



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران
۲۲۳۲۵
چاپ اول

۱۳۹۶

INSO
22325
1st.Edition
2017

فناوری نانو- تجزیه کمی عنصری نانومواد با
استفاده از طیفسنجی تفکیک انرژی
(EDS)- روش آزمون



دارای محتوای رنگی

**Nanotechnology- Quantitive elemental
analysis of nanomaterials by Energy
Dispersive Spectroscopy (EDS)- Test
method**

ICS: 07.030

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران- ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۰۸۰ و ۸۸۸۸۷۱۰۳

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج- ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.org.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No.2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.org.ir

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

« فناوری نانو - تجزیه کمی عنصری نانومواد با استفاده از طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS) -
روش آزمون»

رئیس:

میر کاظمی، سید محمد
(دکتری، مهندسی مواد)

دبیر:

کارگر، فیروز
(کارشناس ارشد، مهندسی مواد)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

آگند، روح‌اله
(کارشناسی ارشد، مهندسی مواد)

پوی پوی، حسن
(کارشناسی ارشد، شیمی)

خورشیدی، ریحانه
(کارشناس ارشد، مهندسی مواد)

رحمانی، بهنام
(کارشناسی، مهندسی مواد)

سهرابی جهرمی، ابوذر
(دکتری، فناوری نانو)

قربانی، محمد
(دکتری، مهندسی مواد)

گل زردی، سمیرا
(کارشناسی ارشد، مهندسی مواد)

منتظری، مانی
(کارشناسی ارشد، مهندسی مواد)

ویراستار:

سیفی، مهوش
(کارشناسی ارشد، مدیریت دولتی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ز	پیش‌گفتار
ح	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف
۵	۴ مبانی کلی و اجزای دستگاهی
۵	۴-۱ مبانی کلی
۶	۴-۲ اجزاء طیف‌سنج
۸	۴-۳ الزامات دستگاهی
۸	۴-۳-۱ ولتاژ شتاب‌دهنده
۸	۴-۳-۲ تفکیک‌پذیری فضایی
۹	۴-۳-۳ تفکیک‌پذیری انرژی
۹	۴-۳-۴ زمان مرده
۹	۴-۳-۵ نسبت پیک به پس‌زمینه
۱۰	۴-۳-۶ وابستگی بازده آشکارسازی دستگاه به انرژی
۱۰	۴-۳-۷ تفکیک‌پذیری انرژی
۱۱	۵ آماده‌سازی نمونه
۱۳	۶ ملاحظات اولیه
۱۴	۷ روش انجام آزمون
۱۶	۷-۱ پالایش اطلاعات
۱۶	۷-۲ شناسایی پیک
۱۶	۷-۳ تخصیص پیک به عناصر

صفحه	عنوان
۱۷	۴-۷ برآورد شدت پیک
۱۸	۵-۷ محاسبه نسبت کا
۱۸	۶-۷ اثرات ماتریس
۱۸	۷-۷ استفاده از ماده مرجع
۱۸	۸ نتایج آزمون
۱۸	۱-۸ عدم قطعیت اندازه گیری
۱۹	۲-۸ دقت اندازه گیری
۱۹	۳-۸ صحت اندازه گیری
۱۹	۹ گزارش آزمون
۲۱	پیوست الف (الزامی)- روش تعیین تفکیک پذیری EDS با استفاده از محاسبه FWHM
۲۴	پیوست ب (الزامی)- تعیین نسبت L/K به عنوان معیار وابستگی بازده آشکارسازی دستگاه به انرژی
۲۶	پیوست پ (الزامی)- برخی از مهمترین همپوشانی پیک های مربوط به عناصر گوناگون
۲۷	پیوست ت (آگاهی دهنده)- ملاحظات آزمون EDS برای عناصر با عدد اتمی کمتر از ۱۱
۲۸	پیوست ث (آگاهی دهنده)- عوامل ایجاد عدم قطعیت در نتایج آزمون EDS
۲۹	پیوست ج (آگاهی دهنده)- فرم استاندارد بیان نتایج آزمون EDS
۳۰	پیوست چ (آگاهی دهنده)- روش تعیین تفکیک پذیری EDS با استفاده از محاسبه FWHM
۳۲	پیوست ح- ملاحظات مهم آماده سازی و آزمون EDS نانومواد

پیش‌گفتار

استاندارد «فناوری نانو- تجزیه کمی عنصری نانومواد با استفاده از طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)- روش آزمون» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط تهیه و تدوین شده است، در پنجاه و یکمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۱۳۹۶/۱۰/۵ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران براساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون‌های مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

منابع و مآخذی که برای تهیه و تدوین این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

- 1- ISO 15932: 2013- Microbeam analysis — Analytical electron microscopy — Vocabulary
- 2- ISO 22309: 2011- Microbeam analysis – Quantitative analysis using Energy-Dispersive Spectrometry (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above
- 3- ISO 15632: 2012- Microbeam analysis — Selected instrumental performance parameters for the specification and checking of energydispersive X-ray spectrometers for use in electron probe microanalysis

مقدمه

پرتو ایکس پیوسته و مشخصه در اثر برخورد یک باریکه یا پرتو پراثرژی (باریکه الکترونی در میکروسکوپ الکترونی) با ماده تولید می‌شود. شناسایی عناصر بر مبنای طیف‌سنجی تفکیک انرژی بر اساس انرژی پرتو ایکس مشخصه است. شدت پرتو مشخصه از هر عنصر به میزان آن عنصر (درصد وزنی) در نمونه مرتبط است. اگر این شدت در مقایسه با یک ماده مرجع مناسب (مواد مرجع) اندازه‌گیری شود، می‌توان به شیوه‌ای مناسب میزان (درصد وزنی) هر عنصر در نمونه را تعیین کرد. دو روش متداول تشخیص پرتو ایکس مشخصه تولیدشده، طیف‌سنجی تفکیک طول موج (WDS)^۱ و طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) می‌باشند. این استاندارد مربوط به روش EDS است. برای شناسایی و آنالیز عناصر با عدد اتمی کمتر از ۱۱ نیاز به تمهیدات بیشتری است که به برخی از آنها در این استاندارد پرداخته می‌شود.

«فناوری نانو - تجزیه کمی عنصری نانومواد با استفاده از طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS) - روش آزمون»

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارایه روش آزمون برای آنالیز کمی عنصری مواد ریزساختار و نانومقیاس و ترکیب آن با استفاده از روش EDS است. این استاندارد شامل واژه‌های مرتبط با آزمون EDS، مبانی آزمون، آماده‌سازی نمونه، کالیبراسیون، روش اندازه‌گیری و گزارش‌دهی نتایج آزمون EDS است.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۰۹۵ - تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک‌جداره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز طیفسنجی پرتو ایکس بر اساس توزیع انرژی (EDS)

2-2 ASTM E1508- Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌رود:

۱-۳

اتلاف صفر

zero loss

الکترون‌های پراکنده‌نشده و یا به‌طور کشسان پراکنده‌شده که به دلیل برانگیختگی فوتون، کمترین میزان کاهش انرژی را داشته‌اند، در طیف حاصل، پیک (قله) پهنی ایجاد می‌کنند که طیف انرژی آن به‌عنوان پیک صفر در نظر گرفته می‌شود.

۲-۳

اتلاف هسته

core loss

اتلاف انرژی یک الکترون موجود در باریکه به دلیل برانگیختگی یک الکترون از لایه داخلی تر ماده را می گویند.

۳-۳

اثر عدد اتمی

atomic number effect

اثری است که در آن میزان انتشار یک پرتو ایکس مشخصه، به دلیل الکترون های برگشتی، به عدد اتمی عناصر موجود در نمونه وابسته است.

۴-۳

آشکارساز طیفسنجی تفکیک انرژی

EDS detector

آشکارساز حالت جامدی که شدت و انرژی پرتو ایکس گسیل شده از نمونه را اندازه گیری می کند.

۵-۳

آلودگی ناشی از باریکه الکترونی

electron beam induced contamination

تشکیل یک لایه بسپارش یافته غنی از کربن بر روی سطح نمونه به دلیل تخریب تابشی مولکول های هیدروکربن جذب شده است.

۶-۳

بازده آشکارسازی دستگاهی

instrumental detection efficiency

نسبت تعداد فوتون های آشکارسازی شده به تعداد کل فوتون های قابل اندازه گیری با آشکارساز است.

۷-۳

نسبت بیش ولتاژ (ولتاژ اضافی)

overvoltage ratio

نسبت ولتاژ شتاب دهنده به ولتاژ برانگیختگی بحرانی برای یک خط پرتو ایکس است.

۸-۳

پیک های ناپدید

scape peaks

پیک هایی که در اثر کاهش انرژی فوتون برخوردی با فلورسانس ماده آشکارساز ایجاد می شوند.

یادآوری ۱- این پیکها در انرژی معادل با تفاضل انرژی مشخصه برخوردی و انرژی مشخصه عناصر موجود در آشکارساز اتفاق می‌افتند.

یادآوری ۲- این پیکها نمی‌توانند در کمتر از پتانسیل برانگیختگی بحرانی ماده آشکارساز اتفاق بیافتند.

۹-۳

تابش ترمزی

bremsstrahlung

تابشی است که از طیف پرتو ایکس غیرمشخصه ناشی از کاهش شتاب میدان کولونبی یک اتم است که انرژی آن از صفر تا انرژی پرتو برخوردی است.

۱۰-۳

تصحیح جذب

absorption correction

ماتریسی برای اصلاح کاهش شدت پرتو ایکس ناشی از یک عنصر (به دلیل جذب فوتوالکتریک آن با کلیه عناصر موجود در نمونه هنگام خروج از نمونه به سمت آشکارساز) است.

۱۱-۳

روش EDS کمی

quantitative EDS

روشی برای تعیین مقادیری کمی غلظت عناصر موجود در نمونه است.

۱۲-۳

زاویه برخاست

take off angle

زاویه میان صفحه نمونه و محور بلور آشکارساز^۱ EDS را می‌گویند.

۱۳-۳

زمان زنده

live time

زمانی است که طی آن دستگاه قادر به اندازه‌گیری و آشکارسازی فوتون‌های پرتو ایکس است.

۱۴-۳

زمان مرده

dead time

زمانی است که دستگاه به دلیل پردازش مراحل قبلی، قادر به اندازه‌گیری فوتون و ثبت آن نیست (معمولاً بر حسب درصدی از زمان کل بیان می‌شود).

۱۵-۳

سیگنال پس زمینه
طیف پیوسته پرتو ایکس
پیوستار

**background signal
continuous X-ray spectrum
continuum**

جزء غیرمشخصه‌ای از طیف پرتو ایکس که ناشی از پدیده تابش ترمزی و برخی از اثرات دیگر است.
یادآوری- به جز پدیده تابش ترمزی، برخی دیگر از عوامل در ایجاد پس زمینه سهم هستند. سیگنال‌های اضافی ناشی از یک یا چند جزء از آشکارساز، محفظه دستگاه و یا خود نمونه نیز ممکن است در زمینه وارد شوند.

۱۶-۳

شدت پیک

peak intensity

تعداد کل پرتو ایکس شمارش شده زیر سطح منحنی یک پیک پرتو ایکس مشخصه پس از «تفریق پس زمینه» است.
یادآوری- به آن شدت انتگرالی نیز گفته می‌شود.

۱۷-۳

طیف‌سنجی تفکیک انرژی

Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

روشی تحلیلی برای تعیین یا تشخیص تجزیه عنصری یک نمونه، با استفاده از پرتو ایکس مشخصه‌ای که در اثر تابش الکترون به سطح نمونه از آن گسیل شده است.

۱۸-۳

عرض کامل در نصف شدت بیشینه

**full width at half maximum
FWHM**

معیاری برای اندازه‌گیری عرض یک پیک است.
یادآوری- مقدار FWHM با اندازه‌گیری عرض پیکی که بیشترین شدت را دارد تعیین می‌شود.

۱۹-۳

مساحت پیک

**peak area
net peak area**

جمع شدت سیگنال‌های یک پیک از طیف، پس از حذف زمینه است.

۲۰-۳

نرخ شمارش

count rate

تعداد فوتون‌های پرتو ایکس در یک ثانیه است.

۲۱-۳

نرخ شمارش ورودی

input count rate
ICR

تعداد فوتون‌های پرتو ایکس جذب‌شده با آشکارساز در یک ثانیه است.

۲۲-۳

نرخ شمارش خروجی

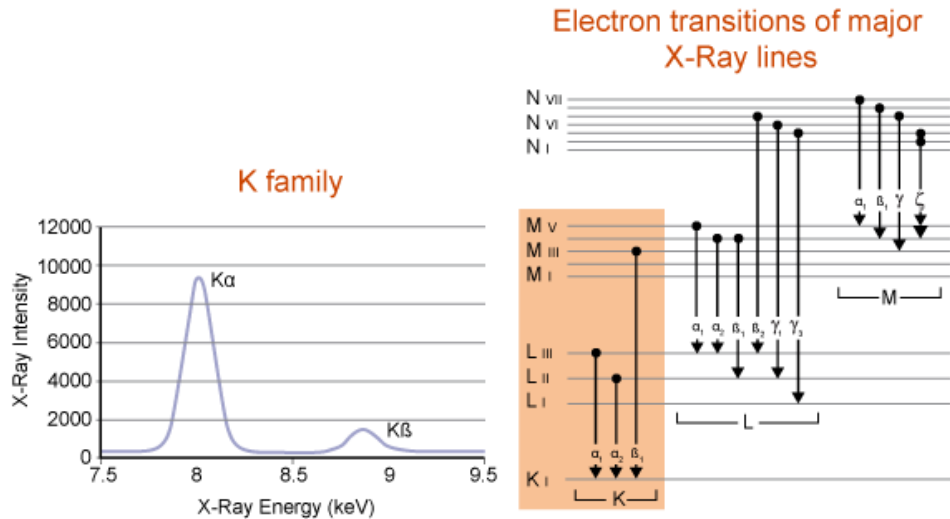
output count rate
OCR

تعداد فوتون‌های پرتو ایکس اندازه‌گیری و ذخیره‌شده با آشکارساز در یک ثانیه است.

