

L. LEONI (\*), A. SBRANA (\*), M. TAMPONI (\*)

## LA MICROANALISI CON IL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE.

### IL SISTEMA EDAX PV 9900 ED IL METODO PV SUPQ

**Riassunto** — Viene suggerita una metodologia microanalitica basata sull'uso del programma EDAX PV SUPQ. Il programma elabora i dati raccolti da un sistema microanalitico a dispersione di energia EDAX PV 9900 montato su di un microscopio elettronico a scansione Philips 515. I risultati ottenuti analizzando 29 standards internazionali di minerali e vetri naturali indicano che mediante la metodologia impiegata è possibile determinare gli elementi più comuni dei sistemi silicatici con precisioni ed accuratezze comparabili a quelle ottenibili in microsonda a dispersione di energia e a dispersione di lunghezza d'onda a condizione che la concentrazione degli elementi sia maggiore di 1%.

**Abstract** — *The X-ray energy-dispersive microanalysis by SEM. The EDAX PV 9900 system and the PV SUPQ method.* A method based on the EDAX PV SUPQ program for microanalysis determinations has been worked out. The program processes data from an X-ray energy-dispersive EDAX PV 9900 system attached to a Philips 515 scanning electron microscope.

Chemical analysis on 29 international standards of minerals and natural glasses point out that accuracy and precision of the data are comparable to energy-dispersive and wavelength-dispersive microprobe analysis provided that elements concentration is higher than 1 wt.%.

**Key words** — SEM, X-Ray energy - dispersive microanalysis, PV SUPQ method.

#### INTRODUZIONE

I microscopi elettronici a scansione, provvisti di sistema analitico EDAX, per l'estrema versatilità e per il buon grado di affidabilità raggiunto sono oggi largamente impiegati come strumenti mi-

---

(\*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa - Via S. Maria, 53  
- 56100 Pisa.

croanalitici per la determinazione della composizione chimica dei minerali.

Scopo di questo lavoro è di suggerire una metodologia di microanalisi per il dosaggio di elementi maggiori, presenti in fasi minerali a composizione prevalentemente silicatica, basata sull'uso del programma EDAX PV SUPQ. Questo programma è impiegato dal sistema microanalitico EDAX PV 9900, montato su di un microscopio elettronico a scansione tipo Philips 515.

Il programma in questione (EDAX, 1986, versione 2.0) permette di eseguire determinazioni microanalitiche senza necessità di utilizzare standards esterni di riferimento di composizione simile al campione da analizzare. Poiché, virtualmente, vengono annullati alcuni passaggi critici, tipici dei metodi classici basati su standards esterni, la metodologia utilizzata consente una maggiore velocità di analisi. Il procedimento analitico prescinde infatti dall'uso di fasci elettronici eccessivamente stabili nel tempo, dal rigoroso controllo dell'intensità del fascio, dagli spessori degli strati conduttivi superficiali dei campioni e dalla fastidiosa ricerca di standards di composizione vicina a quella dei campioni incogniti da analizzare.

Rispetto ai metodi che prevedono l'uso di standards esterni di riferimento, la metodologia impiegata comporta, tuttavia, il riporto delle analisi a 100 o comunque ad un numero fisso.

#### CONSIDERAZIONI TEORICHE

In un microscopio a scansione provvisto di sistema EDAX l'intensità di una riga caratteristica dell'elemento *i*-esimo presente in un campione incognito (*w*) è data dalla relazione (CHANDLER, 1977)

$$I_i^w = K_i \cdot C_i^w \cdot (ZAF)_i^w \quad (1)$$

dove  $I_i^w$  e  $C_i^w$  sono, rispettivamente, l'intensità e la concentrazione dell'elemento *i*-esimo,  $K$  una costante di proporzionalità che dipende dalle condizioni strumentali e  $(ZAF)_i^w$  il termine che tiene conto degli effetti di matrice (numero atomico, assorbimento e fluorescenza) del campione *w* per l'elemento *i*-esimo. Per un campione (*p*) costituito interamente dall'elemento *i* la relazione (1) può essere scritta come:

