

ДОДАТОК 5.1.В (обов'язковий). Процедури калібрування.

В.1 Калібрування TEM

В.1.1 Калібрування збільшення екрану TEM

Електронний мікроскоп потрібно вирівняти відповідно до технічних характеристик виробника. Спочатку, а потім через регулярні проміжки часу, калібрують збільшення, що використовують для аналізу, за допомогою репліки дифракційної решітки. Методи калібрування збільшення TEM визначені в ISO 29301. Перед калібруванням відрегульовують висоту зразка до ецентричного положення. На екрані для перегляду флуоресценції вимірюють відстань, яку займає зручна кількість повторюваних відстаней зображення решітки, і обчислюють збільшення. Завжди повторюють калібрування після будь-якого технічного обслуговування приладу або зміни умов експлуатації. Збільшення зображення на екрані для перегляду не збігається із збільшенням, отриманим на фотопластинках або плівці. Співвідношення між ними є постійною величиною для конкретної моделі TEM.

Якщо використовують електронну систему формування зображення, відкалібровують збільшення на пристрої відображення.

В.1.2 Калібрування постійної величини камери ED

Відкалібровують константу камери TEM під час використання в режимі ED. Методи аналізу ED в TEM визначені в ISO 25498. Використовують сітку для зразків, на яку нанесено вуглецеву плівку, на яку нанесено тонкий шар золота методом випаровування або розпилення. Сформовують зображення золотої плівки, встановивши зразок в ецентричне положення, і обирають умови ED. Відрегульовують струм об'єктива, щоб оптимізувати отриманий малюнок, і вимірюють на флуоресцентному екрані або на записаному зображенні діаметри двох найвнутрішніших кілець. Обчислюють постійну камери на основі радіуса, $\lambda \cdot L$, як для флуоресцентного екрана, так і для фотопластинки або плівки, за [формулою \(В.1\)](#):

$$\lambda \cdot L = \frac{aD}{2,0\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{В.1})$$

де

λ - довжина хвилі, в нанометрах, падаючого електрона;

L - довжина камери, мм;

a - розмір елементарної комірки золота, в нм (0,407 86 нм);

h, k, l - індекси Міллера дифрагуючої площини;

D - діаметр дифракційного кільця (hkl), в мм .

Використовуючи золото як калібрувальний матеріал, постійну камери, що базується на радіусі, визначають за формулою:

$\lambda \cdot L = 0,117\ 74 \times D \text{ мм} \cdot \text{нм}$ (найменше кільце)

$\lambda \cdot L = 0,101\ 97 \times D \text{ мм} \cdot \text{нм}$ (друге кільце).

В.2 Калібрування системи EDXA

Регулярно виконують калібрування енергії системи EDXA для піків низької та високої енергії. Калібрування шкали інтенсивності системи EDXA дозволяє отримати кількісні дані про склад з точністю приблизно 10 % концентрації елементів із спектрів EDXA еталонних силікатних мінералів, що містять елементи Na, Mg, Al, Si,

K, Ca, Mn та Fe, а також відповідних сертифікованих еталонних матеріалів. Якщо необхідні кількісні визначення для мінералів, що містять інші елементи, будуть потрібні еталонні стандарти, які відрізняються від зазначених нижче. Добре охарактеризовані мінеральні стандарти дозволяють калібрувати будь-яку комбінацію TEM-EDXA, яка відповідає інструментальним специфікаціям, щоб можна було порівнювати дані EDXA, отримані з різних приладів. Для калібрування необхідні еталонні мінерали; критеріями відбору є те, що вони повинні бути переважно силікатними мінералами з матрицями, якомога ближчими до матриць амфіболів або серпентину, і що окремі невеликі фрагменти мінералів повинні бути однорідними за складом з точністю до декількох відсотків. Какануїт є придатним еталоном для калібрування системи EDXA. Цей мінерал містить усі елементи, що мають значення для аналізу азбесту, і був детально охарактеризований.

Визначають склад цих стандартів за допомогою електронного мікрозондового аналізу або хімічних методів. Подрібнюють фрагменти тих самих вибраних мінеральних стандартів і готують фільтри диспергуванням подрібненого матеріалу у воді та негайним фільтруванням суспензій. Готують зразки для TEM з цих фільтрів за процедурами, описаними в розділі 12. Ці зразки для TEM можна потім використовувати для калібрування будь-якої системи TEM-EDXA, щоб отримати порівнянні результати складу з різних приладів.

