

PIXE 方法在地质样品测定中实验流程的开发和评价

张建东^{1,2,3}, 邵拥军^{1,2}, 石山大三³

(1. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 有色金属成矿预测教育部重点实验室, 长沙 410083;

3. 秋田大学 工学资源学研究院, 环境资源研究中心, 日本 秋田 010-8502)

摘要: 利用质子荧光分析(PIXE)方法在聚碳酸酯薄膜上测定了日本地质调查局标准岩石和矿石样品的化学组分, 样品为细粒、微量的(1~2 mg)粉末地质样品。PIXE 测试的结果表明: 对标准岩石样品而言, 具有 0.4 μm 孔径薄膜的测定值与其他孔径薄膜(0.2, 0.6 和 0.8 μm)的测定值相比, 其相对岩石标样的参考值变化更小, 更适合作为理想样靶被采用; 对标准矿石样品而言, 0.2 μm 孔径薄膜的测定值与矿石标样的参考值相比, 更适合作为理想的样靶。日本地质调查局标准岩石和矿石样品测定的化学组分总是稍微不同于标准样品的参考值, 因此计算了测定值和参考值之间的校正因子, 通过校正因子的调整, 针对量少的岩石和矿石粉末样品, 就可以获得较为精确的测试结果。

关键词: 质子荧光分析(PIXE); 过滤薄膜; 孔径; 校正因子

中图分类号: P632

文献标志码: A

Development and evaluation of experimental process of PIXE method for geological samples

ZHANG Jian-dong^{1,2,3}, SHAO Yong-jun^{1,2}, ISHIYAMA Daizo³

(1. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Center for Geo-Environmental Science, Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Gakuen-Machi, Tegata, Akita 010-8502, Japan)

Abstract: Chemical analyses of fine-grained powder samples from the Geological Survey of Japan (GSJ) trapped on a polycarbonate filter were carried out by particle induced X-ray emission (PIXE) to measure the chemical compositions of geological samples having small amounts (1–2 mg). The variability of results obtained by using a filter with a pore size of 0.4 μm was smaller than the variability of results obtained by using filters with pore sizes of 0.2, 0.6 and 0.8 μm for rock samples. The results obtained by using filter with a pore size of 0.2 μm are better than the results obtained by using filters with pore sizes of 0.4, 0.6 and 0.8 μm for ore samples. The results of chemical analysis of powder samples of Japanese rock standards by PIXE are slightly different from certified values by the Geological Survey of Japan because of self-absorption of characteristic X-rays in measurements. Calibration factors were calculated on the basis of the measured values and certified values. The use of these calibration factors enables accurate results to be obtained for small amounts of powder samples of rocks and ores.

Key words: particle induced X-ray emission (PIXE); membrane filter; pore size; calibration factor

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费资助项目(200911007-04); 国家危机办项目(20109901); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB411405); 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2006BA01B07); 中南大学有色金属成矿预测教育部重点实验室发展基金的联合资助项目

收稿日期: 2013-05-16; 修订日期: 2013-06-30

通信作者: 邵拥军, 教授, 博士; 电话: 13973149482; E-mail: shaoyongjun@126.com

质子荧光分析(PIXE)技术是 20 世纪 70 年代后发展起来的一种 X 射线荧光分析方法,也是核技术多元素分析方法之一^[1-10]。其基本原理是以高能质子轰击待分析样品的表面,高能质子穿透样品表面从样品中激发出特征 X 射线。与电子探针相比,PIXE 具有更强的穿透能力,通过 X 射线能谱仪测定特征 X 射线的强度和能量,从而确定样品中各元素的种类和含量^[11-18]。相对 PIXE 在其他科学领域的应用来说,地质样品更为复杂,无论从地质样品的选取,还是对测定数据的解释,都需要综合多个学科知识去阐释地质现象,从而探讨地质成因问题。虽然一些其他的地球化学测试方法也可用来测定地质样品,如 XRF、ICP-MS 和 AAS 等,但相对测定毫克级的粉末地质样品而言,到目前为止,还没有很好的方法得到应用和推广。一些科学家和实验室采用 PIXE 方法在这方面做了大量的研究和开发工作^[19-23]。本文采用 PIXE 方法测定了日本地质调查局(GSJ)毫克级粉末状标准岩石和矿石样品,并利用不同孔径的薄膜对标样溶液进行了过滤。在此基础上,开发了相应的实验设备,拟定了相应的实验流程,并评价了实验所用薄膜的最佳孔径,为岩石和矿石样品计算了校正因子。

1 PIXE 方法介绍

质子激光 X 荧光(Particle induced X-ray emission spectrometry, PIXE)分析技术是 20 世纪 70 年发展起来的离子束多元素微量分析技术之一^[1-10]。最初主要是把制定的样品放在真空靶室中分析,称为真空 PIXE 或内束 PIXE。内束技术可以保证样品的“清洁”,防止被周围大气污染,并能提高分析的灵敏度。20 世纪 80 年代初,PIXE 与微束核分析技术相结合,产生了微束 PIXE(micro-PIXE),也称为外束 PIXE。外束技术可通过空气电离消除表面电荷积累,采用较大的束流提高分析灵敏度。PIXE 可以进行多元素分析,原子序数大于 12 的元素都可以分析,原子序数小于 12 的元素采用无窗探测器也可以测定;其分析灵敏度可达 10^{-6} g,相对灵敏度可达 $10^{-6}\sim 10^{-7}$ g/g,所需的样品量非常少^[24-30]。PIXE 技术为许多科学研究领域提供了一种有力的分析手段,已广泛应用于地学与环境、生物与医学、考古学、法学、微电子、材料与冶金等领域(见图 1)^[1-18]。1977 年,我国复旦大学开展了厚靶 PIXE 工作,主要用于越王勾践剑的分析;1988 年 5 月,我国第一台核探针在复旦大学建成,上海核研究所和中国科学院物理研究所也相继建立了扫描核探针

^[8]。2005 年复旦大学对原有系统进行了更新,从英国 Oxford Microbeams 引进了新核探针系统的关键部件 OM2000 平台,具备 PIXE, RBS 和 STIM 等分析手段,在进行 PIXE 测量时,空间分辨率已好于 $2\ \mu\text{m}$ ^[9-10]。2006 年北京师范大学低能核物理研究所在 GIC4117 串联加速器上新建立了外束 PIXE 分析装置,并与真空 PIXE 结果进行了比较^[1]。

