

陶瓷样品外束质子荧光定量分析中样品定位精度的研究

王广甫¹ 鲁永芳²

1 (北京师范大学分析测试中心 北京 100875)

2 (北京师范大学低能核物理研究所 北京 100875)

摘要 通过改变与陶瓷有相似成份的 GBW07306 水系沉积物标准样品的前后位置和角度,研究了陶瓷样品外束质子荧光(External beam proton induced X-ray emission, 外束 PIXE)分析中样品位置对测量结果的影响。并以此为依据分析了陶瓷样品外束 PIXE 定量分析对样品定位精度的要求。结果表明:在质子能量为 2.5MeV、样品距离质子引出窗口 12mm 和质子束入射方向夹角为 30°、Si(Li)探测器在 80°且距离样品 20mm 的实验条件下,沿束流方向位置变化引起的相对误差控制在 5%以内时,样品定位精确度应高于 $\pm 0.14\text{mm}$;样品与质子束夹角变化引起的相对误差控制在 5%以内时,样品角度定位需精确到 $\pm 1.2^\circ$ 。

关键词 外束质子荧光分析, GBW07306 水系沉积物标准参考样, 位置, 误差

中图分类号 TL52

外束质子荧光(External beam proton induced X-ray emission, 外束 PIXE)分析,系将质子束引出加速器真空管道,在大气、 N_2 或 He 气氛中对样品进行 PIXE 分析。PIXE 分析具有灵敏度高、无损、取样量少、准确迅速和多元素同时测定等优点^[1],外束 PIXE 分析不受样品状态(固态、液态和气态)、形状和大小限制,能自动消除待测样品电荷积累,适用于半导体材料和绝缘材料分析^[2,3]。因此,各国 PIXE 分析实验室普遍开展了外束 PIXE 分析,应用于环境、考古、生物和地质学等领域的研究^[2-6]。

古陶瓷的鉴定分析研究是外束 PIXE 分析的重要应用领域之一^[5-9]。由于直接定量分析很难,误差也大,陶瓷外束 PIXE 分析一般采用标准样品刻度法。水系沉积物标准参考样与陶瓷样品成分相似,均匀性和准确度也较好,陶瓷样品的外束 PIXE 分析中均将其作为标准样品^[8]。为保证定量分析的准确性,须在相同实验条件下(几何布局、质子能量等)用标准样品刻度系统灵敏度曲线、分析待测样品。然而更换样品过程中,由于样品架定位精度的限制,前后样品的位置及其与质子束夹角的变化在

所难免。这些变化对测量结果的影响,目前尚无专门讨论,与这一影响密切相关的样品定位精度,也很少提及。中国科学院高能物理研究所为此采用了定位精度达 $1.25\mu\text{m}$ 二维样品台^[9],法国博物馆研究与修复中心(C2RMF)则将样品放置于束流线上进行分析^[10]。本文旨在分析陶瓷样品外束 PIXE 定量分析中样品位置及其与质子束夹角的变化对定量分析结果的影响,并提出样品定位精度要求,为我们设计外束 PIXE 分析样品架提供参考。

1 外束 PIXE 分析装置^[11]

北京师范大学 GIC4117 串列加速器实验室建有 PIXE、RBS(Rutherford backscattering)、高能注入和核反应等束线。在不影响 RBS 分析前提下,我们在该靶室后接外束引出管道作外束 PIXE 分析(图 1)。外束引出管道为有机玻璃,引出窗为 $7.5\mu\text{m}$ 厚 Kapton 膜($\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$)。为使加速器免受 Kapton 膜破裂影响,管道内安装有快速真空保护阀。一旦 Kapton 膜破裂,真空保护阀可在压差作用下快速自动闭合。样品通常置于窗口后 12mm 处,其表面法

线与质子束夹角为 $\theta_0=30^\circ$ 。Si(Li)探测器置于 80° 方向 (CANBERRA 公司 SSL80160), 距样品 20mm。Si(Li)探测系统对 Mn 的 K_α 线的能量分辨率为 159eV (Full width half maximum, FWHM)。

为监测轰击样品的质子数, 在 RBS 靶室中央放

置厚度为 175nm 的金箔, 用 $\Phi 4\text{mm}$ 金硅面垒探测器在 130° 散射角探测 Au 的 RBS 信号。探测器距金箔 67 mm。本文所用质子束能量为 2.5MeV, 束斑直径 (由 RBS 靶室入口光阑孔径决定) 为 3mm。轰击样品的束流约为 1nA。

