

PSS 用作高能量分辨率微量元素分析的 可行性研究*

胡朝晖 刘平生 冯国华 黄宇营

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 在同步光源上,用 PSS 进行了高能量分辨率元素分析的可行性研究.其结果是:对含 Ti 和 Cu 的薄样品,绝对检测量可达 10^{-10} g 级;对轻基体样品,Cr 的探测限可达 1—10ppm;并且在含 Cr 的均匀液体样品中 Cr 峰面积积分净计数与其含量有良好的正比关系.这些结果表明,PSS 可作为高能量分辨率元素分析的有用工具.

关键词 PSS 高能量分辨率 探测限 正比关系

1 引言

平面晶体波长色散式位置灵敏谱仪(PSS, position-sensitive spectrometer),除具有可与弯晶、Soller 等晶体谱仪媲美的能量分辨率(FWHM, Full width at half maximum),比 Si(Li)探测器分辨率高 1—2 个量级,因而能排除 Si(Li)探测器测量中常出现的不同元素特征 X 线系间的干扰外,其独有的可实时显示探测能量域内所有谱信息的优越性引起人们极大的兴趣,因此许多实验室已成功地研制了这种谱仪,并在微量元素分析、化学态和原子物理等领域内开展了它的应用研究^[1].然而,由于平面晶体衍射固有的低效率和实现 PSS 高能量分辨率要求非常小的探测立体角,因而导致 PSS 的低探测效率和低计数率,使得它的应用,尤其是用作高能量分辨率的微量元素分析方面未能得到应有的发展.现代高亮度同步光(SRL, Synchrotron radiation light)的出现,使 PSS 实现这种应用成为可能.

欲发展高能量分辨率的微量元素定量分析,谱仪仅有多高 FWHM 是不够的,还必须对其下列两性能作探索:(1)它所能到达的探测限(DL, detection limit)是多少?这是表征它应用能力的必要条件,与激发源的强度有关;(2)它对所探测元素的计数率是

否与被分析样品中该元素的含量(或浓度)成正比.这一性能是它应用的充分条件.因为只有这一关系存在,才能确保它得出的结果正确、可信.然而,在本工作之前,未见到文献中有对上述问题作系统研究的报道,就是提到晶体谱仪探测限的也仅几次,而且都是离子束激发的实验结果.例如,(1)用 PSS 分析过 α -Si 中掺杂 P 的含量,它的 DL 约 40ppm^[2];(2)用弯晶谱仪分析一矿物样品中 Ce 的含量,它的 DL 约 10ppm^[3];(3) Hayashi 估计弯晶谱仪的探测限为几个 ppm^[4].在 1997 年底,我国第一台 PSS 在高能所研制成功,并获得较好的能量分辨率^[5,6].本文报道的工作就是用这台 PSS 和北京同步辐射装置(BSRF)所提供的强同步光对上述两问题进行研究的结果.

2 实验

本文所涉及的实验全在 BSRF 的 3W1A 束线上进行的.当 BEPC(Beijing Electron-Positron Collider)运行在同步光专用模式,能量为 2.2GeV 时,其 X 射线白光的能域约为 3—30keV,光源的亮度为 8.5×10^{14} ph/s·mA·mm²·mrad²·0.1% B.W.. BEPC 在流强为 100—50mA 范围内能提供有用的 X 射线束流.用这

2002-05-24 收稿

* 国家自然科学基金(19875064)资助和北京正负电子对撞机国家实验室的 BSRF 支持

样高亮度的 X 射线束作激发源, 可望使 PSS 分析元素的计数率大大提高, 从而可获得较低的探测限. 图 1 是在 3W1A 束线上 PSS 实验系统概图. 关于 PSS 的工作原理已在文献[5]中介绍. 图 1 中, SRL 激发束的截面大小由水平(x)和垂直(y)两窄缝根据不同实验需要组合形成. 水平窄缝宽度的变化范围为 20—200 μm , 垂直窄缝可取 20 μm 直到同步光束的最大垂直尺度, 约 5mm. 一般的实验中, 只限制激发束的水平宽度. 因此, 在下文的叙述中, 若对同步光束的垂直尺度加以限制, 将被标明. 所用 PSS 的衍射光路与 PSPC (position sensitive proportional counter) 系统是装在一个为 PSS 专门制作的铝腔中, 有较好的屏蔽功能.

