

固体地球科学重点实验室联盟  
2020年实验技术与应用年会



北京大学  
PEKING UNIVERSITY

# 电子探针微量元素分析的思考

李小犁

造山带与地壳演化教育部重点实验室

2020年9月4-6日，南京

# 目录

CONTENTS

01 理论基础  
Background Information

02 分析条件  
Analytical Condition

03 存在问题  
Problematica

04 思考小结  
Perspectives



# PART 01

## 理论基础

### Background Information

#### 电子探针X射线显微分析仪器

EMP = Electron Microprobe/Microprobe

利用一束细电子束轰击试样产生的各种信息，进行成分、形貌、结构等观察和分析，其中成分分析主要用X射线谱仪，包括波谱仪（WDS）和能谱仪（EDS）。

定性分析基础: (1) Moseley定律

定量分析基础: (2) 标准样品标定

**定性分析：**组成试样的元素（原子序数 $Z$ ）与它产生的特征X射线（波长 $\lambda$ ）有单值关系：每一种元素都有一个特定波长的特征X射线值与其对应，且不随入射电子能量（强度）变化而变化：

$$\sqrt{\nu} = K(Z - \sigma) (\lambda = c/\nu), \quad \lambda: \text{特征X射线波长}, \nu: \text{特征X射线频率}, Z: \text{原子序数}, K, \sigma: \text{常数}$$

- 在电子探针定量分析中，测量的是**波长**（X光量子的能量），在计算机软件处理中，预先将各个元素的常用强波谱线的波长用经验公式拟合并储存，即可在测试中调用匹配。

**定性分析：**组成试样的元素（原子序数 $Z$ ）与它产生的特征X射线（波长 $\lambda$ ）有单值关系：每一种元素都有一个特定波长的特征X射线值与其对应，且不随入射电子能量（强度）变化而变化：

$$\sqrt{\nu} = K(Z - \sigma) \quad (\lambda = c/\nu), \quad \lambda: \text{特征X射线波长}, \nu: \text{特征X射线频率}, Z: \text{原子序数}, K, \sigma: \text{常数}$$

- 在电子探针定量分析中，测量的是**波长**（X光量子的能量），在计算机软件处理中，预先将各个元素的常用强波谱线的波长用经验公式拟合并储存，即可在测试中调用匹配。

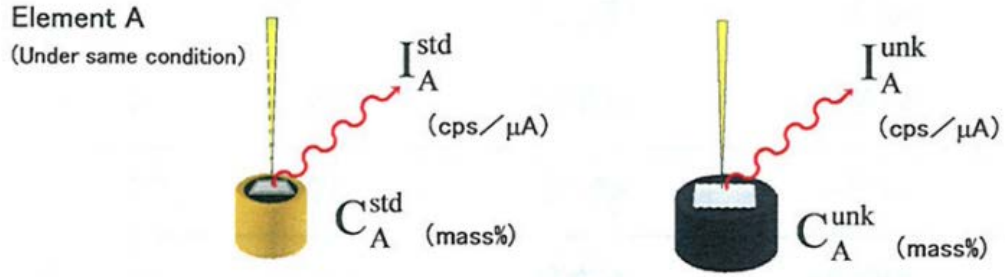
**定量分析：**试样中元素A的相对含量 $C_A$ ，与该元素特征X射线强度 $I_A$ （计数）成正比，在相同实验条件下，同时测量已知样品（标准样品）和未知样品中元素A的同个特征X射线（ $K\alpha$ 谱线），再经过校正计算得出元素A在未知样品中的相对百分含量 $C_A$ ：

$$K_A = C_A = \left[ \frac{I_{unk}}{I_{std}} \right]_A$$



须有标准样品  
才能定量分析

# PART 01. 理论基础



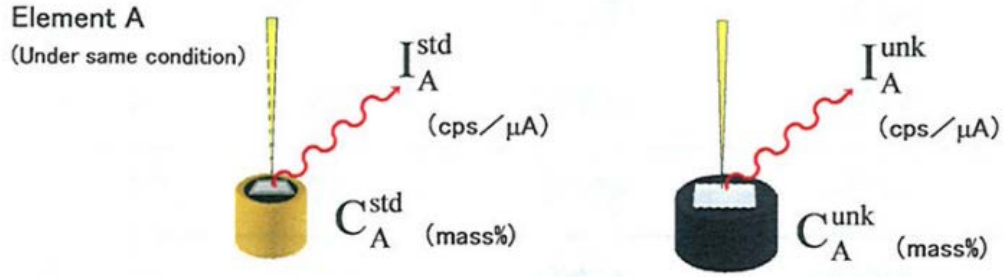
Approximately, X-ray intensity is proportional to mass% (\*)

$$\frac{C_A^{\text{unk}}}{C_A^{\text{std}}} \approx \frac{I_A^{\text{unk}}}{I_A^{\text{std}}} \Rightarrow C_A^{\text{unk}} \approx \frac{I_A^{\text{unk}}}{I_A^{\text{std}}} \times C_A^{\text{std}} = K_A$$

**K-ratio (relative intensity)**

\* mass% = Wt%

# PART 01. 理论基础



K-ratio is sometimes close to mass% of unknown specimen, but...

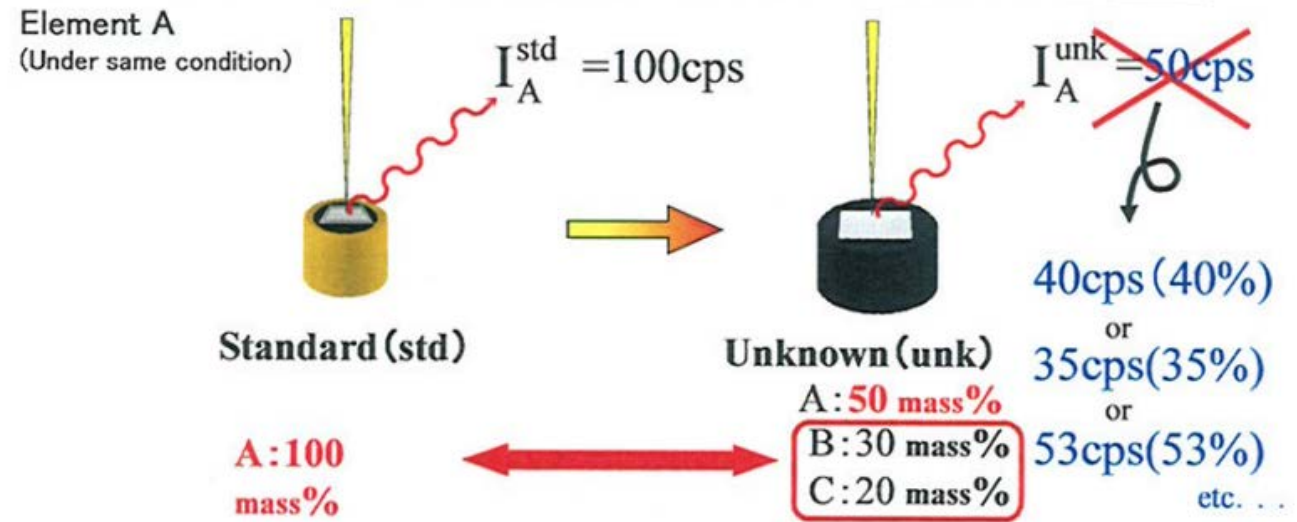
$$C_A^{unk} \cong K_A \longrightarrow C_A^{unk} \neq K_A$$

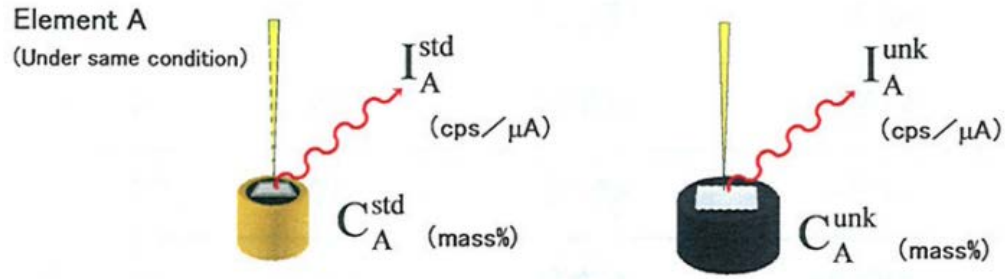
Approximately, X-ray intensity is proportional to mass% (\*)

$$\frac{C_A^{unk}}{C_A^{std}} \cong \frac{I_A^{unk}}{I_A^{std}} \longrightarrow C_A^{unk} \cong \frac{I_A^{unk}}{I_A^{std}} \times C_A^{std} = K_A$$

**K-ratio (relative intensity)**

\* mass% = Wt%





K-ratio is sometimes close to mass% of unknown specimen, but...