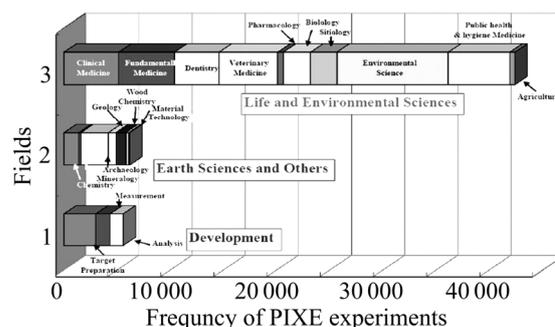


图 1 PIXE 分析方法在不同科学领域的应用频率(据世良耕一郎等修改, 2006)

Fig. 1 Frequency of PIXE experiment in different fields (modified from Sera, K., 2006)

2 实验

2.1 样品

本次 PIXE 方法实验流程开发和评价的样品来源于日本地质调查局标样库,共 15 个标样,其中岩石样品 13 个,矿石样品 2 个。岩石样品编号分别为 JB-1a, JB-2, JB-3, JP-1, JGb-1, JA-1, JA-2, JA-3, JG-1a, JG-2, JG-3, JR-1 和 JR-2;矿石样品编号分别为 JZn-1 和 JCu-1。关于样品的详细信息可参阅日本地质调查局官方网站,这里只显示样品的采样位置图(见图 2)。

2.2 样品的制备

本次实验所用的薄膜是由聚碳酸酯制成的,具有非特异性结合透明性、非常均匀性、圆柱孔性、耐化学性、热稳定性、非吸湿性和质量稳定性等特点。不同孔径的薄膜将被制成轰击样靶用来测定岩石和矿石样品中主量元素和微量元素的含量。选用的薄膜孔径为 0.2、0.4、0.6 和 $0.8\ \mu\text{m}$ 。样品的制备和实验流程可分为以下几步(见图 3): 1) 称取 1 mg 岩石粉末样或 2 mg 矿石粉末样; 2) 称好的粉末样倒入烧杯中,用蒸馏水稀散; 3) 烧杯放入超声波清洗器中震动 3 min; 4) 放置过滤薄膜到真空过滤系统的载膜端上; 5) 把稀散的样品溶液转入真空过滤系统的漏斗长颈端;

始数据可通过 SAPIX 软件处理, 然后结合参考样品的标准值进行换算, 最终得到测定的数据。

3 结果与讨论

将 PIXE 测定的结果和 GSJ 测定的标样值可以进行对比分析。通过岩石样品中测定的氧化物含量(质量分数), 如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、

Na_2O 和 K_2O 的比较, 可以推断 PIXE 方法在测定岩石样品中的可行程度以及所用过滤薄膜尺寸大小的最优选择。 P_2O_5 不宜作为一个比较的氧化物来评测 PIXE 方法的可行性, 因为从测定结果可以看出, P_2O_5 的含量低于 PIXE 的测定下限, 并且 P_2O_5 原始 GSJ 标样含量值也同样很低。对矿石标样样品 JZn-1 和 JCu-1 而言, 同样可以通过测定 Cu、Zn、Pb、Sr、Cd、As 和 S 元素的含量来评测 PIXE 方法在测定矿石样品中的实用性。岩石和矿石粉末样的测试结果分别用图 4~7

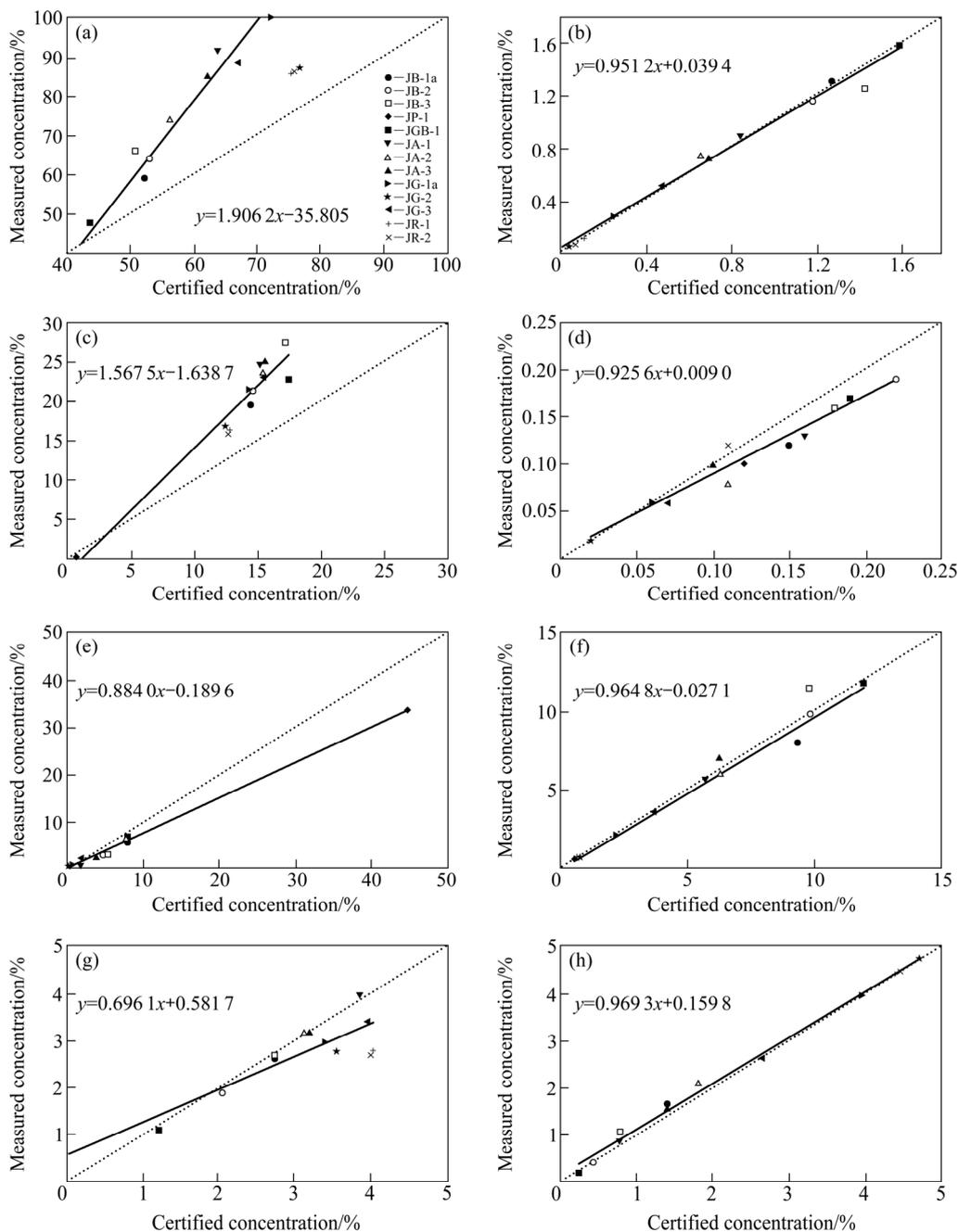


图 4 过滤薄膜孔径尺寸为 $0.2\ \mu\text{m}$ 时岩石样品样靶测定值和参考值的散点图和校正直线图(实线表示“ $y=x$ ”线, 虚线表示校正直线)

