

PIXE 分析技术的国际横向比对结果*

朱光华 王广甫

(北京师范大学低能核物理研究所, 北京市辐射中心, 北京 100875)

摘 要: 为了确定北京师范大学低能核物理研究所 PIXE 分析的准确度和精密度, 北京师范大学和日本京都大学、美国元素分析公司 3 个 PIXE 实验室开展了 30 个单元素样品, 1 个多元素样品的横向比对。对于绝大多数样品, 3 个实验室的一致性好于 10%, 3 次测量的重复性好于 6%。

关键词: PIXE 分析; 国际横向比对; 大气气溶胶

1 引言

PIXE 分析是一种核分析技术, 它具有分析速度快, 灵敏度高, 多元素同时分析能力强等优点^[1]。用小流量的采样器进行短时间的采样, 用 PIXE 分析即可得到 20 多种元素的浓度。图 1 给出了在中国科学院大气物理研究所气象塔上采得的气溶胶样品的 PIXE 谱。由于 PIXE 分析对采集在滤膜上的气溶胶样品不需作任何处理, 直接将样品放入真空室, 用高能质子轰击样品, 样品中的元素放出特征 X 射线, 通过测定这些 X 射线, 就可确定样品中的化学成分及其含量, 分析过程中不引起样品中元素的污染或丢

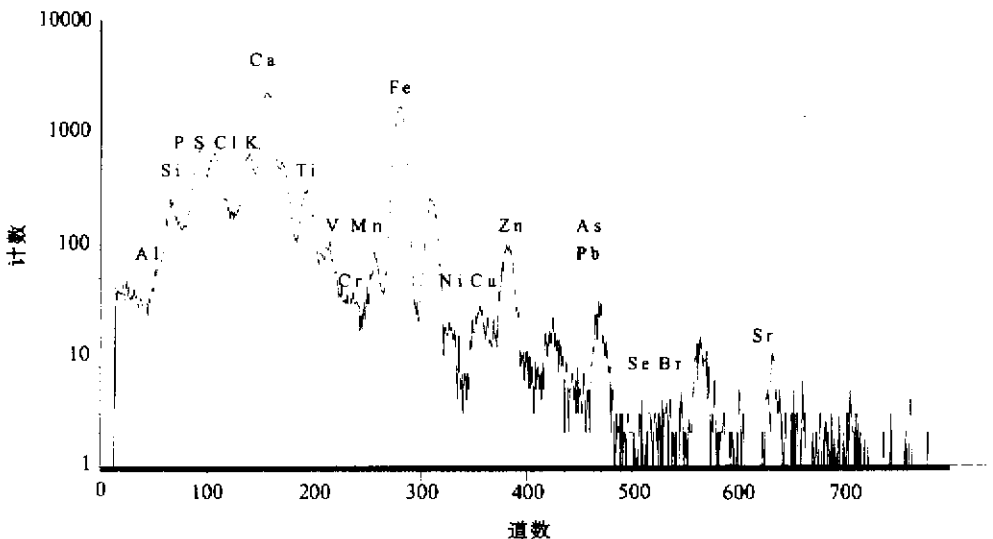


图 1 一个典型的大气气溶胶样品的 PIXE 谱

失, 因此, 对数据作多变量统计分析能获取正确的信息^[2]。近十几年来, PIXE 分析技术在国内外已被广泛应用于大气气溶胶的研究^[3~6]。

由于 PIXE 分析是一种微量分析, 这种分析方法的准确度和精密度如何是 PIXE 分析实验室及应用部门都十分关心的问题。日本公害防止技术研究所在日本地球财团基金会的资助下于 90 年代先后 3 次组织了 5 家 PIXE 实验室与国际公认的美国元素分析公司进行横向比对, 第 1 次有东京大学和东京工业大学的 PIXE 实验室参加, 第 2 次有北京师范大学低能核物理研究所和中国科学院大气物理研究所 PIXE 实验室参加, 第 3 次有北京师范大学低能核物理研究所和日本京都大学的 PIXE 实验室参加。我们在通过了第 2 次横向比对后, 与京都大学一起再次参加与美国元素分析公司关于标准样品的横向比对。关于在分析测量中实施质量控制和质量保证的方法和程序已在别处发表^[7], 此处不再赘述。本文仅介绍这次比对的结果。

2 样品准备

京都大学为本次横向比对准备了薄样、中厚样和厚样 3 组共 30 个单元素样品, 它们是 Al、S、Ca、Cr、Cu、Zn、Se、Te、Ce、Pb 等 10 种元素。另外, 还准备了 1 个多元素样品, 它是由原子吸收光谱分析用的 6 种标准溶液混合后, 用石墨片在溶液里浸取干燥而成的, 里面含有 6 种元素, 分别是 K、V、Mn、Ni、Zn 和 Pb。单元素样品除了 S 用 CdS 和 Ca 用 CaF₂ 以外, 均是用真空蒸发的方法将纯度为 99.9% 的金属蒸在石墨片上而成的。这些样品都是盲样, 其元素成分和含量均未知。