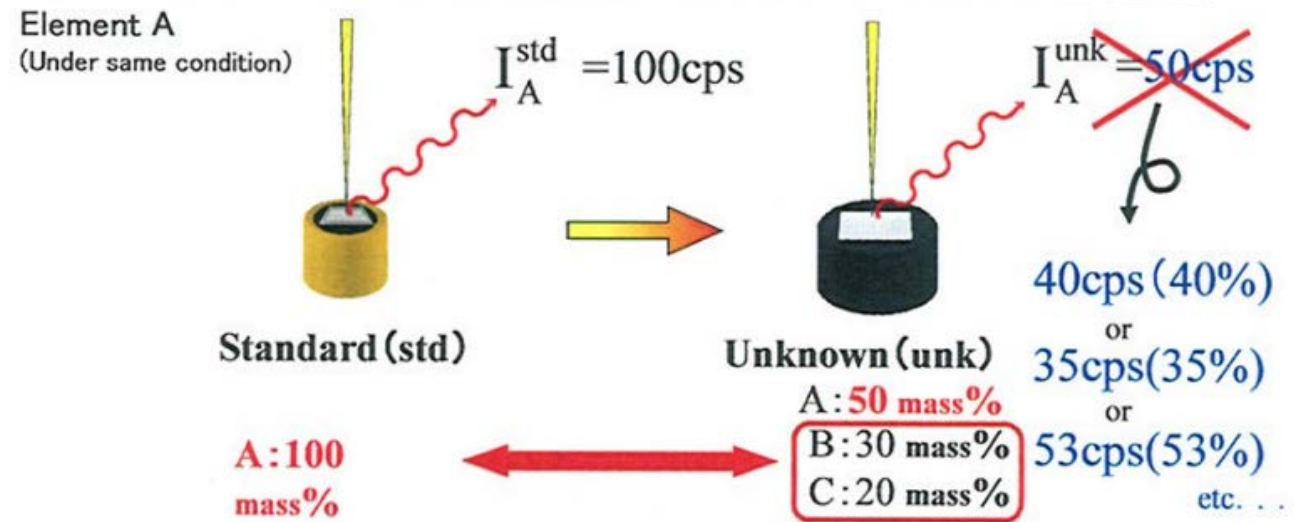
$$C_A^{unk} \cong K_A \longrightarrow C_A^{unk} \neq K_A$$

Approximately, X-ray intensity is proportional to mass% (\*)

$$\frac{C_A^{unk}}{C_A^{std}} \cong \frac{I_A^{unk}}{I_A^{std}} \longrightarrow C_A^{unk} \cong \frac{I_A^{unk}}{I_A^{std}} \times C_A^{std} = K_A$$

**K-ratio (relative intensity)**

\* mass% = Wt%

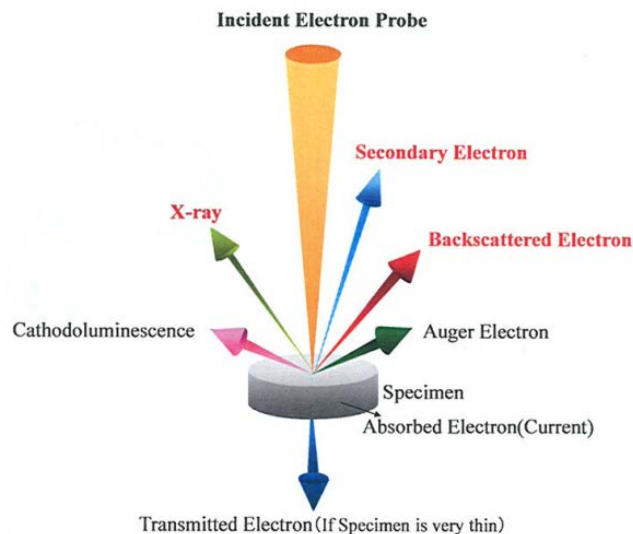


- 1、经验公式修正 (Ziebold & Ogilvie, Bence & Albee, Lachance & Trail, Claisse & Quintin, etc.)
- 2、Peak/Background修正方法
- 3、ZAF修正、Phi-Rho-Z(PRZ)修正分析程序

在讨论宏观质量的时候，重量分数 (wt.%, ppm, ...) 是物质浓度的一种比较方便合理的计量标准，但是，在处理电子和轨道电子相互作用的时候，牵涉的是 **有多少个原子** 参与了作用，因此，浓度计量就失去了其合理性。这时候，**克原子分数**更加合适！

在讨论宏观质量的时候，重量分数 (wt.%, ppm, ...) 是物质浓度的一种比较方便合理的计量标准，但是，在处理电子和轨道电子相互作用的时候，牵涉的是 **有多少个原子** 参与了作用，因此，浓度计量就失去了其合理性。这时候，**克原子分数**更加合适！

特征X射线产生的与参加作用的原子个数有关，因此，X射线的强度与重量分数之间并没有坚实的物理联系。在电子探针分析中，**用质量分数表达浓度是很无道理的**，使原本有规律的现象（个数/计数）失去了其客观规律性！



≠



## PART 02

# 分析条件

## Analytical Condition

主量元素 + 微量元素 (< 1.0 wt.%) + 痕量元素 (< 0.1 wt.%)

- (1) CAL分析方法 (JEOL软件功能)
- (2) 分析条件设定 (nA, kV, BG, PHA/SCA)
- (3) 统计计算求平均 (多点、面分布)

### (1) CAL分析方法（JEOL系列的软件辅助）：

常规条件进行主量元素分析，求平均值，设定主量元素成分为固定值，更改条件测试微量元素

### (2) 分析条件设定（nA, kV, BG, PHA/SCA）

设定**较高的**能量轰击样品以激发足够多的特征X射线信号：15kV, 20kV, 25kV & 60nA, 100nA, 200nA ……

设定**较长的**测量驻留时间以采集足够多的特征X射线信号：50 sec, 100 sec, 200 sec. ……

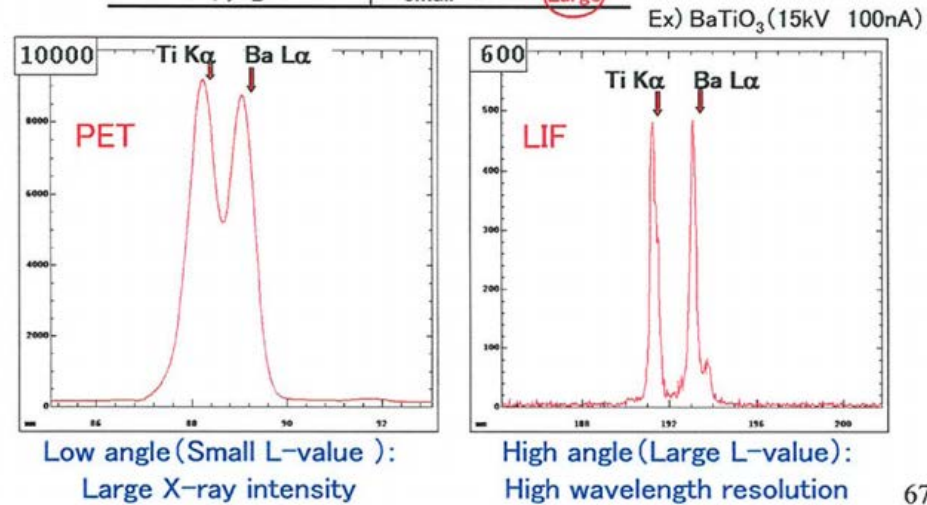
### (3) 利用探针软件Accumulation, Grid Analysis等方法求多点、面分布的含量平均值（成分均一）

## PART 02. 分析条件

L-value	Small	Larger
Intensity	High	Low
Wavelength Resolution	Low	High
P/B	small	Large

关键难点：微量元素（多阶）重叠峰的处理技巧

- (1) 选择合适的测试晶体
- (2) 设置合适的PHA/SCA参数过滤能量波长
- (3) 设定合适的BG值规避峰位重叠
- (4) 选择合适的标准样品



67

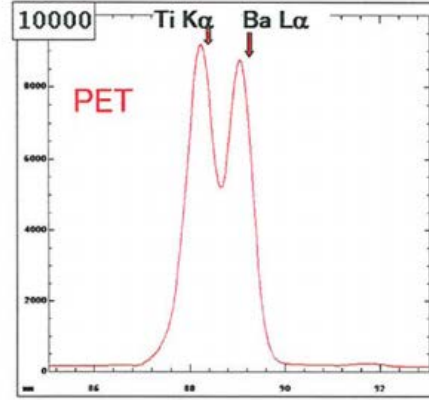
# PART 02. 分析条件

L-value	Small	Larger
Intensity	High	Low
Wavelength Resolution	Low	High
P/B	small	Large

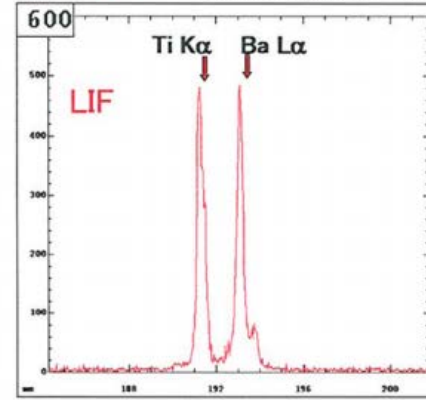
Ex) BaTiO<sub>3</sub> (15kV 100nA)