Fig. 4 Scatter plots and calibration lines of measured concentrations of oxides against certified concentrations with filter pore size of $0.2\ \mu\text{m}$ (The dashed line is the “ $y=x$ ” line, and the solid line is the calibration line)

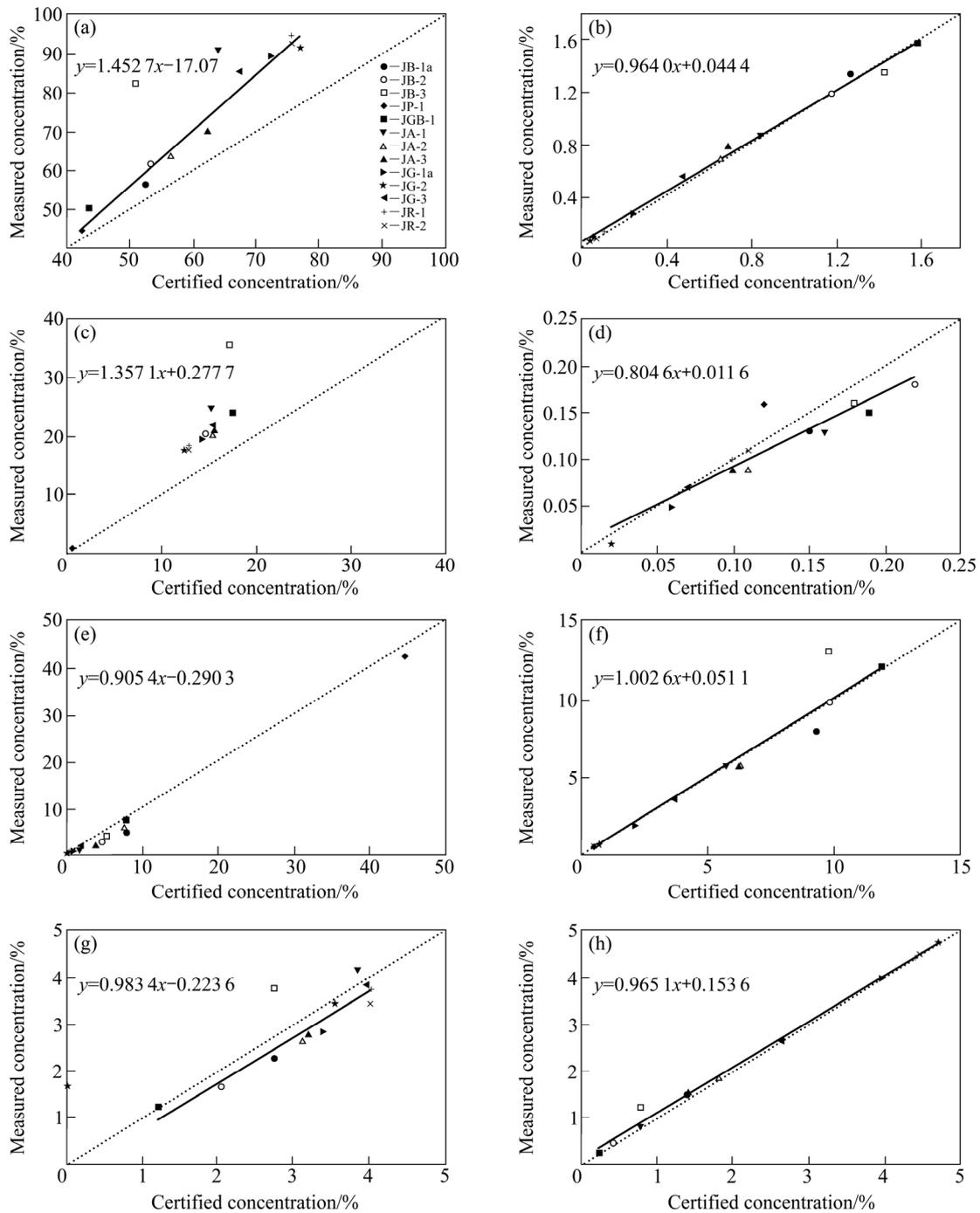


图 5 过滤薄膜孔径尺寸为 0.4 μm 时岩石样品靶测定值和参考值的散点图和校正直线图(实线表示“y=x”线, 虚线表示校正直线)

Fig. 5 Scatter plots and calibration lines of measured concentrations of oxides against certified concentrations with filter pore size of 0.4 μm (The dashed line is the ‘y=x’ line, and the solid line is the calibration line)

来表示, 详细的讨论如下。

3.1 PIXE 岩石样品测定值与过滤薄膜孔径尺寸大小之间的关系

通过 SAPIX 软件计算得到的 PIXE 测定值, 需要

利用日本地质调查局已测定的标样参考值进行换算。对岩石标样 JB-1a、JB-1、JB-3、JP-1、JGB-1、JA-1、JA-2 和 JA-3 而言, 一般选用 Fe 元素作为内部标准值来计算; 对岩石标样 JG-1a、JG-2、JG-3、JR-1 和 JR-2 而言, 一般选用 K 元素作为内部标准值来计算, 换算

