

ДОДАТОК 5.2.С (обов'язковий). Процедури калібрування.

С.1 Калібрування TEM

С.1.1 Калібрування збільшення екрана TEM

Електронний мікроскоп потрібно налаштовувати відповідно до технічних вимог виробника. Спочатку та з певною періодичністю потрібно калібрувати збільшення, що використовують для аналізування, із застосуванням репліки дифракційної ґратки. Методи калібрування збільшення TEM наведено в ISO 29301. Перед проведенням калібрування встановлюють висоту зразка в ецентричне положення. На флуоресцентному екрані вимірюють відстань, яку займає зручна кількість повторюваних відстаней зображення ґратки, і розраховують збільшення. Завжди потрібно повторювати калібрування після будь-якого технічного обслуговування або зміни умов експлуатації. Збільшення зображення на екрані перегляду не таке саме, як на фотопластинках або плівці. Співвідношення між ними є сталою величиною для конкретної моделі TEM.

Якщо використовують систему електронного зображення, калібрують збільшення на пристрої відображення.

С.1.2 Калібрування сталої камери ED

Виконують калібрування сталої камери TEM у режимі ED. Використовують сітку зразка з вугільною плівкою, на яку нанесено тонкий шар золота методом випаровування або напилення. Отримують зображення золотої плівки зі зразком, встановленим в ецентричне положення, і вибирають умови ED. Регулюють струм об'єктива для оптимізації отриманого зображення та вимірюють на флуоресцентному екрані або на записаному зображенні діаметри двох найближчих кілець. Обчислюють константу камери на основі радіуса $\lambda \cdot L$ як для флуоресцентного екрана, так і для фотопластинки чи плівки, за такою формулою:

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

де λ — довжина хвилі, в нанометрах, електрона, що падає;

L — довжина камери, у мм;

a — розмір елементарної комірки золота, у нм (0,407 86 нм);

D — діаметр (hkl) дифракційного кільця, у мм;

h, k, l — індекси Міллера дифракційної площини.

Використовуючи золото як калібрувальний матеріал, константу камери на основі радіуса визначають за такою формулою:

— $\lambda \cdot L = 0,117\ 74 \times D$ мм · нм (найменше кільце);

— $\lambda \cdot L = 0,101\ 97 \times D$ мм · нм (друге кільце).

С.2 Калібрування системи EDXA

Регулярно виконують енергетичне калібрування системи EDXA для піків низької та високої енергії. Калібрування шкали інтенсивності системи EDXA забезпечує отримання кількісних даних про склад із точністю приблизно 10 % концентрації елемента, що визначають за спектром EDXA еталонних силікатних мінералів, які 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, потрібні еталони, які відрізняються від наведених нижче. Добре охарактеризовані мінеральні еталони дають можливість калібрувати будь-яку комбінацію TEM-EDXA, що відповідає технічним вимогам 10.3.1 та 10.3.2, щоб можна було порівнювати дані EDXA з різних приладів.

Для калібрування потрібні еталонні мінерали; критерієм їх вибору є перевага силікатним мінералам зі складом, який якнайближче відповідає складу амфіболів або серпентину, та забезпечення однорідності складу окремих дрібних фрагментів мінералів з точністю до кількох відсотків. Какануйська рогова суміш (Kakanui hornblende) є придатним еталоном для калібрування системи EDXA. Цей мінерал містить усі елементи, що мають значення для аналізування азбесту, й добре охарактеризований.

Визначають склад цих еталонів за допомогою електронно-зондового мікроаналізування або хімічними методами. Подрібнюють фрагменти вибраних еталонів і готують фільтри диспергуванням подрібненого матеріалу у воді з негайною фільтрацією суспензій. Готують із цих фільтрів зразки TEM згідно з методикою, наведеною у розділі 12. Отримані зразки TEM можна використовувати для калібрування будь-якої системи TEM-EDXA, щоб отримувати зіставні результати визначення складу з різних приладів.