关键难点：微量元素（多阶）重叠峰的处理技巧

- (1) 选择合适的测试晶体
- (2) 设置合适的PHA/SCA参数过滤能量波长
- (3) 设定合适的BG值规避峰位重叠
- (4) 选择合适的标准样品



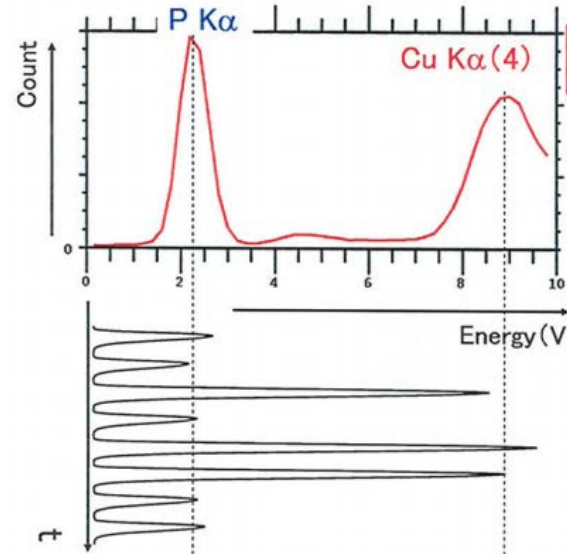
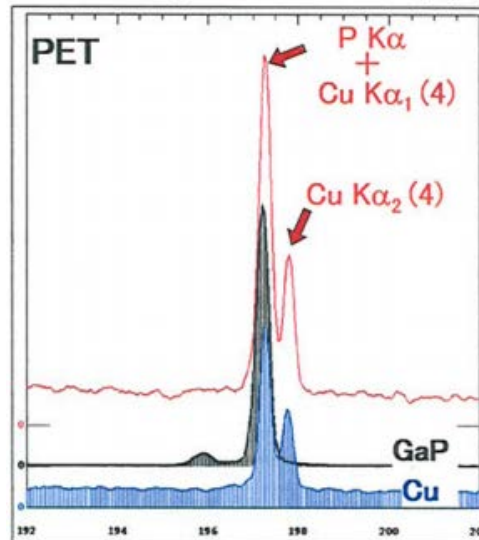
Low angle (Small L-value):  
Large X-ray intensity



High angle (Large L-value):  
High wavelength resolution

67

## PHA (SCA Scan) and Filter Setting



Pulse height profile measured to energy of X-ray

Pulse height profile  
Pulse height  $\propto$  Energy of X-ray  
↓  
Cu Kα (4<sup>th</sup> order) has  
4 times higher energy of P Kα

## PART 02. 分析条件

关键难点：微量元素（多阶）重叠峰的处理技巧

- (1) 选择合适的测试晶体
- (2) 设置合适的PHA/SCA参数过滤能量波长
- (3) 设定合适的BG值规避峰位重叠
- (4) 选择合适的标准样品

- 石榴石中的Y, P, Zr
- 金红石中的Zr, Nb, V, Hf
- 石英中的Al, Ti
- 锆石中的Y, Hf, Th, U
- .....

### Na vs. Zn

Na:  $K\alpha = 129.473$  (TAP)

Zn:  $L\alpha = 133.211$  (TAP)  
 $L\beta = 130.265$  (TAP)

### Ti vs. V

Ti:  $K\alpha = 191.205$  (LIF)  
 $K\beta = 174.807$  (LIF)

V:  $K\alpha = 174.175$  (LIF)

### Pb vs. S

S:  $L\alpha = 172.096$  (PET)

Pb:  $M\alpha = 169.307$  (PET)

## PART 03

# 存在问题

Problematica

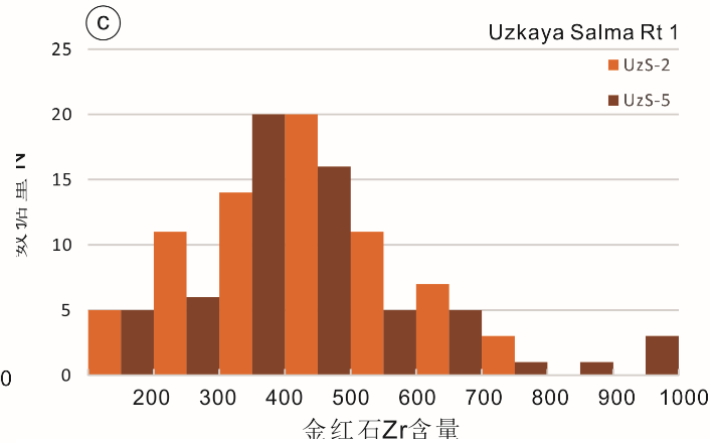
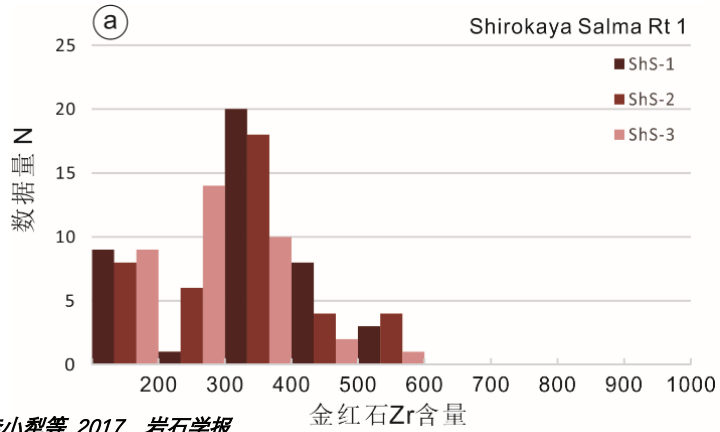
电子探针定量分析：对元素特征X射线强度转换为的光电子数量（计数）的统计概率结果

一般情况下，均质矿物（相）的微量元素含量也应该是均匀的

微量元素的真实浓度评估 – 平均含量？数学平均值？物理平均值？概率平均值？

# PART 03. 存在问题【案例1】

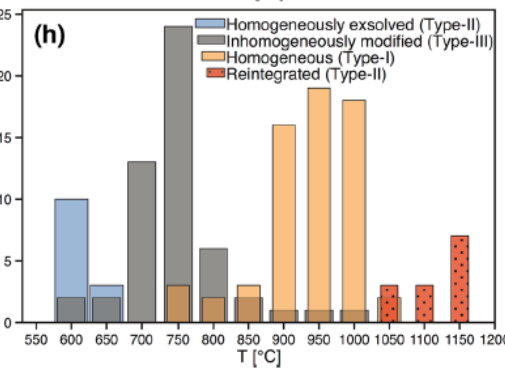
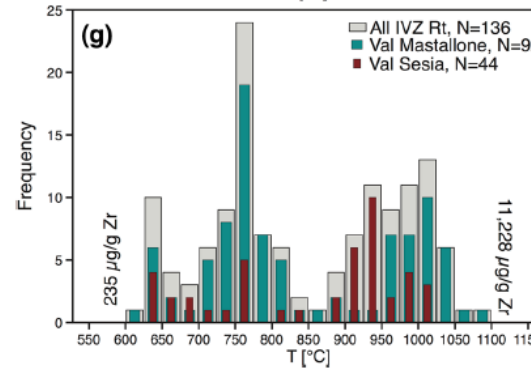
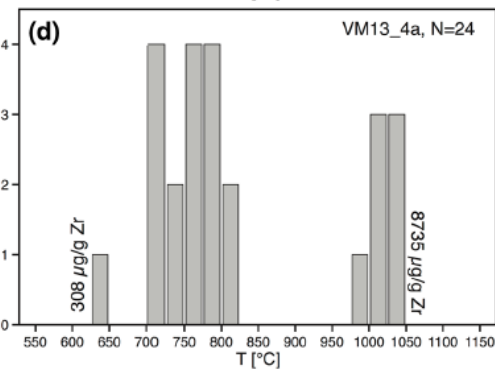
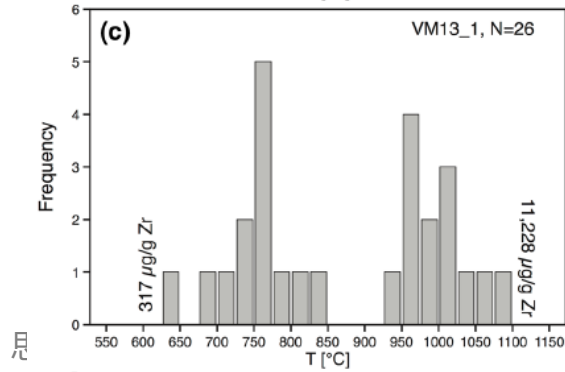
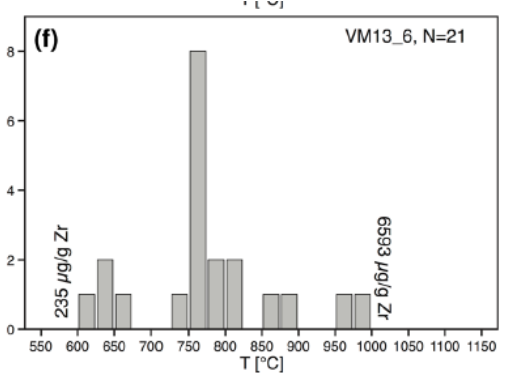
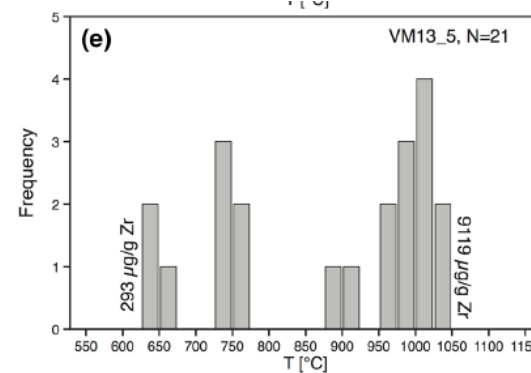
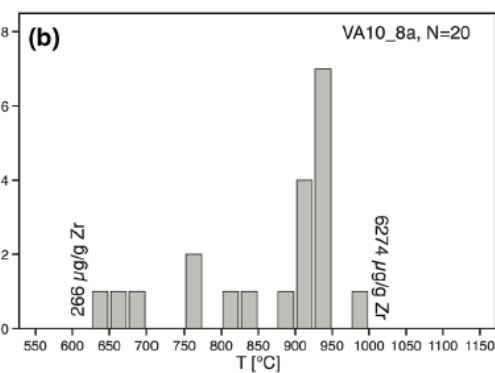
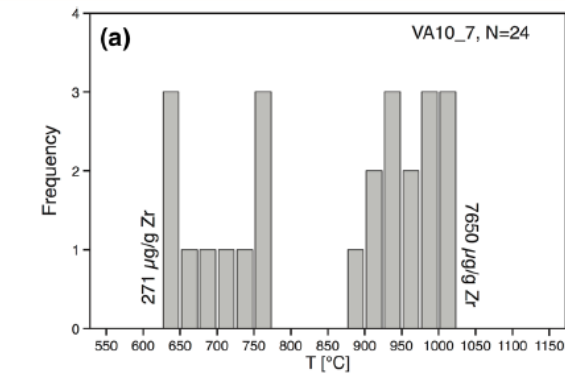
## 金红石中的Zr含量 (温度计)