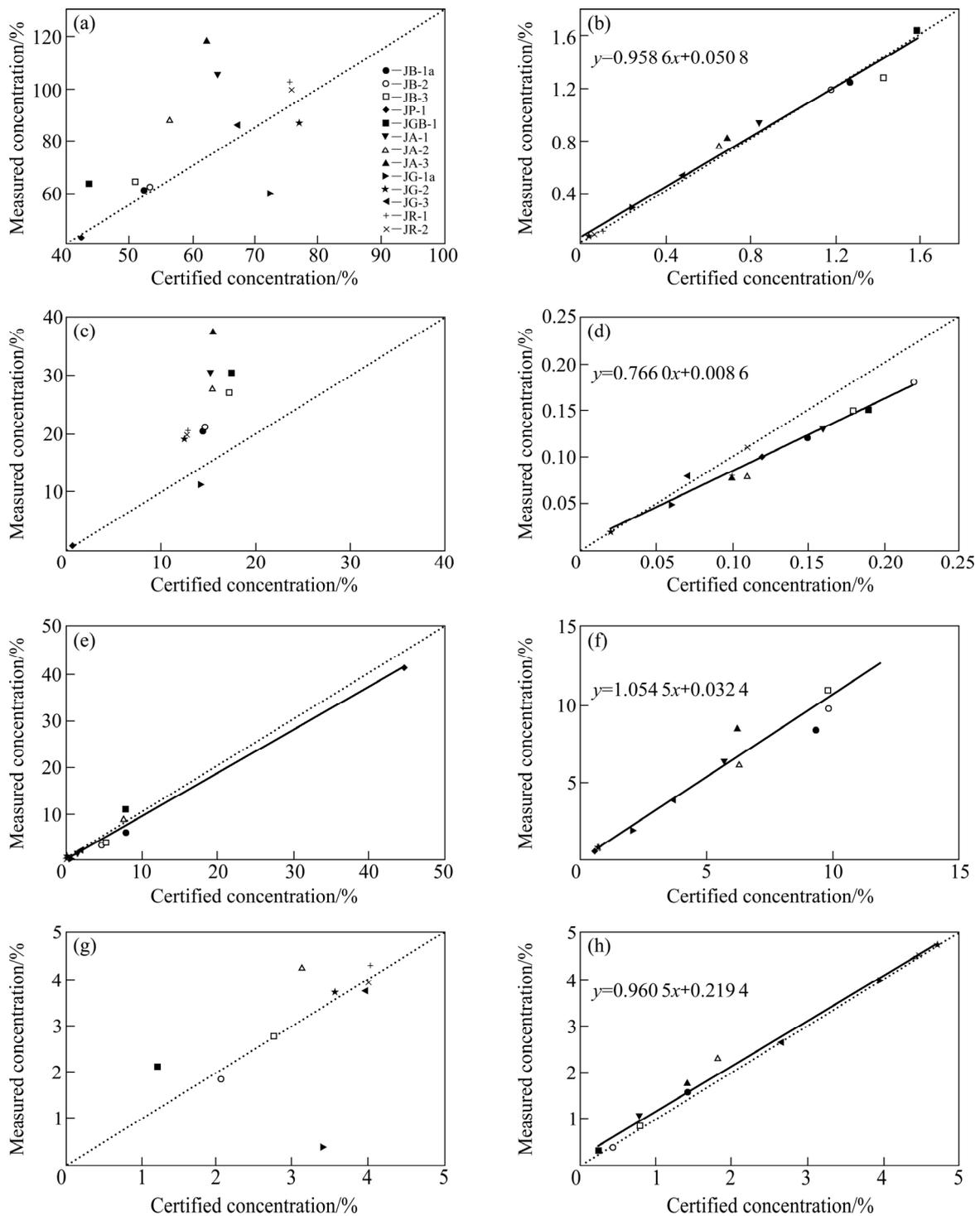


图6 过滤薄膜孔径尺寸为0.6 μm时岩石样品靶测定值和参考值的散点图和校正直线图。实线表示“y=x”线，虚线表示校正直线

Fig. 6 Scatter plots and calibration lines of measured concentrations of oxides against certified concentrations with filter pore size of 0.6 μm (The dashed line is the ‘y=x’ line, and the solid line is the calibration line)

后得到每个标样氧化物的含量，然后与日本地质调查局测定的标样值进行投影对比。图4~6反映了不同尺寸过滤薄膜下，PIXE方法测定值和日本地质调查局参考值之间的相关性，横坐标表示日本地质调查局测定

的参考值，以后用参考值(Certified concentration)代替表示，纵坐标表示PIXE方法测定的标样值，可以用测定值(Measured concentration)代替表示，图中的黑实线表示岩石标样对应氧化物测定值与参考值的线性拟

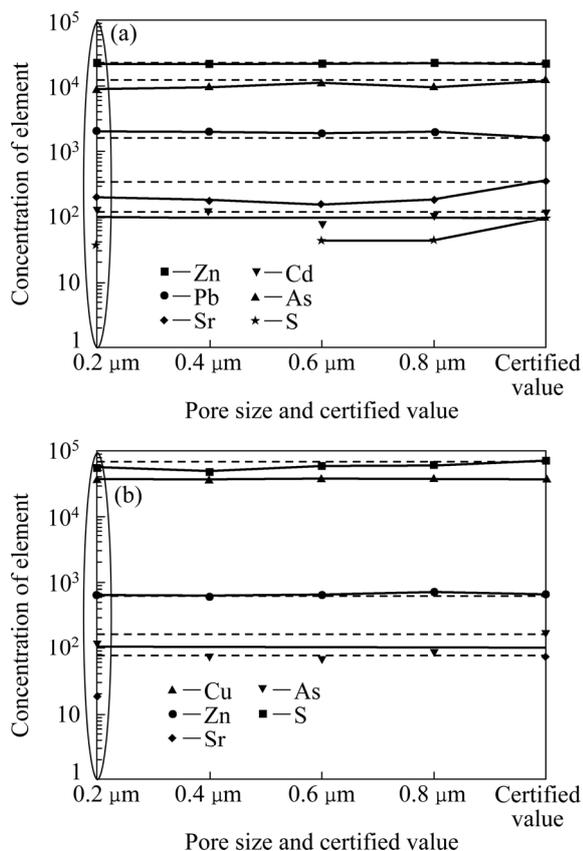


图 7 PIXE 方法测定不同孔径薄膜矿石样品所得各个元素含量值与标样参考值的比较: (a) 矿石样品 Zn-1; (b) 矿石样品 JCu-1(薄膜孔径包括 0.2、0.4、0.6 和 0.8 μm, 虚线表示标样参考值构成的参考评价线。实线代表不同孔径 PIXE 方法测定的元素含量值构成的元素测定线)

Fig. 7 Comparison of measured concentrations of trace elements obtained by PIXE with certified concentrations of JZn-1 (a) and JCu-1 (b) (The pore sizes of the filter target are 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8 μm, respectively. The dashed lines represent the lines of certified values determined by GSJ)