۴ مبانی کلی و اجزاء دستگاهی

۱-۴ مبانی کلی

در اثر برخورد الکترون‌ها به نمونه، برخی از الکترون‌های اتم‌های موجود در نمونه از جای خودشان خارج شده و لذا برای رسیدن اتم به حالت تعادل، الکترون‌هایی از ترازهای بالاتر به محل‌های خالی ایجاد شده مهاجرت می‌کنند و لذا این اختلاف انرژی به صورت پرتو ایکس مشخصه‌ای از آن عنصر منتشر و نتایج آن در طیف انرژی پرتو ایکس به شکل پیک (قله) نمایان می‌شود. شکل شماره ۱ نشانگر شرایط نامگذاری پیک‌های مشخصه پرتو ایکس براساس انتقال الکترون از لایه‌های خارجی به لایه‌های داخلی‌تر از سطح نمونه است. برای مثال، اگر در اثر تابش الکترون به نمونه، الکترون‌هایی از لایه L به لایه K بروند (رایج‌ترین شکل در مورد عناصر با عدد اتمی متوسط)، پرتو ایکس ایجادشده دارای انرژی مشخصه‌ای خواهد بود که در طیف به صورت پیک $K\alpha$ ظاهر می‌شود. بنابراین با اندازه‌گیری مقدار انرژی پرتو ایکس آزادشده از یک نمونه با ترکیب نامشخص، می‌توان نوع اتم‌های موجود در آن را مشخص و نتایج آن به صورت یک طیف EDS نشان داد.



شکل ۱ - شرایط نامگذاری پیک‌های مشخصه پرتو ایکس بر اساس انتقال الکترون از لایه‌های خارجی به لایه‌های داخلی‌تر از عناصر سطح نمونه

در صورت مقایسه شدت این پرتو ایکس با شدت پرتو ایکس حاصل از طیف نمونه‌های مرجع یا نمونه‌هایی با ترکیب مشخص، می‌توان کسر جرمی عنصر یا عناصر موردنظر را نیز به صورت کمی به دست آورد. روش EDS برای مشخصه‌یابی کمی مواد یا عناصری به‌خصوص با شرایط زیر مناسب است:

الف- عدد اتمی بالاتر از ۱۱؛

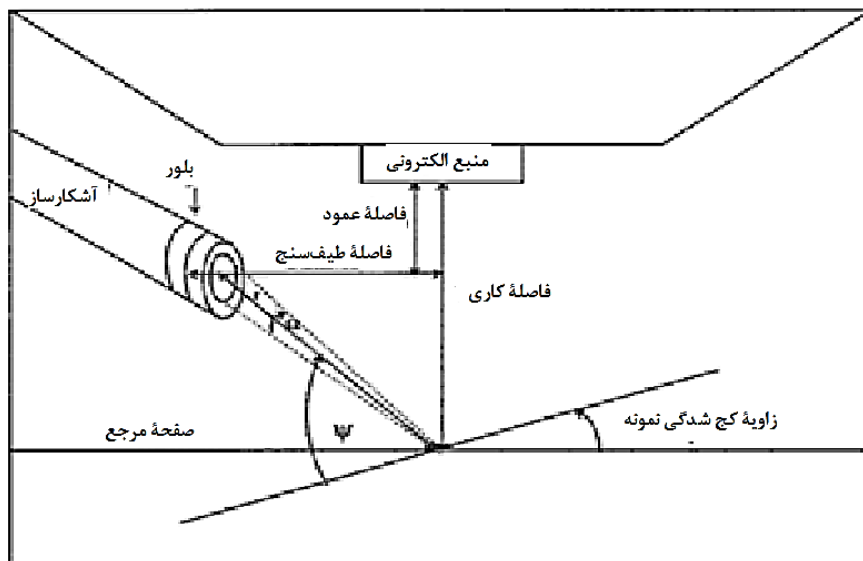
ب- دقت ۰/۱ درصد اتمی؛

پ- مختص به ناحیه‌ای در حدود چند میکرومتر تا چند نانومتر مکعب.

برای آنالیز عناصر سبک نیز می‌توان از این روش (با استفاده از آشکارسازهای با پنجره فوق نازک یا آشکارسازهای بدون پنجره) بهره جست، ولی دقت آن کم‌تر از حالت بالا است.

۴-۲ اجزاء طیف‌سنج

وقتی باریکه الکترونی با سطح نمونه‌ای برهم‌کنش می‌کند، انرژی پرتو ایکس تولیدشده مشخصه‌ای از عناصر موجود در آن نمونه بوده و شدت آن نیز متناسب با کسر جرمی عناصر موجود در آن است. در روش EDS، این پرتوهای ایکس مشخصه با طیف‌سنج‌هایی جذب شده و آن‌ها را متناسب با میزان انرژی‌شان به پالس الکتریکی تبدیل می‌کند. شکل ۲ نشانگر طرحواره تجهیزات آشکارسازی EDS است.



شکل ۲ - طرحواره روش EDS

در این شکل زوایای Ω و ψ و زاویای برخاست^۱ و جامد^۲ هستند که از روابط زیر محاسبه می‌شوند:

(۱)

$$\Omega = \frac{A}{r^2}$$

که در آن:

A و r به ترتیب سطح موثر آشکارساز و فاصله نمونه تا آشکارساز هستند

(۲)

$$\psi = \arctan(W - V) / S$$

که در آن:

W، V و S به ترتیب فاصله کاری، فاصله عمودی و فاصله طیف‌سنج هستند.

1 - Take-Off- Angle (TOA)

2 - Solid angle

۳-۴ الزامات دستگاهی

سازنده دستگاه باید الزامات دستگاهی موردنیاز جهت ایجاد شرایط صحیح آزمون EDS را در قالب دستورالعمل راهنما برای کاربر فراهم نماید. نوع آشکار ساز (HPGe, Si-Li) و یا SDD^۱، ضخامت بلور، سطح بلور و نوع پنجره (بریلیم، لایه نازک، یا بدون پنجره) از مهمترین اجزای EDS هستند.

۱-۳-۴ ولتاژ شتاب‌دهنده

برای آزمون EDS، باید ولتاژ شتاب دستگاه به گونه‌ای تنظیم شود که میزان بیش‌ولتاژ کافی برای برانگیختگی خطوط پرتو ایکس موردنظر را فراهم کند. اگر ولتاژ بسیار کم باشد، برانگیختگی کافی اتفاق نمی‌افتد و اگر بسیار زیاد باشد تفکیک‌پذیری فضایی را کاهش داده و موجب فرار پرتو ایکس از سطح آزمون می‌شود. پیشنهاد می‌شود که از بیش‌ولتاژهایی با حداقل ۱/۵ برابر پتانسیل برانگیختگی بحرانی پیک دارای پایین‌ترین انرژی استفاده شود. برای آزمون مواد معدنی حاوی عناصر سبک، فلزهای با عدد اتمی متوسط و عناصر سنگین به ترتیب استفاده از ولتاژ ۱۵ کیلوولت، ۲۰ کیلوولت تا ۳۰ کیلوولت و بیشتر از ۳۰ کیلوولت مناسب به نظر می‌رسد.

۲-۳-۴ تفکیک‌پذیری فضایی

با افزایش بیش‌ولتاژ، میزان نفوذ پرتو الکترونی در نمونه بیشتر شده و پرتو ایکس از عمق بیشتری و حجم بزرگتری انتشار می‌یابد و لذا تفکیک‌پذیری فضایی پرتو ایکس کاهش نیز می‌یابد. قطر این ناحیه قطره‌ای شکل عبارت است از:

(۳)

$$R = 0.064 \frac{(E_0^{1.68} - E_c^{1.68})}{\rho}$$

که در آن:

R ، E_0 ، E_c و ρ به ترتیب تفکیک‌پذیری فضایی (بر حسب میکرومتر)، ولتاژ شتاب‌دهی (بر حسب کیلوولت)، ولتاژ برانگیختگی بحرانی (بر حسب کیلوالکترون ولت) و چگالی (بر حسب گرم بر سانتی‌متر مکعب) می‌باشند.

1- Silicon Drift Detector (SDD)

۳-۳-۴ تفکیک پذیری انرژی

تفکیک پذیری انرژی یک دستگاه، با اندازه گیری FWHM پیک $K\alpha$ از طیف منگنز با آن دستگاه تعیین می شود. همچنین برای آشکارسازهایی که قابلیت آشکارسازی کمتر از ۱ کیلو الکترون ولت انرژی را دارند، با استفاده از خطوط K طیف کربن و خطوط K طیف فلورین تعیین می شود. به پیوست الف مراجعه شود.

تفکیک پذیری انرژی را می توان با نرخ شمارش ورودی بیان کرد. در بیشتر آشکارسازها بهترین تفکیک پذیری وقتی به دست می آید که نرخ شمارش ورودی کوچکتر از ۱۰۰۰ شمارش بر ثانیه باشد. البته در آشکارسازهایی با قابلیت ایجاد نرخ شمارش بسیار بالا (مانند SDDها)، بهترین تفکیک نیز در نرخ شمارش بالا، مانند ۵۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰۰ شمارش بر ثانیه ایجاد می شود.

۴-۳-۴ زمان مرده

زمان مرده زمانی است که دستگاه در حال پردازش فرآیند قبل از آشکارسازی بوده و به همین دلیل نمی تواند پرتو ایکس ورودی را آشکارسازی نماید. کسر زمان مرده از رابطه زیر محاسبه می شود:

(۴)

$$\tau = 1 - \frac{OCR}{ICR}$$

که در آن:

OCR و ICR به ترتیب نرخ شمارش خروجی و نرخ شمارش ورودی هستند.

یادآوری ۱- کسر زمان زنده برابر است با: $(1 - \tau)$.

یادآوری ۲- البته می توان با روشهایی مانند صافی گذاری^۱ تطبیقی، مقدار زمان مرده را کاهش داد ولی این روش موجب نامشخص شدن زمان کل آزمایش و تغییر شدت و شکل پیک با تغییر نرخ شمارش می شود.

۴-۳-۵ نسبت پیک به پس زمینه

این نسبت از ویژگی های مهم یک آشکارساز است که باید با سازنده آن در اختیار کاربر قرار داده شود. مقدار آن از تقسیم شدت پیک $K\alpha$ طیف منگنز از منبع ^{55}Fe (پرتو گاما) بر شدت زمینه (شدت زمینه از تقسیم تعداد شمارش های موجود در کانال های طیف بین ۰/۹ کیلو الکترون ولت تا ۱/۱ کیلو الکترون ولت به دست می آید) محاسبه می شود.

یادآوری ۱- علاوه بر موارد فوق، نسبت پیک به پس زمینه به تفکیک پذیری طیف سنج نیز وابسته است.

یادآوری ۲- به دلیل اینکه منگنز خالص دارای تابش ترمزی بسیار شدیدتر از اثر پس زمینه است، برای تعیین نسبت پیک به پس زمینه نمی توان از منگنز خالص استفاده کرد.

۴-۳-۶ وابستگی بازده آشکارسازی دستگاه به انرژی

حد آشکارسازی دستگاه به نسبت انرژی خطوط طیف دارای بزرگترین انرژی بر خطوط طیف دارای کوچکترین انرژی وابسته است. این نسبت از تقسیم سطح پیک شبکه خطوط L بر سطح پیک شبکه خطوط K از طیف نیکل یا مس حاصل از پرتوی الکترون با انرژی ۲۰ کیلو الکترون ولت با زاویه آشکارساز نسبت به سطح نمونه ۳۵ درجه محاسبه می شود.

یادآوری ۱- این روش برای آشکارسازهایی با ضخامت کافی برای جذب حداقل ۹۵٪ از پرتو ایکس در ۸ کیلو الکترون ولت مناسب است.

یادآوری ۲- اگر محفظه نمونه دارای سیم کشی هایی است که استقرار آشکارساز در زاویه برخاست ۳۵ درجه را غیرممکن می کند، می توان زاویه برخاست های دیگر را مورد استفاده قرار داده و آن را به شرایط ۳۵ درجه تبدیل کرد. روش این تبدیل در پیوست ب ذکر شده است.

۴-۳-۷ سایر شرایط دستگاهی

موارد فوق ممکن است از طرف سازنده در اختیار کاربر قرار داده شوند. اما علاوه بر موارد فوق، عواملی وجود دارند که به خصوص در نرخ شمارش های بالا، به عملکرد طیف سنج مرتبط است.

۴-۳-۷-۱ پایداری مقیاس انرژی و تفکیک پذیری

پایداری مقیاس انرژی در محدوده مورد بررسی نمونه را می توان با استفاده از مقایسه مقیاس انرژی (برای مثال موقعیت پیک منگنز $K\alpha$ در نرخ شمارش های بین ۱۰۰۰ شمارش بر ثانیه تا ۵۰۰۰۰ شمارش بر ثانیه) ارزیابی کرد. همچنین می توان پایداری تفکیک پذیری را با تغییر نرخ شمارش بررسی کرد.