俄罗斯白海榴辉岩、变榴辉岩  
Number of analyses: 123, 78

Ivrea, UHT副片麻岩

李小犁等, 2017, 岩石学报

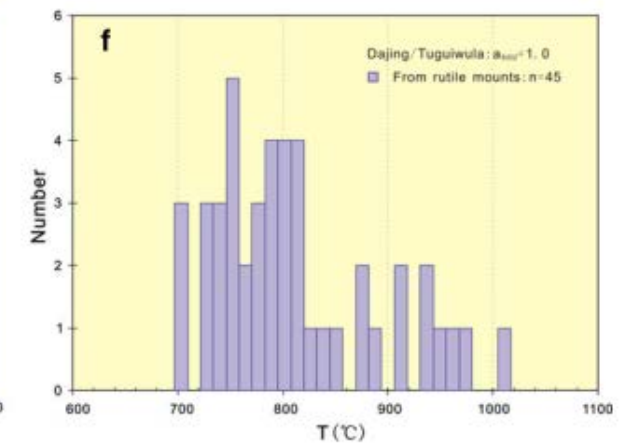
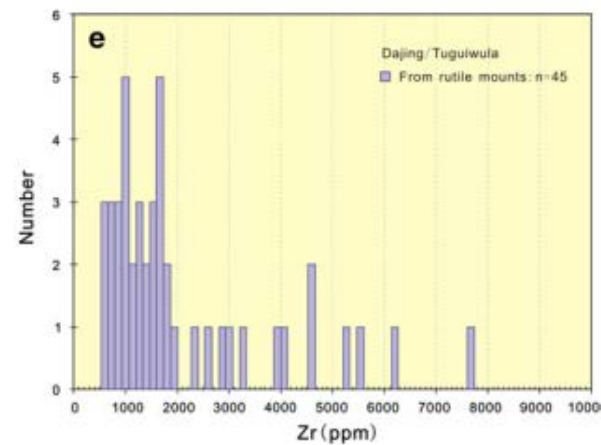
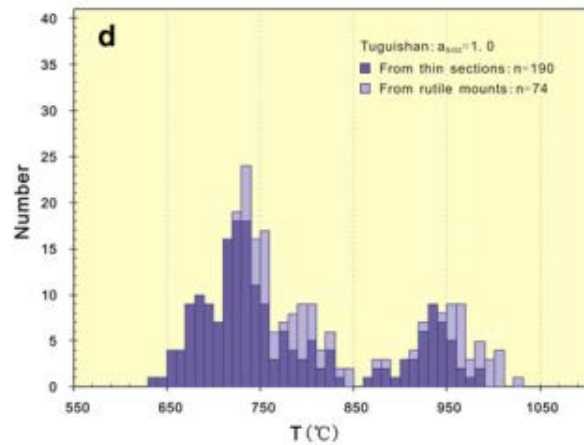
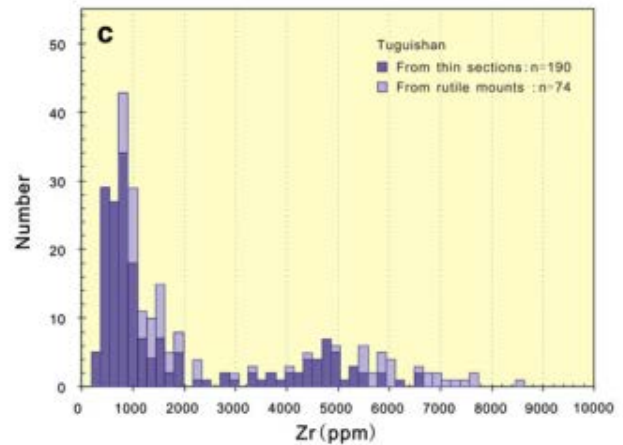
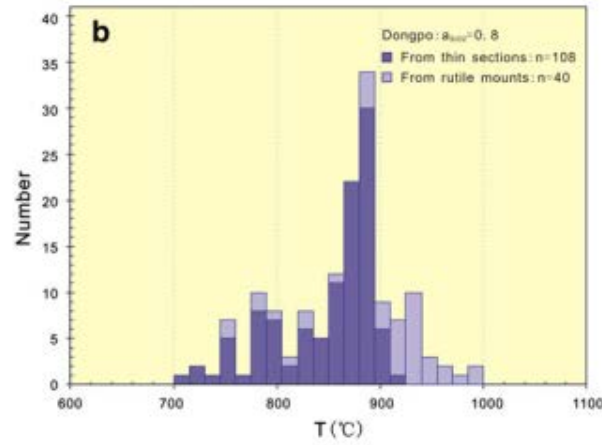
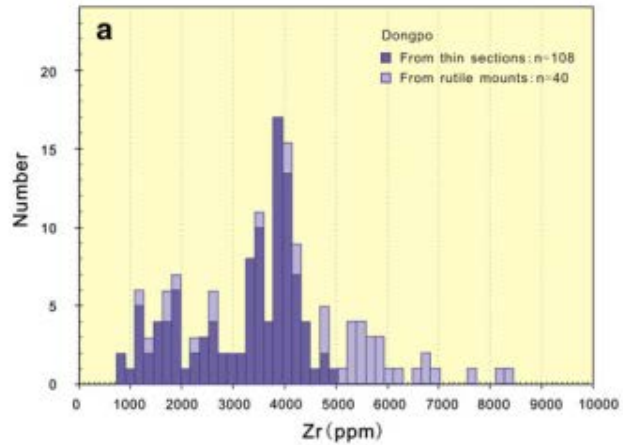