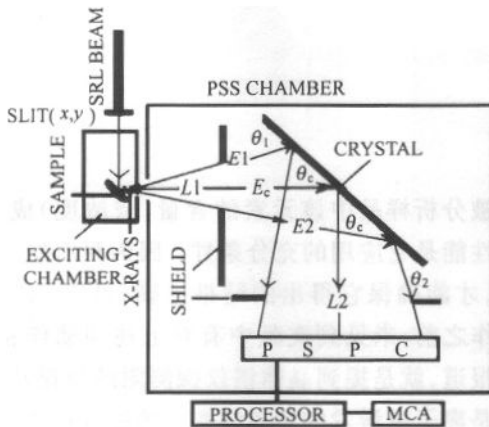


图 1 同步束线上 PSS 实验系统原理概图

在本研究中, 由于 Cr 在生物医学中的重要作用和合作人员正在进行的研究对它的兴趣, 因此, 该元素被选做主要研究对象. 所以, 实验中晶体 LiF (200) 被用来分析 Cr 的 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 线系, 这里 X 射线的射程 ($L1 + L2$) 取 400mm.

为了探求在同步光束激发下所研制 PSS 的最低探测限的水平, 多种类型的样品被试验过. 例如, (1) 薄样 ($< 1\text{mg}/\text{cm}^2$): 含 Ti 的单孔级联冲击采样器采集的气溶胶样和美国“Micro-Matter”公司的 Cu ($43\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 标样^[6]; (2) 厚样: 由高纯 Cr 粉和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cr_2O_3 与 CrO_2 等 Cr 化合物, 以及含 Cr 的酵母粉等压制的圆片, 其直径为 20mm 和厚度约 2—3mm; (3) 液样: 详情见后.

在研究线性正比关系时, 为了避免待分析元素在样品中分布不均匀对结果的影响, 于是选用均化的液体样品. 先将高纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 试剂溶于超纯水中制成几种不同浓度的 Cr (分别为 50, 100, 200, 300, 400 和 500ppm) 的均匀溶液, 测试前将每一种浓度溶

液分别灌入长 20mm、截面为 $6(x) \times 4(y)\text{mm}$ 的有机玻璃长槽中制成实验靶样, 每一种浓度 3 个. 该有机玻璃长槽的 X 线入射与出射面用约 $1\mu\text{m}$ 的麦拉 (Mylar) 膜密封着. 此外, 为观察基体的效应, 仅用超纯水制成的同样形式的样品在同一实验条件下被分析, 其结果作为本底数据. 为避免在高浓度样品被测试时, 可能出现的计数堆积现象而造成元素峰形畸变导致大的计数误差, 因此这时 SRL 的束斑采用 $100(x) \times 100(y)\mu\text{m}$.

3 实验结果与讨论

3.1 探测限

本文的探测限是基于常规 X 射线分析中所用定义, 即

$$DL \leq 3 \sqrt{N_b} / N,$$

其中 N 是被分析元素峰面积积分的净计数, N_b 是峰的半最大值全宽度下本底计数, $\sqrt{N_b}$ 表示该本底计数的统计涨落^[7,8]. 实验中, 由于有 PSS 腔的良好屏蔽作用, 因此对 N_b 的贡献主要来自伴随被分析元素特征 X 射线进入 PSS 系统的由样品基体元素散射激发 X 射线产生的 X 射线. 由 DL 定义可知, 无疑地, 薄样和由 C, N 和 O 等组成的轻基体样品, 如液样和酵母粉, 会有低的本底, 因之可能获得较低的 DL.

3.2 DL 结果

对第 2 节列举样品的分析结果, 分别列入表 1. 这些结果, 尤其是对薄样的 10^{-10}g 级的绝对检测量和轻基体样品的 $10^{-6}\text{g}/\text{g}(\text{ppm})$ 级的探测限是所希望的.