۴-۳-۷-۲ اثر انباشتگی^۱

انباشتگی در نرخ شمارش های بالا موجب ایجاد خطای انباشتگی پیک و جمع پیک ها می شود. برای بررسی اثر انباشته شدن باید از طیف یک ماده مرجع مناسب (در نرخ شمارش کمتر از ۱۰۰۰ شمارش بر ثانیه) با جریان پرتو و زمان مشخص استفاده کرد. سپس باید جریان را افزایش داد تا طیفی با نرخ شمارش بیشتر ایجاد شود. باید طیف را با تقسیم کردن جریان و نرخ شمارش و مقایسه آنها مقیاس گذاری کرد. این روش هرگونه اعوجاج ناشی از اثر انباشتگی در نمونه را آشکار می کند.

۳-۷-۳-۴ بررسی دوره‌ای عملکرد طیف‌سنج

برای تایید عملکرد طیف‌سنج، باید عملکرد آن را در مقاطع زمانی مشخص و با استفاده از مواد مرجع مناسب بررسی کرد. برای مثال، نتایج حاصل از آزمون بین آزمایشگاهی EDS نمونه مرجع CRM NBS 479a بر اساس اطلاعات استاندارد ISO 22309 در جدول زیر گزارش شده است:

جدول ۱- مقایسه نتایج بین آزمایشگاهی نمونه CRM NBS 479a.

تعداد آزمون‌ها	انحراف از معیار استاندارد	Ni (درصد وزنی)	انحراف از معیار استاندارد	Cr (درصد وزنی)	انحراف معیار استاندارد	% Fe	آزمایشگاه
۲	-	۱۰/۳	-	۱۸/۸	-	۷۰/۹	A
۱۰	۰/۱۲	۹/۸	۰/۱۵	۱۹/۲	۰/۲۱	۷۱	B
۵	۰/۰۷	۱۰/۲	۰/۰۹	۱۹/۲	۰/۱۳	۷۰/۵	C
۲۰	۰/۲۰	۱۰/۶	۰/۱۹	۱۸/۹	۰/۴	۷۰/۵	D1
۲۰	۰/۱۳	۱۰/۴	۰/۱۴	۱۹/۳	۰/۱۸	۷۰/۳	D2
۴۰	۰/۱۸	۱۰/۳	۰/۳	۱۹/۲	۰/۲۱	۷۰/۵	E
۵	۰/۴	۱۰/۷	۰/۲	۱۹/۸	۱/۵	۶۹/۵	F
-	۰/۲۵	۱۰/۶۵	۰/۲۸	۱۹/۴۵	۰/۵۷	۷۰/۷	NIST
-	-	۱۰/۷	-	۱۸/۱	-	۷۱	NIST

۵ آماده‌سازی نمونه

جهت انجام آزمون EDS به نمونه‌ای با شرایط زیر احتیاج است:

الف- نمونه باید در برابر تغییرات فشار و پرتو الکترونی پایدار باشد. همچنین هرگونه ناهمگنی سطحی و یا توپوگرافی نیز بر روی آنالیز نمونه تاثیر منفی می‌گذارد.

ب- برای بررسی کمی، سطح نمونه باید صاف و عمود بر پرتو الکترونی باشد. این شرایط با روش‌های معمول متالوگرافی قابل حصول است. منطقه‌ای که برای بررسی در نظر گرفته شده است باید همگن بوده و قطر آن به‌طور معمول چند میکرومتر بیش از قطر پرتو الکترونی باشد.

پ- نمونه‌های جامد را می‌توان به آسانی به اندازه مناسب رساند. البته در بررسی اولیه نمونه، باید تمام ذرات باقی‌مانده (پلیسه) در سطوح را با استفاده از روش مناسب مانند تمیز کردن فراصوت حذف کرد.

ت- نمونه‌هایی که نیاز به برش دارند را باید قبل از پرداخت متالوگرافی و یا سنگ نگاری با استفاده از روش استاندارد، در محیط مناسب قرار داد. این محیط باید به‌دقت انتخاب شود تا از آلودگی سطح نمونه و تغییر ترکیب آن و ایجاد خطا در آنالیز جلوگیری کرد.

یادآوری ۱- پرداخت کاری را می‌توان با استفاده از خمیر الماس ۰/۲۵ میکرومتر انجام داد. حذف کامل تمام خط و خراش‌های روی سطح ضروری نیست.

در طول آماده‌سازی باید از آسیب به نمونه اجتناب شود. آسیب می‌تواند از طریق سازوکارهای زیر رخ دهد:

۱- اثرات روان کارهای ناشی از فرآیندهای تراشکاری یا برشکاری؛

۲- حذف فاز دوم (رسوب‌ها)؛

۳- پرداخت متفاوت فازها با سختی‌های مختلف؛

۴- کرنش وارده بر سطح؛

۵- انحنای لبه.

برای بهبود استحکام لبه می‌توان سطح مقطع نمونه را با مواد سخت پوشش داد.

یادآوری ۲- برای مطالعه بیشتر به استاندارد ASTM E3 مراجعه شود.

ث- جهت بررسی میکروسکوپی برخی از مناطق نمونه، لازم است که نمونه حکاکی شود. البته عمق حکاکی باید حداقل ممکن باشد تا از تغییرات ترکیبی ناشی از واکنش نمونه با محلول حکاکی اجتناب شود. البته ممکن است برای مناطقی که برای بررسی در نظر گرفته شده‌اند نیاز به پرداخت کاری پس از حکاکی باشد.

ج- نمونه باید رسانایی الکتریکی خوبی داشته باشد تا از شارژ آن با پرتو الکترونی جلوگیری شود. نمونه باید با استفاده از یک مانع^۱ رسانا، رنگ نقره و یا چسب کربن رسانا شود. کربن با ضخامت حدوداً ۲۰ نانومتر نیز می‌تواند به عنوان پوشش رسانا استفاده شود. درغیراین‌صورت می‌توان از پوشش فلزی (مانند آلومینیوم) با ضخامت کمتر نیز استفاده کرد.

یادآوری- پوشش‌دهی با عنصری که در ترکیب نمونه نیز وجود دارد موجب تغییر ترکیب ظاهری عنصر در نمونه می‌شود. میزان این تغییر وابسته به ولتاژ شتاب و ضخامت پوشش است.

چ- نمونه باید به‌گونه‌ای بر روی دستگاه قرار داده شود که سطح آن در تمام طول آزمایش عمود بر پرتو الکترونی باشد.

ح- مواد مرجع مورد استفاده در آزمون نیز علاوه بر اینکه باید مطابق با شرایط کلی مندرج در استاندارد ISO 14595 (پایداری، همگنی و موارد مربوط به نگهداری و جابجایی نمونه‌ها) باشند، باید با همان روش، آماده‌سازی شده و آنالیز شوند.

۶ ملاحظات اولیه

برای انجام آزمون EDS در نظر گرفتن ملاحظات و اقدامات زیر لازم است:

۱-۶ با اعمال سطح خلاء مناسب و قرار دادن پرتو الکترونی در حالت روشن، از ثبات پرتو اطمینان حاصل نمایید (تغییرات جریان پرتو یا تغییرات شدت پرتو گسیل شده از نمونه استاندارد باید کمتر از ۱٪ در ساعت باشد). عملکرد آشکارساز نیز باید قبل از شروع روش کالیبراسیون و فرآیند آزمون پایدار شده باشد. ثبات آشکارساز باید با اندازه‌گیری تفکیک‌پذیری^۱ آشکارساز و کالیبراسیون انرژی رصد شود.

۲-۶ مقیاس انرژی سامانه آشکارساز باید بررسی شود و در فواصل منظم (به‌عنوان مثال در روز) دوباره کالیبره شود. همه داده‌های کالیبراسیون و هرگونه نتایج خارج از کالیبراسیون باید ثبت شوند.

۳-۶ مقیاس انرژی باید با استفاده از موقعیت‌های خطوط دو پیک، یکی از کم انرژی (برای مثال، آلومینیوم $K\alpha$ در ۱/۴۸۶ کیلوالکترون ولت) و دیگری از انرژی بالا (برای مثال، مس $K\alpha$ در ۸/۰۴۰ کیلوالکترون ولت) بررسی شود. مواد مرجع مناسبی برای این منظور در دسترس هستند. در روش دیگر، پیک $K\alpha$ از دو عنصر، مانند آلومینیوم و مس را می‌توان در یک طیف نمایش داد و با ماده مرجع مقایسه کرد

یادآوری ۱- زمانی که رصد مقیاس انرژی صفر امکان‌پذیر باشد، برای کالیبراسیون دقیق فقط یک پیک از طیف مورد نیاز است.

یادآوری ۲- استفاده از موقعیت خطوط برای دو پیک از یک عنصر (مانند مس $L\alpha$ و مس $K\alpha$) و برازش آن ممکن است به دلیل اعوجاج مس $L\alpha$ با مس LI و مس $L\beta$ موجب کاهش دقت کالیبراسیون شود.

۴-۶ عرض کامل در نصف شدت بیشینه (FWHM) از یک پیک معیاری از وضوح آشکارساز را فراهم می‌کند. این مقدار باید در فواصل منظم زمانی و بر اساس استاندارد ISO 15632 اندازه‌گیری شده و پایین‌تر از حد قابل قبول باشد (نباید بیش از ۱۰٪ مقدار اولیه شده باشد). در غیر این صورت عملکرد سامانه باید مجدداً مورد بررسی قرار گرفته و در صورت لزوم دوباره تأیید شود. تمامی اندازه‌گیری‌ها باید تحت شرایط یکسان انجام شده و ثبت شود.

یادآوری- برای بررسی کمی دقیق با استفاده از پیک‌هایی با انرژی نزدیک به ۱ کیلوالکترون‌ولت، توصیه می‌شود که از آشکارسازی با FWHM منگنز $K\alpha$ بیش از ۱۶۰ الکترون‌ولت استفاده نشود و ترجیحاً از آشکارسازی با FWHM منگنز $K\alpha$ کمتر از ۱۳۵ الکترون‌ولت شود.

۵-۶ نسبت شدت پیک‌های مس $L\alpha$ و مس $K\alpha$ یا پیک‌های معادلی از عناصر دیگر (مانند نیکل) معیاری از بازده آشکارساز است و باید در فواصل منظم زمانی تعیین و ثبت شود. زمانی که مقدار بازده به سطح غیرقابل‌قبولی (معمولاً کمتر از ۰/۶۶ بازده اولیه) برسد، سامانه باید با تولیدکننده دوباره تأیید شود.

۶-۶ در صورتی که نمونه استاندارد موجود نباشد، طیف اندازه‌گیری شده باید با استفاده از قانون دوان-هانت بررسی شود.

یادآوری- انحراف بخش انتهایی دارای انرژی بالا، از پس‌زمینه تابش ترمزی از ولتاژ بالا نشانگر شارژ نمونه و یا ولتاژ اعمال شده بیش از حد بالا، با میکروسکوپ الکترونی است. در چنین شرایطی نمی‌توان هیچ نوع بررسی کمی را انجام داد.

۷ روش انجام آزمون

۱-۷ اصول کلی

برای انجام آزمون EDS مراحل زیر باید انجام شود:

۱-۱-۷ رشته^۱ باید اشباع شده و زمان کافی (بیش از ۱٪ مدت زمان پیش بینی شده برای آزمون) داده شود تا پایداری مناسب ایجاد شود. ولتاژ شتاب نیز باید از ۱۰ کیلوولت تا ۲۵ کیلوولت انتخاب شود. سپس مراحل زیر انجام می‌شود:

الف- برای دستیابی به برانگیختگی پربازده و شدت پیک مناسب حداقل به ۱/۸ کیلوالکترون‌ولت بیش‌ولتاژ نیاز است. بنابراین، هنگامی که از خطوط با انرژی بالا از حدود ۸ کیلوالکترون‌ولت تا ۱۰ کیلوولت استفاده می‌شود، توصیه می‌شود که از ولتاژ شتاب‌دهی حداقل ۲۰ کیلوولت استفاده شود.

ب- در بررسی خطوط کم انرژی، به‌عنوان مثال ۱ کیلوالکترون‌ولت تا ۳ کیلوالکترون‌ولت، بهتر است که میزان تصحیح جذب و خطاهای احتمالی ناشی از آن را با انجام آزمون در ولتاژهای پایین (به‌عنوان مثال، ۱۰ کیلوولت) به حداقل رساند.

یادآوری- به‌دلیل اینکه در ولتاژ ۱۰ کیلوولت خطوط K به اندازه کافی برانگیخته نمی‌شوند، بررسی عناصر با عدد اتمی $Z=24$ (کروم) تا $Z=29$ (مس) امکان‌پذیر نخواهد بود.

پ- برای بررسی صحیح، حجم مورد بررسی باید به‌طور کامل، از جمله از منظر لایه‌های سطحی، آخال‌های کوچک، مناطق مجاور فصل مشترک و غیره بررسی شود. روش برآورد تاثیر ولتاژ شتاب در سطح و عمق

منطقه بررسی به طور جامع در استاندارد ISO 14594 شرح داده شده است.

۷-۱-۲ جریان پرتو باید به قدر کافی بزرگ باشد تا برای تمام طیف از نمونه نرخ شمارش کافی ایجاد کند. البته این مقدار نباید به حدی بزرگ در نظر گرفته شود که موجب اعوجاج الکتریکی شده و یا پیک عناصر خالص در طیف را با هم جمع کند.

یادآوری ۱- شمارش طیفی مجموع ۲۵۰۰۰۰ معمولاً مناسب است. اگرچه این مقدار به غلظت عنصر موردنظر نیز بستگی دارد. شمارش طیفی مجموع رایج برای یک آشکارساز سیلسیم (لیتیم) تا ۱۰۰۰۰ عدد بر ثانیه با زمان مرده کمتر از ۳۵٪ و برای آشکارسازهای رانش سیلسیم (SDDs) نیز نرخ شمارش می تواند بیشتر باشد.