3 实验测定

为了估计在不同实验室进行 PIXE 分析时, 在测量、数据处理等过程中出现的离散情况, 相同的样品先后在京都大学 (KU)、北京师范大学 (BNU) 和美国元素分析公司 (EAC) 进行分析。为了检验 PIXE 分析系统的稳定性, 在 BNU 和 EAC, 对样品进行 3 次重复测量, 第 2 次测量在第 1 次测量后的第 2 天进行, 第 3 次测量在第 1 次测量后一周进行。这 3 个实验室所用的加速器都是美国通用离子公司生产的 1.7 MV 串列式加速器, 实验参数如表 1 所示。

4 结果与讨论

4.1 单元素样品

表 2 给出了 3 个实验室对 30 个单元素样品的测定结果。Al、S、Ca、Cr、Cu、Zn、Se 用 K_αX 射线进行分析, Te、Ce 和 Pb 用 L_αX 射线进行分析。30 个样品的质量厚度分布为 0.1~50 μg/cm²。

图 2 为每个实验室的测量值对平均值的比。从图中可以看到, 3 个实验室不存在系统偏差, 比值的分散度分别为 BNU: 0.84~1.22、EAC: 0.78~1.02、KU: 0.89~1.27。只有两个样品 (S-3 和 Ca-1) 的比值超过 1.20 (或小于 0.8)。如样品 Ca-1,

表 1 3 个实验室的分析设备与实验参数

实验室	加速器	速流能量	速斑大小	速流强度
KU	1.7 MV Tandem-Cockcroft	2.0 MeV H ⁺	3 × 3 mm	20~30 nA
EAC	1.7 MV Tandem-Cockcroft	2.5 MeV H ⁺	1 / 4 inch radius	20~30 nA
BNU	1.7 MV Tandem-Cockcroft	2.5 MeV H ⁺	3.5 mm radius	2~7 nA

表 2 3 个实验室对单元素样品的测定结果 (1991 年)

μg / cm²

样品	KU 08-17	EAC 09-04	BNU 10-23	平均	样品	KU 08-17	EAC 09-04	BNU 10-23	平均
Al-1	*	1.24	1.69	1.47	Zn-1	0.21	0.23	0.24	0.23
Al-2	*	2.11	2.11	2.11	Zn-2	15.6	13.5	13.5	14.2
Al-3	*	4.05	4.33	4.19	Zn-3	46.8	38.2	29.6	41.5
S-1	0.31	0.31	0.39	0.34	Se-1	0.19	0.17	0.16	0.17
S-2	1.86	1.45	1.45	1.59	Se-2	1.65	1.46	1.46	1.52
S-3	9.54	6.68	6.34	7.52	Se-3	7.83	6.68	6.48	7.00
Ca-1	0.53	0.41	0.64	0.53	Te-1	1.28	1.27	1.68	1.41
Ca-2	4.06	4.02	4.02	4.03	Te-2	9.52	9.83	9.83	9.73
Ca-3	30.5	32.0	40.5	34.3	Te-3	34.3	33.9	33.5	33.9
Cr-1	0.29	0.30	0.30	0.30	Ce-1	0.64	0.55	0.59	0.59
Cr-2	2.30	2.33	2.33	2.32	Ce-2	2.71	2.35	2.35	2.47
Cr-3	18.0	18.0	17.6	17.9	Ce-3	7.03	6.08	5.82	6.31
Cu-1	0.39	0.43	0.49	0.44	Pb-1	2.19	2.35	2.38	2.31
Cu-2	5.21	5.00	5.00	5.07	Pb-2	12.9	13.2	13.2	13.1
Cu-3	24.5	20.9	22.1	22.5	Pb-3	41.8	39.5	35.1	38.8

* 由于使用了厚吸收片而不能探测到

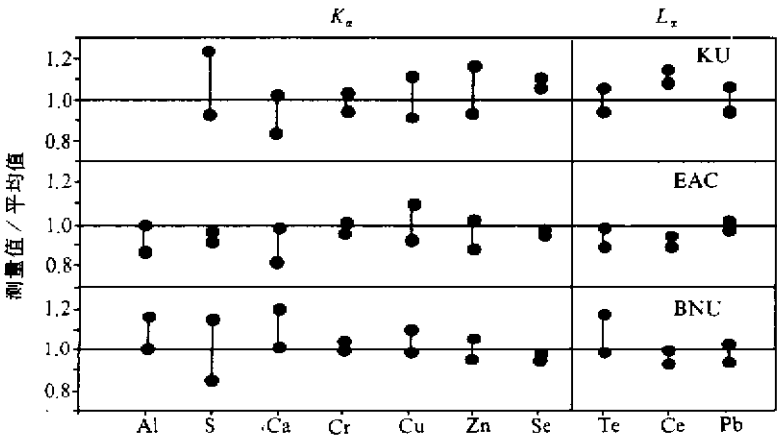


图 2 各实验室对单元素样品测量值与平均值之比

BNU 的测定值为 0.64 μg / cm², EAC 的测定值为 0.41 μg / cm², 最大差异为 56%; 样品 S-3, BNU 的测定值为 9.54 μg / cm², KU 的测定值为 6.34 μg / cm², 最大差异