$$I_i^p = K_i \cdot 100 \cdot (ZAF)_i^p \quad (2)$$

combinando la (1) e la (2) si ottiene:

$$C_i^w = (ZAF)_i^p \cdot I_i^w / I_i^p \cdot 100 / (ZAF)_i^w \quad (3)$$

Poiché il termine  $(ZAF)_i^p / I_i^p$  sotto prefissate condizioni strumentali, è una costante la (3) può essere scritta come:

$$C_i^w = K_i'' \cdot I_i^w / (ZAF)_i^w \cdot 100 \quad (4)$$

Il programma EDAX PV SUPQ, partendo dalle intensità misurate  $I_i^w$  attraverso una serie di iterazioni successive, calcola i valori di  $C_i$  e quelli relativi al termine  $(ZAF)$  (MYKLEBUST et al., 1979). In ogni iterazione viene posto

$$\sum_i^N C_i = 100$$

dove  $N$  rappresenta il numero dei componenti chimici. Il valore della costante  $K_i''$  per ciascun elemento è fornito dal programma; tale valore può tuttavia essere modificato in modo da renderlo consistente con le condizioni effettive sotto cui opera lo strumento. Utilizzando  $M$  standards a composizione nota ed operando sotto prefissate condizioni sperimentali un nuovo valore di  $K_i'$ , per ciascun elemento, può essere ricalcolato dalla relazione:

$$K_i' = \left( \sum_i^M C_i \text{ oss} / \sum_i^M C_i \text{ lett} \right) K_i'' \quad (5)$$

dove  $K_i''$  è il valore fornito dal programma ed  $M$  il numero degli standards.

#### CONDIZIONI SPERIMENTALI

Particolare cura è stata posta nella preparazione dei campioni. Per evitare effetti di microassorbimento la superficie di ogni campione è stata finemente lucidata e successivamente metallizzata con uno strato di grafite dello spessore di 35 nm.

La raccolta delle intensità è stata effettuata ponendo lo strumento nelle seguenti condizioni:

Tensione di accelerazione: 20 KV

Angolo di Tilt:  $16^\circ$

Angolo di take-off:  $36.46^\circ$

Angolo di elevazione:  $25^\circ$

Azimut:  $45^\circ$

Distanza di lavoro: 34 mm  
Diametro del fascio elettronico: 200-500 nm  
Tempo di misura: 100''  
Conteggi per/sec (C.P.S.): 2700  
Spessore della finestra di berillio: 15.47  $\mu\text{m}$   
Distanza del rivelatore: 65 mm

Le intensità sono state corrette per il fondo (radiazione continua). Nei sistemi silicatici, a causa del limitato potere dispersivo dei sistemi EDAX, la posizione in cui viene misurato il fondo risulta particolarmente delicata, soprattutto nella regione delle righe K degli elementi leggeri (Na, Mg, Al e Si) ed in misura maggiore nel caso in cui i rapporti d'intensità tra le righe analitiche di questi elementi sono particolarmente sfavorevoli.

Per la misura del fondo è stata utilizzata una sub-routine del programma SUPQ. Tale sub-routine permette di calcolare il valore del fondo sull'intero spettro, sulla base dei valori assunti da esso in corrispondenza di alcune posizioni, opportunamente scelte dall'operatore. La fig. 1 mostra, in un caso particolarmente sfavorevole,