صرف نظر از نوع آشکارساز مورد استفاده، قابلیت نرخ شمارش سامانه باید از طریق مقایسه طیف به دست آمده در یک نرخ شمارش کوچک (زیر ۲۰۰۰ عدد بر ثانیه) با یک طیف به دست آمده در بالاترین نرخ شمارش بررسی شود.

۷-۱-۳ نمونه باید به درستی در برابر پرتو الکترونی قرار گیرد. در SEM، ارتفاع نمونه با توجه به فاصله کاری تعیین شده با تولید کننده دستگاه مشخص می شود. نمونه نیز باید بدون شیب باشد.

۷-۱-۴ تنظیمات پردازش پالس نیز باید به گونه ای انتخاب شود که متناسب با نرخ شمارش موردنظر و تنظیمات زمان مرده، وضوح مطلوبی را ایجاد کند.

۷-۱-۵ موقعیت مورد بررسی در نمونه را باید با توجه به یک مرجع مناسب تصاویر نوری یا روبشی الکترونی انتخاب کرد. همگنی این مناطق را باید با انجام روبش خطی اولیه و بررسی شدت پرتو ایکس حاصل از آن برای یک یا تمام عناصر موجود در نمونه و یا بررسی نقطه ای در مکان های گوناگون دور از مرزهای فازی بررسی کرد.

وقتی برای تعیین موقعیت های موردنظر بر روی نمونه از یک سامانه اپتیک استفاده می شود، باید دقت شود که سامانه های نوری و الکترونی هم مرکز باشند.

۷-۱-۶ مواد مرجع مورد استفاده باید مشابه نمونه های پوشش داده شده با ضخامت یکسان و با مواد مشابه رسانا در برخورد با باریکه الکترونی قرار گیرند. طیف باید از نمونه و همه نمونه های مرجع با شرایط مشابه آنالیزی جمع آوری شده و حداقل از یک ماده مرجع در آغاز و پایان آنالیز استفاده شود. به منظور تایید ثبات پرتو و دیگر پارامترهای سامانه، به عنوان مثال، جابه جایی خط زمینه، فاصله خطوط، تفکیک پذیری و جریان باریکه الکترون ها تصویر و فعلی پرتو نیز بررسی شوند.

۷-۱-۷ زمان جمع آوری داده باید به گونه ای انتخاب شود که تعداد شمارش کل در داخل پیک موردنظر کافی باشد. این امر به دقت مورد نیاز در نتایج نهایی بستگی دارد. با این حال، اگر هر گونه شک در مورد دقت نتایج به وجود آمد، بررسی باید تکرار شود.

۷-۱-۸ تمام پارامترهای اندازه‌گیری مربوط به آزمون EDS (زاویه برخاست، شیب نمونه، ولتاژ شتاب و غیره) باید ثبت شود.

یادآوری - چون وضوح طیف‌سنج در EDS از مقیاس ۱۰۰ الکترون‌ولت است، سری پیچیده‌ای از انتشار خطوط پرتو ایکس مشخصه به شکل چند پیک پهن در طیف انرژی رقی شده ظاهر می‌شود. اتلاف شمارش الکترونیکی معمولاً به‌طور خودکار با کندکردن ساعت سامانه، اصلاح می‌شود. این طیف، برای یک «مدت زنده» از پیش تعیین شده (که در آن ثانیه «زنده» کمی طولانی تر از ثانیه واقعی هستند) ثبت شده است. مساحت یک پیک (بر حسب تعداد) تقسیم بر زمان زنده (بر حسب ثانیه)، شدت پرتو ایکس فعال و در حال حرکت به سمت آشکارساز را می‌دهد. با فرض بر این که در حال حاضر همان جریان پرتو الکترونی و زمان زنده استفاده شود، مساحت پیک (بر حسب تعداد) معیاری مناسب برای مقایسه شدت پرتو ایکس برای بررسی کمی است و بنابراین در این استاندارد از عبارات «شدت پیک» و «مساحت پیک» استفاده می‌شود.

۷-۲ پالایش اطلاعات

داده‌های موجود در طیف، ناشی از پرتو ایکس مشخصه و پیک‌های مربوط به عناصر موجود در حجم مورد بررسی از نمونه است. هرچند شدت این پیک‌ها متناسب با مقدار عنصر موجود در نمونه است، شدت نسبی پیک ناشی از سایر عناصر موجود در نمونه نباید در این طیف ظاهر شده و برای تحلیل نتایج باید پالایش گردد.

۷-۳ شناسایی پیک

هویت تمام پیک‌های موجود در طیف باید با در نظر گرفتن انرژی پیک‌های اصلی عناصر موجود در نمونه و همچنین امکان همپوشانی آنها با یکدیگر تعیین شود. برخی از مهمترین همپوشانی پیک‌های مربوط به عناصر گوناگون در پیوست پ نشان داده شده است. شناسایی و پالایش پیک را می‌توان به روش دستی و یا با استفاده از نرم‌افزار انجام داد. نسبت نادرست شدت پیک‌ها و یا بی‌نظمی در آنها ممکن است به دلیل حضور عامل ناخالصی و تداخل آنها در طیف باشد. همچنین باید پیک ناپدید شده یا پیک مجموع را نیز در این پالایش مدنظر قرار داد. به‌طور کلی و برای ولتاژ شتاب ۲۰ کیلوولت، پیک مناسب برای بررسی ترکیب نمونه از خطوط مندرج جدول ۲ انتخاب می‌شود:

جدول ۲- دسته خطوط مناسب برای انتخاب پیک.

دسته خطوط مناسب	عدد اتمی (Z)
خطوط K	۱۱ تا ۳۰
خطوط L	۲۹ تا ۷۱
خطوط M	۷۲ تا ۹۲

۴-۷ تخصیص پیک به عناصر

۴-۷-۱ برای تخصیص صحیح پیک‌های موجود در طیف به عناصر موجود در نمونه، مراحل زیر انجام می‌شود:

- در صورت امکان، از ترکیب کلی نمونه آگاهی داشته باشد؛
- تمام مراحل مقدماتی مندرج در بخش ملاحظات اولیه انجام شود؛

۴-۷-۲ ولتاژ شتاب بین ۱۰ تا ۲۰ کیلوولت و زمان آزمون و جریان پرتو نیز به گونه‌ای تنظیم شود که حداقل نرخ شمارش ۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰ شمارش بر ثانیه را ایجاد نماید (این شرایط معمولاً با در نظر گرفتن ۱۰۰ ثانیه زمان زنده و ۲۰٪ تا ۳۰٪ زمان مرده ایجاد می‌شود).

یادآوری- شرایط نرخ شمارش فوق برای آشکارساز متداول Si-Li صدق می‌کند. برخی از دیگر آشکارسازهای صنعتی رایج، نرخ شمارش بیشتری ایجاد می‌کند و لذا موجب بهبود تفکیک پذیری پیک‌ها می‌شوند.

۴-۷-۳ پیک‌هایی را که به طور آماری نرخ شمارش بالاتری از مقدار " $N_b + 3[N_b]^{0.5}$ " دارند در نظر گرفته شود (N_b متوسط شدت زمینه است).

یادآوری- در صورت وجود سامانه تفکیک طول موج، می‌توان پیک‌ها را از این نظر نیز بررسی کرد. حد تشخیص این سامانه‌ها ۰/۰۱ درصد وزنی و در بهترین حالت نیز ۰/۰۰۱ درصد وزنی است.

۴-۷-۴ موقعیت پیک‌های انتخاب شده و انرژی آنها با استفاده از قانون شیب انرژی پرتو ایکس^۱، با رسم نمودار عدد اتمی بر حسب انرژی و یا یکی از نرم‌افزارهای حاوی نشانگرهای KLM تعیین شود.

۴-۷-۵ با در نظر گرفتن بزرگترین پیک، پیک‌های زیر را نیز نشانه‌گذاری کنید:

الف- کم‌شدت‌ترین پیک (معمولاً با انرژی کمتر از ۳ کیلوالکترون ولت)؛

ب- پیک‌های مجموع (شدت این پیک‌ها با افزایش نرخ شمارش، افزایش می‌یابد)؛

پ- پیک‌های ناپدید (شدت این پیک‌ها متناسب با کسر ثابتی از پیک مادر است).

۴-۷-۶ سایر پیک‌های موجود در طیف نیز باید با تکرار مراحل فوق به یکی از عناصر موجود در نمونه نسبت داده شوند.

یادآوری ۱- پیک‌های با انرژی کمتر از ۱ کیلوالکترون ولت از عناصر سنگین (پیک‌های L) ممکن است با پیک‌های K عناصر سبک تداخل نمایند و لذا تشخیص عناصر سبک را با دشواری روبرو سازد. در چنین مواردی می‌توان از روش WDS نیز استفاده کرد. ملاحظات مورد نیاز آزمون EDS عناصر سبک در پیوست ت ذکر شده است.

یادآوری ۲- هرگونه تداخل پیک‌ها را نیز باید با توجه به شکل پ ۱ در نظر داشت.

۷-۵ برآورد شدت پیک

۷-۵-۱ روش دکانولوشن^۱

برای محاسبه شدت یک پیک، ابتدا لازم است که شدت پس زمینه (با نرم افزارهای فیلتر رقمی شده و یا درون یابی خطی بین نقاط دو طرف پیک) حذف شود. در صورت وجود تداخل پیک، ممکن است با روش دکانولوشن و استفاده از نرم افزار یا روش دستی و تخمین پیک با استفاده از شدت نسبی پیکهای مختلف یک عنصر بتوان شدت را تعیین کرد. در صورت استفاده از هر یک از این روشها، روش آزمون با استفاده از مواد مرجع استاندارد و گواهی شده (CRMs / RMS) به عنوان نمونه ارزیابی می شود.

۷-۵-۲ محاسبه نسبت کا^۲

گاهی می توان از نسبت کا به عنوان روش جایگزین استفاده از مواد مرجع بهره برد. در این روش نسبت شدت پیک یک عنصر در نمونه با شدت پیک خالص آن عنصر در حالت خالص مقایسه می شود و حاصل تقسیم این دو مقدار، نسبت k را نشان می دهد.

۷-۶ اثرات ماتریس

دسته نسبت های k عناصر موجود در نمونه با اعمال روش های تصحیح گوناگونی برای اثرات ماتریسی اصلاح می شوند. این اصلاحات برای عدد اتمی (Z)، جذب (A) و فلورسانس (F) مجاز هستند. البته روش های بسیاری مانند «Zρφ» نیز برای به دست آوردن و ارزیابی توزیع عمقی پرتو ایکس تولیدی مورد استفاده در آزمون به کار برده می شوند.

باید دقت شود که اطلاعات آماری حاصل از آزمون، پس از تصحیح بیش از ۵٪ دچار تغییر نشوند. در غیر این صورت باید شرایط از نظر وجود عناصر نامشخص با عدد اتمی کمتر از ۱۱ در نمونه و یا ناپایدار شدن دستگاه در هنگام آزمون بررسی مجدد گردد.

در شرایط تغییرات کمتر از ۱۰۰٪ و بیش از ۹۵٪ و با علم به حضور عنصری با عدد اتمی کمتر از ۱۱ در نمونه، اثراتی در تصحیح ماتریس ایجاد می شود. به خصوص اگر نمونه حاوی اکسیژن باشد، اندازه گیری غلظت در نمونه دچار خطا خواهد شد.

۷-۷ استفاده از ماده مرجع

برای آنالیز کمی EDS، استفاده از ماده مرجع تایید شده و با ترکیب نزدیک به ترکیب نمونه مورد آزمون ضروری به نظر می رسد.

1 - Deconvolution
2 - K-ratio
3 - Phi - rho - zed

یادآوری- برخی از نرم‌افزارهای جدید می‌توانند هرگونه تغییرات شرایط آزمون را در نظر گرفته و با اطلاعات مواد مرجع چند عنصری، رصد روزانه کالیبراسیون دستگاه را از طریق بررسی نسبت شدت پیک‌ها و تطبیق موقعیت آنها فراهم نمایند.

۸ نتایج آزمون

۸-۱ عدم قطعیت اندازه‌گیری

تجدیدپذیری اندازه‌گیری باید با انجام آزمون در مقاطع زمانی بلند مدت (در مقایسه با زمان آزمون) تایید شود. اگر این آزمایش‌ها بر روی مواد مرجع تاییدشده انجام شود، معیاری برای بررسی صحت اندازه‌گیری نیز به شمار می‌رود. با ترکیب تجدیدپذیری و صحت اندازه‌گیری، می‌توان معیاری برای بیان عدم قطعیت اندازه‌گیری به دست آورد. عوامل ایجاد عدم قطعیت در آزمون باید مشخص شده و به حداقل رسانده شوند. با این وجود عدم قطعیت اندازه‌گیری در آزمون EDS عمدتاً ناشی از عوامل خطای دستگاهی (سخت‌افزار یا نرم‌افزار)، تغییرات محیطی، روش آزمون، آزمون و کاربر است. ناهمگنی ترکیبی در قسمت کوچکی از آزمون اصلی‌ترین عامل ایجاد عدم قطعیت در تعیین ترکیب شیمیایی نمونه است. توضیحات تکمیلی در خصوص عوامل ایجاد عدم قطعیت در اندازه‌گیری آزمون EDS در پیوست ذکر شده است.

یک روش برای اندازه‌گیری عدم قطعیت عبارت است از:

الف- تعیین کمیت اندازه‌گیری شده؛

ب- تعیین منابع خطای موثر (با توجه به موارد مطرح شده در بند قبل)؛

پ- کمی‌سازی عدم قطعیت‌های فوق (اندازه‌گیری یا تخمین)؛

ت- محاسبه عدم قطعیت کل اندازه‌گیری.