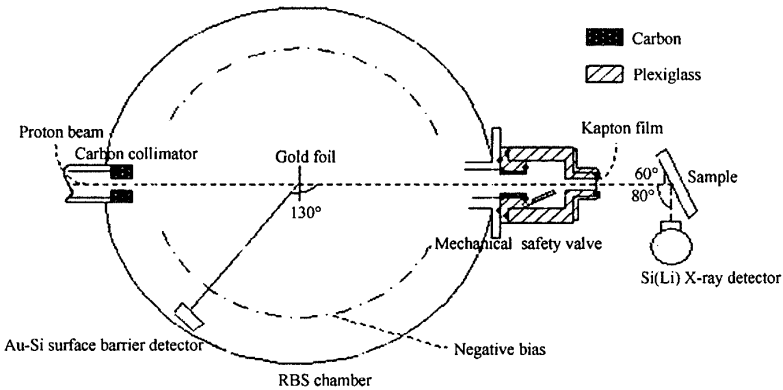


图 1 RBS 靶室及外束 PIXE 管道示意图

Fig.1 Schematic diagram of RBS chamber and external beam PIXE analysis set-up

2 外束 PIXE 定量分析对样品定位精度要求的分析

样品位置变化对外束 PIXE 分析的影响, 表现为 PIXE 能谱中元素峰面积的变化。本文将 PIXE 能谱的元素峰面积用同时采集的 Au 箔 RBS 峰面积作归一化处理(或用空气中 Ar 的峰面积作归一化处理, 见下文)。在其他实验条件不变的前提下, 由归一化峰面积随样品位置及其与质子束入射方向夹角的变化, 探讨样品位置和角度对定量分析的影响。

设质子能量、探测器位置、外束窗口材料和厚度等条件不变, 同一样品多次测量时, 元素 i 的特征 X 射线归一化峰面积 y_i 仅是样品位置和角度的函数, 即:

$$y_i = f_i(x, \theta)$$

(1)

式中, x 为样品到引出窗口的距离, θ 为样品与质子束入射方向的夹角。那么在角度为 θ_0 、距离为 x_0 处样品到引出窗口距离改变单位长度时归一化峰面积的改变量为:

$$\left. \frac{dy_i}{dx} = \frac{\partial f_i(x, \theta_0)}{\partial x} \right|_{x_0}$$

(2)

此位置 x 改变单位距离对元素归一化峰面积造成的相对误差为:

$$\frac{dy_i}{dx} \cdot \frac{1}{y_i(x_0)} = \left. \frac{\partial f_i(x, \theta_0)}{\partial x} \right|_{x_0} \cdot \frac{1}{f_i(x_0, \theta_0)}$$

(3)

如欲将样品位置 x 的变化而引起的误差控制在 $\delta\%$ 以内, 则样品位置定位精度 $\pm \Delta x$ 应满足:

$$\left| \frac{2\Delta x}{f_i(x_0, \theta_0)} \cdot \left. \frac{\partial f_i(x, \theta_0)}{\partial x} \right|_{x_0} \right| \leq \delta\%$$

(4)

$$\Delta x \leq \left| \frac{1}{2} \cdot \delta\% \cdot \frac{1}{\left. \frac{\partial f_i(x, \theta_0)}{\partial x} \right|_{x_0}} \cdot f_i(x_0, \theta_0) \right|$$

(5)

如欲将样品与质子束夹角 θ 的变化而引起的误差控制在 $\varepsilon\%$ 以内, 则样品角度的定位精度 $\pm \Delta \theta$ 应满足:

$$\Delta\theta\leq\left|\frac{1}{2}\varepsilon\%\cdot\frac{1}{\left.\frac{\partial f_i(x_0,\theta)}{\partial\theta}\right|_{\theta_0}}\cdot f_i(x_0,\theta_0)\right| \quad (6)$$

只要测得函数 $f_i(x,\theta_0)$ 和 $f_i(x_0,\theta)$ ，就可由式 (5)、(6) 计算一定误差要求下外束 PIXE 分析对样品定位精度的要求。

3 实验结果及讨论

本文采用 GBW07306 水系沉积物标准参考样(中国地质科学院提供)为测量样品。称取 400mg 标样，小型油压机压制成 $\Phi 10\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ 圆片。图 2 是样品距引出窗 $x_0=12\text{mm}$ 、与质子束入射方向夹角 $\theta_0=30^\circ$ 时得到的外束 PIXE 谱。谱中的 Ar 由空气中的氩(含量约 1%)贡献。图 3 为同时采集到的 Au 箔的 RBS 谱。