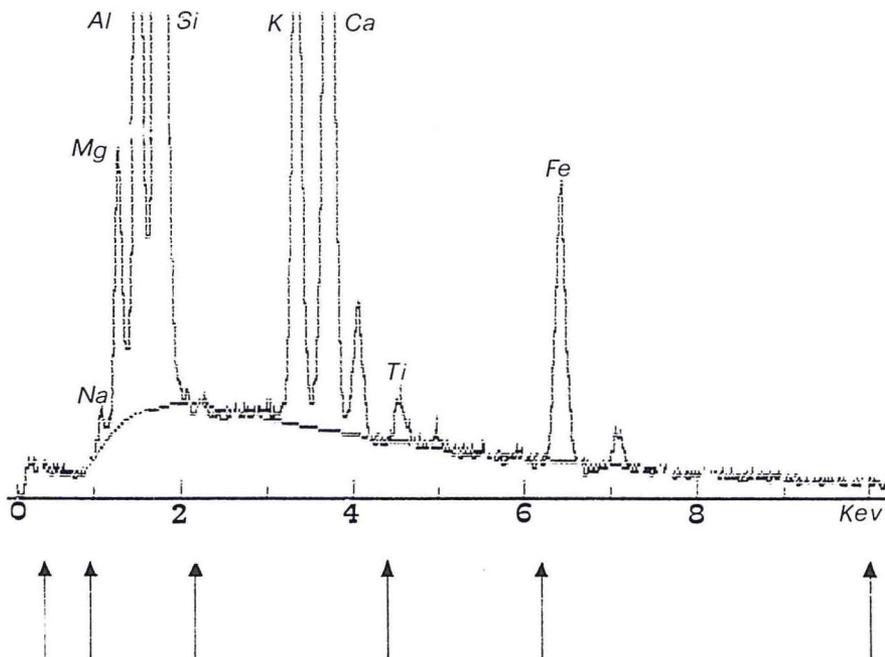


Fig. 1 - Spettro caratteristico del campione standard VB13 e andamento del fondo. Le frecce rappresentano i punti scelti manualmente per il calcolo automatico, dal programma, del fondo sull'intero spettro.

il posizionamento dei punti scelti per la valutazione del fondo e l'andamento del medesimo, calcolato sull'intero spettro.

#### DATI SPERIMENTALI

Sono stati analizzati 12 standards di minerali (C.M. Taylor Corporation) e 17 standards di vetri.

Le concentrazioni dei componenti maggiori, calcolate mediante il programma PV SUPQ, sono riportate in tab. 1; esse sono confrontate con le concentrazioni certificate per gli standards di minerali e vetri. I dati riportati in tab. 1 sono stati normalizzati a 100. Nella tab. 2 per ogni componente maggiore è riportato il limite di rivelabilità (LEIBHAFSKY et al., 1960) e l'errore medio percentuale ( $\epsilon\%$ ) relativo ad alcuni intervalli di concentrazione. Tale errore, il cui valore fornisce una stima dell'accuratezza del metodo impiegato, è stato calcolato mediante la relazione:

$$\epsilon\% = \left( \frac{\sum_i^M (C_i \text{ oss} - C_i \text{ lett})}{\sum_i^M (C_i \text{ lett})} \right) / (M) \cdot 100 \quad (6)$$

dove  $C_i$  oss e  $C_i$  lett sono rispettivamente la concentrazione osservata e quella di letteratura per l'elemento  $i$ -esimo, ed  $M$  il numero di campioni. La determinazione di  $\text{Na}_2\text{O}$  per la maggior parte dei vetri e quella di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  per i campioni contenenti tenori in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  < del 10% e  $\text{SiO}_2$  > del 30% ha posto alcuni problemi.

#### $\text{Na}_2\text{O}$

Per effetto dell'interazione del fascio elettronico con il campione, in molti vetri il sodio è soggetto a fenomeni di diffusione (NIELSEN e SIGURDSSON, 1981). La diffusione, provocando un allontanamento degli atomi di Na dalla zona irraggiata, porta ad una sottostima della concentrazione reale di questo elemento.

