

样品位置对外束 PIXE 分析的影响

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:通过改变标准样品的前后位置和摆放角度, 研究样品位置对外束 PIXE 分析中 Ar、Si、Ca、Fe 等元素的特征 X 射线归一化峰面积的影响, 并以此为依据分析外束 PIXE 对样品定位精度的要求。结果表明: 为使由样品位置变化引起的相对误差在 5% 以内, 样品摆放位置需精确到 ± 0.14 mm; 为使由样品角度引起的相对误差在 5% 以内, 样品摆放角度需精确到 $\pm 1^\circ$ 。

关键词:外束 PIXE; GBW07306 水系沉积物标准参考样; 位置; 误差

中图分类号: TL52

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)01-0067-05

Influence of Sample Position on External Beam PIXE Analysis

LU Yong-fang¹, WANG Guang-fu^{2,*}

(1. *Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;*

2. *Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

Abstract: The influence of sample position on the determinations of Ar, Si, Ca and Fe in external beam PIXE analysis was studied by changing the sample position and angle between sample and external beam line. The results indicate that a position displacement of ± 0.14 mm, or an angle change of $\pm 1^\circ$, can each introduce a relative uncertainty of 5%.

Key words: external beam PIXE; GBW07306 sample; position; error

外束 PIXE 分析是将质子束从加速器的真空管道中引出, 在大气或 N_2 、He 等气氛中对样品表面层进行 PIXE 分析。由于难以直接进行定量计算, 且计算误差也大, 所以, 通常采用标准样品刻度法, 即在确定的实验条件下(固定的几何布局、质子能量等), 用标准样品刻度系统的灵敏度曲线和用待测样品的分析结果来计算

待测样品中各元素含量^[1-5]。在实验几何布局中, 金硅面垒探测器和 Si(Li)探测器的位置在分析过程中保持不变。而在更换样品过程中, 样品位置的变化(如样品距引出窗口前后位置、样品与质子束流间的角度)可能会引起分析误差。中国科学院高能物理研究所采用二维扫描样品台, 精度可达 $1.25 \mu\text{m}$ ^[6], 而法国博物馆研

收稿日期: 2006-09-18; 修回日期: 2006-11-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10435020)

作者简介: 鲁永芳(1980—), 女, 河北高碑店人, 硕士, 凝聚态物理专业

* 通讯作者: 王广甫, 电话: 010-62208271

究与修复中心直接将样品用链子吊在束流线上分析^[7]。实验中,样品位置对分析结果产生的影响,目前还未见报道。因此,本工作分析研究样品位置对外束 PIXE 分析的影响,并提出外束 PIXE 分析对样品位置精度的要求。

1 外束 PIXE 分析装置

北京师范大学 GIC4117 串列加速器可提供 0.3~3.2 MeV 质子束。外束 PIXE 分析采用 2.5 MeV 质子束。此加速器原有真空质子荧光、卢瑟福背散射(RBS)、高能注入和核反应 4 条束流线。外束 PIXE 分析在不影响 RBS 分析情况下,通过在 RBS 靶室后添加外束引出管道实现。外束引出窗口采用 7.5 μm 厚 Kapton 膜。图 1 为外束 PIXE 分析系统示意图。

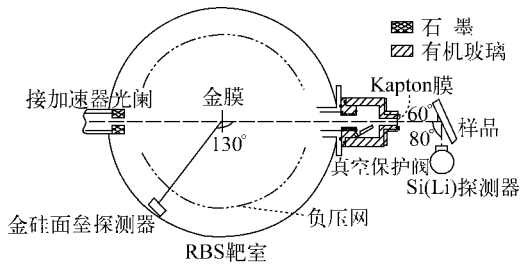


图 1 RBS 靶室及外束 PIXE 管道示意图

Fig.1 Schematic diagram of Rutherford backscattering and external beam PIXE

RBS 靶室中央放置厚度约 175 nm 的金箔,并用金硅面垒探测器在散射角 130° 处探测金箔的 RBS 信号。金硅面垒探测器直径为 4 mm,距离金箔表面 67 mm。引出质子束束斑直径为 3 mm,束流约为 1 nA。X 射线用 CANBERRA 公司 SSI80160 型 Si(Li) 探测器测量,探测系统对 Mn 的 K_α 线的能量分辨率(FWHM)为 159 eV。

