



中华人民共和国国家标准

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

Physical and chemical examination of trace evidence in forensic sciences—
Part 6: Scanning electron microscopy

2003-08-19 发布

2004-01-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

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 第 6 部分。

本部分由全国刑事技术标准化技术委员会(CSBTS/TC179)提出并归口。

本部分的起草单位：上海市公安局刑事科学研究所、公安部物证鉴定中心。

本部分起草人：邵致远、梁鲁宁。

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

1 范围

本部分规定了扫描电镜的检验方法。

本部分适用于刑事技术领域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—1992 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

扫描电镜 scanning electron microscope(SEM)

在扫描线圈的磁场作用下,由电子枪发射的电子束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,再经光电转换在荧光屏上观察到反映样品表面形貌的电子图的方法。

3.2

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。

3.3

扫描电镜能谱法 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。

3.4

二次电子 secondary electrons

这是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。

3.5

二次电子成像 secondary electron image

二次电子被检测器接收后成像。它是扫描电镜最基本的成像功能。它的产生区域的深度为数个到数十个 nm,所以是研究样品表面形貌的最有用的工具。

3.6

背散射电子 backscattered electrons

这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。

3.7

背散射电子成像 backscattered electron image

是在样品 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,利用检测器接收后成像,其图像既有形貌信息,也有成分信息。

3.8

电子探针 electron probe

电子枪产生的电子流经多级电磁透镜的缩小聚焦而形成具有一定的能量、强度、斑点直径的电子束。

3.9

固定 fixation

把活体所有各部位的形态尽可能真实地保留下来,使组织中的半流体内含物凝固而不互溶,最大程度地减少在干燥过程时,液体表面张力造成表面的损伤和变形,以及提高样品表面耐真空,耐电子轰击的能力。

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,引起放电。

3.11

表面覆导电膜 conducting coating

扫描生物样品和非导体样品时,样品事先要经过表面导电化处理,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,在图像上形成非自然的明光。

3.13

象散 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

韧致辐射 bremsstrahlung

具有足够能量的粒子(如电子)与物质相互作用而急剧减束时辐射的连续 X 射线谱。

3.16

临界激发能量 critical excited energy

指刚刚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。

3.17

叠加峰 adding peak

它是脉冲处理器产生的假象。由二个相同 E_c 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线路所鉴别,因而在屏幕上出现标识 $2E_c$ 能量的 X 射线。

3.18

逃逸峰 escape peak

逃逸峰是在探测器 Si(Li) 晶体上产生。这是由于当 E_c 能量 X 光子进入探测器后对硅激发产生 SiK 辐射(能量为 1.74 keV)。这些 Si 辐射有机会从探测器的有效探测区内逃逸出去,则探测器测得的辐射能量为 $(E_c - 1.74 \text{ keV})$ 。任何能量大于 2 keV 的 X 射线均可出现机率是很小的逃逸峰。

3.19

基体校正 matrix correction

考虑影响 X 射线强度与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。

3.20

扫描电镜的分辨本领 resolving power for SEM

在二次电子图像上测出能明显分开的两个物点之间的最小距离与放大倍率之比。

3.21

能谱仪的分辨本领 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 峰的半高宽表示。

3.22

放大倍率 magnifying power

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

3.23

有效放大倍率 effective magnifying power

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

4 原理

4.1 扫描电镜的成像原理

由电子枪发射,经会聚透镜和物镜的缩小、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收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,最后由经视频放大器放大,输出,送至显像管的栅极,这样在荧光屏出现一幅亮暗程度不同,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,能较准确地算出它们的绝对含量。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相互比较,经过背景校正,算出它们的相对含量。如果样品中所有元素均在仪器的检测范围之内,则它们的相对含量经归一化后,就能换算为大约的绝对含量。

扫描电镜能谱特别适用于射击残留物、微量金属嵌附物、附着物、微量油漆、电击伤创口等检验。最新的环境扫描电镜可直接分析不导电的或含水的样品,可检测 Li 以下的所有元素,配合图像分析功能,