La raccolta di numerosi dati sperimentali ha mostrato che la variazione della concentrazione del sodio in funzione del tempo è esprimibile da una relazione del tipo:

$$\ln (\text{Na}_2\text{O}\%) = h't + h'' \quad (7)$$

Utilizzando dati raccolti a tempi diversi, attraverso la (6) è possibile calcolare la costante ( $h''$ ) che rappresenta la concentrazione reale estrapolata a  $t = 0$ . Per ogni standard le costanti  $h'$  ed  $h''$  sono state calcolate, mediante curve di regressione, usando dati spe-



Segue: TAB. 1

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	CuO	ZnO	SrO	BaO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Lat 2	2.79	6.86	15.89	54.38				4.53	8.82	0.83			5.39					
	2.80	6.94	15.89	54.40				4.46	8.82	0.71			5.47					
Apatite Fr.					41.59				52.19									
					40.40				53.39									
Ortose Fr.			18.72	64.45				16.52										
			19.42	63.79				16.52										
KE 12	7.45	7.29	7.68	70.14			0.32	4.42	0.40	0.32		0.25	8.24					
			7.63	70.39			0.33	4.28	0.35	0.33		0.26	8.37					
P 6	5.67	6.39	9.42	70.35			0.28	4.48	0.53	0.56		0.43	7.55					
			9.29	70.48			0.47	4.38	0.48	0.56		0.31	7.35					
KN 18	5.59	5.68	10.39	74.36				4.63					3.62					
			10.52	74.56				4.39					3.45					
LP	4.64	4.35	12.51	76.65				4.64					1.02					
			12.62	76.73				4.61					1.14					
VB 13	2.12	2.12	6.25	15.86	48.23			6.93	12.67	0.85			7.08					
			6.23	15.61	49.25			6.17	12.46	0.87			7.29					
Tectite	1.39	1.37	2.30	14.26	71.80			2.71	1.83	0.85			4.67					
			2.03	13.76	72.70			2.59	1.83	0.77			4.76					
INT 107	12.94	13.33	3.85	1.69	74.15				7.18									
			3.97	1.80	73.88				6.83									
Ceran 1	0.99	0.75	22.00	64.77						2.07		0.49		1.28			2.51	
			21.78	65.05						2.17		0.59		1.33			2.46	
Inter 7	13.67	13.36	2.03	72.92				1.71	9.23									0.23
			2.09	73.42				1.63	8.80									0.23
Cornig B	16.90	17.56	0.88	4.07	63.28	0.65		1.17	9.16					2.71				
			1.21	3.96	62.58	0.85		1.12	8.79					2.75				

<sup>a</sup> valore sperimentale<sup>b</sup> valore di letteratura

TAB. 2 - Errori medi percentuali ( $\epsilon\%$ ) e limiti di rivelabilità per gli elementi considerati.

	Range %	N	Media %	LR	$\epsilon$ %
Na <sub>2</sub> O	1-5	5	2.71	0.29	4.5
	>5	8	10.24		4.0
MgO	1-4	3	2.53	0.13	7.0
	4-7	3	6.41		1.0
	>7	3	28.66		2.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-4	4	1.79	0.09	4.5
	4-16	8	12.33		1.5
	>16	8	25.63		2.0
SiO <sub>2</sub>	<50	7	38.65	0.10	3.0
	>50	16	66.99		1.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<50	2	40.91	0.13	2.0
S	<60	1	53.45	0.06	0.5
K <sub>2</sub> O	1-5	7	3.75	0.06	3.0
	>5	3	12.64		5.0
CaO	1-9	4	6.54	0.06	2.5
	9-13	2	10.99		4.5
	>13	5	42.15		2.5
TiO <sub>2</sub>	1-3	2	2.23	0.09	7.0
	>3	1	37.80		4.5
MnO	<10	1	6.17	0.09	12.5
	>10	1	40.31		1.5
FeO	1-5	5	2.70	0.09	7.0
	5-9	4	7.60		3.0
	9-13	2	11.99		0.5
	>13	1	46.54		0.5