Примітка 1. Електронно-зондове мікроаналізування мінеральних еталонів виконують традиційними методами, описаними у мінералогічній літературі. У стислій формі методика полягає у вмонтовуванні мінералу в блок поліметилметакрилату або епоксидної смоли, подальшому шліфуванні та поліруванні до отримання плоскої, полірованої поверхні мінерального фрагмента. Цю поверхню аналізують, використовуючи придатні еталонні зразки, переважно оксидні еталони окремих елементів, якщо вони доступні. Потрібно враховувати вміст води у мінералах, який у хризотилу становить близько 13 % за масою. Цей вміст може змінюватися через втрати у вакуумній системі.

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

Результати електронно-зондового мікроаналізування виражають як атомні або масові відсоткові відношення відносно кремнію. Співвідношення піків рентгенівського випромінювання тих самих елементів відносно кремнію, отримані від системи EDXA, можна використовувати для обчислення залежності між відношенням площ піків та атомним або масовим відсотковим відношенням. Методику описали Кліфф та Лорімер.

Рентгенівське випромінювання, згенероване у тонкому зразку пучком електронів, що падає, має низьку ймовірність взаємодії зразка з пучком. Тому ефекти масового поглинання та флуоресценції незначні. Для зразка силікатного мінералу, що містить елемент i , можна використовувати залежність, наведену в формулі (C.2), для виконання кількісного аналізування в TEM:

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

де C_i — концентрація чи атомна частка елемента i ;

C_{Si} — концентрація або атомний відсоток кремнію;

A_i — інтегральна площа піка елемента i ;

A_{Si} — інтегральна площа піка кремнію;

k_i — k -коефіцієнт для елемента i відносно кремнію (сталій).

Примітка 2. Для конкретної конфігурації приладу та певного розміру частинок значення k_i стає.

За бажанням, точність методики Кліффа та Лорімера можна підвищити, ввівши поправку на вплив розміру частинок на співвідношення площ піків. Це роблять визначенням окремих значень сталої k_i для різних діапазонів діаметра волокон. Рекомендовані діапазони діаметра волокон: <0,25 мкм, від 0,25 мкм до 0,5 мкм, від 0,5 мкм до 1,0 мкм та >1,0 мкм. Рекомендують проводити 20 вимірювань EDXA для кожного діапазону діаметра волокон.

Встановлюють TEM сітку у TEM, отримують зображення за відкаліброваного збільшення приблизно $\times 20\,000$ та відрегульовують висоту зразка до ецентричної точки. Якщо рентгенівський детектор є бічного типу,

нахиляють зразок у бік детектора. Вибирають окреме волокно або частинку завширшки менше ніж 0,5 мкм і накопичують спектр EDXA за допомогою електронного зонду відповідного діаметра. Після отримання чіткого спектра виконують віднімання фону та розраховують значення площ піків, скоригованих на фон, для кожного елемента, використовуючи енергетичні отвори, центровані на піках. Розраховують співвідношення площ піків для кожного зазначеного елемента відносно площі піка кремнію. Усі значення площ піків, скоригованих на фон, які використовують для калібрування, повинні перевищувати 400 відліків.

Повторюють цю процедуру для 20 частинок кожного мінерального стандарту. Відкидають результати аналізування будь-яких явно сторонніх частинок. Розраховують середнє арифметичне співвідношення концентрації й площі піка k_i (k -співвідношення) для кожного зазначеного елемента кожного мінерального стандарту, а також для кожного діапазону діаметрів волокон, якщо це застосовно. Проводять періодичні планові перевіряння, щоб переконатися, що продуктивність детектора не знизилась. Ці k -співвідношення використовують для розрахунку елементного складу невідомих волокон за методикою Кліффа та Лорімера.

Якщо вимоги ідентифікації волокон під час аналізування обмежені визначенням шести основних видів азбесту (хризотилу, крокидоліту, амозиту, тремоліту, актиноліту та антофіліту), калібрування системи EDXA може бути обмежене збиранням еталонного спектра EDXA для кожного з цих видів азбесту. Ідентифікація волокон під час аналізування проб ґрунтується на порівнянні спектра EDXA, отриманого від кожного волокна, з цими еталонними спектрами. Приклади еталонних спектрів наведено в додатку Е.