引出窗口与样品间距离为 12 mm,样品表面到探测器的距离为 20 mm,质子束与样品表面间的夹角为 60° ,与探测器法线间的夹角为 80° 。实验所用质子束能量为 2.5 MeV,经引出窗口和 12 mm 的空气,打到样品表面的实际能量约为 2.16 MeV。

2 样品位置对外束 PIXE 分析的影响

采用 GBW07306 水系沉积物有证标准物质作为标准样品。GBW07306 水系沉积物与陶瓷样品具有相似的基体组成,具有较好的均匀性和准确度^[5]。标样在中国地质科学研究所购得。称取 400 mg 标样,用 10 t/cm^2 的小型油压机压制成直径为 10 mm、厚约 1.5 mm 的圆片作为标准样品。图 2 为此标准样品距引出窗口 12 mm、与质子束间夹角为 60° 时采集得到的外束 PIXE 谱。谱中出现的 Ar 峰是质子穿过空气时空气中的氩气(含量约 1%)受激发产生的特征 X 射线,标样本身不含有 Ar 元素。

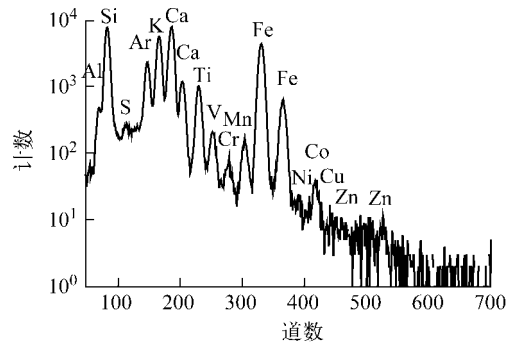


图 2 标样 GBW07306 的外束 PIXE 谱

Fig.2 External beam PIXE spectrum of GBW07306 sample

2.1 样品距引出窗口位置对外束 PIXE 分析的影响

由于标样不导电,很难直接测量轰击到标样上的质子束流积分。为对元素特征 X 射线峰面积做归一,采集外束 PIXE 谱的同时,在 RBS 靶室内采集金箔的 RBS 信号^[8-9]。为检验样品位置对外束 PIXE 分析的影响,在保持样品表面和质子束夹角为 60° 恒定不变情况下,依次将标样放在距引出窗口 8、10、12、14、16 mm 处采谱。用 AXIL 软件解得各元素峰面积,再用相应 RBS 谱 Au 峰面积对各元素峰面积做归一。图 3 为 Ar 及标样中含量较多的 Fe、Ca、Si 等元素归一化峰面积随位置的变化。图中虚线为拟合得到的线性趋势线。Fe、Ca 和 Si 等元素归一化峰面积随距离的增加而减小,均呈线性关系,且变化趋势大体一致。这一变化由如下原因造成。

1) 随样品到引出窗口距离的增大,质子在空气中所走的路径变长,因空气散射造成的质子损失增大,轰击到样品上的质子数减少,元素的特征 X 射线强度变弱。

2) 随样品到引出窗口距离的增大,质子在空气中的路径变长,质子在空气中的能量损失变大,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直接导致质子在样品中的射程变短,样品中各元素产生的特征 X 射线强度变弱。

3) 随样品到引出窗口距离的增大,样品离 Si(Li)探测器相应变远,探测器对样品所张立体角变小^[10],且空气对 X 射线的吸收变强,特征 X 射线探测效率降低。