N = numero degli standards

LR = limite di rivelabilità

 $\epsilon$  % = errore medio percentuale

rimentali raccolti a tempi di 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 secondi. Per attenuare gli effetti dovuti alla statistica di conteggio le concentrazioni di Na<sub>2</sub>O calcolate a t = 10, 20, 30, 40 secondi sono state mediate rispettivamente su 4, 3, 2 e 2 misure. In tab. 3 sono riportati i valori di h' e h'' calcolati per ogni standard contenente quantità di Na<sub>2</sub>O superiori all'1%. In fig. 2 sono riportate le curve relative alla variazione di concentrazione di Na<sub>2</sub>O in funzio-

TAB. 3 - Valori delle costanti  $h'$  e  $h''$  e del coefficiente di correlazione lineare ( $r$ ) calcolati dall'equazione (7) per i diversi standards di vetro.

Campione	$h'$	$h''$	$r$
Erta Ale	— 0.0012	1.1349	— 0.38
Lat 2	— 0.0007	1.0246	— 0.33
KE 12	— 0.0045	2.0002	— 0.97
P 6	— 0.0053	1.6911	— 0.94
KN 18	— 0.0073	1.7020	— 0.94
LP	— 0.0051	1.5031	— 0.90
VB 13	— 0.0015	0.7026	— 0.45
Tectite	— 0.0019	0.2767	— 0.66
Int 107	— 0.0025	2.4805	— 0.95
Inter 7	— 0.0048	2.5623	— 0.99
Corning B	— 0.0039	2.7982	— 0.99
Piav 67	— 0.0038	2.5555	— 0.97

ne del tempo per tre diversi standards di vetro e per uno standard di albite.

I valori di  $h'$  riportati in tab. 3 indicano che l'effetto di diffusione è quantitativamente assai variabile. Esso può portare ad una sottostima delle concentrazioni misurate fino al 50% del valore nominale. Nell'albite ed in alcuni vetri il fenomeno di diffusione risulta assente. Ciò si evince dai bassi valori assunti da  $h'$  e dai valori non significativi del coefficiente di correlazione lineare ( $r$ ) calcolato dalla retta di regressione. Per il sodio, il valore  $K_i''$  che compare nella relazione (5) è stato calcolato usando i valori di concentrazione estrapolati a  $t = 0$ .



In matrici silicatiche caratterizzate da bassi tenori di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  questo componente risulta sistematicamente sovrastimato. Poiché questo effetto è stato riscontrato in modo significativo solamente nei campioni con  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$  e  $\text{SiO}_2 > 30\%$  abbiamo ritenuto che tale sovrastima fosse dovuta ad una non perfetta risoluzione delle righe caratteristiche dei due elementi.

Per i campioni con  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 10\%$  e  $\text{SiO}_2 > 30\%$ , è stato trovato empiricamente che tra le concentrazioni osservate e quelle nomi-

