

外束 PIXE 分析装置及其初步应用

鲁永芳¹ 王广甫²

(1 北京师范大学低能核物理研究所 北京 100875)

(2 北京师范大学分析测试中心 北京 100875)

摘要 在 GIC4117 串列加速器上引出质子外束,引出窗口采用 7.5 μm 厚 Kapton 膜。在外束管道前的 RBS 靶室中放置 175nm 金箔和金硅面垒探测器,可在外束 PIXE 分析的同时,用 Au 的 RBS 峰面积来监测束流积分。利用这一装置对古陶瓷和 2 幅书法作品进行分析。

关键词 外束 PIXE 陶瓷 书法

引言

质子激发 X 荧光分析技术是 20 世纪 70 年代发展起来的离子束分析技术的一个重要分支^[1]。此方法最初把样品放在真空靶室中进行分析,称为真空 PIXE。随着分析技术的发展和实际应用的需要,又出现外束 PIXE 分析技术。外束 PIXE 分析就是将质子束从加速器的真空管道中引出,在大气中对样品进行分析。PIXE 分析本身具有灵敏度高、样品需求量小、分析速度快、可多元素同时分析和不破坏样品宏观结构等优点,而外束 PIXE 分析又增添样品状态(固态、液态和气态)、形状和大小不受限制;能自动消除待测样品上的电荷积累,适用于半导体材料和绝缘材料的分析等长处^[2,3]。由于其具有以上优点,外束 PIXE 特别适于对珍贵文物和完整器物的无损分析。

本文介绍新建立的外束 PIXE 分析装置及其在陶瓷和书法作品分析上的初步应用。

1 外束 PIXE 分析装置

外束 PIXE 装置是在不影响 RBS 分析情况下,在 RBS 靶室后添加外束引出管道而建立起来的。

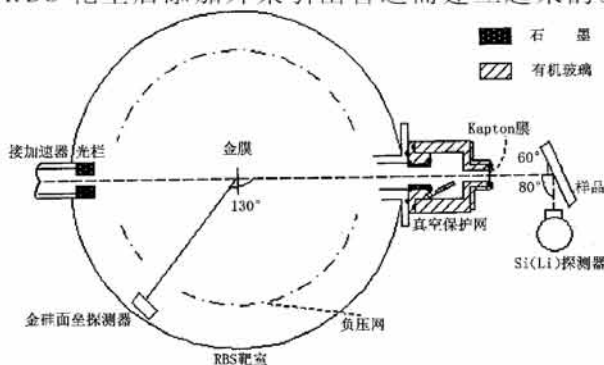


图1 RBS靶室及外束PIXE装置示意图

在 RBS 靶室入口法兰处装有石墨做的光栏,以限制质子束的束斑大小,可根据实际需要选用不同孔径的光栏。RBS 靶室中央放置厚度约 175nm 的金箔。并用金硅面垒探测器在散射角 130° 处采集 Au 的 RBS 信号,用来监测外束 PIXE 分析的束流积分。金硅面垒探测器直径 4mm,距离金箔 67mm。

外束引出管道主要由快速真空保护阀和引出窗口组成。引出窗口采用 7.5 μm 的 Kapton (C₂₂H₁₀O₅N₂) 膜隔离真空与大气。为在 Kapton 膜破裂时保护加速器,在管道内安装自制的快速真空保护阀,一旦 Kapton 膜破裂,由于大气与真空之间的压力差,快速真空保护阀可以快速地自动闭合。为试验快速真空保护阀的可靠性,在 RBS 靶室真空度为 3 × 10⁻⁶ Torr,加速器端压为 1.25MeV 时,人为破坏 Kapton 膜,加速器高压和离子源没有受到影响,RBS 靶室真空也在十几秒钟内恢复到初始值。

考虑到样品距离窗口的远近和 Si(Li) 探测器的摆放(见图 1),测量中我们选择样品放置在距离窗口 12mm 处,和质子束夹角为 60°。CANBERRA 公司 SSI80160Si(Li) 探测器距离样品 20mm,与质子束夹角为 80°,用来采集质子激发产生的 X 射线能谱。探测系统对 Mn 的 K_α 线的能量分辨率(FWHM)为 159eV。

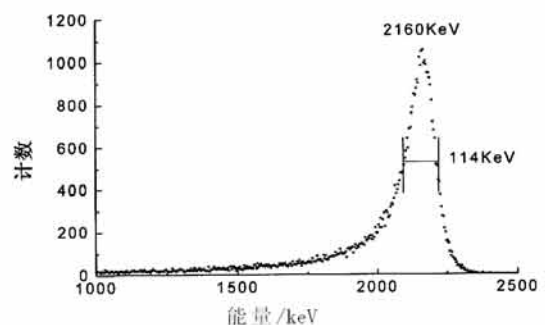


图2 12mm 处质子束能谱图

一般样品放在距出射窗口12mm处,图2为距Kapton膜12mm处用金硅面垒探测器测得的质子束能谱图。从图2可以得到质子到达样品表面时的能量为2160KeV,能散(FWHM)为114KeV。