Pape et al., 2016, CMP

# PART 03. 存在问题【案例1】

华北克拉通孔兹岩带，变泥质岩

Number of analyses: 108, 40, 190, 74, 45, 45

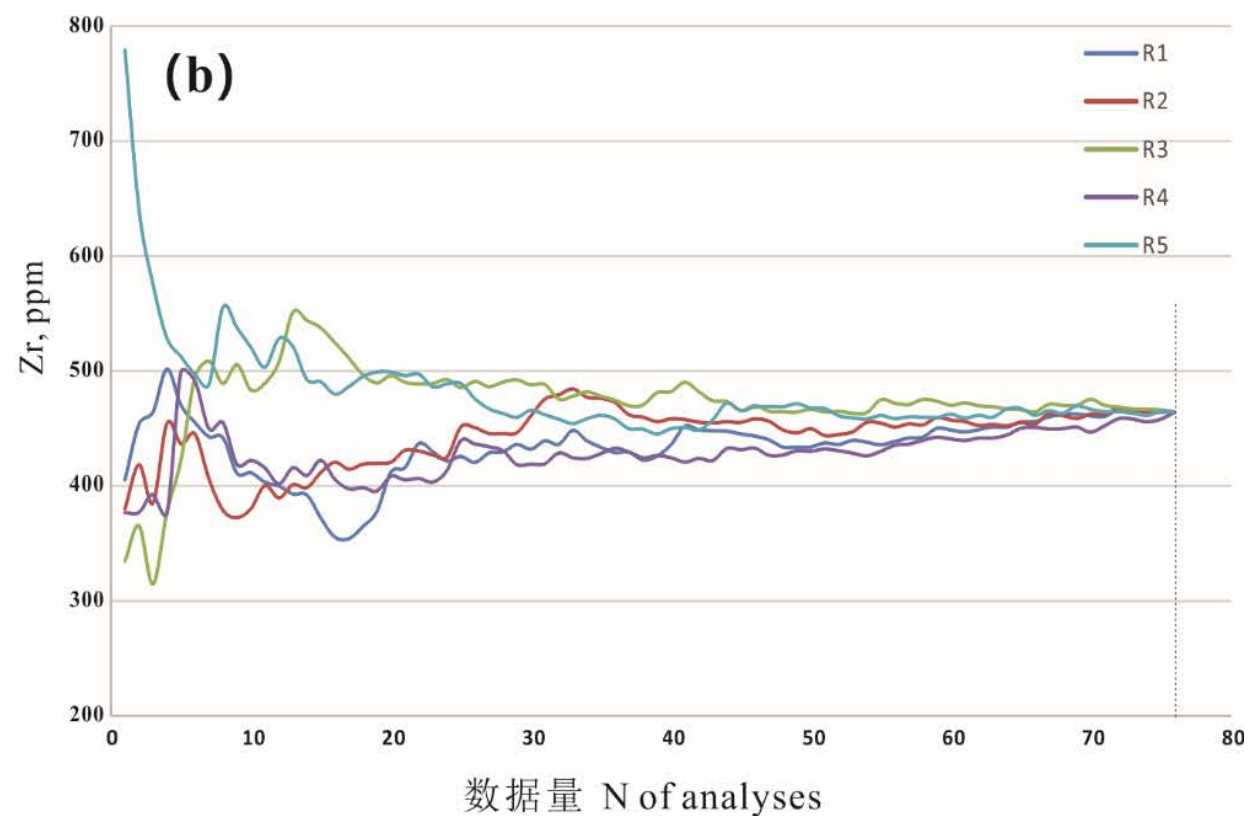
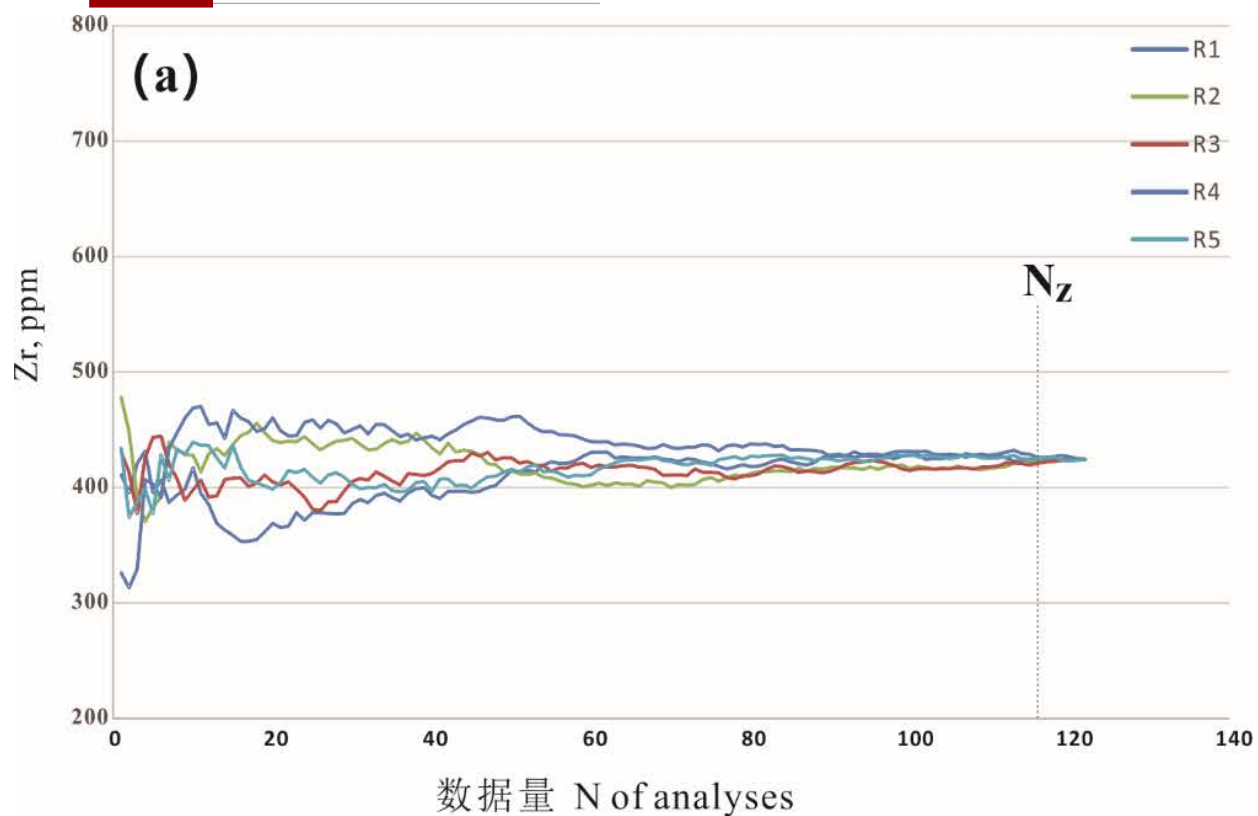


究竟需要多大的数据量，才能客观反映Zr在金红石（同一个PT条件即成因条件下）中的真实浓度？

100 vs. 50 ?

# PART 03. 存在问题【案例1】

俄罗斯白海榴辉岩、变榴辉岩  
Number of analyses: 123, 78



