programme for the simulation of X-ray emission in EPMA [J]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 109(1): 12009.
- Llovet X and Salvat F. 2017. PENEPMA: A Monte carlo program for the simulation of X-Ray emission in Electron Probe Microanalysis [J]. *Microscopy & Microanalysis the Official Journal of Microscopy Society of America Microbeam Analysis Society Microscopical Society of Canada*, 23(3): 634.
- Müller A, Wiedenbeck M, Van D K A M, et al. 2003. Trace elements in quartz: a combined electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, laser-ablation ICP-MS, and cathodoluminescence study [J]. *European Journal of Mineralogy*, 15(4): 747–763.
- Pyle J M, Spear F S and Wark D A. 2002. Electron Microprobe Analysis of REE in apatite, monazite and xenotime: protocols and pitfalls [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1): 337–362.
- Reed S J B. 2000. Quantitative Trace analysis by wavelength-dispersive EPMA [J]. *Microchimica Acta*, 132(2–4): 145–151.
- Self P G, Norrish K, Milnes A R, et al. 1990. Holes in the background in XRS [J]. *X-ray Spectrometry*, 19(19): 59–61.
- Wark D A and Watson E B. 2006. Titani Q: a titanium-in-quartz geothermometer [J]. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, 152(6): 743–754.
- Zhang R X and Yang S Y. 2016. A mathematical model for determining carbon coating thickness and its application in Electron Probe Microanalysis [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 22(6): 1374–1380.