为检验外束PIXE分析装置,对GBW 0706水系沉积物标准样品进行外束PIXE分析并同时在RBS靶室采集175nm厚金箔的RBS谱,得的外束PIXE谱和RBS谱(见图3,4)。

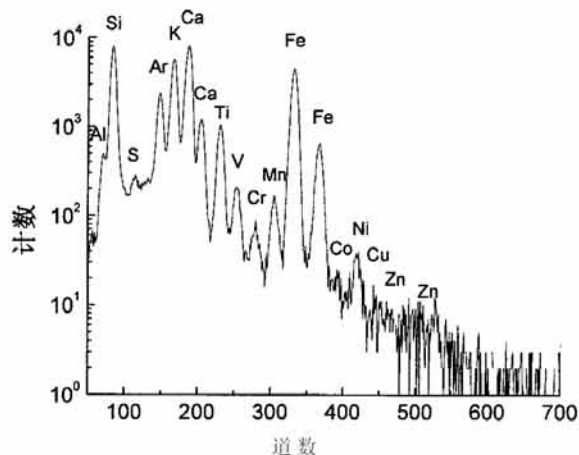


图3 标样GBW 07306的外束PIXE谱

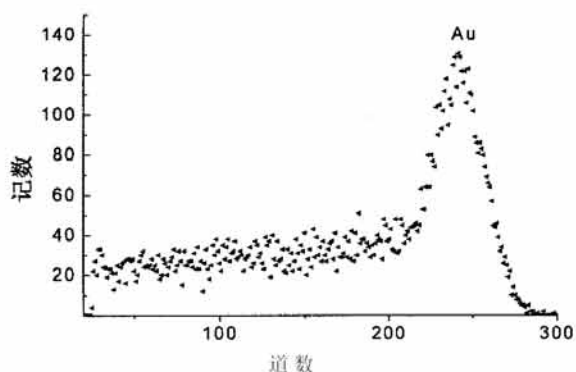


图4 和图3同时采集的175nm厚金箔RBS谱

水系沉积物标准参考样与陶瓷样品具有相似的成分,具有较好的均匀性和准确度^[4]。在陶瓷样品外束PIXE分析中常作为标样。GBW 07306水系沉积物粉末标准样品在中国地质科学院购得。外束PIXE分析用GBW 07306样品为直径为1mm,厚约1.5mm的圆片,是用10t/cm²的小型油压机压制的。

图3中Al以上各元素的峰清晰可见,且各元素峰能够很好的区分开。图中的Ar峰是质子轰击空气中的氩(约占1.3%)激发出的特征x射线所致。在外束PIXE分析中,也可以利用Ar峰来监测入射到样品上束流的相对大小^[5]。从图4的RBS谱,用SMNRA程序拟和得到质子数和立体角的乘积后,计算得到打到样品上的束流积分为 $1.5 \times 10^{-7}C$ 。

2 外束PIXE分析在陶瓷和书法作品分析中的初步应用

由于外束PIXE分析具有灵敏度高、分析速度快、多元素同时分析能力强、对样品形状大小没有限制和不破坏样品宏观结构等一系列特点,因此特别适于对珍贵文物和完整器物的无损分析。近年来应用PIXE分析技术对古陶瓷的产地、年代及真伪鉴定方面取得很多成果^[4-8]。在成功引出质子外束并对GBW 07306水系沉积物标准样品进行定性分析后,我们对陶瓷样品和两幅书法作品进行外束PIXE分析。

图5是古官窑钧瓷和现代仿制品外束PIXE谱图。从图5中明显看到古官窑钧瓷中Zn含量很低,而现代仿制品中Zn含量较高,这也是目前古陶瓷鉴定中的依据之一^[8]。

图6是两位不同作者书法作品中印章部位的外束PIXE谱图。从图6中明显看到两位作者印章的元素成分有很大区别。特别是印章2中含有大量S6和Pb,而印章1中几乎没有这两种元素。鉴于不同作者印章成分组成的差别^[9],可以通过外束PIXE对作品印章的分析来判断作品的真伪。