۸-۲ دقت اندازه‌گیری

داده‌های مورد نیاز برای محاسبه دقت اندازه‌گیری را می‌توان با استفاده از اندازه‌گیری یک نمونه یا نمونه‌های گوناگون در زمان‌های مختلف محاسبه کرد.

۸-۳ صحت اندازه‌گیری

داده‌های مورد نیاز برای محاسبه صحت اندازه‌گیری را می‌توان با استفاده از اندازه‌گیری نمونه مرجع (مشابه با نمونه) در زمان‌های مختلف محاسبه کرد.

۹ گزارش آزمون

بر اساس استاندارد ISO 22309، گزارش آزمون باید شامل موارد زیر باشد. بر همین اساس فرم موردنظر نیز در پیوست ج ارائه شده است.

- نام و آدرس آزمایشگاه؛
- نام و آدرس مشتری؛
- مرجع مورد استفاده برای تشخیص به همراه فرم‌های لازم؛
- تاریخ آزمون و تاریخ گزارش آنها؛
- تاریخ دریافت نمونه؛
- مشخصات نمونه؛
- جزئیات روش کالیبراسیون؛
- جزئیات روش آزمون (مشخصات دستگاهی، شرایط آزمون، نرم‌افزار مورد استفاده)؛
- نتایج و عدم قطعیت آنها؛
- امضای مسئول انجام آزمون.

پیوست الف

(الزامی)

روش تعیین تفکیک پذیری EDS با استفاده از محاسبه FWHM

تفکیک پذیری انرژی یک دستگاه، با اندازه گیری FWHM پیک $K\alpha$ از طیف منگنز و یا از خطوط K طیف کربن و خطوط K طیف فلور (برای آشکارسازهایی با قابلیت آشکارسازی انرژی کمتر از ۱ کیلو الکترون ولت) تعیین می شود، به شکل های الف-۱ و الف-۲ مراجعه شود. روش تعیین تفکیک پذیری EDS با استفاده از محاسبه FWHM در این پیوست ذکر شده است. مراحل تفکیک پذیری شامل موارد زیر است:

الف ۱- نمونه

- منگنز با پوشینه در منبع ^{55}Fe ؛
- کربن یا فلور (پوشش دهی شده با فویل تفلون PTFE).

الف ۲- شرایط اندازه گیری

- یک کانال با عرض کمتر از ۱۰ الکترون ولت انتخاب شود؛
- با انرژی پرتو ۱۰ کیلو الکترون ولت، خطوط K کربن و K فلورین ثبت شود؛
- با انرژی پرتو ۱۵ کیلو الکترون ولت، خطوط K مربوط به منگنز نیز ثبت شود؛
- جریان پرتو به گونه ای تنظیم شود که نرخ شمارش ورودی در تمام طول آزمون کمتر از ۱۰۰۰ شمارش بر ثانیه گردد.

یادآوری- اگر آشکارساز SDD بود، نرخ شمارش کمتر از ۵۰۰۰۰ تنظیم شود.

- شدت پیک ها باید بیش از ۱۰۰۰۰ شمارش شوند.

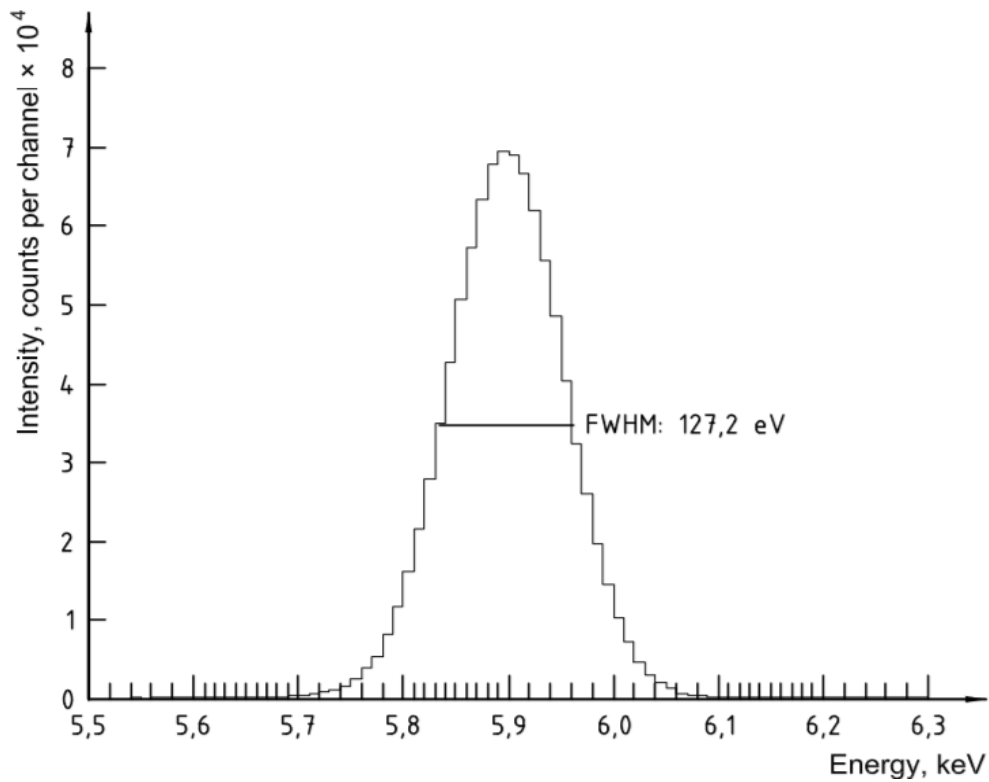
الف ۳- حذف زمینه

- نسبت شدت پیک به زمینه در خطوط K مربوط به PTFE بالاتر از ۱۰۰ است. لذا در این اندازه گیری از حذف پس زمینه اجتناب می شود. با وجود اینکه عدم حذف زمینه مقدار FWHM را در حدود ۱ الکترون ولت افزایش داده و محاسبه آن را با خطا مواجه می کند، ولی از خطاهای محتمل در حین حذف زمینه و مدلسازی آن جلوگیری می کند.
- البته پیش از محاسبه FWHM مربوط به مواد معدنی حاوی منگنز و فلورین باید حذف خطی زمینه را انجام داد. این حذف باید شامل تمامی نقاط موجود بین دو نقطه بالا و پایین مرکز پیک و به فاصله $2 \times \text{FWHM}$ از آن انجام شود.

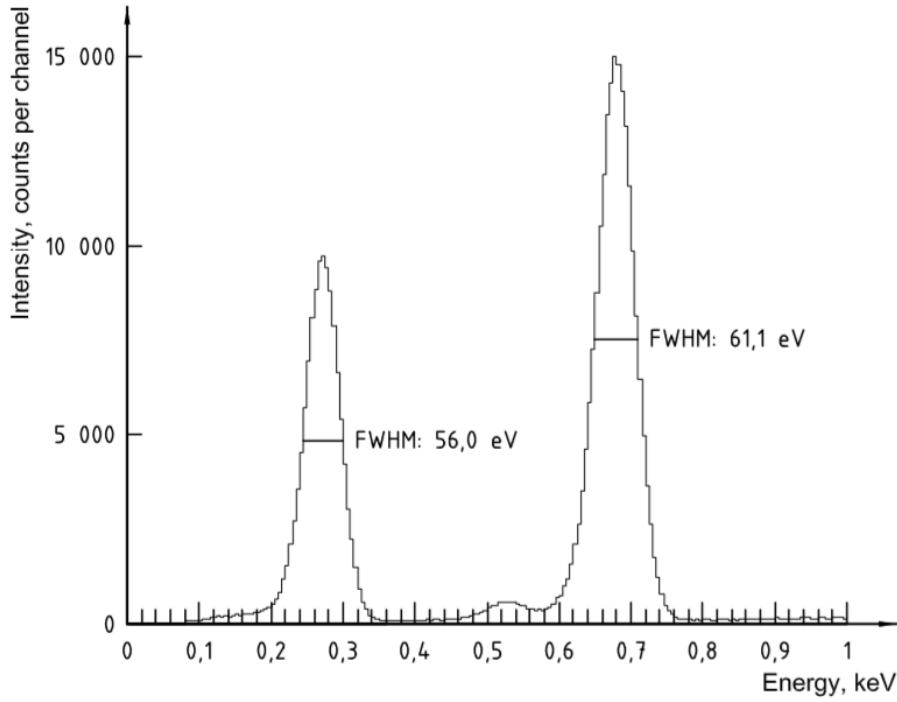
الف ۴- محاسبه FWHM

این محاسبه شامل مراحل زیر می‌شود:

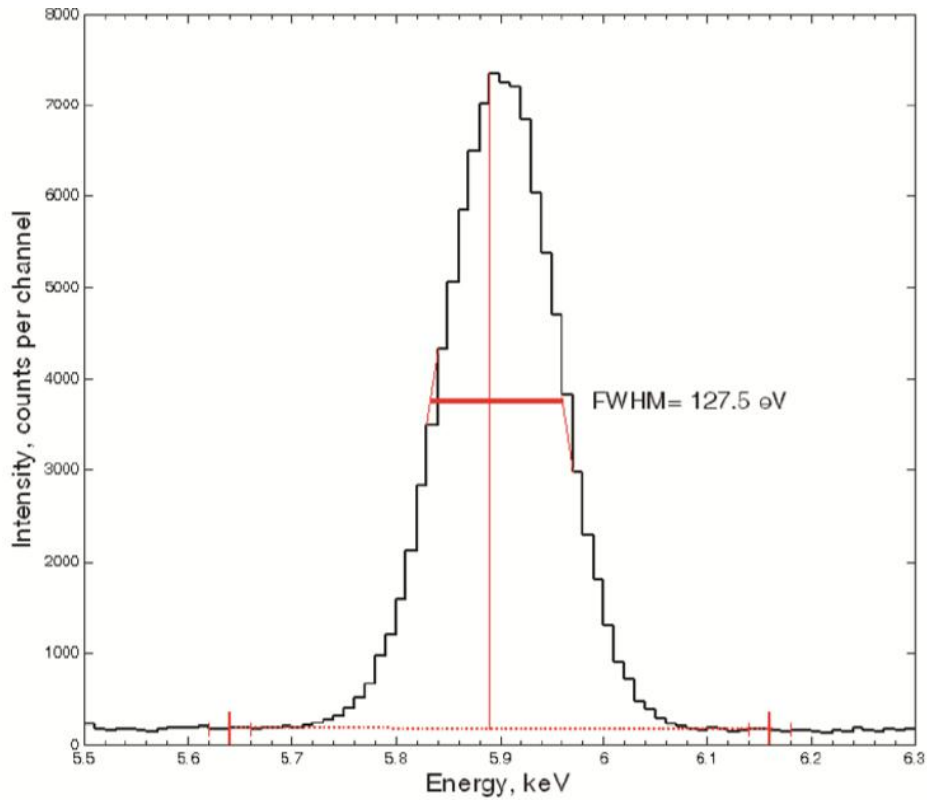
- دو کانال دارای بیشترین و کمترین انرژی از پیک و دارای شدتی برابر با حدوداً نصف شدت پیک را بیابید.
- فاصله بین آن دو کانال را با استفاده از حاصل ضرب عرض کانال‌ها در تعداد کانال‌های موجود بین دو پیک مورد نظر محاسبه نمایید.
- پنج مرتبه اندازه‌گیری فوق را تکرار کرده و میانگین آن را به عنوان FWHM گزارش نمایید شکل الف-۳.



شکل الف-۱- پیک $K\alpha$ مربوط به منگنز از طیف منبع آهن و محاسبه FWHM.



شکل الف - ۲ - پیک $K\alpha$ مربوط به کربن و فلور از طیف PTFE و محاسبه FWHM مربوط به آنها



شکل الف - ۳ - پیک $K\alpha$ مربوط به منگنز تحت ولتاژ شتاب ۱۵ keV و عرض کانال ۱۰ eV

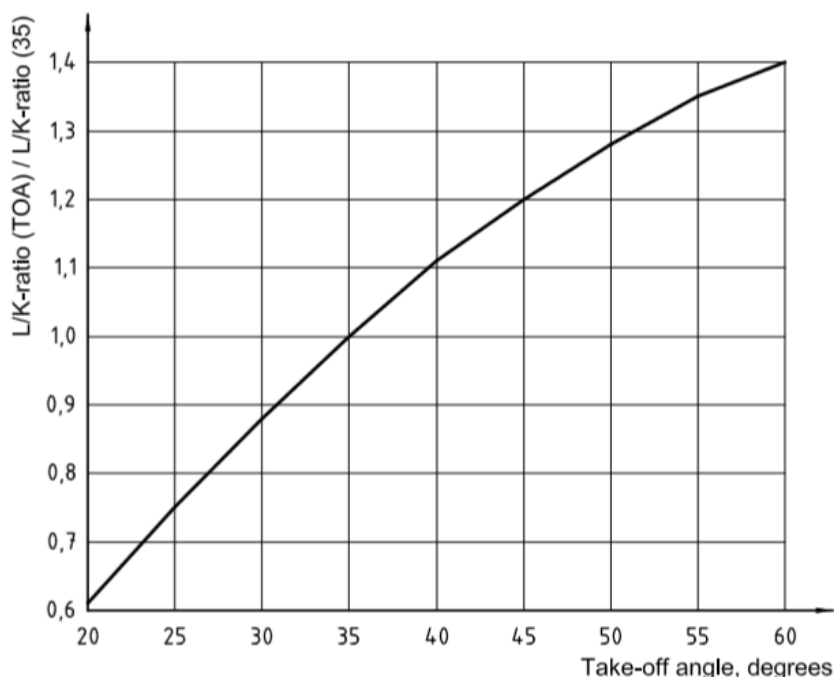
پیوست ب
(الزامی)

تعیین نسبت L/K به عنوان معیار وابستگی بازده آشکارسازی دستگاه به انرژی

برای تعیین نسبت L/K از طیف پرتوایکس نمونه‌های نیکل یا مس در انرژی ۲۰ کیلو الکترون ولت، نرخ شمارش ۱۰۰۰۰ بر ثانیه و زاویه برخاست ۳۵ درجه استفاده می‌شود. شدت پیک‌های K و L با توجه به پیوست الف تعیین می‌شود و سپس نسبت L/K متناظر با آنها تعیین می‌شود.