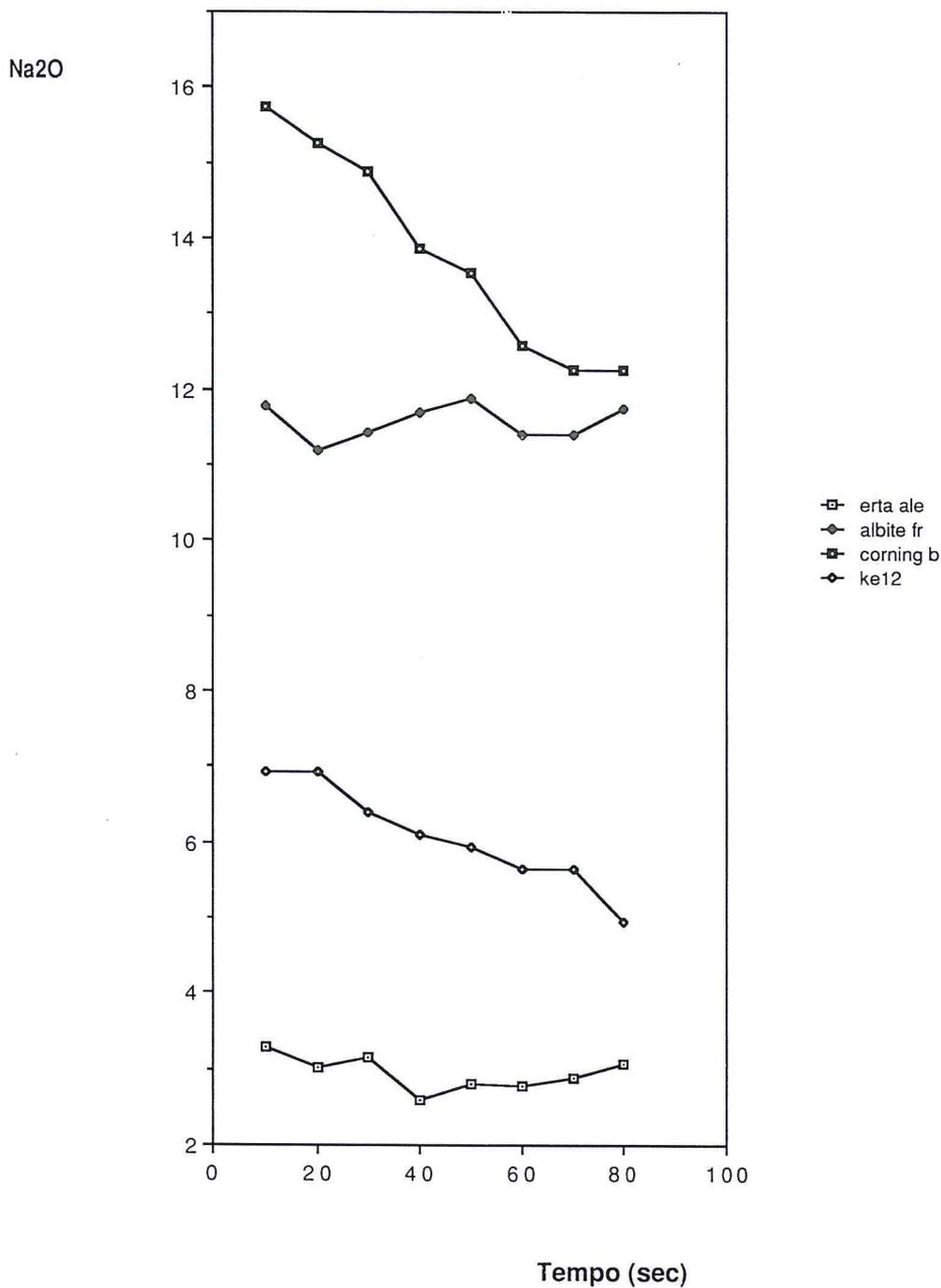


Fig. 2 - Effetto della diffusione del sodio su alcuni standards di vetro e sull'albite.

TAB. 4 - Valori di concentrazione per il componente  $Al_2O_3$  prima e dopo la correzione per l'interferenza Si  $K_\alpha$  e Al  $K_\alpha$  e loro confronto con i dati di riferimento.

Campione	$C^{Al}$	$C^{Al}$ *	$C^{Al}$ **
Diopside	0.43	1.37	0.61
Titanite	1.36	1.58	1.26
KE 12	7.62	8.24	7.68
P 6	9.18	9.94	9.42
KN 18	10.52	10.93	10.39
LP	12.58	13.04	12.51
Int 107	1.79	2.60	1.69
Inter 7	2.08	2.88	2.03
Corning B	3.89	4.65	4.07
Piav 67	1.91	2.76	1.92

$C^{Al}$  = valori di letteratura (in peso %)

$C^{Al}$  \* = valori osservati

$C^{Al}$  \*\* = valori corretti

nali esiste una relazione del tipo:

$$\ln A = a' \cdot \ln C_{os}^{Al}/C_{os}^{Si} + a'' \quad (8)$$

dove  $A = ((C_{os}^{Al} - C_{let}^{Al}) / (C_{os}^{Al})) \cdot 100$  ( $C_{os}^{Al}$  = concentrazione di  $Al_2O_3$  osservata,  $C_{let}^{Al}$  = concentrazione di  $Al_2O_3$  nominale),  $C_{os}^{Si}$  = concentrazione di Si osservata. Le concentrazioni sono espresse in peso %.