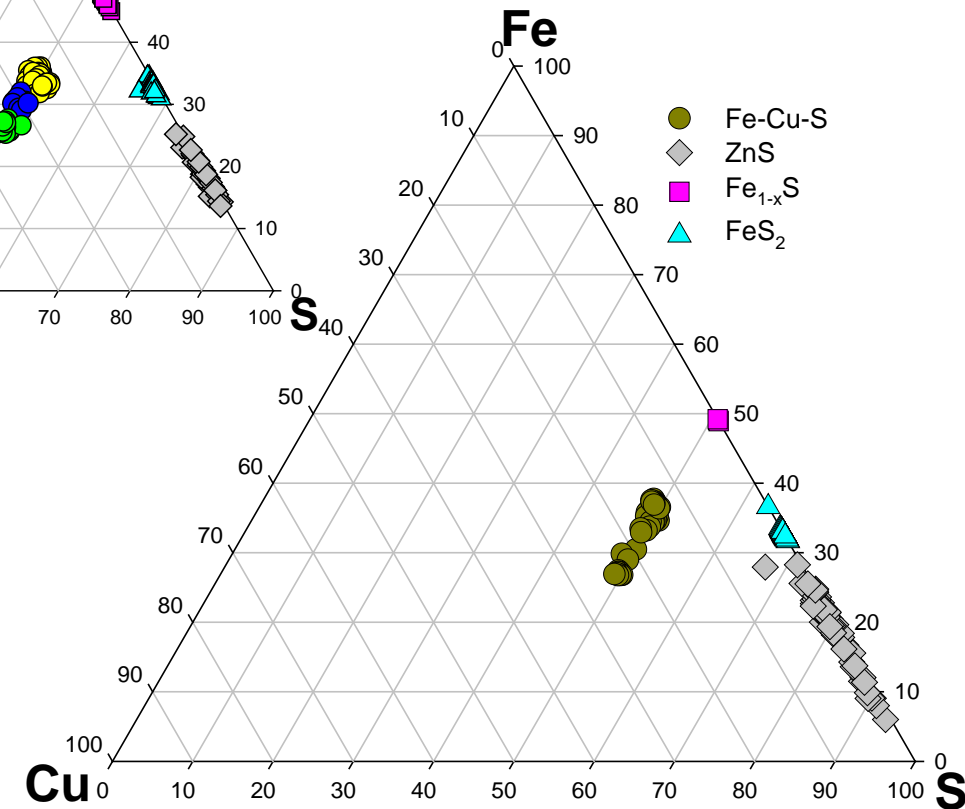
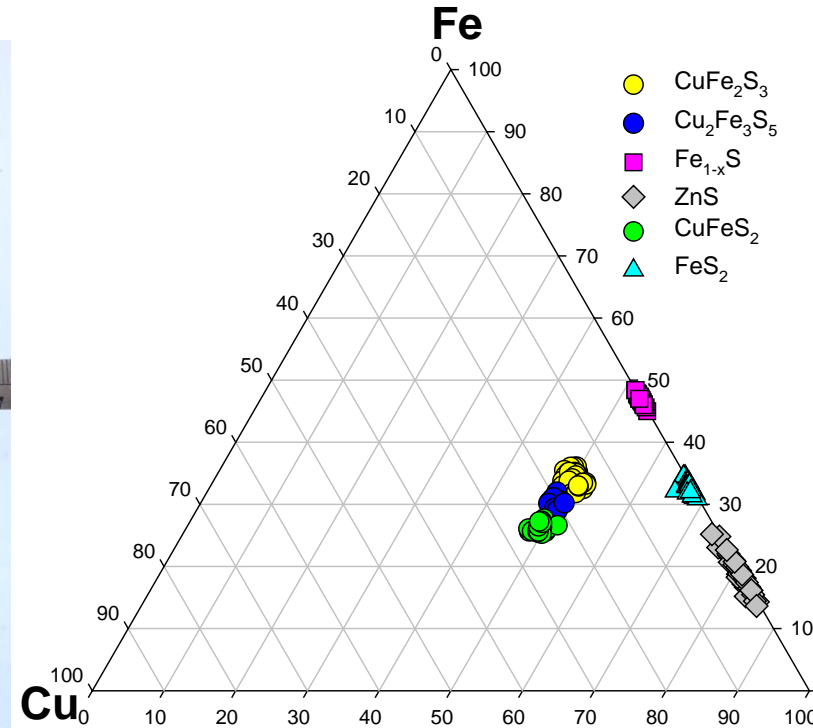
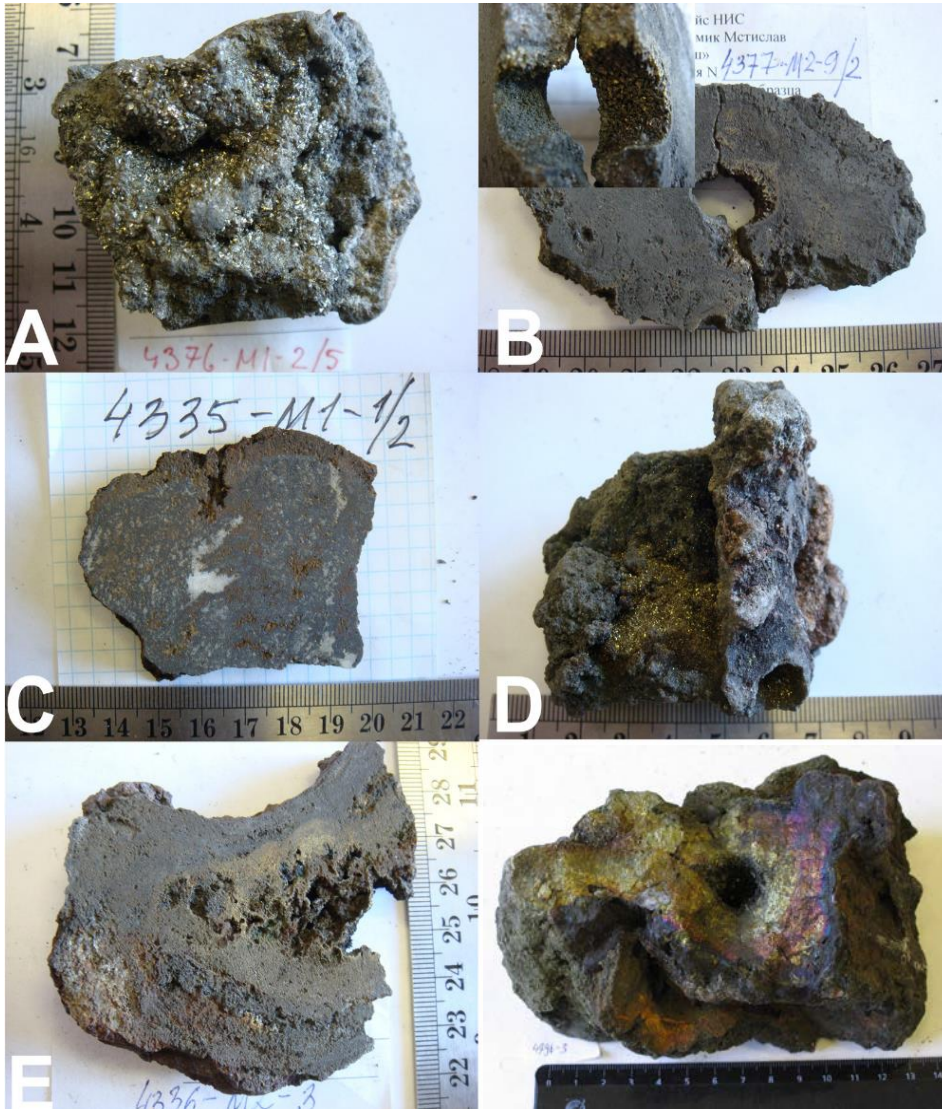
- 1、将所有数据进行随机排列若干组（例如5组）
- 2、计算第1个数据和后面n个数据的平均值 ( $\Sigma N_1+N_2$ 、 $\Sigma N_1+N_2+N_3$ 、 $\Sigma N_1+N_2+N_3+N_4$ 、 $\Sigma N_1+N_2+\dots+N_{123}$ )
- 3、当数据量N=n的时候，继续增加测试，平均值将不再变化，该n值就是所需要分析测试的最小数据量

