

中华人民共和国国家标准

GB/T 19267.6—2008
代替 GB/T 19267.6—2003

刑事技术微量物证的理化检验 第6部分：扫描电子显微镜/X射线 能谱法

Physical and chemical examination of trace evidence in forensic sciences—
Part 6: Scanning electron microscope/X ray energy dispersive spectrometry

2008-08-14 发布

2009-03-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 19267《刑事技术微量物证的理化检验》分为 12 个部分：

- 第 1 部分：红外吸收光谱法；
- 第 2 部分：紫外-可见吸收光谱法；
- 第 3 部分：分子荧光光谱法；
- 第 4 部分：原子发射光谱法；
- 第 5 部分：原子吸收光谱法；
- 第 6 部分：扫描电子显微镜/X 射线能谱法；
- 第 7 部分：气相色谱-质谱法；
- 第 8 部分：显微分光光度法；
- 第 9 部分：薄层色谱法；
- 第 10 部分：气相色谱法；
- 第 11 部分：高效液相色谱法；
- 第 12 部分：热分析法。

本部分为 GB/T 19267 的第 6 部分。

本部分代替 GB/T 19267.6—2003《刑事技术微量物证的理化检验 第 6 部分：扫描电子显微镜法》。

本部分与 GB/T 19267.6—2003 相比主要变化有：

- 标准名称采用“扫描电子显微镜/X 射线能谱法”；
- 增加了环境电子显微镜的术语(本部分的 3.2、3.18)；
- 增加了环境电子显微镜的原理部分(本部分的 4.1)；
- 仪器的组成、指标作了必要的变动(本部分和 GB/T 19267.6—2003 的第 5 章)；
- 修改了样品的制备的内容(本部分的 6.4.1、6.4.2, GB/T 19267.6—2003 的 6.3、6.4)；
- 增加了工作距离内容的描述(本部分的 7.2.4)；
- 修改了样品分析的内容(本部分和 GB/T 19267.6—2003 的 7.3)。

本部分由中华人民共和国公安部提出。

本部分由全国刑事技术标准化技术委员会理化检验标准化分技术委员会(SAC/TC 179/SC 4)归口。

本部分起草单位：上海市公安局物证鉴定中心。

本部分主要起草人：丁敏菊、邵致远。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 19267.6—2003。

刑事技术微量物证的理化检验

第6部分:扫描电子显微镜/X射线能谱法

1 范围

GB/T 19267 的本部分规定了扫描电子显微镜和与 X 射线能谱仪联用的检验方法。本部分适用于刑事技术领域中的微量物证的理化检验,其他领域亦可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19267 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 13966 分析仪器术语

3 术语和定义

GB/T 13966 中确立的以及下列术语和定义适用于本部分。

3.1

扫描电子显微镜法 scanning electron microscopy (SEM)

由电子枪发射并经电磁透镜聚焦的电子束在扫描线圈的磁场作用下,在样品表面按一定的时间、空间顺序作光栅扫描(也称逐点扫描),由探测器接收样品中激发的二次电子等信号,再经光电转换,在显示器上观察到反映样品表面貌似的电子图的方法。

3.2

环境扫描电子显微镜法 environmental scanning electron microscopy (ESEM)

环境扫描电镜是近年发展起来的新型扫描电镜。常规扫描电镜样品室真空度必须优于 10^{-3} Pa,非导体及含水样品需要表面镀导电层,而 ESEM 的样品室通入气体处于低真空的“环境”状态(气压可达到 2 600 Pa),根据气体电离及放大原理,非导体及含水样品可以不经表面导电处理就能直接观察。

3.3

X 射线能谱法 energy dispersive spectrometry (EDS)

用具有一定能量和强度的粒子束轰击试样物质,根据试样物质被激发的粒子能量和强度,或被试样物质反射的粒子能量和强度的关系图(称为能谱)实现对试样的非破坏性元素分析、结构分析和表面物化特性分析的方法。

3.4

扫描电子显微镜/X 射线能谱法 scanning electron microscope/energy dispersive spectrometry (SEM/EDS)