ПРИМІТКА 1: Аналіз мінеральних еталонів за допомогою мікрозонда проводять за допомогою звичайних методів, які можна знайти в бібліографії. Коротко кажучи, мінерал спочатку вкладають у кріплення з поліметилметакрилату або епоксидної смоли. Потім опору шліфують і полірують, щоб отримати рівну, поліровану поверхню фрагмента мінералу. Потім цю поверхню аналізують за допомогою відповідних еталонних стандартів, бажано стандартів оксидів окремих елементів, якщо такі є. Необхідно враховувати концентрацію води в мінералах, яка в разі хризотилу становить 13 % за масою. Цей вміст води може змінюватися через втрати у вакуумній системі.

Водні суспензії мінеральних еталонів потрібно фільтрувати одразу після приготування, оскільки лужні та лужноземельні метали можуть частково вимиватися з мінералів, що містять ці елементи.

Результати електронно-мікрозондового аналізу виражають у вигляді атомних або вагових відсотків відносно кремнію. Потім можна використовувати пікові співвідношення рентгенівських променів тих самих елементів відносно кремнію, отримані за допомогою системи EDXA, для обчислення співвідношення між піковою площею та атомним або ваговим відсотком. Ця техніка була описана Кліффом і Лорімером.

Рентгенівські промені, що генеруються в тонкому зразку під дією падаючого електронного пучка, мають низьку ймовірність взаємодії зі зразком. Відтак, ефекти масового поглинання та флуоресценції є незначними. У зразку силікатного мінералу, що містить елемент i , для проведення кількісного аналізу в TEM можна використовувати співвідношення, наведене у формулі (B.2):

$$\frac{C_i}{C_{Si}} = k_i \times \frac{A_i}{A_{Si}} \quad (B.2)$$

де

C_i - концентрація або атомна частка елемента i ;

C_{Si} - концентрація або атомна частка кремнію;

A_i - інтегрована пікова площа для елемента i ;

A_{Si} - інтегрована пікова площа для кремнію;

k_i - коефіцієнт для елемента i відносно кремнію (константа).

ПРИМІТКА: Для конкретної конфігурації приладу та конкретного розміру частинок значення k_i є постійним.

За бажанням, точність методу Кліффа і Лорімера можна підвищити, включивши поправку на вплив розміру частинок на співвідношення площ піків. Це роблять визначенням окремих значень константи $k(i)$ для різних

діапазонів діаметра волокон. Придатні діапазони діаметра волокон: 0,25 мкм, 0,25 мкм до 0,5 мкм, 0,5 мкм до 1,0 мкм та >1,0 мкм. Рекомендують проводити 20 вимірювань EDXA для кожного діапазону діаметра волокон

Вставляють сітку TEM в TEM, отримують зображення за каліброваного збільшення приблизно $\times 20\,000$ і відрегульовують висоту зразка до ецентричної точки. Якщо рентгенівський детектор є бічного типу, нахиляють зразок у бік рентгенівського детектора. Вибирають ізольоване волокно або частинку шириною менше 0,5 мкм і накопичують спектр EDXA за допомогою електронного зонда відповідного діаметра. Після отримання чіткого спектру виконують віднімання фону та обчислюють площі піків з поправкою на фон для кожного переліченого елемента, використовуючи енергетичні вікна, центровані на піках. Обчислюють відношення площі піку для кожного зазначеного елемента до площі піку для кремнію. Всі площі піків з віднятим фоном, що використовують для калібрування, повинні перевищувати 400 імпульсів.

Повторюють цю процедуру для 20 частинок кожного мінерального стандарту. Відхиляють аналізи будь-яких очевидно сторонніх частинок. Обчислюють середнє арифметичне співвідношення концентрації до площі піку, k_i (k-коефіцієнт), для кожного зазначеного елемента кожного мінерального стандарту, а також для кожного діапазону діаметра волокон, якщо це доречно.

Потрібно проводити періодичні рутинні перевірки, щоб переконатися, що продуктивність детектора не погіршилася. Ці k-коефіцієнти використовують для розрахунку концентрацій елементів невідомих волокон за допомогою співвідношення Кліффа і Лорімера.

Якщо вимоги до ідентифікації волокон в аналізі обмежуються ідентифікацією шести основних різновидів азбесту (хризотил, кроцидоліт, амозит, тремоліт, актиноліт та антофіліт), калібрування системи EDXA може бути обмежено збором еталонного спектру EDXA для кожного з цих різновидів азбесту. Ідентифікація волокон під час аналізу зразків потім базується на порівнянні спектру EDXA, отриманого від кожного волокна, з цими еталонними спектрами. Приклади еталонних спектрів наведено в додатку D.