表 1 不同类型样品的探测限及其相应采用的 SRL 束斑

样品	气溶胶	铜标样	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 压片	酵母压片	50ppm Cr 液样
DL	$5 \times 10^{-10}\text{g}$	$8 \times 10^{-10}\text{g}$	$\sim 150\text{ppm}$	$\sim 5\text{ppm}$	$\sim 1\text{ppm}$
SRL 束斑	$200\mu\text{m}(x)$	$200\mu\text{m}(x)$	$40(x) \times 40(y)\mu\text{m}$	$40(x) \times 40(y)\mu\text{m}$	$100(x)\mu\text{m}$
典型图例	文献[6]			2	3

图 2 和 3 中表示出了不同探测限的 CrK 线谱. 很明显, 图 3 所示 50ppm Cr 溶液中 CrK α 线的 FWHM 大于图 2 中结果, 这是由于较大的激发束斑被用所致.

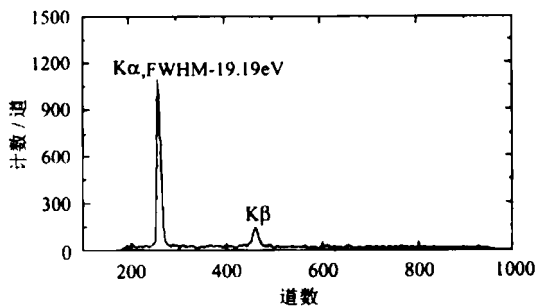


图 2 含 1380ppm Cr 的酵母粉中 Cr K 线谱

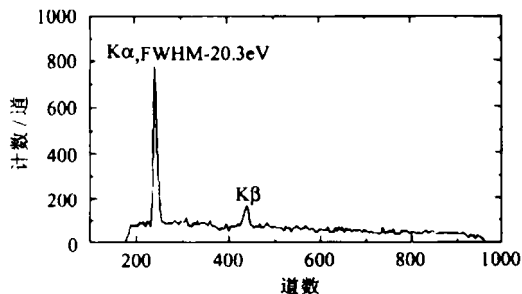


图 3 50ppm Cr 的 $K_2Cr_2O_7$ 液样中 Cr 的 K 线谱

3.3 正比关系

对所有液样被分析的谱数据,分别采用两种方式作拟合分析:一是直接分析带本底的原始数据;二是分析减去本底的数据.这些分析由 Microcal Origin 5.0 软件包计算出各自峰面积积分净计数.在本次实验中,由于 PSS 对 Cr 的能量分辨率在 19—20eV 间,远大于 Cr 的自然线宽度,因此在所有 Cr 谱的两种拟合方式中,均采用 Gaussian 函数进行,拟合如图 4 所示.考虑到在实验时间内同步光强度的可能变化,因此在窄缝后插入电离室监测它,并以此对拟合数据作必要的修正.

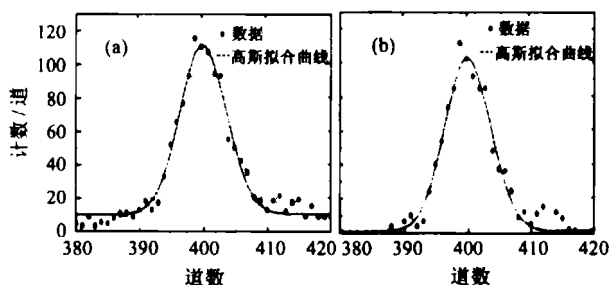


图 4 不同条件下的 Gaussian 拟合图

(a) 为原始实验数据拟合; (b) 为减去本底后的数据拟合.

表 2 列入了 2 种拟合方式得出的每种浓度样品中 Cr 峰面积积分净计数平均值及其标准误差.由表 2 可见,两者相差无几.图 5 表示相应的计数与

表 2 Cr 不同浓度在不同拟合条件下峰面积的积分净计数及其标准误差

浓度	50	100	200	300	400	500
减本底的拟合	140 ± 28	310 ± 32	566 ± 36	764 ± 33	1084 ± 31	1377 ± 45
原始数据拟合	133 ± 25	304 ± 23	558 ± 33	749 ± 27	1077 ± 30	1352 ± 57

