**《电子探针显微分析仪校准规范》（征求意见稿）**

**编制说明**

**一、任务来源**

根据国家市场监督管理总局计量技术规范制修订计划文件（国家市场监督管理总局司（局）函-计量函【2019】42号）及国家计量技术规范管理信息化系统审批通过，受中国计量科学研究院全国新材料与纳米计量技术委员会的委托，由上海市计量测试技术研究院、中国计量科学研究院和山东省计量科学研究院负责制定《电子探针分析仪校准规范》技术规范的工作。

**二、编制背景**

电子探针显微分析仪（electron probe micro analyzer，EPMA）用于研究材料表面形貌特征和元素定性、定量、元素分布分析（元素组成及样品表面元素浓度分布）。EPMA 采用波长色散型X 射线分光器（WDS），与能量色散型X 射线分光器（EDS）相比，具有高分辨率的特点，可以进行更高精度和更高灵敏度的分析，是当今材料领域技术研究的最重要表征工具之一，被广泛应用于地质学、金属和非金属材料、冶金学、生物等科学领域。电子探针不仅用于基础研究分析，也被广泛用于生产在线的检验，品质管理的分析，以及能源、环境等检测，特别是应用于金属固熔体相、相变、晶界、偏析物、夹杂物等非破坏性的元素分析和观察。

目前，国内电子探针被两大国外厂商：日本电子公司和日本岛津公司所垄断。电子探针技术发展迅速，其功能和技术参数指标都有了较大改进，不仅有钨灯丝、六硼化镧电子探针，场发射电子探针也被广泛使用，可产生更高空间分辨的元素分布图，并可以获得更大的电子束流；可以根据使用需求，选配2~5道分光器数；高速下稳定驱动的样品台，可以高精度设定分析位置和分析区域。

国际标准化组织于2014年发布了ISO 14594:2014 Microbeam analysis -- Electron probe microanalysis -- Guidelines for the determination of experimental parameters for wavelength dispersive spectroscopy，规定了电子探针检测的参数要求。全国微束分析标准化技术委员会已颁布能谱法分析相关标准，如GB/T 15074-2008《电子探针定量分析方法通则》、GB/T 15616-2008《金属及合金的电子探针定量分析方法》、GB/T 21636-2008《微束分析 电子探针显微分析（EPMA）术语》、GB/T 30705-2014《微束分析 电子探针显微分析 波谱法实验参数测定导则》等。国内法规仅有检定规程JJG 901-1995(2005)《电子探针分析仪检定规程》。该检定规程已实施二三十年，很多技术指标都无法满足电子探针的发展需求。通过制定电子探针显微分析仪校准规范，可以进一步规范电子探针的生产和使用，实现电子探针的标准化校准，保证其量值传递的准确可靠。

**三、规范起草过程**

2020年1月，上海市计量测试技术研究院主持承担了《电子探针显微分析仪校准规范》的制定任务。规范制定的计划时间为2020年1月至2022年12月。2020年1月至2020年12月，各单位起草人主要进行了仪器校准方法的调研、计量特性的确定、标准器/标准物质的选用和测量分析工作。2021年1月至2021年5月期间起草了校准规范的草稿，同时通过实验验证了规范技术内容的可行性。各单位主要起草人进行多次讨论，对草稿进行不断地修改和完善，于2021年5月底完成校准规范的讨论稿。项目组通过各种方式征询了多家计量检定机构、科研机构、相关仪器制造商、使用单位的宝贵意见，对讨论稿进行了修改和完善，进一步扩大实验对象的范围，进行了多厂家、多个型号的仪器计量特性实验。起草组于2021年8月底完成校准规范的征求意见稿，上报给全国新材料与纳米计量技术委员会秘书处，并由秘书处发给委员和各省市计量技术机构相关专家征求意见。

**四、制定规范主要参考的文件和依据**

本规范主要依据JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》进行编制，JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》、JJF 1094-2002《测量仪器特性评定》共同构成支撑校准规范制定工作的基础性系列规范。