اگر زاویه برخاست ۳۵ درجه نبوده، می‌توان با استفاده از فرمولاسیون تصحیح، جذب آن را به شرایط ۳۵ درجه تبدیل کرد. نمودارهای شکل ب-۱ بر اساس تصحیح جذب XPP ارائه شده توسط پوچو و پیچویر^۱ با استفاده از ضرایب میرایی جرمی^۲ آنها حاصل شده‌است.

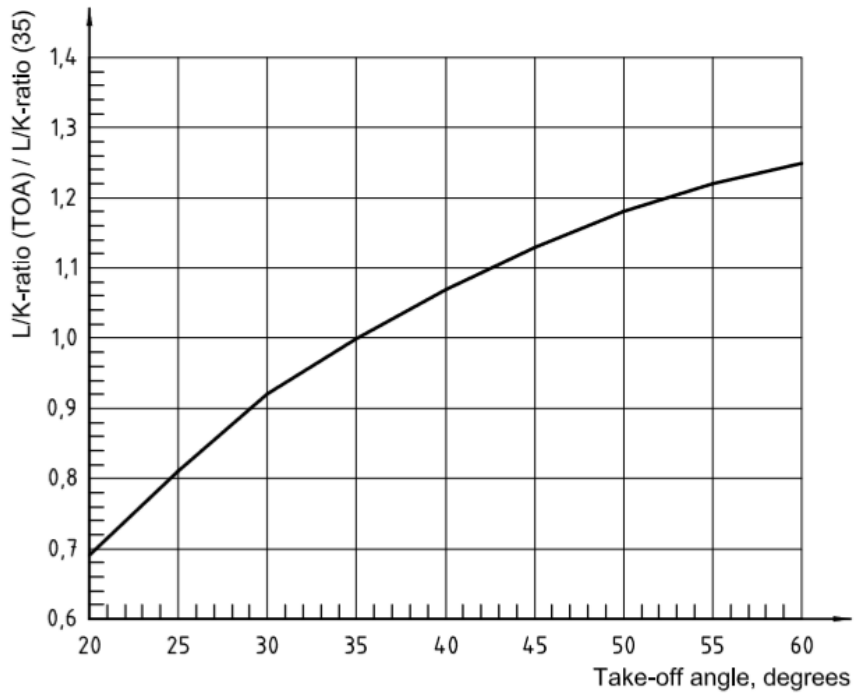
یادآوری- برای این تبدیل باید از نمونه‌هایی با سطح بسیار صاف استفاده کرد. چراکه تنها چند درجه شیب موجب ایجاد خطا در زاویه برخاست شده و از کارایی این روش می‌کاهد. این در حالی است که ضرایب میرایی جرمی مورد استفاده برای مس و نیکل نیز خود دارای عدم قطعیت هستند.



شکل ب-۱- نمودار تبدیل نسبت L/K نیکل بر حسب زاویه برخاست

1 - Pouchou & Pichoir

2 - Mass attenuation coefficients



شکل ب- ۲- نمودار تبدیل نسبت L/K مس بر حسب زاویه برخاست

پیوست پ
(الزامی)

برخی از مهمترین همپوشانی پیک‌های مربوط به عناصر گوناگون

جدول پ-۱- برخی از مهمترین همپوشانی پیک‌های مربوط به عناصر گوناگون در طیف

	Ca-L	C-K
Ti-L	Sc-L	N-K
Cr-L	V-L	O-K
Fe-L	Mn-L	F-K
	Zn-L	Na-K
	As-L	Mg-K
	Br-L	Al-K
	Ta-M	Rb-L
	Ta-M	Si-K
	Os-M	Y-L
Pt-M	Zr-L	P-K
	Nb-L	Au-M
	Hg-M	Nb-L
	Tl-M	Mo-L
Pb-M	Mo-L	S-K
	Bi-M	Tc-L
	Ag-L	Ar-K
	Th-M	Ag-L
	In-L	K-K
	Xe-L	Sc-K
	Ba-L	Ti-K
	Re-L	Zn-K
	Pb-L	As-K

پیوست ت

(آگاهی‌دهنده)

ملاحظات آزمون EDS برای عناصر با عدد اتمی کمتر از ۱۱

ت-۱ آزمون کمی EDS عناصر سبک و همچنین عناصر سنگینی که حاوی خطوط L و M در طیف پرتو ایکس خود هستند به دلیل همپوشانی این پیک‌ها با پیک‌های کم‌انرژی K، بسیار دشوار است. لذا در صورتی که اثرات ناشی از حضور عناصر سبک (به خصوص C و O) در نمونه، در طیف در نظر گرفته و حذف نشوند، حتی آنالیز کیفی EDS نیز دچار خطا خواهد شد.

ت-۲ در EDS، پیک‌های با انرژی کم، فاصله پیک‌های کم‌انرژی به خوبی شرایط پراثری نخواهد بود و لذا همپوشانی پیک‌ها شایع‌تر است. پروفیل پیک‌های L و M با انرژی کمتر از ۱ کیلو الکترون ولت به طور دقیق شناخته شده نیست و به روش دکانولیشن مورد استفاده در نرم‌افزار بستگی دارد.

ت-۳ همپوشانی پیک‌ها مشکلاتی را نیز در تصحیح زمینه ایجاد می‌کند. اگر بازده آشکارساز مشخص نباشد و یا در اثر آلودگی دچار تغییر شود، منحنی زمینه برازش شده دقیق نخواهد بود.

ت-۴ در ولتاژ ۲۰ کیلوولت، جذب شدید پرتو ایکس کم‌انرژی و نیز عدم قطعیت فراوان در ضرایب جذب، موجب ایجاد عدم قطعیت شدت پیک بسیار بالاتر از عدم قطعیت ناشی از اندازه‌گیری در ولتاژهای بالا می‌شوند. در ولتاژ کم، میزان جذب کم می‌شود ولی تاثیر لایه رسانا و یا آلودگی مشکل‌ساز خواهد شد. در ولتاژ ۲۰ کیلوولت، فقط چند درجه شیب سطح نمونه می‌تواند شدت پیک‌های کم‌انرژی را حتی بیش از ۱۰٪ تغییر دهد. علاوه بر این، در ولتاژ کم، حضور لایه اکسیدی نازک (که در سطح بیشتر نمونه‌ها تشکیل می‌شود) موجب نادرست شدن درصد اکسیژن اندازه‌گیری شده می‌شود.

ت-۵ پوشش کربنی هادی به ضخامت حدود ۲۰ نانومتر می‌تواند تا ۱۰٪ سیگنال نیتروژن $K\alpha$ را جذب نماید. همچنین خود پوشش کربنی نیز در شدت پیک کربن موجود در نمونه نیز سهم خواهد شد.

ت-۶ برای آزمون EDS نمونه‌های سبک، باید از محفظه کاملاً عاری از آلودگی استفاده کرد. ممکن است در خلال آزمون و تحت اثر پرتو ایکس، آلودگی کربنی روی سطح نمونه با نرخ چند نانومتر بر دقیقه ایجاد شود. این آلودگی نیز مقداری از سیگنال نمونه را جذب می‌کند و همچنین در شدت پیک کربن نمونه سهم خواهد شد. همچنین ممکن است تجمع روغن در پنجره آشکارساز موجب آلودگی و جذب سیگنال شود. نفوذ بخار آب به یک پنجره بسیار نازک، امکان ایجاد مشکل در خلاء و در طولانی مدت، موجب آلودگی ناحیه تشخیص بلور آشکارساز شود.

ت-۷ پرتو ایکس مشخصه کربن می‌تواند با الکترون‌های برگشتی از سطوح پوشش کربنی نمونه نیز تولید شده و موجب تداخل در سیگنال کربن شود.

ت-۸ در نرخ شمارش‌های بالاتر از چنددهزار شمارش بر ثانیه، یک پیک مجموع کربنی می‌تواند برای پیک اکسیژن $K\alpha$ مشکل‌ساز شود

پیوست ث

(آگاهی دهنده)

عوامل ایجاد عدم قطعیت در نتایج آزمون EDS

عوامل ایجاد عدم قطعیت در نتایج آزمون EDS شامل موارد زیر می‌شوند:

- ث ۱- غیرهمگنی و زبری نمونه - عدم قطعیت در هندسه، سایه دار بودن؛
- ث ۲- عیوب ناشی از پرداخت - آلودگی، اثرات شیمیایی ناشی از محلول حکاکی؛
- ث ۳- پوشش هادی - اگر برای آزمون و ماده مرجع یکسان نباشد، تداخل پیک‌های ناشی از ماده پوشش در طیف نمونه؛
- ث ۴- باردار شدن نمونه - اتصال به زمین نامناسب، جریان / ولتاژ بسیار بالا؛
- ث ۵- هندسه نادرست - فاصله کاری، شیب، زاویه نامناسب آشکار ساز نسبت به محفظه آزمون؛
- ث ۶- ناپایداری ولتاژ SEM - kV، جریان پرتو و موقعیت پرتو الکترونی؛
- ث ۷- تغییر در آشکار ساز - پایداری، تفکیک پذیری، کالیبراسیون، آلودگی؛
- ث ۸- زمان فرآیند - باید برای ایجاد تفکیک پذیری مناسب به حد کافی زیاد و برای ایجاد زمان مرده مناسب، به حد کافی کم باشد؛
- ث ۹- تنظیمات نامناسب پرتو - kV و جریان پرتو؛
- ث ۱۰- خطای تنظیمات پردازشگر - اگر نمونه / ماده مرجع یکسان نباشد؛
- ث ۱۱- تعداد ناکافی - نسبت جریان پرتو به زمان شمارش؛
- ث ۱۲- عدم تشخیص عنصر - ناشی از همپوشانی پیک، پیک فرار، پیک مجموع و نرم افزار؛
- ث ۱۳- خطاهای حذف زمینه - مدلسازی، فیلتر؛
- ث ۱۴- خطاهای مواد مرجع - آماده سازی، قرار دادن، پوشش دهی؛
- ث ۱۵- خطاهای پروفیل ذخیره شده / محاسبه شده - خطوط همپوشانی، شرایط ناصحیح؛
- ث ۱۶- خطاهای تصحیح ماتریس؛
- ث ۱۷- نشت پرتو - اگر اندازه پرتو بیش از اندازه مورد آزمون باشد، اثرات فلورسانس در اطراف مرز؛

ث ۱۸- عناصر از دست رفته- خطاهای تصحیح ماتریس، تعداد شمارش کم، خطای نرمال کردن.

پیوست ج
(آگاهی دهنده)

فرم استاندارد بیان نتایج آزمون EDS

به نام خدا

فرم گزارش نتایج آزمون EDS

تاریخ آزمون و تاریخ دریافت نمونه: (/ /) - (/ /)

مشخصات نمونه:

توضیحات	نیاز به آماده سازی		وضعیت نمونه				جنس	کد
	ندارد	دارد	لایه نازک	پراکنده در گاز	توده	تعلیق (سوسپانسیون)		
								۱
								۲
								۳

روش کالیبراسیون:

توضیحات	ماده مرجع مورد استفاده	پایگاه داده مورد استفاده برای تشخیص پیک

روش آزمون:

توضیحات	زمان آزمون / زمان مرده / زمان زنده	فاصله کاری	جریان پرتو	ولتاژ شتاب دهنده

نرم افزار مورد استفاده:

نتایج و عدم قطعیت آنها:

کد نمونه	عنصر ۱	عنصر ۲	عنصر ۳	عنصر ۴	عنصر ۵	ترکیب نمونه / عدم قطعیت اندازه گیری

نام و آدرس آزمایشگاه:

نام و آدرس مشتری:

امضای مسئول انجام آزمون:

پیوست چ
(آگاهی‌دهنده)

ملاحظات آزمون EDS برای نانولوله‌های کربنی

از آنالیز EDS برای تعیین ناخالصی‌های موجود در نانولوله‌های کربنی استفاده می‌شود. با استفاده از EDS می‌توان کربن را آشکارسازی کرد و سایر ناخالصی‌ها مانند کاتالیزور باقیمانده و فعال‌کننده‌های سطحی را نیز تعیین کرد. نانولوله‌های کربنی CNTها به چهار حالت خشک فرآوری نشده «کاغذ بالک»، کلوخه، پودر و پودر تر وجود هستند. در دو حالت کاغذ بالک و کلوخه، می‌توان CNT را با استفاده از نوار چسب کربنی دو طرفه به نگهدارنده دستگه چسباند. حالت پودری CNT را نیز می‌توان از طریق فشرده‌سازی در ورق ایندیوم آماده‌سازی کرد. پودر تر را نیز می‌توان از طریق چکاندن قطره‌ای از آن بر روی سطح مناسب (مانند ویفر سیلیکونی) آماده‌سازی کرد. در این شرایط ضخامت زیرلایه باید کمتر از ۱۰ میکرومتر باشد تا سیگنالی از زیرلایه جذب ننماید.

پس از آماده‌سازی، آزمون EDS مطابق مراحل اشاره شده در این استاندارد انجام می‌شود. توصیه می‌شود در زمان انجام EDS، شرایط زیر برقرار گردد.