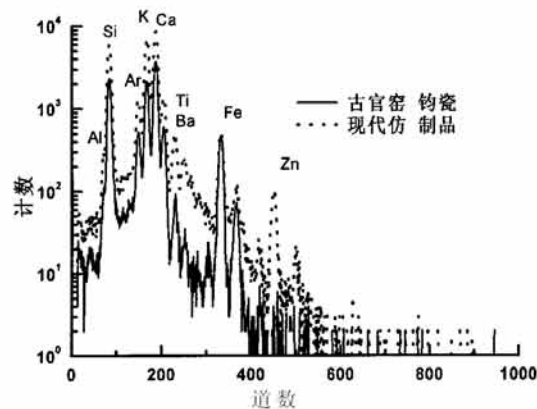


图5 古官窑钧瓷和现代仿制品外束PIXE谱图

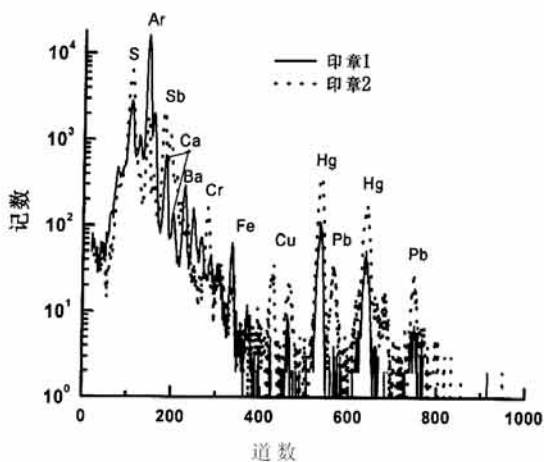


图6 两位不同作者书法作品中印章部位的外部PIXE谱图

3 结论

通过在RBS靶室后加外束引出管道,在北京师范大学GIC4117串列加速器上成功实现外束PIXE分析。在获得GBW 07306标样的外束PIXE谱后,对陶瓷和书法作品的印章进行定性分析。目前,积极联系购买厚样品PIXE分析软件GUPXWIN,相信很快就可以实现对外束PIXE的定量分析,并在文物、环境和生物等领域开展工作。

参考文献

- 1 任焯刚,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
- 2 Williams E. T., PIXE analysis with external beams: systems and applications, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1984, 3:211
- 3 Doyle B. L., Walsh D. S., and Lee S. R., External micro-ion-beam analysis (X-MIBA), Nuclear Instruments and

Methods in Physics Research B, 1991, 54:244

- 4 Cheng Huangsheng, He Wenquan, Tang Jiayong, et al, PIXE analysis of ancient Chinese Qing Dynasty porcelain, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1996, 118:377~381
- 5 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
- 6 郭景康,承焕生,陈显求. 用PIXE技术测定古代建窑“御供”和“进展”瓷片的主量、痕量化学组成. 中国陶瓷, 1999, 35(3):1~4
- 7 赵维娟,李国霞,谢建忠等. 用PIXE方法分析汝州张公巷窑与清凉寺窑青瓷胎的原料来源. 科学通报, 2004, 49(19):2020~2023
- 8 沙因,王昕,冯松林等. 中国古陶瓷的外束PIXE研究//现代科技考古研讨会文集编委会编,考古文物与现代科技,北京:人民出版社,2000
- 9 那娜,欧阳启明,乔玉青等. 傅里叶变换红外光谱和近红外傅里叶变换拉曼光谱法无损鉴定中国字画,光谱学与光谱分析, 2004, 24(11):1327~1339

The facilities of external beam PIXE analysis and its preliminary applications

Wang Guangfu¹ Lu Yongfang²

(1. Analytical and Testing Center, Beijing, 100875, China)

(2. Institute of Low energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing, 100875, China)

Abstract The facilities of external beam PIXE analysis have been set up at Tandemron Accelerator Lab of Beijing Normal University. A 7.5 μm thick Kapton film was used to seal the vacuum window. For measuring the number of incident proton, an Au(Si) surface barrier detector was employed to acquire the RBS spectrum of the 175 nm Au foil in the RBS chamber. Some porcelain and calligraphy spectra of extra beam PIXE acquired by the facilities were presented.

Key words external beam PIXE Porcelain calligraphy

(下接第61页)

标准偏差小于10%。本方法不仅更加适合用于环境样品中痕量芥子气的分析与检测,而且能够满足国际化武核查的需要。同时,也可为其他种类日本遗弃在华化学武器的监控,提供必要的参考。

参考文献

- 1 许大年等. 气相色谱法检测土壤中残留的微量芥子气,防化研究, 2003(3):13~15

Determination of trace mustard gas in soils by gas chromatography-mass spectrometry

Zhou Shikun Xu Danian Zhao Chonglin

(Research Institute of Chemical Defense, Beijing 102205)

Abstract Trace mustard gas (HD) in soils was determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) with selected-ion monitoring (SIM). HD was extracted from soils with dichloromethane, the extract could be analysed by GC/MS after clean-up, concentration and spiking with butyl sulfide (internal standard). In this method, 0.02 mg/kg HD in soils could be quantitatively detected; the recoveries were above 70% and the RSD were less than 10%.

Key words Gas chromatography-mass spectrometry Mustard gas Soils