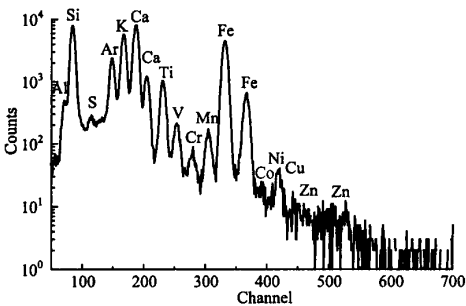


图 2 GBW07306 标样的外束 PIXE 谱
Fig.2 External beam PIXE spectra from GBW07306 sample

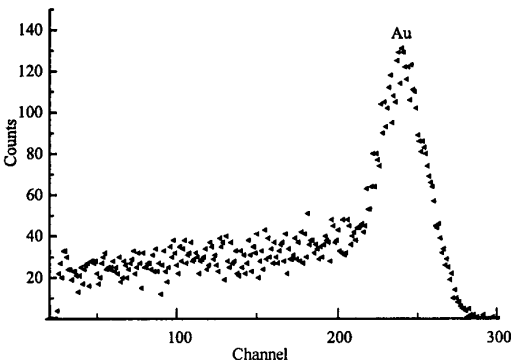


图 3 与图 2 样品同时采集的 175nm Au 箔的 RBS 谱
Fig.3 RBS spectra acquired from a 175nm Au foil bombarded simultaneously with the PIXE sample in Fig.2

3.1 样品位置精度的确定

为测量 $f_i(x,\theta_0)$ ，保持 $\theta_0=30^\circ$ ，依次将标样放在距引出窗 8、10、12、14、16mm 处采谱。用 AXIL 软件解得各元素峰面积，再用相应 RBS 谱 Au 峰面积作归一化处理。图 4 为 Ar 及标样中 Fe、Ca、Si 等元素归一化峰面积随位置的变化，图中虚线为数据拟合结果。从图 4 可见，Fe、Ca 和 Si 等的归一化峰面积随距离增加而减小，均呈趋势大体一致的线性关系。样品至引出窗的距离增大使质子引发的特征 X 射线产额降低，其可能原因有：

- (1) 空气散射引起的质子损失增大，轰击到样品上的质子数减少。
- (2) 质子的能量损失增大，到达样品表面的质子能量降低。对于厚样品，入射质子能量的降低将导致质子在样品中的射程变短，元素的特征 X 射线产额降低。
- (3) 探测器对样品所张立体角变小，特征 X 射线探测效率降低。
- (4) 探测器与样品夹角会改变，样品对 X 射线的自吸收也随之变化。

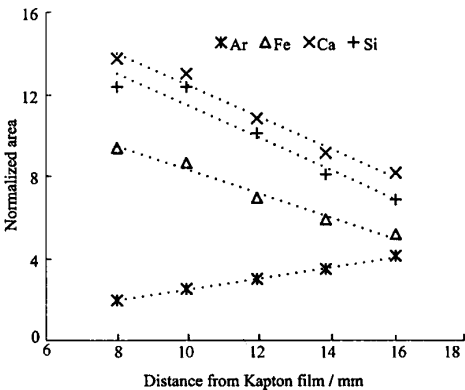


图 4 Ar、Fe、Ca 和 Si 等元素归一化峰面积随位置变化
Fig.4 Normalized peak areas of Ar, Fe, Ca and Si in a sample at different positions

当然，空气中 Ar 的特征 X 射线峰随样品-引出窗距的增大而变强。

图 4 中拟合得到 Fe 元素的趋势线方程是：

$$f_{\text{Fe}(x,\theta_0)}=-0.5607x+13.929 \quad (7)$$

将 $x_0=12\text{mm}$ 和式 (7) 代入式 (5) 得：

$$\Delta x \leq 6.42 \cdot \delta \% \tag{8}$$

若欲将样品定位所造成 Fe 的测量误差控制在 5% 以内，则 $\Delta x \leq 0.33\text{mm}$ 。用 Si、Ca 等元素得到的结果和 Fe 元素相近。