微束电子轰击试样,激发试样微区的各元素特征 X 射线,探测系统显示出该微区各元素特征的 X 射线能量和强度的关系图(称能谱)以及它们在试样表面的分布图。

3.5

二次电子 secondary electrons

样品中原子的外层电子受入射电子的激发而发射到样品以外的非弹性散射电子。通常它的能量较低,而且它的产生区域较小。

3.6

二次电子成像 secondary electron image

二次电子被检测器接受后成像,它是扫描电镜的成像功能,产生区域的深度为几个到几十个纳米,所以是研究样品表面形貌的最有用的工具。

3.7

背散射电子 backscattered electrons

背散射电子是入射电子在样品中受到原子核的卢瑟福散射而成大角度反射的电子,这种电子是入射电子深入到样品内部后被散射回来的,所以它在样品中的产生区域较大。

3.8

背散射电子成像 backscattered electron image

背散射电子成像是样品在50 nm~1 000 nm 深度内散射出来的电子,其能量较二次电子为高,利用检测器接受后成像,其图像既有形貌信息,也有成分信息。

3.9

电子探针 electron probe

电子枪产生的电子流经电磁透镜的缩小焦距而形成具有一定的能量、强度、斑点直径的电子束。

3.10

放电 discharging

非导体样品在电子束轰击之下,表面产生电荷积累,使检测器接受到大量的电子信号,形成失真的表面亮带图像。

3.11

表面覆导电膜 conducting coating

非导电样品试验之前经过表面覆导电膜的导电化处理,以避免放电现象,增加二次发射率,降低电子束轰击下样品的增湿、起泡、龟裂、分解,从而改善图像质量。

3.12

边缘效应 edge effect

在试样表面突出的尖角或微米大小的粒子处二次电子的发射率大,在图像上形成白色亮光。

3.13

像散 astigmatism

透镜磁场不对称而造成的色散。

3.14

特征 X 射线 characteristic X-ray

原子内层电子空位被来自外层的电子填充时所发射的 X 射线。不同元素的原子有不同的特征 X 射线。特征 X 射线的能量 E 正比对于原子序数 Z 的平方。它是加在连续 X 射线上的若干条 X 射线,也称标识 X 射线。

3.15

临界激发能量 critical excited energy

临界激发能量指能引起元素发射某特征谱线的最小入射电子能量。它对应一定的加速电压,这个加速电压值,通常被称为临界激发电位,不同元素的同一谱线或同一元素的不同谱线的临界激发能量或临界激发电位是不同的。

3.16

叠加峰 adding peak

叠加峰是脉冲处理器产生的假象。由两个相同 E_0 能量的 X 射线光子同时到达探测器又未能被脉冲堆积抑制器所鉴别,因而在能量谱图上出现标识 $2E_0$ 能量的 X 射线。

3.17

基本校正 matrix correction

考虑影响 X 射线强度的基体成分含量之间关系的各种因素,将 X 射线强度换算成含量而作的一种校正,它包括原子序数校正 Z ,吸收校正 A 和荧光校正 F ,因此简称为 ZAF 校正。

3.18

扫描电子显微镜的分辨率 resolving power for SEM

在二次电子图像上测出能明显分开两点之间的最小距离与放大倍率之比。

3.19

X 射线能谱仪的分辨率 resolving power for EDS

能量相近的两个峰的区分能力。通常以 5.89 keV 的 MnK α_1 峰的半高宽表示。

3.20

放大倍率 magnifying power

衡量图像比实物扩大的比例值 $(m) = \text{放大后的长度}(L) / \text{原实物的长度}(l)$ 。

3.21

有效放大倍率 effective magnifying power

有效放大倍率 $(M) = \text{人眼分辨率} / \text{仪器的分辨率}$

4 原理

4.1 扫描电子显微镜的成像原理

由电子枪发射,经会聚镜和物镜的缩小、聚焦,形成具有一定能量、强度、斑点直径的电子束。在扫描线圈的作用下,入射电子束在样品表面按一定的时间、空间顺序作光栅式扫描。通过闪烁体等检测器接受样品中激发出的二次电子信号,再把它转变成光信号,然后经光电倍增管转变成电信号,最后由经信号数据处理,在显示器上反映样品表面形貌的图像。

4.2 能谱仪的分析原理

它的定性理论基础是 Moseley 定律,即各元素的特征 X 射线频率 ν 的平方根与原子序数 Z 成线性关系。同种元素不论其所处的物理状态或化学状态如何,所发射的特征 X 射线均具有相同的能量。

测量特征 X 射线的强度作为定量分析基础。可分为有标样定量分析和无标样定量分析两种。在有标样定量分析时样品内各元素的实测 X 射线强度与标样的同名谱线强度相比较,经过背景校正和基体校正,能较准确地算出的绝对含量。在无标样定量分析时,样品内各元素同名或不同名谱线的实测强度互相比较,经过背景校正,算出它们的相对含量。