合校正线, 黑虚线表示“ $y=x$ ”线, 也就是测定值等于参考值的线。对所有标样而言, SiO_2 和 Al_2O_3 测定值都高于参考值, 而 MgO 和 MnO 测定值都低于参考值。拟合校正直线的斜率可以被当作校正系数去评价所选过滤薄膜尺寸大小的的好坏程度, 也就是说, 如果所选过滤薄膜制成的样靶, PIXE 方法测定值越接近或等于参考值, 那么过滤薄膜的孔径尺寸越适合在 PIXE 方法中使用。对 SiO_2 而言, 0.2 和 0.4 μm 孔径尺寸过滤薄膜的校正系数分别为 1.91 和 1.45, 而 0.6 μm 孔径尺寸过滤薄膜的测定点较为分散, 无规律可循。比较 3 个过滤薄膜的校正系数可知, 0.4 μm 薄膜的校正系数最好, 最适合作为过滤薄膜在测定岩石样品 SiO_2

含量中使用。但对于不同的参考标样, 对于同一孔径 0.4 μm 的 SiO_2 含量的测定值也有较大的差异性, 标样 JB-3 和 JA-3 测定值与其他标样的测定值相比就有较大的偏移性。造成这种较大偏移性的原因可能与样品本身和制靶时的系统误差有关。对 Al_2O_3 和 Na_2O 而言, 相同的变化趋势可以观察到, 0.4 μm 孔径的薄膜最适合作为过滤薄膜在测定岩石样品中使用。对 MnO 和 MgO 而言, 所有孔径的校正直线都拟合在“ $y=x$ ”线的右边, 并且测量值仅稍微的比参考值小, 如 MnO 而言, 0.2、0.4 和 0.6 μm 孔径的校正斜率分别为 0.83、0.80 和 0.77, 而对 MgO 而言, 3 个孔径的校正斜率分别为 0.88、0.91 和 0.92。比较两个氧化物的校正斜率后, 认为 0.4 μm 孔径过滤薄膜最适合在测定岩石样品中使用。对 TiO_2 、 CaO 和 K_2O 而言, 所有的校正直线差不多都落于“ $y=x$ ”线上, 也就是测定值基本上等于参考值, 3 个孔径的校正斜率也都约等于 1, 如对 TiO_2 时, 0.2、0.4 和 0.6 μm 孔径的校正斜率分别为 0.95、0.96 和 0.96; 对 CaO 而言, 3 个孔径的校正斜率分别为 0.96、1.00 和 1.05; 而对 K_2O 而言, 3 个孔径的校正斜率分别为 0.97、0.97 和 0.96。对比 3 个孔径的校正斜率可知, 0.4 μm 孔径的过滤薄膜最适合在 PIXE 测定中使用。综合所有标样氧化物的校正斜率结果, 可认为 0.4 μm 孔径的过滤薄膜是最适合作为制靶薄膜在 PIXE 方法测定岩石标样中使用。

为了证实所得结果的可靠性, 在这里采用统计软件 SPSS17.0 对 PIXE 测定值进行可靠性统计分析。所采用的统计模块为一般线性模型中(GLM)的单变量分析模块(Univariate analysis)。SPSS 统计所得的估计边界均值线图反映了每个孔径各个参考标样氧化物含量的平均含量以及与标样参考值的相互关系(见图 8)。例如: 采用 0.2、0.4 和 0.6 μm 孔径薄膜测定的 SiO_2 含量以及标样参考值所构成的估计边界均值线彼此形状类似且平行分布, 这种分布表明不同孔径的测定值以及参考值相互之间是独立分布的, 没有叠加效应干扰每组独立孔径 SiO_2 的测定值。另外, 采用 0.4 μm 孔径薄膜测量 SiO_2 的值构成的估计边界均值线更靠近标样参考值形成的估计边界均值线, 这又说明 0.4 μm 孔径的过滤薄膜更适合作为样靶在 PIXE 方法中使用, 从而也证实了上面所得结果的可靠性。对其他氧化物而言, 可以应用同样的方法对其数据统计处理, 得到的结果与上面所得的结果相同, 从而也证实了计算所得数据和结论的可靠性。插入每个估计边界均值线图的小表显示针对每个孔径氧化物测定值的事后考验(Post hoc tests)统计结果, 这里用 SiO_2 的测定值以及参考值来说明什么是事后考验统计及意义。事后考验统