通常情况下，可改用空气中的 Ar 峰面积作归一^[8]。图 5 是对 Ar 峰归一后 Fe、Ca 峰面积随样品位置的变化情况，虚线为拟合得到的二项式趋势线。

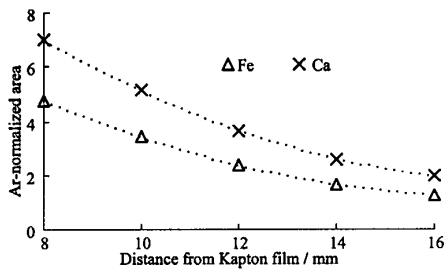


图 5 Fe、Ca 元素对 Ar 的归一化峰面积随样品位置的变化
Fig.5 Ar-normalized peak areas of Fe and Ca peak areas in a sample at different positions

Fe 元素的趋势线方程和 Δx 为：

$$f_{Fe(x,\theta_0)} = 0.0399x^2 - 1.3956x + 13.368 \tag{9}$$

$$\Delta x \leq 2.7 \cdot \delta \% \tag{10}$$

将 Fe 测量误差控制于 5% 的 $\Delta x \leq 0.14\text{mm}$ 。

Ca 的趋势线方程为：

$$f_{Ca(x,\theta_0)} = 0.0517x^2 - 1.8681x + 18.623 \tag{11}$$

同样条件下得 $\Delta x \leq 0.15\text{mm}$ 。这表明用 Ar 峰对各元素峰面积作归一时，要使位置变化引起的相对误差小于 5%，样品定位精度须达 $\pm 0.14\text{mm}$ 。

3.2 样品角度定位精度的确定

标样—引出窗距保持在 $x_0=12\text{mm}$ ，将标样与束流间夹角分别左右倾 5° 和 10° ，测量元素归一化峰面积随角度的变化。测得 $f_i(x_0,\theta)$ 如图 6。

空气中 Ar 的归一化峰面积不随样品角度变化 (测量值涨落 $<1\%$)，因为改变标样与束流间夹角不改变质子束穿越空气的路径长度和这一段空气对探测器所张立体角。

标样中各元素的归一化峰面积随样品与质子束入射方向夹角增大，且轻元素的这一变化越趋明显。图 7 是标样与质子束夹角减小 $\Delta\theta$ 前后的几何布局示意图。实线表示标样最初所在位置，虚线为改变 $\Delta\theta$ 角度后的位置。标样与质子束夹角减小 $\Delta\theta$ 后，标样中同一深度处激发的特征 X 射线在标样中的路径变长，自吸收效应变大，这种自吸收效应对低能 X 射线影响更大。另外，标样角度改变时，质子束在标样上的投影面积随之改变，此面积对探测器所张立体角也会变化。这也会对分析结果产生影响。

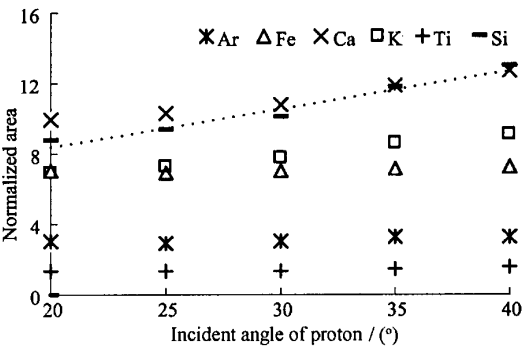


图 6 Ar、Fe、Ca、K、Ti 和 Si 等元素归一化峰面积随样品与质子入射方向夹角的变化
Fig.6 Normalized peak areas of Ar, Fe, Ca, K, Ti and Si in a sample at different incident angle of the proton beam

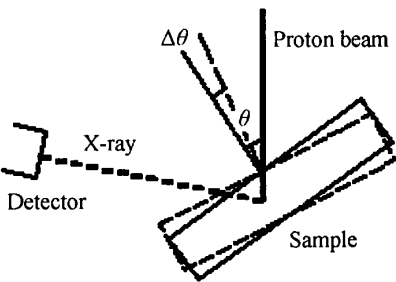


图 7 标样与束流夹角变化引起的几何布局变化
Fig.7 Geometry change of X-rays in a sample at different incident angle of the proton beam