جدول چ-۱- شرایط EDS برای نانولوله‌های کربنی

ردیف	متغیر	شرایط
۱	بزرگنمایی	۲۰۰ برابر تا ۵۰۰۰۰ برابر (با توجه به ابعاد نمونه)
۲	ضخامت	۱۰ میکرومتر
۳	ولتاژ شتاب‌دهنده	۱۵ کیلوولت تا ۲۰ کیلوولت
۴	سامانه تصحیح جریان	در صورت وجود بهتر است استفاده شود.
۵	فاصله کاری	کمتر از ۳ میلی‌متر
۶	جریان پرتو	در حدی که نسبت سیگنال به نویز مناسبی ایجاد شود

باید از سه موقعیت از آزمون مورد بررسی، EDS گرفت و پس از محاسبه مقدار متوسط و انحراف از معیار استاندارد اندازه‌گیری، انحراف از معیار نسبی (مقدار متوسط / انحراف از معیار) را به دست آورد. در صورتی که این مقدار کمتر از ۲۰٪ باشد می‌توان نتایج را گزارش کرد. در غیر این صورت آزمون باید مجدداً تکرار شود. لذا باید عوامل ایجاد خطا را شناسایی و رفع شوند. این عوامل در آزمون EDS شامل عدم قطعیت آمار شمارش، ولتاژ شتاب‌دهنده، روال اشتباه کمی‌سازی عناصر (در اثر شکل هندسی و یا سیگنال زیرلایه)، قدرت تفکیک

طیفی ناکافی آشکارساز EDS برای شناسایی همپوشانی پیکها، آلودگی کربنی و تاثیر آن بر نتایج نمونه CNT و پیکهای اضافی ناشی از تابش ترمزی^۱ یا فرار می باشد.

یادآوری ۱- باید دقت داشت که چون عدد اتمی کربن کم است، نفوذ پرتو ایکس در نمونه حداکثر است و اگر نمونه نازک باشد، اطلاعات زیرلایه نیز در طیف ظاهر می شود. شکل هندسی نامتقارن CNT به ویژه در حالت پودری نیز امکان جذب سیگنال از زمینه را نیز افزایش می دهد.

یادآوری ۲- جریان پرتو و زمان جمع آوری، دو عامل کنترل کننده جریان پرتو و در پی آن نرخ شمارش هستند. اگر جریان پرتو کم (کوچکتر از ۱ نانوآمپر) باشد، نرخ شمارش نیز در حدود چند صد شمارش بر ثانیه و جریانهای پرتو زیاد (بیش از ۱۰ نانوآمپر) بود، نرخ شمارش تا ۳۰۰۰۰ شمارش بر ثانیه نیز میسر خواهد بود. افزایش جریان نیز موجب بهبود نرخ شمارش می شود. البته باید دقت داشت تا افزایش زمان و جریان پرتو موجب تخریب نمونه به ویژه در بزرگنمایی بالا نشود.

پیوست ح
(الزامی)

ملاحظات مهم آماده‌سازی و آزمون EDS نانومواد

بر اساس استاندارد ISO 20579-4:2017، برای آزمون EDS نانومواد رعایت الزامات زیر ضروری است:

ح ۱- الزامات مربوط به ثبت شرایط آزمون

ح ۱-۱ تاریخچه و شرایط سنتز نمونه (در صورت امکان): تغییر هرچند اندک در شرایط سنتز نمونه، می‌تواند تغییرات محسوسی در ترکیب و ساختار موضعی یا کلی آنها ایجاد کرده و موجب خطا در آزمون EDS نانومواد شود؛

ح ۱-۲ ثبت تاریخ‌های مهم (تاریخ سنتز، تاریخ ورود به آزمایشگاه، تاریخ باز شدن درب ظرف نمونه و تاریخ آزمون)؛

ح ۱-۳ زمان و شرایط نگهداری نمونه: از آنجا که بخش زیادی از سطح نانومواد همواره در معرض تماس با محیط یا پوشش و یا عناصری ناخواسته است، شرایط مکانی نامناسب در نگهداری نانومواد می‌تواند آزمون EDS را با خطاهای متعددی روبرو سازد. همچنین با توجه به تغییر ماهیت بسیاری از نانومواد با گذشت زمان، در نظر داشتن زمان‌های نگهداری، آماده‌سازی و آزمون از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است؛
یادآوری- قبل از انجام آزمون هماهنگی قبلی در مورد شرایط نگهداری نمونه از منبع اولیه تا آزمون انجام شود.

ح ۱-۴ ثبت و توصیف فرآیندهای آماده‌سازی، تهیه آزمون از نمونه و فرآیندهای اضافی انجام شده (انجام عملیات فراصوت و گرمادهی)؛

ح ۱-۵ ثبت و توصیف الزامات خاص مورد نیاز برای آماده‌سازی و آنالیز نمونه با کاربر.

ح ۲- توصیه‌های مربوط به آزمون نانومواد

ح ۲-۱ طراحی و ساماندهی آنالیز برای کنترل عواملی (مانند دما و زمان) که می‌توانند موجب ایجاد تغییر در نانومواد شوند.

ح ۲-۲ کنترل آلودگی و تمیز نگاه‌داشتن تمامی ابزار و لوازم آزمون (مانند پروب‌های دما، pH و هدایت الکتریکی)

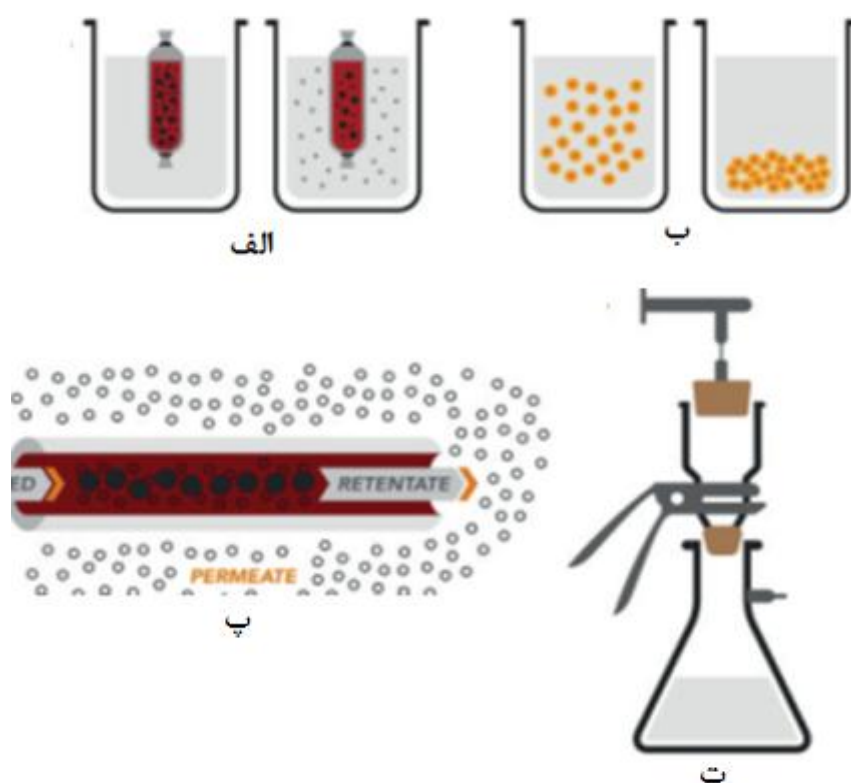
ح ۲-۳ نگهداری نمونه در یک ظرف اصلی در بسته و پرهیز از باز و بسته کردن مکرر برای جلوگیری از آلودگی آن. همچنین کنترل کردن نور، دما و رطوبت موجود در محیط نگهداری و در صورت لزوم جلوگیری از قرار گرفتن نمونه در معرض نور.

ح-۲-۴ استفاده از دستکش عاری از پودر و میزهای استریل‌شده به ویژه در آزمون‌های مواد زیستی.

ح ۳- چالش‌های مربوط به آزمون نانومواد

ح-۳-۱ اولین مشکل در آزمون نانومواد، کلوخه‌ای بودن و خشک بودن شکل اولیه بسیاری از آنها است که باید به صورت مناسبی آنها را در محلول پراکنده کرد. پراکنده‌سازی نانومواد باید در محلول مناسب و با حجم مناسبی انجام شود. محلول باید طوری انتخاب شود که کمترین تغییرات را در نانومواد ایجاد کنند. برای مثال نانوذرات طلا در بیشتر محلول‌ها با یونهای هالیدی^۱ ترکیب شده و لایه‌های هالیدی در آنالیز شیمیایی آنها رویت می‌شود.

ح-۳-۲ جداسازی نانومواد از محلول نیز چالش بعدی است. این جداسازی به چهار روش کلی دیالیز (الف)، گریز از مرکز (ب)، دیافیلتراسیون (پ) و فیلتر و شستشو (ت) انجام می‌شود.



شکل ح-۱- چهار روش کلی جداسازی: دیالیز (الف)، گریز از مرکز (ب)، تراصافش^۲ (پ) و صافی و شستشو (ت)

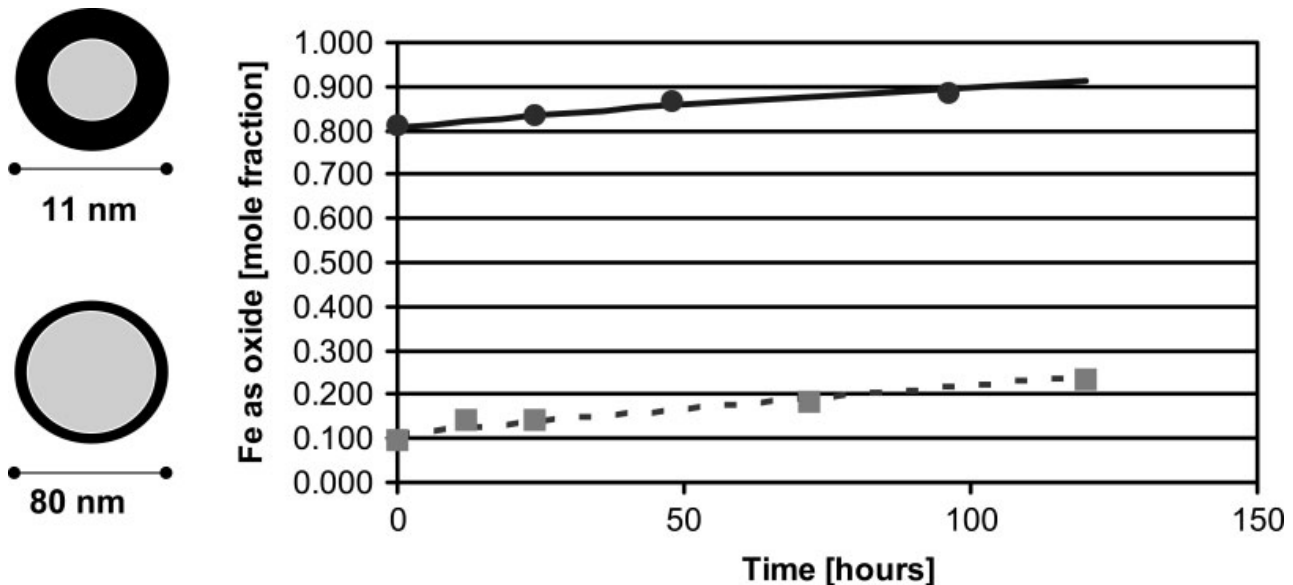
1 -Hallid
2 -Diafiltration

ح-۳-۳ زیرلایه مورد استفاده برای آزمون EDS نانومواد باید با توجه به ماهیت نمونه و شرایط مورد انتظار برای آزمون باشد. برای مثال PTFE بسیار تمیز بوده و آلودگی را به صفر می‌رساند. طلا، کربن، سیلیکون، پلی‌کربنات متخلخل و PTFE از رایجترین زیرلایه‌های مورد استفاده در آزمون EDS است.

ح-۳-۴ چکاندن محلول بر روی زیرلایه نیز از دیگر چالش‌های آزمون EDS نانومواد است. این مرحله باید به گونه‌ای انجام شود که غلظت و ضخامت مناسبی از تعلیقه (سوسپانسیون) بر روی زیرلایه مناسب و عاری از آلودگی چکانده شود.

ح ۴- اثر زمان

همانطور که اشاره شد، گذشت زمان موجب تغییر ماهیت در ساختار و ترکیب نانومواد شده و لذا یکی از چالش‌های مهم در آزمون EDS نانوذرات، انجام آزمون بلافاصله پس از آماده سازی است. یکی از مهمترین و شایع‌ترین تغییرات نانومواد، اکسید شدن سطح آنها با گذشت زمان است. شکل ح-۲ نشانگر نمودار تغییرات کسر حجمی لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح نانوذرات آهن است. همانطور که در شکل نشان داده شده است، اولاً کسر حجمی اکسید تشکیل شده بر روی سطح نانوذرات آهن در دو اندازه ۱۱ نانومتری و ۸۰ نانومتری، با گذشت زمان افزایش می‌یابد و ثانیاً این افزایش لایه اکسیدی در ذرات ۱۱ نانومتری با نرخ بیشتر و در کسر حجمی بالاتر نسبت به ذرات ۸۰ نانومتری (۰/۰۲ نانومتر بر ساعت در مقایسه با ۰/۰۶ نانومتر بر ساعت) رخ داده است.



شکل ح-۲ - نشانگر نمودار تغییرات کسر حجمی لایه اکسیدی تشکیل شده بر سطح نانوذرات آهن

ح ۵- اثرات دستگاهی

اثرات دستگاهی عمدتاً ناشی از فعل و انفعالات انجام یافته میان نانوذرات و باریکه الکترونی است. عمده این اثرات در جدول ح-۱ به طور فهرستوار عنوان شده است:

جدول ح-۱- اثرات دستگاهی ناشی از فعل و انفعالات انجام یافته میان نانوذرات و باریکه الکترونی.