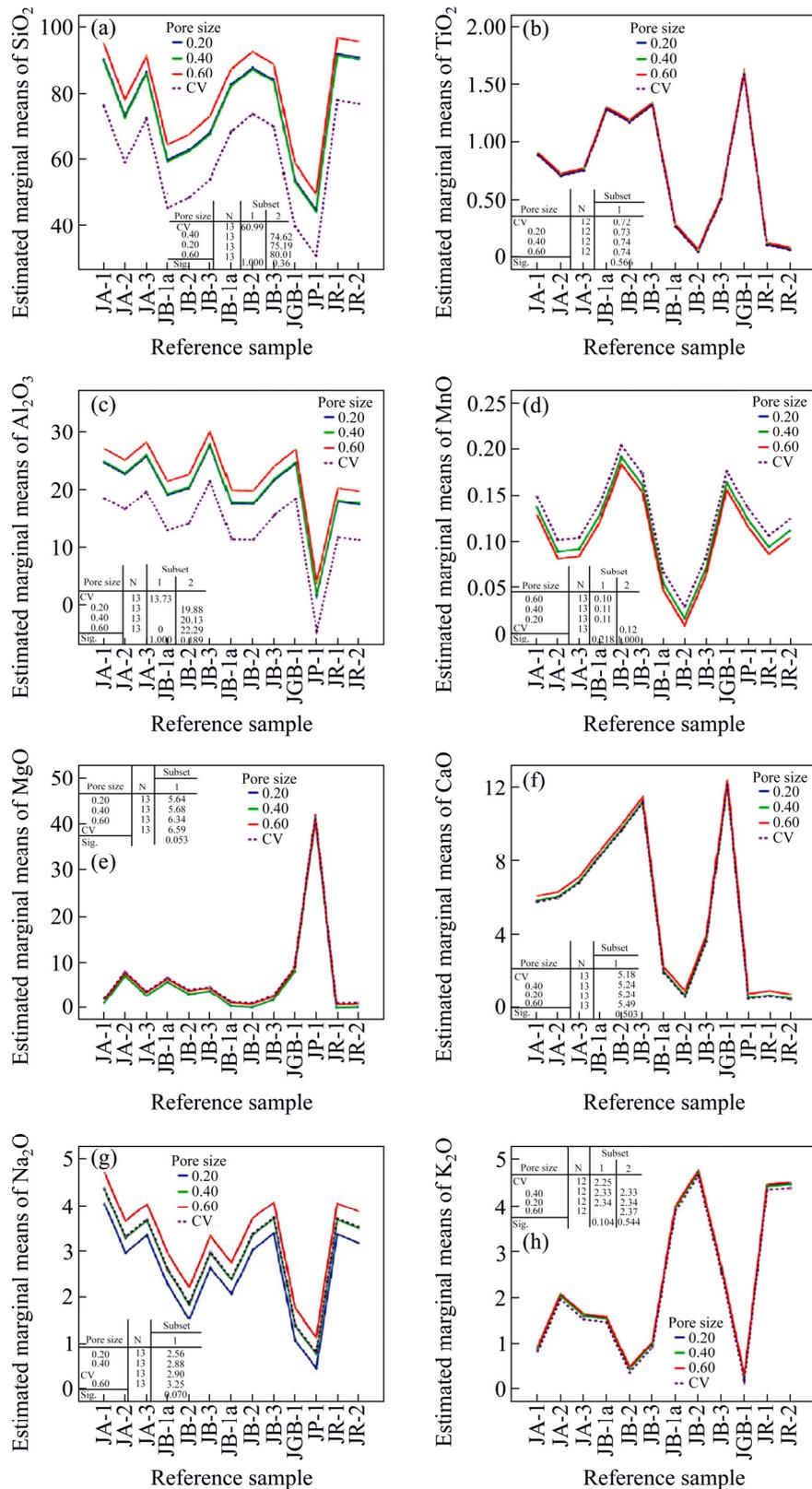


图8 利用SPSS统计软件处理标样测定值和参考值所得的估计边界均值侧线图和事后检验统计表(虚线为参考值估计边界均值线, 实线为测定值估计边界均值线。)

Fig. 8 Profile plot of estimated marginal means of oxides derived from statistical calculation through carrying out SPSS (The small table inserted for each shows results of post hoc tests of pore size. The dashed line represents the certified value of GSJ rock standard, and the solid lines show the measured concentration of oxides using the filters with pore sizes of 0.2, 0.4 and 0.6 μm.)

计结果以降序的方式排列形成不同的子集(Subset)。所谓的子集是指由 SiO₂ 测定值及参考值的均值构成的不同分组, 如果两组数据在不同子集中, 那么这两组数据在统计学上存在明显的不同, 反之如果这两组数据在同一子集内, 则表示这两组数据在统计学上不存在明显的不同。例如, 由 SiO₂ 测定值和参考值组成的事后考验结果统计后可组成两个子集: 第一个子集包含 SiO₂ 参考值, 而第二个子集包含采用孔径 0.2、0.4 和 0.6 μm 薄膜测量 SiO₂ 的测定值。这样的结果说明采用不同孔径薄膜测量 SiO₂ 的测定值与参考值在统计学上有明显的差异性。这一结果也与上面得到的结果相似, SiO₂ 的测定值明显偏离标样的参考值。但采用 0.4 μm 孔径薄膜的测定均值仍然最接近标样的参考值, 这同样说明 0.4 μm 孔径薄膜是最为理想的制靶薄膜。对其他氧化物测定值和参考值而言, 同样可以用相同的方式对其事后考验统计, 得到结果也表明 0.4 μm 孔径薄膜是最为理想的制靶薄膜。

3.2 PIXE 矿石样品测定值与过滤薄膜孔径尺寸大小之间的关系

本次实验测定的矿石样品为 Zn-1 和 JCu-1, 图 7 显示了不同孔径下得到的各个元素值的含量及与标样参考值的对比。通过与不同元素参考值的对比, 可以评价哪个孔径的薄膜最适合作为理想的制样靶膜在 PIXE 方法测定矿石样品时使用。评价的标准为, 如果一个元素的测定值近似或等于标样的参考值, 那么这个元素测定值的投影点一定靠近或者位于参考值组成的参考线上。

对矿石样品 JZn-1 而言, 不同孔径测定的 Pb、S 和 Zn 元素的测定值与标样参考值一致, 元素 Cd、As 和 Sr 在 0.2 μm 孔径薄膜上测定的含量值更接近标样的参考值, 也就是说, 采用 0.2 μm 孔径薄膜比其它孔径薄膜更适合在 PIXE 方法中的应用。运用同样的分析方法对矿石样品 JCu-1 评价后, 所得的结果与矿石样品 JZn-1 类似。综合而言, 针对矿石样品, 0.2 μm 孔径薄膜可以被作为理想的制样靶膜在 PIXE 方法测定矿石样的使用。

3.3 岩石和矿石样品校正因子的计算

如上所述, 0.4 μm 孔径薄膜适合岩石样品的 PIXE 测定, 而 0.2 μm 孔径薄膜适合矿石样品的 PIXE 测定。然而无论是岩石样品还是矿石样品, PIXE 方法测定值仍然与标样参考值之间存在一定的差异性, 因而需要计算一个校正因子来缩小两者之间的差异。这样经过校正因子的调整, 实际样品测定的元素含量值就更接

近于真实含量值。本次试验通过两种方法计算校正因子, 第一种为建立一个数学方程式, 即定量的方式计算校正因子, 方程式如下:

$$(C.F.)_j = \sum_{i=1}^n M_{i,sa} / nC_{i,st} \quad (1)$$

其中: $M_{i,sa}$ 和 $C_{i,st}$ 表示元素 j 在第 i 个标样中的测定值和参考值; $(C.F.)_j$ 为元素 j 的校正因子; n 为测定样品的总个数。利用上述方程式求得的岩石和矿石样品校正因子见表 1 和表 2。

另一种方法为定性方法, 主要针对岩石样品, 利用 SPSS 软件中的绘图模块绘制测定值与参考值比率的箱式图(见图 9), 然后利用箱式图所表示的指标来求取每个氧化物的校正因子。箱式图中的短横线表示第 25th、50th 和 75th 百分位值指标, 而误差棒用第 5th、95th 百分位值指标表示, 实线表示测定值和参考值比率为 1 的等值线。这里把第 50th 百分位值指标当作每个氧化物的校正因子(C.F.)。

表 1 0.4 μm 孔径薄膜下, PIXE 方法测定岩石样品所得氧化物含量与标样参考含量的校正因子

Table 1 Calibration factor calculated from concentrations of oxides by PIXE/Certified value to filter with pore size of 0.4 μm for rock samples.