为 50%。其余的 28 个样品的一致性好于 20%，其中一大半好于 10%。

BNU 和 EAC 对 4 个单元素样品进行了 3 次重复测量，结果表示在表 3。从表中可看到，这两个实验室对每个样品重复测量的分散度好于 6%。这表明 PIXE 分析不存在明显的系统偏离，样品的稳定性也是好的。

表 3 PIXE 分析重复性和样品稳定性试验

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$

样品	EAC				BNU			
	09-04	09-05	09-12	平均	10-23	10-24	10-31	平均
Al-3	4.05	3.93	3.90	3.96	4.33	4.14	4.19	4.22
Ca-3	32.0	34.0	31.4	32.5	40.5	38.5	43.0	40.7
Se-3	6.67	6.28	6.29	6.41	6.48	6.65	6.48	6.54
Pb-3	39.5	38.2	38.6	38.8	35.1	35.0	37.1	35.7

4.2 多元素样品

3 个实验室的测定结果综合在表 4。BNU 和 EAC 按前述的条件对多元素样品也作了 3 次测量。对于 6 个元素，KU 的测量值，BNU 和 EAC 的 3 次测量的平均值对总的平均值之比值的分散度分别为 BNU: 0.90~1.09、EAC: 0.93~1.12、KU: 0.97~1.06。3 个实验室的最大差异在对 Mn 元素的测量，达到 28%，其余元素的测量差异均好于 10%。

多次重复测量的最大分散度为 BNU: 15%、EAC: 24%，而相对于平均值的最大差异 BNU 和 EAC 都小于 10%，尤其 V、Mn、Ni 和 Pb 的测量一致性非常好。

表 4 3 个实验室对多元素样品的测定结果

$\mu\text{g}/\text{m}^3$

元素	KU	EAC				BNU				总平均
	08-17	09-04	09-05	09-12	平均	10-23	10-24	10-31	平均	
K	0.147	0.153	0.123	0.140	0.139	0.149	0.149	0.145	0.148	0.145
V	0.049	0.056	0.055	0.056	0.056	0.047	0.044	0.045	0.045	0.050
Mn	0.057	0.046	0.046	0.045	0.046	0.058	0.059	0.061	0.059	0.054
Ni	0.044	0.043	0.041	0.041	0.042	0.049	0.047	0.050	0.049	0.045
Zn	0.057	0.057	0.055	0.055	0.056	0.062	0.059	0.068	0.063	0.059
Pb	0.282	0.285	0.275	0.278	0.279	0.244	0.241	0.270	0.253	0.271

参 考 文 献

- 1 Johansson S. A. E. and T. B. Johansson, Analytical application of particle induced X-ray emission, *Nucl. Instr. & Meth.*, 1976, **137**, 473~516.
- 2 朱光华、吕位秀、张小曳, PIXE 分析与受体模型应用于大气气溶胶源解析, 北京师范大学学报, 1994, **30**, 473~478.
- 3 Wang Mingxing, J. W. Winchester, Characteristics of aerosol composition in a nonurban area, north china, *Science Exploration*, 1984, **4**, 81~88.
- 4 Cahill T. A. and K. Wilkinson, Composition analyses of size-resolved aerosol samples taken from aircraft downwind of Kuwait, Spring 1991, *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97**, 14513~14520.
- 5 Amemiya S., T. Katoh, et al., Short-Range transport of aerosols emitted by a point source of mixed character in complex terrain, *International Journal of PIXE*, 1992, **2**, 169~177.

- 6 Raemdonck H., W. Maenhaut, R. J. Ferek and Andreae, PIXE analysis of cascade impactor samples collected over the Pacific, *Nucl. Instr. & Meth.*, 1984, **B3**, 446~450.
- 7 朱光华、汪新福、沈新尹, 两次 PIXE 国际横向比对分析, 核技术, 1993, **16**, 610~614.

Cross-Check of PIXE Analysis Between Three Laboratories

Zhu Guanghua and Wang Guangfu

(*Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Radiation Center, Beijing Normal University, Beijing 100875*)

Abstract In order to confirm the measurement accuracy of PIXE (Particle Induced X-ray Emission), cross-check test were carried out between three laboratories. Thirty single element samples and one plural elements sample were used in the test. The agreements between three laboratories were evaluated to be better than 10% for the most of tested samples. The reproducibility test showed very good agreement and the dispersion in three times repeated PIXE measurements was within 6% on the average.

Key words: PIXE analysis; cross-check; aerosol.