# PART 03. 存在问题【案例2】

## 硫化物中的Au + Ag 含量

北大西洋洋中脊热液成矿区  
Broken Spur, Snake Pit 矿区

Li et al., 2010, MscUniBull



# PART 03. 存在问题【案例2】

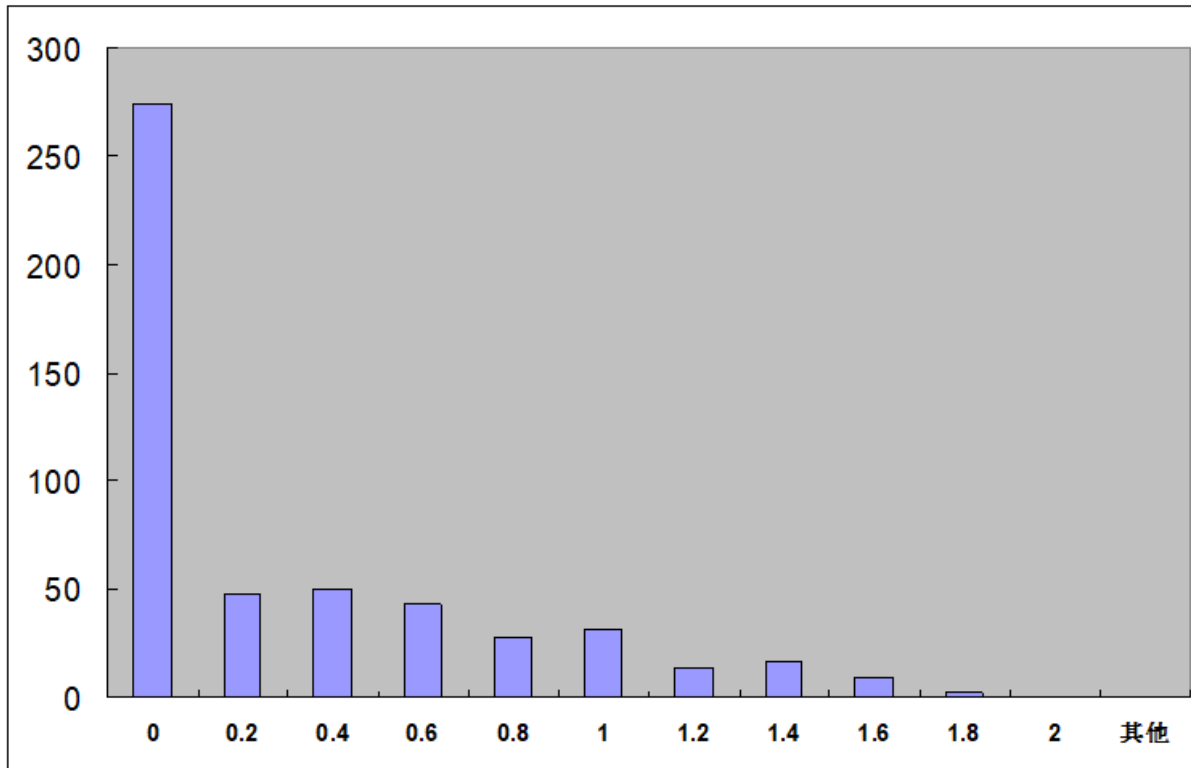
N <sup>o</sup>	Building <sup>o</sup>	Sample <sup>o</sup>	Fe <sup>o</sup>	Co <sup>o</sup>	As <sup>o</sup>	Zn <sup>o</sup>	Ni <sup>o</sup>	S <sup>o</sup>	Cu <sup>o</sup>	Ag <sup>o</sup>	Au <sup>o</sup>	Sum <sup>o</sup>
1 <sup>o</sup>	BX-16 <sup>o</sup>	3425-2 <sup>o</sup>	47.22	0.05	0.00	0.00	0.04	51.39	0.00	0.00	0.00	98.70
2 <sup>o</sup>	BX-16 <sup>o</sup>	3425-2 <sup>o</sup>	46.03	0.07	0.00	0.00	0.00	51.41	0.02	0.08	0.42	98.03
3 <sup>o</sup>	BX-16 <sup>o</sup>	3425-2 <sup>o</sup>	44.45	0.04	0.06	0.00	0.09	51.94	0.00	0.12	1.41	98.11
11 <sup>o</sup>	K <sup>o</sup>	4796-2 <sup>o</sup>	46.07	0.05	0.00	0.00	0.05	53.15	0.06	0.02	0.24	99.63
12 <sup>o</sup>	K <sup>o</sup>	4796-2 <sup>o</sup>	46.28	0.00	0.40	0.18	0.00	53.40	0.11	0.03	0.61	101.01
13 <sup>o</sup>	K <sup>o</sup>	4793-1 <sup>o</sup>	46.18	0.00	0.03	0.00	0.00	54.80	0.01	0.01	1.04	102.07
14 <sup>o</sup>	X <sup>o</sup>	3348-3 <sup>o</sup>	46.47	0.01	0.00	0.37	0.00	50.41	0.03	0.06	0.00	97.35
15 <sup>o</sup>	Saracens Head <sup>o</sup>	3348-3 <sup>o</sup>	45.35	0.00	0.31	0.14	0.00	51.91	0.14	0.06	0.47	98.38
16 <sup>o</sup>	Saracens Head <sup>o</sup>	4354-8/2 <sup>o</sup>	46.33	0.07	0.20	0.44	0.00	52.30	— <sup>o</sup>	— <sup>o</sup>	— <sup>o</sup>	99.33
17 <sup>o</sup>	Saracens Head <sup>o</sup>	4354-8/2 <sup>o</sup>	46.41	0.00	0.00	0.23	0.00	52.33	— <sup>o</sup>	— <sup>o</sup>	— <sup>o</sup>	98.98
18 <sup>o</sup>	Saracens Head <sup>o</sup>	4354-8/2 <sup>o</sup>	46.16	0.04	0.00	0.14	0.06	52.72	— <sup>o</sup>	— <sup>o</sup>	— <sup>o</sup>	99.11
24 <sup>o</sup>	Saracens Head <sup>o</sup>	4354-7/2 <sup>o</sup>	45.99	0.04	0.00	0.13	0.00	55.75	0.11	0.12	1.03	103.17
25 <sup>o</sup>	Saracens Head <sup>o</sup>	4354-7/2 <sup>o</sup>	44.23	0.09	0.31	0.00	0.13	55.93	0.00	0.00	0.98	101.68
26 <sup>o</sup>	Spair <sup>o</sup>	4797-8 <sup>o</sup>	44.14	0.02	0.00	0.50	0.00	51.47	3.79	0.00	0.00	99.92
27 <sup>o</sup>	Spair <sup>o</sup>	4797-3 <sup>o</sup>	44.74	0.02	0.40	0.00	0.07	52.05	0.07	0.02	1.79	99.15
28 <sup>o</sup>	Spair <sup>o</sup>	4797-3 <sup>o</sup>	45.05	0.02	0.00	0.05	0.03	52.13	0.00	0.00	0.47	97.75
29 <sup>o</sup>	Spair <sup>o</sup>	4797-3 <sup>o</sup>	44.85	0.00	0.00	0.00	0.13	52.24	0.00	0.06	0.00	97.28
30 <sup>o</sup>	Spair <sup>o</sup>	4797-3 <sup>o</sup>	45.65	0.00	0.03	0.00	0.00	52.79	0.08	0.08	0.76	99.38
31 <sup>o</sup>	Spair <sup>o</sup>	4797-3 <sup>o</sup>	44.76	0.00	0.00	0.08	0.00	52.85	0.96	0.00	1.74	100.39
32 <sup>o</sup>	Spair <sup>o</sup>	4797-7 <sup>o</sup>	46.71	0.22	0.00	0.00	0.06	52.95	0.07	0.00	0.00	100.02
33 <sup>o</sup>	Spair <sup>o</sup>	4797-3 <sup>o</sup>	45.17	0.00	0.17	0.00	0.00	52.99	0.09	0.00	0.14	98.56
34 <sup>o</sup>	Spair <sup>o</sup>	4797-8 <sup>o</sup>	46.08	0.02	0.09	0.25	0.06	53.12	0.56	0.00	0.00	100.17
35 <sup>o</sup>	Spair <sup>o</sup>	4797-7 <sup>o</sup>	45.87	0.06	0.09	0.04	0.00	53.71	0.00	0.00	0.00	99.76