In tabella 4 per i campioni contenenti  $Al_2O_3 < 10\%$  e  $SiO_2 > 30\%$  sono riportati i valori nominali, quelli calcolati dal programma e quelli corretti mediante la relazione (8). Per il componente  $Al_2O_3$  il valore  $K_i''$  della relazione (5) è stato calcolato usando le concentrazioni corrette.

Fenomeni di parziale sovrapposizione dei picchi sono stati osservati anche tra le righe Mn  $K_\beta$  e Fe  $K_\alpha$ . La determinazione del contenuto in Fe nella spessartina risulta, infatti, largamente sovrastimata. Tale campione non è stato quindi considerato nella valutazione degli errori medi percentuali relativi alla determinazione del ferro (Tab. 2).

## CONCLUSIONI

L'affidabilità di una metodologia analitica è funzione della precisione e dell'accuratezza. Nel caso della metodologia impiegata la precisione dipende sostanzialmente dalla statistica di conteggio e dalla stabilità dello strumento (fascio elettronico, apparato di conteggio, ecc.), l'accuratezza dalla bontà dei dati di riferimento (in particolare dall'omogeneità dei campioni standard).

Gli errori medi percentuali calcolati dalla relazione (6), salvo rare eccezioni, variano tra il 4% e il 7% per concentrazioni assolute di circa il 3% e tra l'1% e il 4% per concentrazioni assolute superiori al 10%. Tali errori, come pure i limiti di rivelabilità (compresi tra 0,08 e 0,3%), sono comparabili a quelli riportati in letteratura, per analisi effettuate, sugli stessi elementi, mediante microsonda a dispersione di lunghezza d'onda e a dispersione di energia (DUNHAM e WILKINSON, 1978). La metodologia impiegata, poiché prevede il riporto delle analisi ad un numero fisso, permette di determinare i rapporti tra le concentrazioni degli elementi, ma non il loro contenuto assoluto.

Nonostante questa limitazione, si ritiene che essa rappresenti, per le ragioni enunciate nell'introduzione (impiego di fasci elettronici non eccessivamente stabili nel tempo, uso di campioni caratterizzati da strati conduttivi superficiali non perfettamente uguali, ecc.), la più affidabile per l'esecuzione di determinazioni microanalitiche con i sistemi EDAX montati su microscopi elettronici a scansione.

## BIBLIOGRAFIA

- CHANDLER J.A. (1977) - X-ray microanalysis in the electron microscope. Practical Methods in Electron Microscopy, 5 (2). A.M. Glauert, Amsterdam.
- DUNHAM A.C., WILKINSON F.C.F. (1978) - Accuracy, precision and detection limits of energy-dispersive electron-microprobe. Analysis of silicates. *X-ray Spectrometry*, 7, 50-56.
- LIEBHAFSKY H.A., PFEIFFER H.G., WINSLOW E.H., ZEMANY P.D. (1960) - X-ray absorption and emission in analytical chemistry. John Wiley Sons, New York.
- MYKLEBUST R.L., FIORI C.E., HEINRICH K.F.J. (1979) - Frame C: a compact procedure for quantitative energy-dispersive electron probe x-ray analysis. National Bureau of Standards Techn. Note, 1106, Washington, U.S. Government Printing Office.
- NIELSEN C.H., SIGURDSSON H. (1981) - Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. *Am. Mineral.*, 66, 547-552.
- C.M. TAYLOR CORPORATION (1986) - Multi-Element Standard No. 214-30.