本规范为首次制定，主要技术内容和计量特性参考了JJG 901-1995（2005）《电子探针分析仪检定规程》、GB/T 15074-2008《电子探针定量分析方法通则》、GB/T 21636-2008《微束分析 电子探针显微分析（EPMA）术语》和GB/T 30705-2014《微束分析 电子探针显微分析 波谱法实验参数测定导则》的部分内容。

**五、规范的主要内容及主要技术关键**

**规范的主要内容：**

1、按照JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》的要求制定电子探针显微分析仪校准规范，在内容和格式上与JJF 1071-2010保持一致。校准规范的具体内容有范围、概述、计量特性、校准条件、校准项目和校准方法、校准结果的表达、复校时间间隔等。

2、本规范描述电子探针分析仪的校准方法参考了GB/T 15074-2008《电子探针定量分析方法通则》、GB/T 21636-2008《微束分析 电子探针显微分析（EPMA）术语》和GB/T 30705-2014《微束分析 电子探针显微分析 波谱法实验参数测定导则》，并结合部分专家意见，最终确定电子探针显微分析仪6项计量特性，分别为长度测量示值误差、正交性误差、线性失真度、样品台重复性、定量分析示值误差、定量分析测量重复性。针对每一校准项目，规定了使用的标准器/标准物质，明确了相应的校准操作。

3、对规范中的技术指标和校准方法均进行了实验验证；依据JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》，分别对仪器长度测量示值误差、定量分析示值误差测量结果的不确定度进行分析，进一步验证了所采用的测量方法合理、可行。

**规范的主要技术关键：**

**1、长度测量示值误差：**为了对放大范围内测长示值误差进行全面的校准，测长示值误差的校准至少包括高、中、低三个不同倍率。同时，需要根据不同的放大倍率，选择间距长度合适的标准物质，确保可以选取图像上*M*（*M*≥5）个栅格周期结构的长度进行测量，以降低图像像素分辨力对测量准确性的影响。在标样观察时，选取标样表面清洁、没有损伤的区域进行测量，保证标准物质的准确性。对于周期性标准物质，测量中心到中心的距离，也可测量从左边缘到左边缘或从右边缘到右边缘的距离，以减少测量不确定度。

**2、定量分析示值误差：**电子探针是无损微区成分定量分析准确度较高的设备。随着电子枪技术的发展，六硼化镧电子探针和场发射电子探针陆续问世，电子探针的微区成分定量分析准确度得到了很大的提高，电子探针波谱仪的检测极限一般为0.01%~0.05%（质量分数），不同测试条件和不同元素检测极限略有不同。通常，中等原子序数的主含量元素（质量分数大于20%）定量分析的相对误差小于3%。使用合金或矿物标准物质进行波谱仪定量分析示值误差的校准，根据标准物质中待测元素的种类，选用电子探针自带标准样品中相同元素的纯金属标准样品或化学组成相近的已知成分的标准样品，设置自动寻峰对该元素进行测试。在相同的测试条件下测试标准物质中的同一元素，设置元素测试属性跟随自带标准样品，重复测量6次，计算6次测量结果的算术平均值，得到电子探针定量分析示值误差，同时通过计算实验标准差得到该元素定量分析的重复性。

**3、标准器**：根据不同的计量特性，合理地选择校准用标准样品。长度测量用标准器表面光滑平整、热稳定性强、电子束激发后无离子迁移、无积碳效应、无磁性、具有一定的导电性、至少具有5个及以上连续栅格周期结构。定量分析用标准器应首选国家级电子探针/扫描电镜成分分析有证标准物质，标准器表面应平坦，微米量级范围内成分均匀、有准确的成分定值、物理化学性能稳定。选择成分、结构与设备配套标样相近的矿物、人工合成晶体或金属标准器。

**六、验证试验的情况和结果**

在本规范的制定过程中，以国内外资料及相关标准为技术依据，规范相关术语符合计量规范要求。规范中选用扫描电镜、电子探针成分分析国家有证标准物质按照规范中的方法逐项进行试验，试验结果表明所有方法均具有可行性，且满足相应的测量不确定要求。具体试验结果见试验报告。