5 仪器

5.1 组成

5.1.1 扫描电子显微镜通常由电子光学系统(电子枪、电磁透镜、光阑、样品室),高、低真空和环境样品室控制系统,X、Y、Z 三维样品台控制系统,信号检测处理系统,计算机系统,电源系统,制冷系统等系统组成。

5.1.2 能谱仪通常由探测器、前置放大器、主放大器、脉冲处理器、多道分析器和计算机组成。

5.2 仪器的主要技术指标

5.2.1 钨灯丝扫描电镜的分辨率最高约能达到 3.0 nm(30 kV),场发射扫描电镜的分辨率最高约能达到 1.0 nm(15 kV)。

5.2.2 能谱仪在 MnK_{α} 处的分辨率优于 133 eV(计数率为 2 500 cps 时),优质的超轻元素能谱仪探测器的分辨率指标在超轻元素 $F K_{\alpha}$ 优于 70 eV(计数率为 2 500 cps 时), $C K_{\alpha}$ 优于 66 eV(计数率为 2 500 cps 时)。

5.2.3 当样品的条件较好时,通常的钨灯丝扫描电镜有效放大倍率为 20 倍~100 000 倍,场发射扫描电镜有效放大倍率为 20 倍~200 000 倍。

5.2.4 能谱仪的元素分析范围为 Be^4-U^{92} 。

6 样品制备

6.1 样品要求

6.1.1 样品是化学上和物理上稳定的固体,在真空及在电子束轰击下不挥发、不变形、无放射性和腐蚀性,适应于高、低真空扫描电镜的观察。

6.1.2 样品是在自然状态下的含水、含油及其他不导电样品,适应于环境扫描电镜的观察。

6.2 样品的提取

6.2.1 当被检测物质以附着物形式存在时,应将其载体一起,在显微镜下用适当的工具进行提取。

6.2.2 提取供物证检验的对比样品。

6.2.3 提取物证样品所处环境周围无污染的空白物品。

6.3 非生物检材的样品制备

6.3.1 微小物体可直接用导电胶带粘于样品台上。

6.3.2 多层油漆片样品用切片法制样,再粘于样品台上。选定的检测截面要平行于样品台。

6.3.3 金属颗粒样品可用导电胶粘于导体样品台上。粘接固定时,应尽量使样品表面平行于样品台。

6.3.4 不规则、较大的样品可用碳导电胶或导电橡皮泥固定于样品台。

6.3.5 大样品可用专用样品台固定于样品台座上。

6.4 样品处理

6.4.1 用于高、低真空扫描电镜观察的生物组织的固定与脱水处理

高、低真空扫描电镜观察的生物组织的固定与脱水处理包括以下三个步骤:

- 选择用 2.5% 磷酸缓冲溶液的戊二醛和 1% 四氧化锇双固定液,或其他适用不同生物样品特性的缓冲固定溶液浸泡样品一定时间,进行固定;
- 用乙醇配制成 50%、70%、95%、100% 系列脱水剂分次浸泡样品一定时间,进行梯度脱水;
- 使用二氧化碳临界点干燥仪进行样品干燥,具体按照仪器操作程序进行。

6.4.2 环境扫描电镜观察中非导电样品的处理

用环境扫描电镜观察非导电样品特别是生物样品时,样品不需固定、脱水和表面导电处理,可直接放于有导电胶样品台上。

6.4.3 非导体样品的表面导电化处理

6.4.3.1 离子溅射法

按离子溅射仪的操作手册操作,在样品表面蒸一层导电膜,如金膜、铂膜或碳膜等。

6.4.3.2 真空蒸镀

按真空镀膜仪操作手册操作,在样品表面蒸一层导电膜,如金膜、铂膜或碳膜等。

7 检测

7.1 仪器的工作条件

按照厂家说明书中有关振动、电源、地线、室温、湿度、磁场、循环水系统等要求确定仪器的安装条件,保证仪器能够正常运转和提供正确的数据。

7.2 扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪的设置

7.2.1 真空系统的选择

分别根据高真空、低真空或环境条件设置光阑的种类、气路系统、冷样品台及软件界面控制系统等。

7.2.2 灯丝电流饱和点的调节

按照灯丝发射电流的饱和曲线调解至较小的电压、电流,获得最大的亮度的饱和点,这是高质量照片和能谱仪进行定量分析的必要条件。

7.2.3 对中及消除像散

通过系统应用操作软件,调节灯丝的位置,对中及消除像散。

7.2.4 工作距离

7.2.4.1 仅观察二次电子像

仅观察二次电子像时,工作距离的设定可根据下述情形设定:

- a) 观察表面粗糙、凹凸差异较大的样品,用大的工作距离,以获得较大景深;
- b) 低倍率观察,用大的工作距离,使视野变大;
- c) 高倍率观察,用短的工作距离,样品的图像清晰度增加。

7.2.4.2 扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪联用时的的工作距离

工作距离应放在 X 射线能谱仪探测器检测信号工作条件规定的位置。

7.2.5 加速电压

在进行元素定性和半定量分析时,加速电压应高于被测元素的临界激发电压的 2 倍~3 倍,推荐使用如下加速电压:

常见金属和合金	25 kV
硫化物	20 kV
硅酸盐和氧化物	15 kV
超轻元素	10 kV

7.2.6 电子束电流的大小

保持 X 射线的计数率在 2 000 cps~3 000 cps 范围内,生物样品约 800 cps,使死时间在 30% 左右,在进行半定量分析过程中应保持电子束的稳定。

7.2.7 X 射线能谱仪的基线校正

X 射线能谱仪工作稳定,用标准样品进行基线和峰位的校准。

7.3 样品的分析

7.3.1 半定量分析

用 X 射线能谱仪作半定量分析,应使用半定量分析程序进行分析,必要时应使用成分相近的标样作校准。

7.3.2 面扫描分析

在样品某一任意选择的区域作面扫描,它可以反映出样品整个区域的面貌和各元素在该样品区域内的含量变化情况。

7.3.3 线扫描分析

在样品上任意选择一条直线进行线扫描,它可以反映出样品这一条直线的元素成分及含量变化情况。

7.3.4 点分析

在样品的某一点上进行分析,它可以确定样品该点位置的元素成分和含量。

8 结果表述

8.1 扫描电子显微镜观察应附以电镜拍摄的照片,并注明电镜型号、工作条件和样品制备方法。

8.2 能谱仪分析以能谱图和数据形式,必要时可附带观察区域的照片,使结果更加直观。

8.3 扫描电子显微镜/X射线能谱仪综合分析应多区域,多点分析,并附以电镜照片、能谱图或数据。

8.4 结论

8.4.1 扫描电子显微镜/X射线能谱仪法通常应给出元素的定性、半定量分析结果。半定量分析有归一化和非归一化结果两种,推荐使用非归一化结果。当确认没有遗漏元素并且非归一化结果在95%~105%之间时,才能将结果归一化。

8.4.2 当扫描电子显微镜/X射线能谱仪同其他仪器配合使用时,应结合其他方法的检测结果,用数理统计方法对数据进行处理和综合分析,得出结论。

www.docin.com

中华人民共和国
国家标准
刑事技术微量物证的理化检验
第6部分:扫描电子显微镜/X射线
能谱法

GB/T 19267.6—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

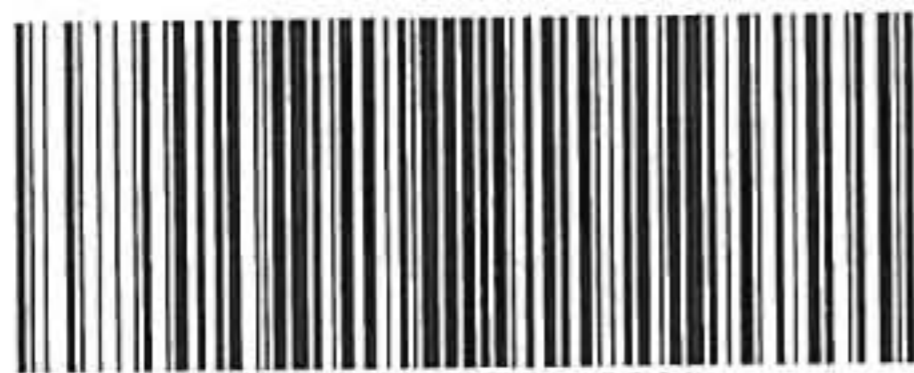
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 13 千字
2008年12月第一版 2008年12月第一次印刷

*

书号:155066·1-34853 定价 14.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 19267.6-2008