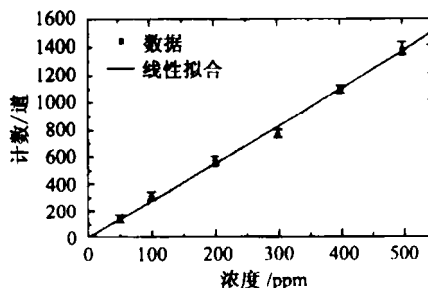


图 5 计数与 Cr 浓度的关系

浓度的关系,其中,过零点的直线是由减本底的峰面积积分净计数(圆点,带标准误差)作线性拟合所得,而实方块表示原始数据的峰面积积分净计数值.由图 4 可见,在标准误差范围内,计数与浓度有较好的线性正比关系.在 300ppm 浓度处,误差大一点,这可能是由于溶液浓度的误差所致.

该正比事实表明,PSS 用于微量元素分析将能提供正确可信的结果.并且,由于 PSS 通常要求激发束流宽度 $< 100\mu m$,因此,这种分析实际上是高能量与高空间分辨的“双高”分析结合,将可能在实现高能量分辨的微量元素分析的同时获得高空间分辨的该元素分布信息.这样的信息,对元素非均匀分布的样品将是非常有意义的.

4 结论

由于用高强度的同步 X 光束作为激发源,提高了 PSS 对被探测元素的计数率,使得薄样品中 Ti 和 Cu 的绝对检测量达 $10^{-10}g$ 量级,液样和含 Cr 酵母粉等轻基体样品中 Cr 的探测限达 1—10ppm 量级和复合基体厚样品中 Cr 的探测限达 150ppm 量级,并且对不同浓度的 Cr 均匀液样分析显示出,它的计数率与该元素浓度有良好的正比关系.这些都表明,用强同步光作激发源时,PSS 用作高能量分辨的微量元素分析工具是可行的,尤其是对薄样和轻基体样品.这将使 X 射线分析提高到一新的水平.

作者感谢北京正负电子对撞机国家实验室和中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室领导及有

关人员对本工作的支持与帮助。亦对刘世杰同志参加 PSS 的研制工作深表谢意。

参考文献 (References)

- 1 Török I, Terasawa, Petukhov. *Inter. J. of PIXE*, 1999, **9**(3,4):161
- 2 Maeda K, Hamanaka H, Hasegawa K. *Inter. J. of PIXE*, 1996, **6**(1, 2):97
- 3 More D H, Bench G S, Freeman S et al. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1995, **B99**:427
- 4 Hayashi S, Taniguchi J, Teramoto A et al. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1992, **B64**:428
- 5 HU Zhao-Hui, LIU Shi-Jie, LIU Ping-Sheng et al. *High Energy Phys. and Nuclear Phys.*, 1999, **23**(6):723 (in Chinese)
(胡朝晖,刘世杰,刘平生等. 高能物理与核物理, 1999, **23**(6): 723)
- 6 HU Zhao-Hui, LIU Shi-Jie, LIU Ping-Sheng et al. *Inter. J. of PIXE*, 1999, **9**(3,4):125
- 7 Hamanaka H, Ohura M, Yamamoto Y et al. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1988, **B35**:75
- 8 Budnar G M. *Nucl. Instr. and Meth.*, 1996, **B109/110**:144

Study of Feasibility on the Trace Element Analysis with High-Energy Resolution by PSS*

HU Zhao-Hui LIU Ping-Sheng FENG Guo-Hua HUANG Yu-Ying

(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

Abstract The paper presents the study of feasibility on the trace element analysis with high-energy resolution by PSS at synchrotron radiation as an exciting source. Results are that the absolute value of $\sim 10^{-10}$ g has been measured for elements of Ti and Cu in thin sample, the detection limit is about 1—10ppm order of magnitude for Cr in the substance of light base, and a well-proportional relation exists between the counts of net integrated area and the concentration of Cr in the samples of homogenized solution. These show that the PSS is feasible as a useful tool to analyze element with high-energy resolution.

Key words PSS, high-energy resolution, detection limit, proportional relation

Received 24 May 2002

* Supported by NSFC (19875064) and BSRF of BEPC