4) 随样品到引出窗口距离的增大,探测器与样品夹角发生改变,样品的自吸收也随之发生变化,这也对 PIXE 分析结果产生一定影响。

平均能量的改变以及探测器对标样前空气所张立体角的变化也会对 Ar 的归一化面积产生影响。

2.2 样品摆放角度对外束 PIXE 分析的影响

样品与质子束间的夹角为 60°。为研究样品与束流间角度的改变对样品测量的影响,在标样到引出窗口距离保持 12 mm 不变的情况下,又分别将标样与束流线间的夹角左倾 5°和 10°、右倾 5°和 10°,测量元素归一化峰面积随角度的变化。测量结果如图 4 所示。

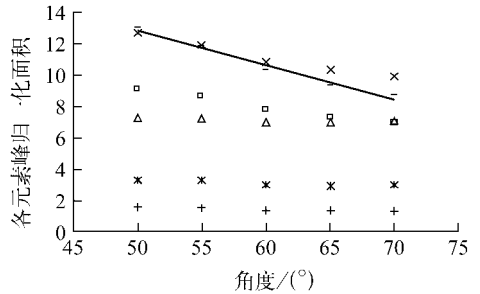


图 4 Ar、Fe、Ca、K、Ti 及 Si 等元素归一化峰面积随角度的变化

Fig. 4 Normalized peak area of Ar, Fe, Ca, K, Ti and Si vs. sample angle

*—Ar; △—Fe; ×—Ca; □—K; +—Ti; ——Si

从图 4 可见,空气中的 Ar 归一化峰面积不随角度变化,计算表明,各值间涨落小于 1%。这是因为,改变标样与束流间夹角,并未改变质子束穿过空气的路径长度和这一段空气样品对探测器所张立体角。因此,探测器探测到的 Ar 特征 X 射线归一化产额不随样品摆放角度改变而变化。

对于标样中的各元素,从图 4 可看出:归一化峰面积随角度的增加而减小,且越是轻元素趋势越明显。图 5 为标样表面与质子束夹角增大 $\Delta\theta$ 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。标样与质子束夹角增大 $\Delta\theta$ 后,标样同样深度处受质子激发产生的特征 X 射线在到达探测器前在标样中通过的路径变长。因此,标样的自吸收现象更为明显,而这种自吸收现象对低能 X 射线的影响更大。所以,轻元素的特征 X 射线归一化峰面积随角度变化更为明显,这与

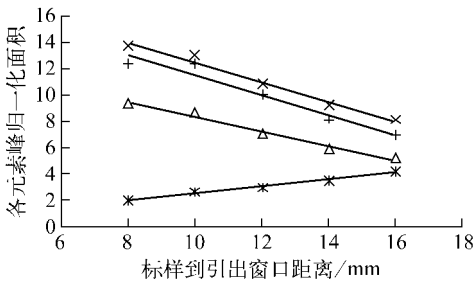


图 3 Ar、Fe、Ca 及 Si 等元素归一化峰面积随位置的变化

Fig. 3 Normalized peak area of Ar, Fe, Ca and Si vs. sample position
*—Ar; △—Fe; ×—Ca; +—Si

与标样中各元素的变化趋势相反,Ar 归一化峰面积与标样到引出窗口的距离成正比。这主要是因为 Ar 特征 X 射线峰是由质子穿过样品与外束窗口间的空气时轰击空气中的 Ar 而产生的。随标样到引出窗口距离的增大,质子在空气中的路径变长,Ar 的特征 X 射线强度变强。拟合得到其线性方程为 $y=0.2631x-0.137$,在 x 轴上的截距为 0.52 mm。这说明,从引出窗口到距离其 0.52 mm 这段空气中,质子轰击 Ar 产生的 X 射线不能被探测器探测。除质子在空气中穿过的路径长度的影响外,由于标样位置变化而引起的质子束散射、质子束