以图 6 中变化趋势最明显的 Si 元素为分析对象，得到其拟合趋势线方程为：

$$f_{Si(\alpha_0,\theta)}=0.2198\theta+3.9755 \tag{12}$$

将 $\alpha_0=30^\circ$ 和式(12)代入式(6)得:

$$\Delta\theta\leq 24\cdot\varepsilon\% \tag{13}$$

若要将样品角度定位误差所造成 Si 的测量误差控制在 5%以内,则 $\Delta\theta\leq 1.2^\circ$ 。

因 Ar 归一化峰面积不随样品角度变化,因此用 Ar 峰面积作归一时,对角度的定位精度要求不变。鉴此,要把样品与质子束入射方向夹角定位误差引起的测量结果的相对误差控制在 5%内,样品角度定位须精确到 $\pm 1.2^\circ$ 。

4 结 论

通过分析建立了外束 PIXE 分析时样品定位不准所造成的测量误差和样品定位精度之间的关系,由 GBW07306 水系沉积物标准样品的位置变化和与质子束的夹角变化,研究了样品位置对外束 PIXE 定量分析陶瓷的影响。分析了陶瓷样品外束 PIXE 定量分析对样品定位精度的要求。结果表明:在质子能量为 2.5MeV、样品-引出窗距为 12mm、与质子束入射方向夹角为 30° 、Si(Li)探测器在 80° 且距离样品 20mm 的实验条件下,以 Ar 峰面积对各元素峰面积作归一时,要把束流方向样品位置变化引起的测量误差控制在 5%以内,样品定位精度需要达 $\pm 0.14\text{mm}$;欲将样品与质子束夹角变化引起的测量误差控制在 5%以内,则样品角度定位要好于 $\pm 1.2^\circ$ 。另外,在本文的实验条件下,可利用式(10)和(13)建立的测量误差和样品定位精度的关系,根据测试精度的要求来确定样品的定位精度,这也为样品架的设计提供了依据。

参考文献

1 任炽刚, 承焕生, 汤国魂, 等. 质子 X 荧光分析和质子显微镜. 北京: 原子能出版社, 1981: 1-152

REN Chigang, CHENG Huansheng, TANG Guohun, *et al*, PIXE and proton microscopy. Beijing: Atomic Energy Press, 1981: 1-152

2 Williams E T. Nucl Instrum Meth Phys Res, 1984, B3(1-3): 211-219

3 Doyle B L, Walsh D S, Lee S R. Nucl Instrum Meth Phys Res, 1991, B54(1-3): 244-257

4 Moser M, Bubb I F, Johnston P N, *et al*. Nucl Instrum Meth Phys Res, 1998, B136(1-4): 841-845

5 Moser M, Bubb I F, Johnston P N, *et al*. Nucl Instrum Meth Phys Res, 1998, B139(1-4): 164-168

6 CHENG Huansheng, HE Wenquan, TANG Jiayong, *et al*. Nucl Instrum Meth Phys Res, 1996, B118(1-4): 377-381

7 何文权, 熊樱飞. 文物保护与考古科学, 2003, 15(3): 13-20

HE Wenquan, XIONG Yingfei. Cultural Relics Conserv Archaeol, 2003, 15(3): 13-20

8 张 斌. PIXE 在古陶瓷古玻璃产地中的应用研究. 博士论文, 上海: 复旦大学, 2004

ZHANG Bin. A study of application of PIXE to provenance determination of ancient ceramics and glasses, PhD thesis, Shanghai, Fudan University, 2004

9 沙 因, 王 昕, 冯松林, 等. 考古文物与现代科技. 北京: 人民出版社, 2000. 45-49

SHA Yin, WANG Xin, FENG Songlin, *et al*. Archaeologic cultural relics studies and modern science and technology, Beijing: People Publishing House, 2000. 45-49

10 Calligaro T, Dran J C, Klein M. Nucl Instrum Meth Phys Res, 2003, A504(1-3): 213-221

11 鲁永芳, 王广甫, 北京师范大学学报(自然科学版), 2006, 42(6): 588-591

LU Yongfang, WANG Guangfu. J of Beijing Normal University (Natural Science), 2006, 42(6):588-591

Effects of sample position on external beam PIXE analysis of porcelain samples

WANG Guangfu¹ LU Yongfang²

1 (Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875)

2 (Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract The influence of sample position on analyzing Ar, Si, Ca and Fe by external beam PIXE was studied by changing the position or direction of a GBW07306 sample. Precision requirements of sample-detector distance and incidence angle of the proton beam was determined. To control the PIXE analysis results with an accuracy of better than 5%, the displacement of sample position should be within $\pm 0.14\text{mm}$ and the angle change within $\pm 1.2^\circ$.

Keywords External beam proton induced X-ray emission, GBW07306 sample, Position, Error

CLC TL52