Oxide	JB-1a	JB-2	JB-3	JP-1	JGB-1	JA-1	JA-2	JA-3
SiO ₂	1.07	1.16	1.61	1.05	1.15	1.42	1.13	1.13
TiO ₂	1.04	1.00	0.93		0.98	1.03	1.05	1.13
Al ₂ O ₃	1.29	1.40	2.06	1.65	1.38	1.64	1.33	1.37
FeO	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
MnO	0.89	0.83	0.91	1.35	0.77	0.85	0.83	0.84
MgO	0.64	0.60	0.81	0.95	0.97	0.84	0.80	0.59
CaO	0.85	1.00	1.32	1.06	1.01	1.01	0.93	0.93
Na ₂ O	0.83	0.81	1.37		1.02	1.08	0.85	0.88
K ₂ O	1.07	1.12	1.57		1.06	1.07	1.04	1.11
Oxide	JG-1a	JG-2	JG-3	JR-1	JR-2	C.F.	Max	Min
SiO ₂	1.23	1.19	1.26	1.25	1.22	1.22	1.61	1.05
TiO ₂	1.07	1.41	1.14	1.14	1.21	1.09	1.41	0.93
Al ₂ O ₃	1.36	1.43	1.43	1.43	1.37	1.47	2.06	1.29
FeO	1.01	1.15	1.06	1.01	1.10	1.03	1.15	1.00
MnO	0.89	0.88	0.92	0.98	0.96	0.92	1.29	0.77
MgO	1.30		1.18	2.42		1.01	2.42	0.59
CaO	0.90	0.96	0.98	1.06	1.10	1.01	1.32	0.85
Na ₂ O	0.84	0.97	0.96	0.92	0.86	0.95	1.37	0.81
K ₂ O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.09	1.57	1.00

表2 0.2 μm 孔径薄膜下, PIXE 方法测定矿石样品所得元素含量与标样参考含量的校正因子

Table 2 Calibration factor calculated from concentrations of elements by PIXE /Certified value to filter with ore size of 0.2 μm for ore samples

Element	w/%		C.F.
	JZn-1	JCu-1	
Cu	BDL	1.00	1.00
Zn	1.00	0.95	0.75
Pb	1.26	BDL	1.26
Sr	0.56	0.25	0.40
Cd	1.14	BDL	1.14
As	0.36	0.66	0.51
S	0.72	0.77	0.74

BDL: below detection limit.

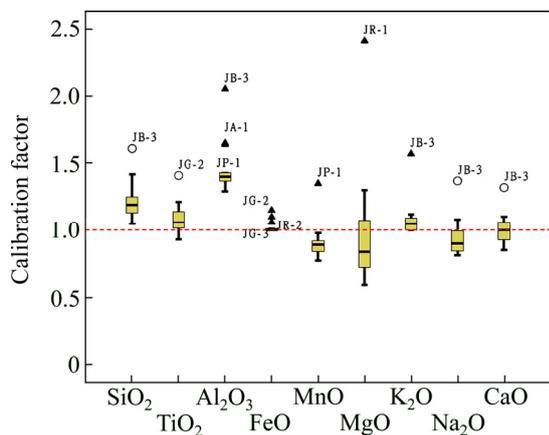


图9 0.4 μm 孔径薄膜下 PIXE 方法 GSJ 标准样品氧化物含量测定值与参考值比率的箱式图

Fig. 9 Box chart of ratio of measured values to certified values for oxides determined by PIXE to standard sample of GSJ

4 结论

1) 针对 PIXE 方法在地质科学领域中的应用, 开发了一套较为简单的制样流程, 并利用不同孔径的过滤薄膜对少量的日本地质调查局标准岩石和矿石样品进行了过滤处理, 从而得到了不同孔径的薄膜样靶。

2) 利用 PIXE 方法测定了每个标准岩石和矿石薄膜样靶, 通过 SAPIX 程序换算得到了每个标样的测定值, 然后与标准样品的参考值进行对比拟合, 计算不同孔径薄膜下校正直线的校正系数来评价岩石样品测定值的好坏程度, 从而推断那个孔径的薄膜适合作为

理想样靶被 PIXE 方法分析。

3) 评价的结果表明对岩石样品而言, 0.4 μm 孔径的过滤薄膜可以作为理想的样靶被 PIXE 方法分析。对标准矿石样品而言, 0.2 μm 孔径的过滤薄膜是最适合的理想样靶。在此基础上, 建立了两种方法计算测定值与参考值的校正因子, 一种是定量方法, 另一种是定性方法。

REFERENCES

- [1] 鲁永芳, 王广甫. 北京师范大学外束 PIXE 分析装置的建立[J]. 北京师范大学学报: 自然科学版, 2006, 42(6): 588-591.
LU Yong-fang, WANG Guan-fu. A setup for external beam PIXE in Beijing Normal University[J]. Journal of Beijing Normal University: Natural Science, 2006, 42(6): 588-591.
- [2] 邢娜, 黄奕普. 质子激发 X 射线荧光分析及其在海洋科学中的应用[J]. 台湾海峡, 2007, 26(3): 443-452.
XING Na, HUANG Yi-pu. Proton induced X-ray emission technique and applications in oceanography[J]. Journal of Oceanography In Taiwan Strait, 2007, 26(3): 443-452.
- [3] 池国祥, 周义明, 卢焕章. 当前流体包裹体研究和应用概况[J]. 岩石学报, 2003, 19(2): 201-212.
CHI Guo-xiang, ZHOU Yi-ming, LU Huan-zhang. An overview on current fluid-inclusion research and applications[J]. Acta Petrologica Sinica, 2003, 19(2): 201-212.
- [4] 朱光华, 汪新福, 王广甫. PIXE 分析技术在大气环境研究中的应用[J]. 原子核物理评论, 1997, 14(3): 158-160.
ZHU Guang-hua, WANG Xin-fu, WANG Guang-fu. A applications of PIXE in study of atmospheric environment [J]. Nuclear Physics Review, 1997, 14(3): 158-160.
- [5] ZHANG J D, ISHIYAMA D, MIZUTA T, ALLEN R L, SERA K. Geochemical characteristics of gold-bearing ores of Boliden deposit, Skellefte district, Sweden[J]. NMCC Annual Report, 2010, 16: 62-68.
- [6] ZHANG J D, ISHIYAMA D, SERA K. Characteristics of chemical analysis of geological samples by PIXE[J]. NMCC Annual Report, 2012, 17: 97-107.
- [7] SERA K, FUTATSUGAWA S, MATSUDA K, MIURA Y. Standard-free method of quantitative analysis for bio-samples[J]. International Journal of PIXE, 1996, 3(3/4): 467-481.
- [8] DAI Z G, REN C G, NI W H, YANG F J. Quantitative PIXE and micro-PIXE analysis of thick samples at Fudan university[J]. Nucl Instr Meth B, 1995, 104: 191-195.
- [9] 吴延萍, 钟铃, 沈皓, 宓泳. 复旦大学核微探针系统[J]. 原子核物理评论, 2005, 22(1): 88-90.
WU Yan-ping, ZHONG Ling, SHEN Hao, MI Yong. Nuclear microprobe at Fudan university[J]. Nuclear Physics Review, 2005, 22(1): 88-90.
- [10] ZHENG Y, SHEN H, LI Y Q, LI X Y, YANG M J, MI Y. A