使微量物证检验更为真实、丰富。

5 仪器

5.1 组成

5.1.1 扫描电镜通常由电子光学系统(电子枪、电磁透镜、光阑、样品室),信号检测、放大、显示的记录系统、电源系统和真空系统组成。

5.1.2 能谱仪通常由半导体探测器、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 分辨本领

5.2.1.1 扫描电镜的分辨本领通常应优于 10 nm。

5.2.1.2 能谱仪的分辨本领通常应优于 150 eV。

5.2.2 放大倍率

通常的扫描电镜放大倍率为 20 倍~100,000 倍。

5.2.3 能谱仪的元素分析范围为 Na¹¹—U⁹²(铍窗口)和 B⁵—U⁹²(超薄窗口)。

5.2.4 检测灵敏度为相对灵敏度是 0.5%wt,绝对灵敏度是 10⁻¹⁴ g。

5.2.5 主元素(大于 20%wt)的相对误差不大于 5%。

6 样品制备

6.1 样品要求

样品应该是化学上和物理上稳定的固体,在真空中及在电子束轰击下不挥发、不变形、无放射性和腐蚀性。

6.2 样品的提取

6.2.1 扫描电镜可在肉眼看不到的极微小附着物上检出有价值的微量物证,最好和痕迹主体一起提取。如主体太大,需在现场提取时应防止工具和灰尘等污染。

6.2.2 尽可能在可疑痕迹附近提取供物证检验的比对样品。

6.2.3 送验嫌疑检材时应同时提供无污染的空白物品。

6.3 非生物检材的样品制备

6.3.1 检材、比对样品、空白样品应在相同的视野下,用相同的方法制备。

6.3.2 微小附着物可直接用双面胶纸粘于样品台上。

6.3.3 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。

6.3.4 金属颗粒样品可用导电胶粘于石墨样品台上。粘接固定时,尽量使样品表面平行于样品台。

6.4 生物软组织的固定与脱水处理

6.4.1 临界点干燥法

按二氧化碳临界点干燥仪手册操作。

6.4.2 冷却断裂法

用液氮使软组织快速硬化,然后借助外力使样品在所要求的部位沿着疏水面断裂,再经过临界点干燥法干燥、脱水处理。

6.5 生物样品与非导体样品的表面导电处理

6.5.1 离子溅射法

按离子溅射仪的手册操作。生物样品首先要按临界点干燥法进行脱水干燥。

6.5.2 真空蒸镀

按真空涂膜机手册操作。生物样品也应事先脱水、干燥。

7 试验方法

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 SEM-EDS 联用

7.2.1 扫描电镜的设置

7.2.1.1 灯丝电流饱和点的调节

按照灯丝发射电流的饱和曲线调节至较小的电压、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。

7.2.1.2 对中及消象散

经过灯丝的位置对中后,将放大率由低向高,反复地调节象散钮以进行象散的修正,使图像清晰。通常要用比观察和摄影的放大率高 1 个~2 个数量级的放大率来修正象散。

7.2.1.3 物镜光阑和工作距离的设置

- 表面粗糙、高低差异很大的样品,用小的物镜光阑和大的工作距离,以获得较大景深;
- 对于低倍观察,用小的聚光镜电流和大的工作距离,使视野变大;
- 对于高倍观察,使用小的光阑孔和短的工作距离,设置大的聚光镜电流,并用较长时间的曝光去补偿低的二次电子发射率;
- 在进行微区元素分析时,工作距离应放在仪器设定的位置上。

7.2.1.4 加速电压的设置

在进行微区元素分析时,加速电压应高于被测元素的临界激发电压的 2 倍~3 倍。在进行定量分析时,推荐使用如下加速电压值:

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

7.2.1.5 调节电子束入射束流的大小

在进行微区形貌观察时,通常为 10^{-11} A~ 10^{-10} A。

在进行微区能谱仪分析时,通常为 10^{-9} A~ 10^{-10} A,使 X 射线的总计算率在 2 000 cps~3 000 cps 范围内(生物样品可在 800 cps 左右),并使死时间小于 30%,在进行定量过程中应保持电子束的稳定。

7.2.2 能谱仪的设置

7.2.2.1 能谱仪的基线校正

旧型号的能谱仪需要 30 min 的预热,才能进行基线和峰位校准。

7.2.2.2 定量分析

调用 X 射线能谱定量分析程序进行定量分析。必要时应使用成分相近的标样进行验证。

7.3 工作模式

7.3.1 面扫描

在样品某个区域作光栅式的从左到右,从上到下,逐点扫描,它可以反映出样品整个区域的面貌和各种元素在该样品区域内的含量变化情况。

7.3.2 线扫描

沿着样品的 X 轴方向(相当于 CRT 的水平方向)进行线扫描,这时信号强度变化作为 CRT 垂直方向的振幅变化被显示出来。

7.3.3 点分析

固定在样品的某一点上进行分析。主要用于确定样品中该点位置的元素成分和含量。

8 结果表述

8.1 电镜分析应附以电镜照片,并注明电镜型号、工作条件和样品制备方法。

8.2 能谱分析以谱图和数据形式,结果更加直观。

8.3 电镜——能谱仪综合分析应附以电镜照片,能谱图或数据。

8.4 结论

8.4.1 电镜——能谱法通常应给出无机元素的定性、定量分析,种类认定;若进行比对检验则提供与比对样品相同或否定的结论。

8.4.2 当电镜—能谱同其它仪器配合使用时,应结合其他仪器的检测结果,用数理统计方法对数据进行处理和综合分析后,给出比对结论及相应的置信度。