Au-in-Mar:  
0.00 – 1.79 wt.%

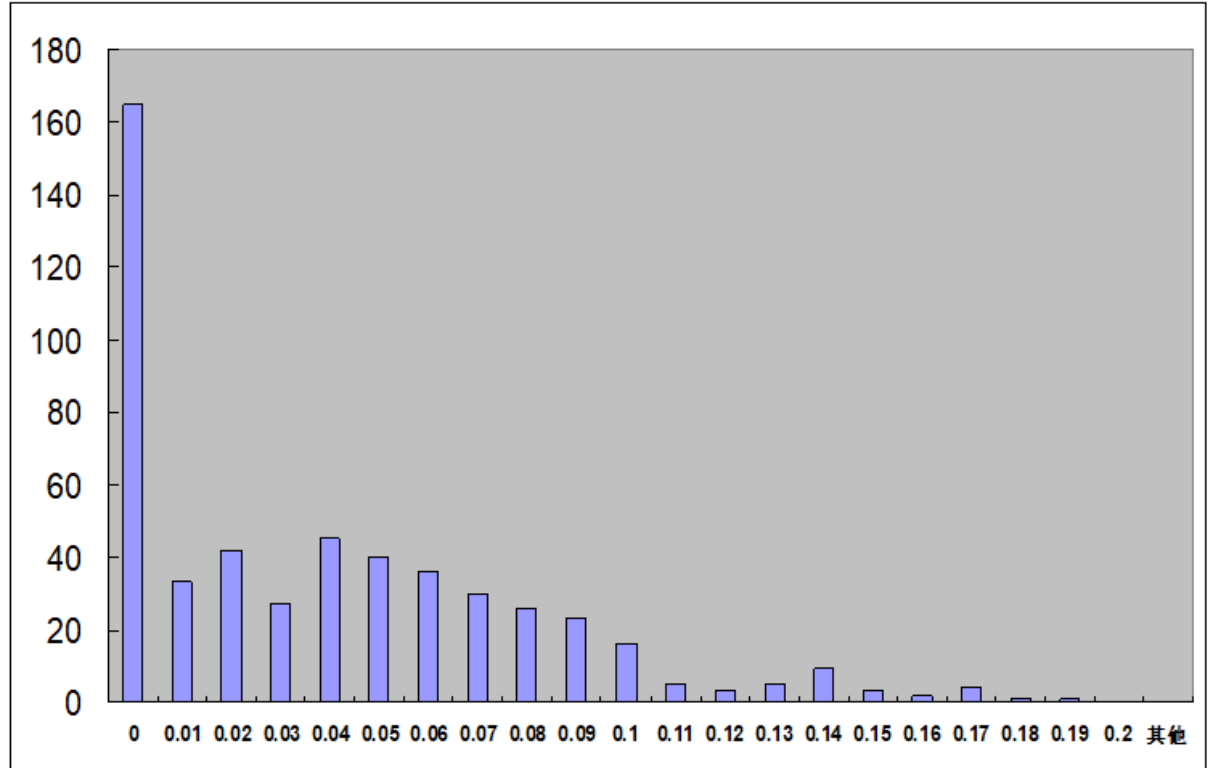
Ag-in-Mar:  
0.00 – 0.12 wt.%

## 白铁矿 (marcasite) 中Au和Ag含量与数据量的关系

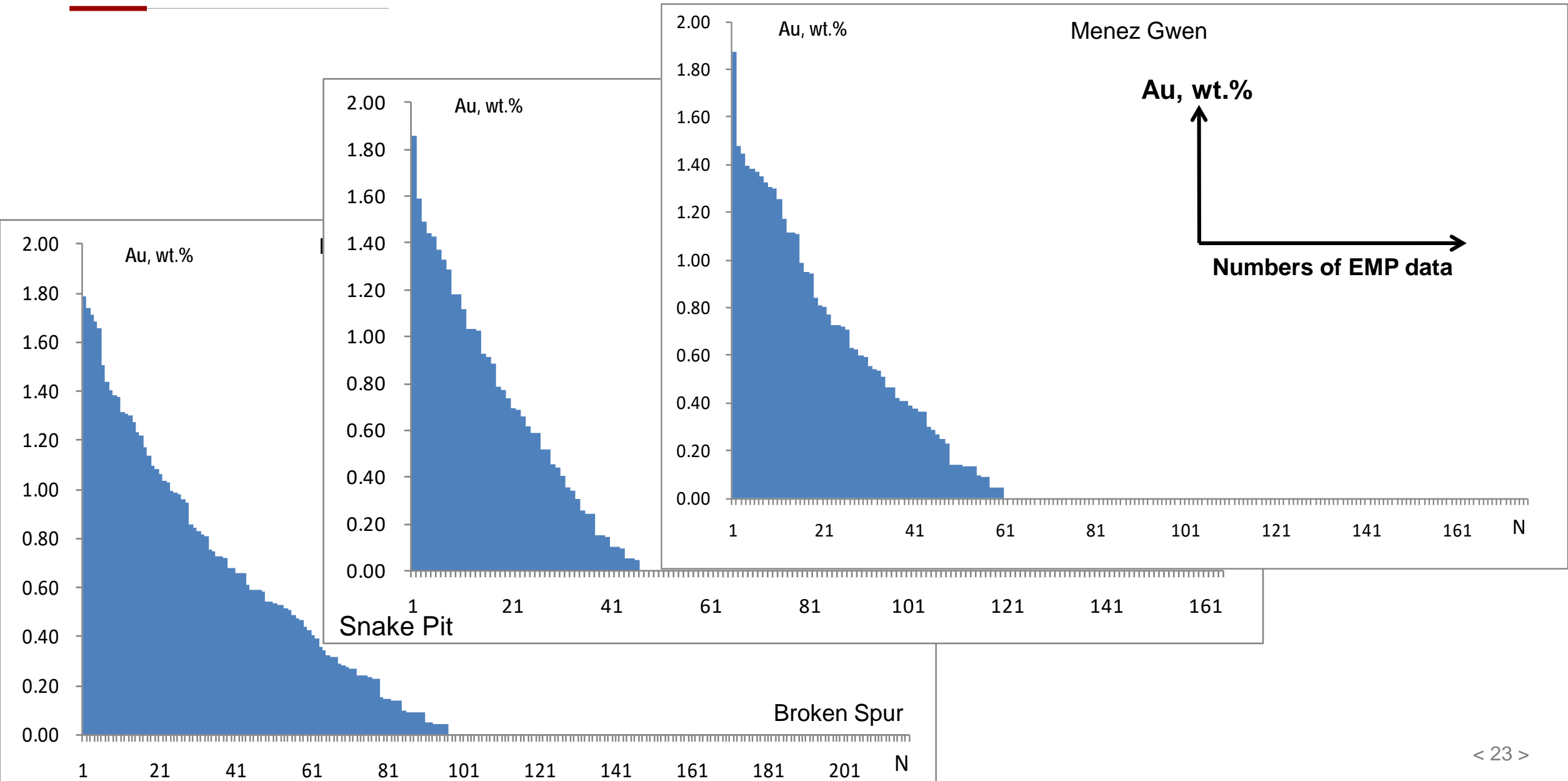
Au



Ag



# PART 03. 存在问题【案例2】



### 灵魂拷问：

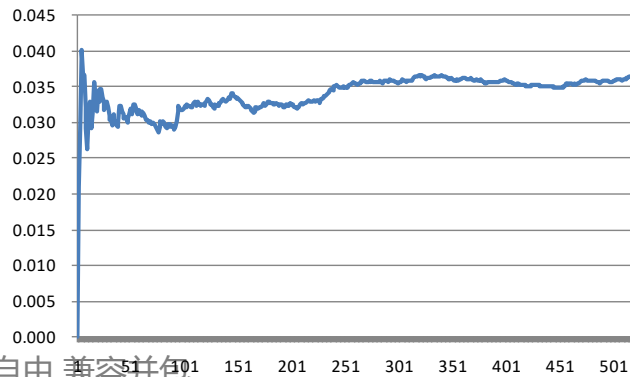
- (1) 硫化物中的金的真实品位是多少？
- (2) 可客观反映金的品位最小数据量是多少？

# PART 03. 存在问题【案例2】

$$Ag\# = (Ag_1 + Ag_n) / n$$

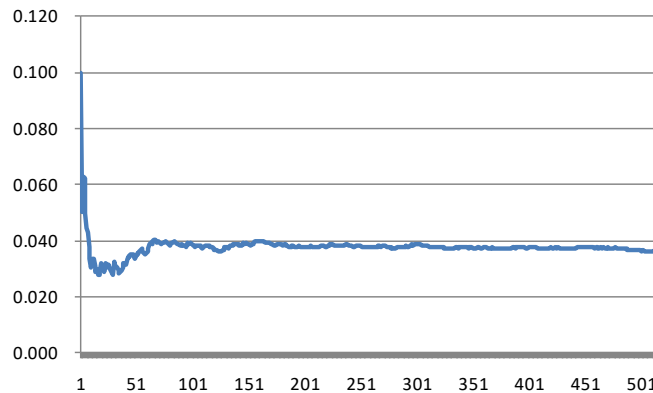
Set 1

	Ag	Ag #
1	0	0.000
2	0.042	0.021
⋮	⋮	⋮



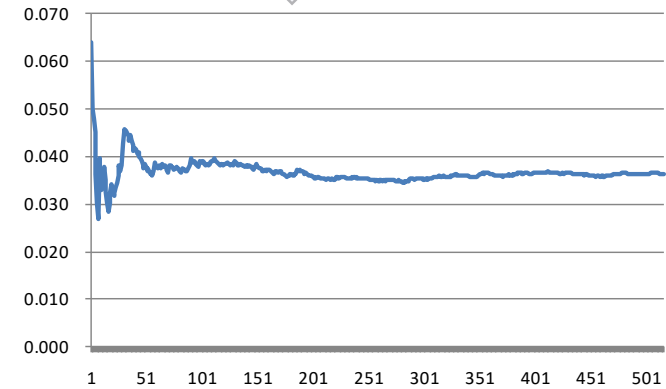
Set 2

	Ag	Ag#
1	0.165	0.165
2	0.133	0.149
3	0.067	0.122
⋮	⋮	⋮

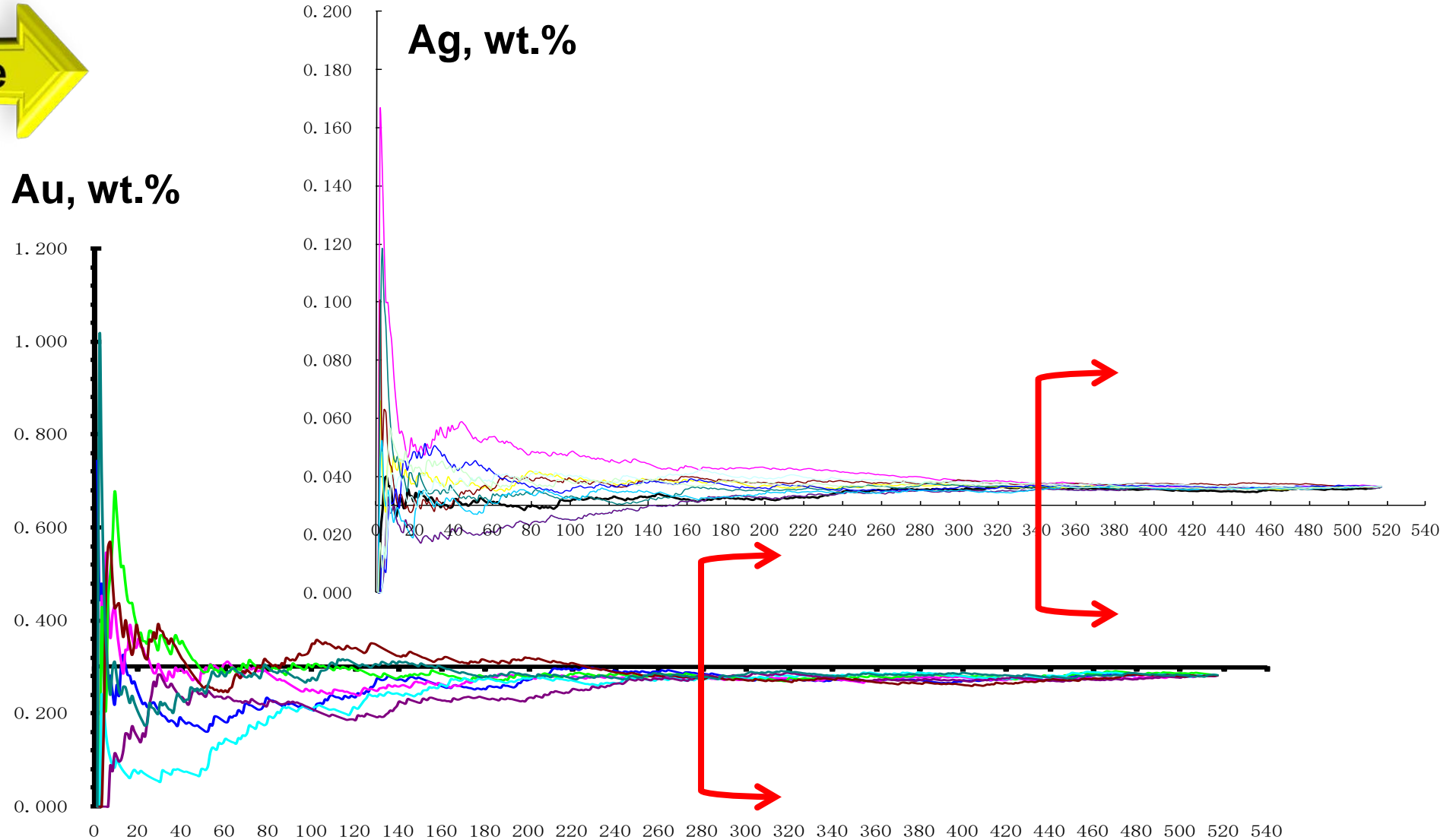


Set 3

	Ag	Ag#
1	0.079	0.079
2	0.157	0.118
3	0.067	0.101
4	0.064	0.092
⋮	⋮	⋮



# PART 03. 存在问题【案例2】



## PART 04

# 思考小结

Perspectives

(一) 可靠的标准样品

(二) 元素重叠峰识别

(三) 统计意义的评估

电子探针定量分析反映的是元素在物质中的“数量”信息，而不是“重量”

(探针数据中的“Total”是可以  $>100$  wt.%)

微量元素电子探针分析：快速、无损、微区、高分辨、高灵敏度、低检测线（10-100 ppm）、低成本、……

电子探针定量分析反映的是元素在物质中的“数量”信息，而不是“重量”

(探针数据中的“Total”是可以 >100 wt.%)

微量元素电子探针分析：快速、无损、微区、高分辨、高灵敏度、低检测线（10-100 ppm）、低成本、……

**(一) 标准样品：** standardization + monitor

**(二) 识别重叠峰：** (1) 全元素定性分析 + (2) 全面寻找重叠峰位/L-value + (3) 合理设定测试参数

**(三) 数据可靠性：** 最小数据量评估 + 平均含量真假性研判

# 感谢您的批评指正

---

李小犁

[xiaoli.li@pku.edu.cn](mailto:xiaoli.li@pku.edu.cn)