مثال رایج	عوامل موثر
Au تغییر شکل نانوذرات	تأثیر باریکه الکترونی روی شکل نانوذرات
نانوذرات Sn در SiO ₂	ذوب شدن، بی‌شکل و بلوری شدن در اثر باریکه الکترونی نانو ذرات در یک ماتریس
نانوذرات هسته / پوسته FeO / FeO _x	اکسایش ناشی از باریکه الکترونی
ذرات کربن	برهمکنش باریکه یونی و تقویت کند و پاش در ذرات کوچک
حفره فلزی	تیز شدن لبه‌های تیز سطوح شیب دار
سیلیکای نانومتخلخل	اثرات حلال بر کندوپاش نانومواد
نانولوله‌های کربنی (CNTs)	تفاوت کندوپاش نانولوله‌های کربنی معلق و دارای پشتیبان
نانوذرات CeO	تاریخچه و اثرات تخریب پوشش اشعه X بر نمونه
نانوذرات Fe ₂ O ₃	تأثیر آب بر تبدیل فاز نانوذرات
نانوذرات Fe ₂ O ₃	تأثیر پوشینه‌دار کردن نانولوله بر کاهش دمای اکسید شدن نانوذرات
مخلوط (PMMA) و (PVB)	اثرات رطوبت بر روی نانوساختارهای بسیار
نانوذرات رشد داده شده	اثرات بهم‌آمدگی سطحی بر شکل رشد
نانوذرات اکسیدی و فلزی	اثرات بهم‌آمدگی سطحی بر جداسازی
نانوذرات اکسید سریم	تأثیر محیط بر حالت شیمیایی

نانوذرات Au	جفت‌شدگی پلاسمون
مولکول‌های نقطه کوانتومی	جفت‌شدگی و جذب نقاط کوانتومی

ح ۶- شرایط تصویربرداری و آزمون EDS

شرایط آزمون یعنی آماده‌سازی و تصویربرداری نیز بر نتایج آزمون موثر است. مهمترین این عوامل عبارتند از:

ح-۶-۱ انتخاب نامناسب ناحیه EDS

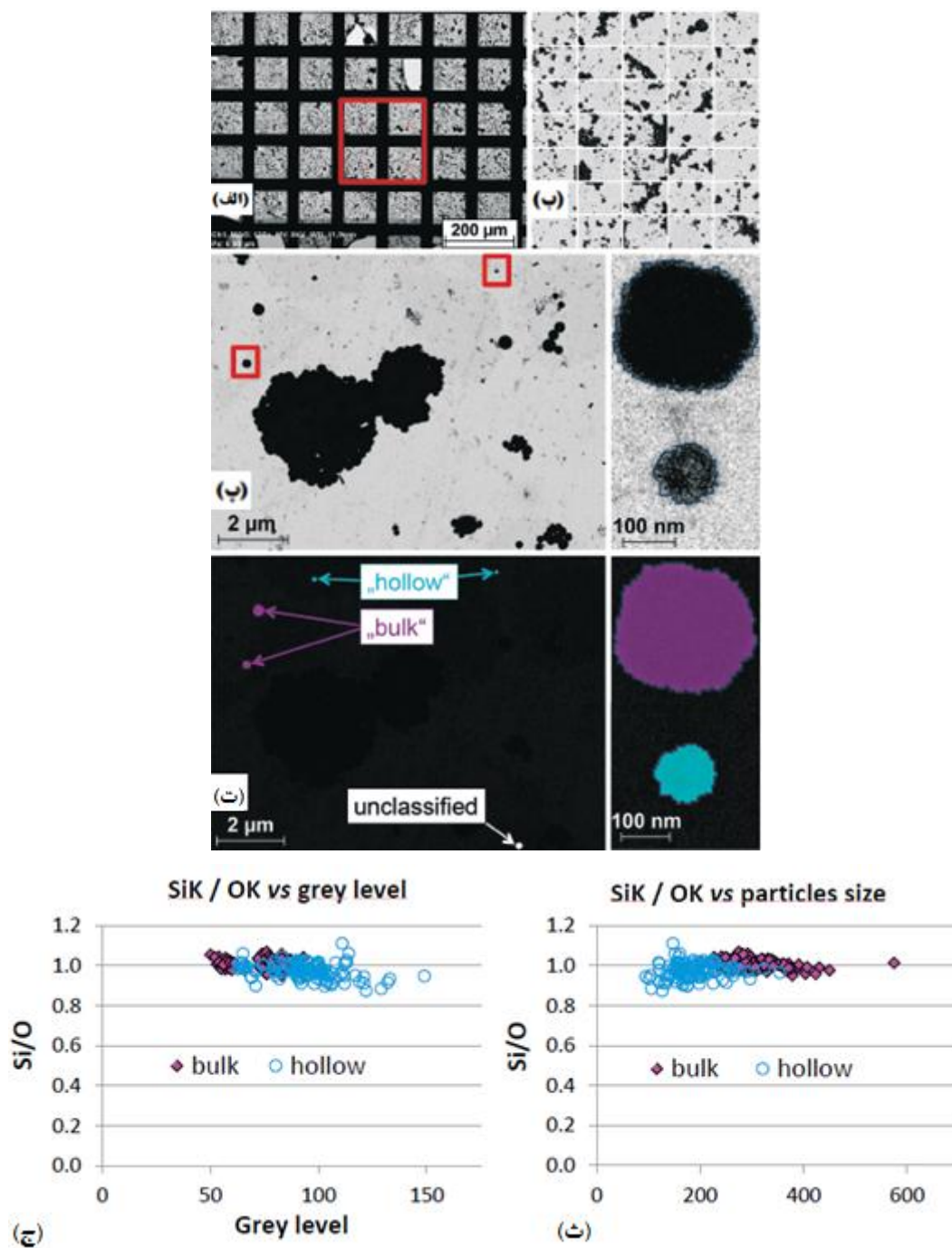
انتخاب نامناسب ناحیه آزمون EDS می‌تواند ناخودآگاه (در اثر آماده‌سازی نامناسب نمونه) و یا خودآگاه (حین تصویربرداری و انجام آزمون) انجام شود. در مهمترین حالت از این موارد؛ تصویر و آزمون EDS (نقشه عنصری حاصل از آن) از ناحیه‌ای از نمونه تهیه می‌شود که دچار کلوخه‌ای شدن باشد. کلوخه‌ای شدن از وضوح تصویری جلوگیری کرده و اندازه‌گیری ابعادی و به تبع آن اندازه‌گیری نقشه عنصری حاصل از آزمون EDS آن تصویر را با خطا روبرو می‌سازد. در این هنگام، تعیین شدت آستانه‌ای^۱ از اهمیت بسیاری برخوردار خواهد بود. این مقدار، شدتی است که تمام نقاط خاکستری تصویر با شدت‌های کمتر و یا بیشتر از آن را به سیاه یا سفید تبدیل کرده و مرزی مجازی اطراف ذرات ترسیم می‌کند. لذا بر این اساس، اندازه ذرات موجود در یک ناحیه از نمونه و سپس ترکیب حاصل از نقشه عنصری آزمون EDS در آن ناحیه تغییر خواهد کرد. شکل ح-۳ نشانگر این اثر برای نانوذرات SiO₂ در سه حالت تصویری الف- میدان روشن، ب- SE و پ- BSE است.



شکل ح-۳ - نانوذرات SiO₂ در سه حالت تصویری الف- میدان روشن، ب- SE و پ- BSE

1 - Threshold

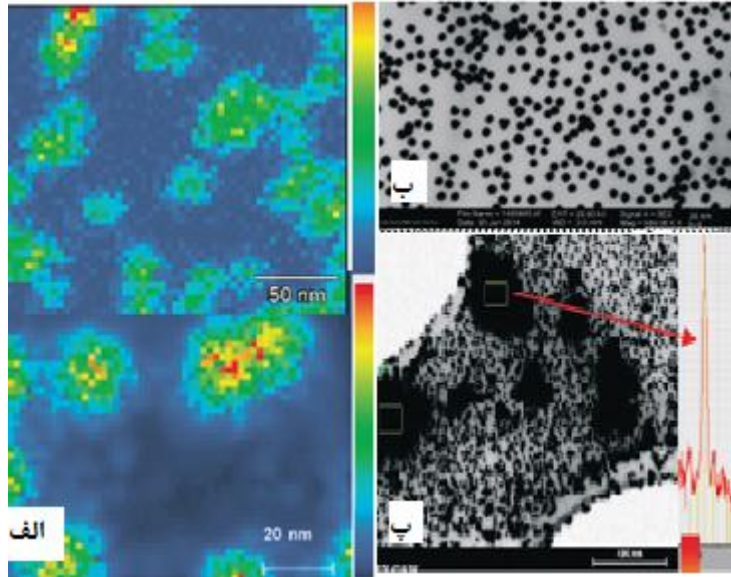
همچنین شکل‌های ح-۴-الف تا ح-۴-ت و نمودارهای ح-۴-ث و ح-۴-ج مرتبط با آن‌ها نیز نشانگر تفاوت آماری در تفکیک پیکسل‌های تصویری مرتبط با دو بخش توده و سایه‌دار^۱ در اثر آنالیز تصویری هستند.



شکل ح-۴-الف تا ح-۴-ت: تصاویر SEM و ح-۴-ث و ح-۴-ج: نمودارهای مرتبط با این تصاویر است که نشانگر تفاوت آماری در تفکیک پیکسل‌های تصویری مربوط به دو بخش توده (bulk) و سایه‌دار (hollow) می‌باشند.

ح-۶-۲ شرایط دستگاہی

ولتاژ کاری، فاصله کاری، زمان، قطر باریکه الکترونی، تعداد پیکسل‌ها و سایر مشخصات آزمون نیز می‌توانند موجب تغییر وضوح تصویر شده و نقشه عنصری حاصل از آن را نیز تغییر دهند، همانگونه که در شکل ح-۵ نشان داده شده است.



شکل ح-۵- مرز نانوذرات SiO_2 در سه حالت تصویری: الف- نقشه عنصری، ب- میدان تاریک و پ- میدان روشن.

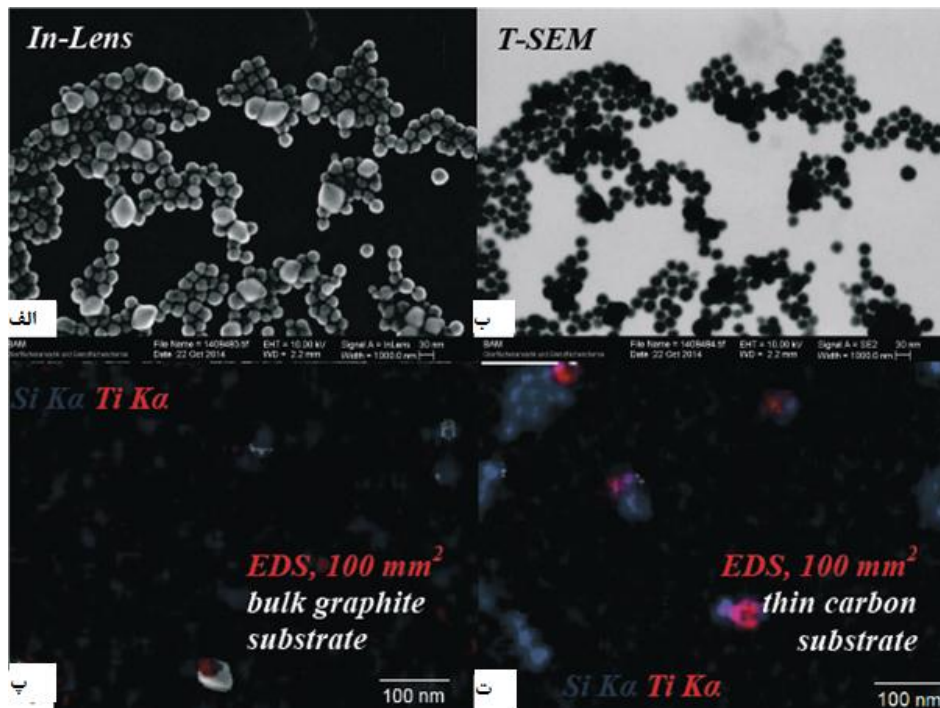
ح-۶-۳ انتخاب حالت تصویری

حالات تصویربرداری SEM می‌تواند شرایط تصویری از نظر وضوح و تباین تصویری را تغییر دهد و از آنجا که نقشه عنصری از روی تصویر تهیه می‌شود، تغییرات ایجاد شده در کسر حجمی، اندازه متوسط و پیرو آن ترکیب حاصله برای آنها را نیز دچار تغییر می‌کند. شکل ح-۶-الف و ح-۶-ب نشانگر تصویر حاصل از ترکیب نانوذرات $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ در دو حالت تصویری درجا و عبوری^۱ است.

ح-۶-۴ انتخاب زیرلایه مناسب

انتخاب زیرلایه مناسب برای آزمون باید با توجه به نوع و جنس نانوذرات به روشی انتخاب شود که نسبت سیگنال به نوفه کافی جهت ایجاد شدت و نیز وضوح تصویری کافی (و پیرو آن نقشه عنصری مناسب) از نمونه را فراهم سازد. شکل ح-۵-پ و ح-۵-ت نشانگر تصویر ترکیب نانوذرات $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ بر روی زیرلایه‌های متفاوت است.

1 -in-situ and transmittion



شکل ح-۶ تصویر حاصل از ترکیب نانوذرات $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ در دو حالت تصویری الف- درجا «in-situ»، ب- عبوری «transmission» و نقشه عنصری حاصل از آن بر روی زیرلایه‌های پ-گرافیت توده و ت-زیرلایه کربنی لایه نازک.