图4所示的实验现象一致。另外,标样与质子束夹角改变时,质子束在标样上的投影面积随之改变,而此面积对探测器所张立体角也随之发生变化,这对分析结果也产生了影响。

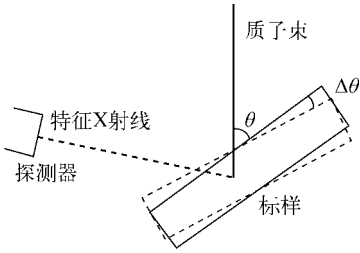


图5 标样与束流夹角增大 $\Delta\theta$ 前后
标样几何布局示意图

Fig. 5 Schematic diagram of external beam PIXE analysis with sample angle changed by $\Delta\theta$

3 外束 PIXE 分析对样品定位精度要求

设各元素特征 X 射线归一化峰面积与样品位置和角度的函数关系式为:

$$y = f(x, \theta) \quad (1)$$

其中: x 为样品与引出窗口间的距离; θ 为样品与质子束间的夹角; y 为特征 X 射线归一化峰面积。

在角度为 θ_0 、距离为 x_0 处样品与引出窗口间的距离改变单位长度时归一化峰面积的改变量为:

$$\left. \frac{dy}{dx} = \frac{\partial f(x, \theta_0)}{\partial x} \right|_{x_0} \quad (2)$$

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:

$$\frac{dy}{dx} \cdot \frac{1}{y(x_0)} = \left. \frac{\partial f(x, \theta_0)}{\partial x} \right|_{x_0} \cdot \frac{1}{f(x_0, \theta_0)} \quad (3)$$

设因 x 变化引起的误差小于 5% 时, 位置精度为 $\pm \Delta x$, 则有:

$$\frac{2\Delta x}{f(x_0, \theta_0)} \cdot \left. \frac{\partial f(x, \theta_0)}{\partial x} \right|_{x_0} \leq 5\% \quad (4)$$

$$\Delta x \leq 2.5\% \cdot \frac{1}{\left. \frac{\partial f(x, \theta_0)}{\partial x} \right|_{x_0}} \cdot f(x_0, \theta_0) \quad (5)$$

取 $x_0 = 12 \text{ mm}$, $\theta_0 = 60^\circ$ 。图3中拟合得到的 Fe 元素的趋势线方程为 $y = -0.5607x +$

13.929 。代入式(5), 得 $\Delta x \leq 0.3 \text{ mm}$ 。对元素 Si、Ca, 得到的结果与 Fe 元素的结果相同。Ar 元素的趋势线方程为 $y = 0.2631x - 0.137$, 代入式(5), 得 $\Delta x \leq 0.3 \text{ mm}$ 。即用 Au RBS 峰面积对元素峰做归一时, 若要由位置变化引起的相对误差小于 5%, 样品位置摆放精度则需达到 $\pm 0.3 \text{ mm}$ 。

通常情况下可不在 RBS 靶室对 Au 进行 RBS 测量, 而直接用空气中的 Ar 峰面积做归一^[5]。图6为 Fe、Ca 峰对 Ar 峰的归一化面积随样品位置的变化, 图中实线为拟合得到的二项式趋势线。Fe 元素的趋势线方程为 $y = 0.0399x^2 - 1.3956x + 13.368$, 代入式(5), 得 $\Delta x \leq 0.14 \text{ mm}$; Ca 元素的趋势线方程为 $y = 0.0517x^2 - 1.8681x + 18.623$, 代入式(5), 得 $\Delta x \leq 0.15 \text{ mm}$ 。这表明, 用 Ar 峰对各元素峰面积做归一时, 欲使由位置变化引起的相对误差小于 5%, 样品摆放时位置的精度应达到 $\pm 0.14 \text{ mm}$ 。