- new external microbeam system in Fudan university[J]. Nucl Instr Meth B, 2013, 306: 35–39.
- [11] MAEDA K, HASEGAWA K, HAMANAKA H, OGIWAR K. Development of an in-air high-resolution PIXE system[J]. Nucl Instr Meth B, 1998, 134: 418–426.
- [12] PUC M D, BUDNAR M, KAVCIC M, PELICON P. Detector response function for fitting PIXE spectra[J]. Nucl Instr Meth B, 2002, 189: 123–130.
- [13] TAKAHIRO I, HIROYUKI I, MASAKAZU O, TERUAKI K, HISASHI K, YUICHI H, NORIYOSHI S, TSUYOSHI H, HITOSHI I. Development of a real-time beam current monitoring system for microbeam scanning-PIXE analysis using a ceramic channel electron multiplier[J]. Nucl Instr Meth B, 2009, 267: 2032–2035.
- [14] JUN H, SARAWUT J, CHALERMPONG P, YOSHIYUKI O. Development of a micro-PIXE system using tapered glass capillary optics[J]. Nucl Instr Meth B, 2011, 269: 3087–3090.
- [15] FUJITA N, ISHII K, OGAWA H. Development of two-dimensional mapping technique by in-air-PIXE with metal capillary[J]. Nucl Instr Meth B, 2011, 269: 1023–1025.
- [16] BOGDAN P, MONETA M E. Depth selective PIXE for surface analysis with low energy heavy ions[J]. Nucl Instr Meth B, 2012, 279: 194–197.
- [17] QUAEDACKERS J A, BRANDS P J M, ROKITA E, van IJZENDOORN L J, MUTSAERS P H A, de GOEIJ J J M. Calibration procedure for pinhole filters for PIXE analysis[J]. Nucl Instr Meth B, 2000, 161/163: 882–886.
- [18] COHEN D D, SIEGELE R, ORLIC I, STELCER E. Long-term accuracy and precision of PIXE and PIGE measurements for thin and thick sample analyses[J]. Nucl Instr Meth B, 2002, 189: 81–85.
- [19] KANO K, YOSHINAGA T, WATANABE S, FIJITA Y, SHIMIZU A. An attempt to use background for PIXE quantitative trace element analysis of very small bio-medical samples[C]// Proc 7th Int Congress Radiat Res Sess A, 1983: 339–340.
- [20] KOYAMA-ITO H. The peak to background method in quantitative ion microprobe analysis of thick biological specimens[J]. Nucl Instr and Meth B, 1991, 58(1): 71–78.
- [21] SERA K, FUTATSUGAWA S, ISHIYAMA D. Application of a powdered-internal-standard method combined with a method of correction for self-absorption of X-ray to geological, environmental and biological samples[J]. Int J PIXE, 1999, 9(1/2): 63–81.
- [22] SAITOH K, SERA K, GOTOH T, NAKAMURA M. Comparison of elemental quantity by PIXE and ICP-MS and/or ICP-AES for NIST standards[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 189: 86–93.
- [23] SERA K, ITOH J, SAITOH Y, FUTATSUGAWA S. Standard-free method for beard samples of very small quantity[J]. Int'l Journal of PIXE, 2006, 16(3/4): 157–168.
- [24] SERA K, SUZUKI K, TAGUCHI K, TOHJ I, GOTO S, SAITOH Y. Standard-Free Method for Hoof Samples Taken from Domestic Animals such as Cow, Calf, Pony and Sheep[J]. Int J PIXE, 2009, 19(3/4): 111–122.
- [25] MASSI M, CALUSI S, GIUNTINI L, RUGGIERI G, DINI A. External micro-PIXE analysis of fluid inclusions: Test of the LABEC facility on samples of quartz veins from Apuan Alps (Italy)[J]. Nucl Instr Meth B, 2008, 266: 2371–2374.
- [26] VANKO D A, MOSBAH M B, PHILIPPOT P, ROEDDER E, SUTTON S R. Fluid inclusions in quartz from oceanic hydrothermal specimens and the Bingham, Utah porphyry-Cu deposit: a study with PIXE and SXRF[J]. Chemical Geology, 2001, 173: 227–238.
- [27] ZAW K, HUNNS S R, LARGE R R, GEMMELL J B, RYAN C G, MERNAGH T P. Microthermometry and chemical composition of fluid inclusions from the Mt Chalmers volcanic-hosted massive sulfide deposits, central Queensland, Australia: implications for ore genesis[J]. Chemical Geology, 2003, 194: 225–244.
- [28] LI X, HAN T, ZHU X, LI Y, ZHENG Y, SHEN H. A mineralogical application of micro-PIXE technique: The Ni-Mo-PGE polymetallic layer of black shales in Zunyi region, South China[J]. Nucl Instr Meth B, 2013, 308: 1–5.
- [29] MASANORI K, SATOSHI I, KIMIKAZU S. Quantitative PIXE analyses of single fluid inclusions in quartz crystals with a 1.92-MeV tandetron[J]. Nucl Instr Meth B, 2008, 266: 3633–3642.
- [30] RYAN C G, van ACHTERBERGH E, YEATS C J, DRIEBERG S L, MARK G, MCINNES B M, WIN T T, CRIPPS G, SUTER G F. Quantitative, high sensitivity, high resolution, nuclear microprobe imaging of fluids, melts and minerals[J]. Nucl Instr Meth B, 2002, 188: 18–27.

(编辑 何学锋)