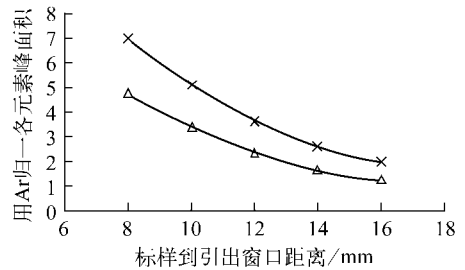


图6 Fe、Ca 峰对 Ar 峰的归一化面积
随样品位置的变化

Fig. 6 Ar-normalized peak area of Fe and Ca vs. sample position
△—Fe; ×—Ca

与得到式(5)的情况类似, 可得因角度变化引起的误差小于 5% 时的角度精度为:

$$\Delta\theta \leq 2.5\% \cdot \frac{1}{\left. \frac{\partial f(x_0, \theta)}{\partial \theta} \right|_{\theta_0}} \cdot f(x_0, \theta_0) \quad (6)$$

取 $\theta_0 = 60^\circ$, $x_0 = 12 \text{ mm}$ 。以图5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 $y = -0.2198\theta + 23.759$ 。代入式(6), 得 $\Delta\theta \leq 1^\circ$ 。因 Ar 归一化峰面积不随角度变化, 因此, 用 Ar 峰面积做归一时, 对角度的精度要求不变。

通过以上分析可知,在实验过程中,样品位置及样品与束流线和探测器间所成角度的变化对外束 PIXE 分析影响显著。考虑到以上两种归一化方法,对图 1 所示的实验布局,为使由样品位置引入的不确定度好于 5%,样品距引出窗口的位置精度需达到 ± 0.14 mm,角度精度需达到 $\pm 1^\circ$ 。

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[M]. 北京:原子能出版社,1981:1-152.
- [2] 何文权,熊樱菲. 古陶瓷元素成分分析技术定量方法的探讨[J]. 文物保护与考古科学,2003,15(3):13-20.
HE Wenquan, XIONG Yingfei. Quantitative analysis of ancient ceramic by X-ray spectroscopy techniques[J]. Sciences of Conservation and Archaeology, 2003,15(3):13-20(in Chinese).
- [3] 朱海信,承焕生,杨福家,等. 福泉山良渚文化玉器的 PIXE 分析[J]. 核技术,2001,24(2):149-153.
ZHU Haixin, CHENG Huansheng, YANG Fujia, et al. The PIXE analysis of the jade unearthed from Fuquan hill[J]. Nuclear Techniques, 2001,24(2):149-153(in Chinese).
- [4] 李青会,张斌,承焕生,等. 质子激发 X 荧光技术在中国古玻璃成分分析中的应用[J]. 硅酸盐学报,2003,31(10):950-954.
LI Qinghui, ZHANG Bin, CHENG Huansheng, et al. Application of proton induced X-ray emission technique in chemical composition analysis of Chinese ancient glasses[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(10): 950-954 (in Chinese).
- [5] 张斌. PIXE 在古陶瓷古玻璃产地中的应用研究[D]. 上海:复旦大学,2004.
- [6] 沙因,王昕,冯松林,等. 中国古陶瓷的外束 PIXE 研究[C] // 现代科技考古研讨会文集编委会. 考古文物与现代科技. 北京:人民出版社,2000: 45-49.
- [7] CALLIGARO T, DRAN J C, KLEIN M. Application of photo-detection to art and archaeology at the C2RMF[J]. Nucl Instrum Methods, 2003, A504:213-221.
- [8] MOSER M, BUBB I F, JOHNSTON P N, et al. Development of the RMIT external beam facility for PIXE [J]. Nucl Instrum Methods, 1998, B136-138: 841-845.
- [9] MOSER M, BUBB I F, JOHNSTON P N, et al. Application of external beam PIXE at RMIT[J]. Nucl Instrum Methods, 1998, B139: 164-168.
- [10] 吴治华,赵国庆,陆福全,等. 原子核物理实验方法[M]. 北京:原子能出版社,1997:459-460.