

质子非卢瑟福背散射测量 气溶胶样品中氢、碳、氮和氧的含量

王广甫¹, 鲁永芳², 朱光华²

(1. 北京师范大学 分析测试中心, 北京 100875;

2. 北京师范大学 低能物理研究院, 北京 100875)

摘要:气溶胶样品中 $Z > 12$ 以上元素含量的质子荧光(PIXE)分析是北京师范大学 GIC4117 串列加速器的主要应用领域之一。为弥补 PIXE 无法分析 H、C、N 和 O 等轻元素之不足,在 PIXE 靶室 160° 散射角安装金硅面垒探测器,用质子非卢瑟福背散射分析(PNBS)方法对核孔膜采集的气溶胶样品中 H、C、N 和 O 等轻元素的含量进行测量。测量得到的气溶胶样品中 H 和 Si 元素含量与质子前角散射(PESA)和 PIXE 的分析结果相近,表明 PNBS 可用于核孔膜采集的气溶胶样品的分析。

关键词:质子;非卢瑟福背散射;气溶胶;H、C、N 和 O 含量

中图分类号:O613; O657.63

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2007)05-0628-05

Proton Non-Rutherford Backscattering Spectrometry for Measuring Hydrogen, Carbon, Nitrogen and Oxygen Concentrations of Aerosol Collected on Nuclepore Film

WANG Guang-fu¹, LU Yong-fang², ZHU Guang-hua²

(1. Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

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

Abstract: Particle induced X-ray emission(PIXE) analysis of aerosol samples for measuring concentrations of elements with $Z > 12$ is one of major applications at the GIC4117 Tandetron at Beijing Normal University. In order to measure H, C, N and O concentrations in aerosol samples, proton non-Rutherford backscattering spectrometry (PNBS) was employed with an Au(Si) surface barrier detector at an angle of 160° in PIXE chamber. PNBS spectra of 4 aerosol samples collected on nuclepore filters were fitted with SIMNRA. H and Si concentrations are comparable with those of proton elastic scattering analysis(PESA) and PIXE, which indicates that PNBS can be used for the analysis of aerosol samples collected on nuclepore filters.

Key words: proton; non-Rutherford backscattering; aerosol; H,C,N and O concentration

气溶胶样品的质子荧光(PIXE)分析具有灵敏度高、分析速度快、多元素同时分析能力强和采集在滤膜上的大气颗粒物样品不需要进行化学处理而直接进行分析等优点,多年来是北京师范大学 GIC4117 串列加速器的主要应用领域之一^[1]。但是,由于 X 射线通过靶室和 Si(Li) 半导体探测器真空密封窗时所产生的衰减,使得 PIXE 无法对轻元素($Z < 12$)进行分析,而气溶胶中的 C、N 和 O 等轻元素是气溶胶的主要组成部分,也是气溶胶来源指纹分析中的重要元素^[2]。

质子非卢瑟福背散射(PNBS)是利用质子作为入射离子来对样品中元素进行背散射分析,这种分析方法对低 Z 元素,如 D、T、He、Li 等的质量分辨率好^[3-4]。当质子能量提高到 2~3 MeV 时,这些轻元素和 C、O 等元素的散射截面得到增强^[5],从而提高了分析灵敏度。近年来,Massimo 等^[6]用 PNBS 对 Teflon 薄膜上采集的气溶胶样品中的 C、N 和 O 元素含量进行定量分析,但对聚碳酸酯(PC)核孔膜采集的气溶胶样品,他们认为不太适合用 PNBS 进行定量分析,其原因为核孔膜本身含有大量 H、C 和 O 元素。

本工作采用 PNBS 对一组采集在核孔膜上的气溶胶样品中 H、C、N 和 O 等轻元素的含量进行了测量,并对结果进行了讨论。

1 实验装置

本工作的 PNBS 分析是在北京师范大学测试中心的 GIC4117 串列加速器上进行的。考虑到将与 PIXE 分析同时进行,PNBS 测量安排在 PIXE 分析靶室^[1]。图 1 为增加 PNBS 功能后的 PIXE 分析靶室示意图。

PNBS 测量时,质子束能量 2.5 MeV,束斑 $2.5 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm}$,与通常长条气溶胶样品 PIXE 分析常用参数一致。散射角为 160° ,金硅面垒探测器直径 4 mm,距离样品 67 mm。用于 PNBS 测量的是在北京大兴地区采集的大气气溶胶样品。采样膜为 $10 \mu\text{m}$ 厚的核孔膜($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{CO}_3$)。

2 样品分析和讨论

分别对 $3.5 \mu\text{m}$ 厚的 Mylar 膜、 $10 \mu\text{m}$ PC

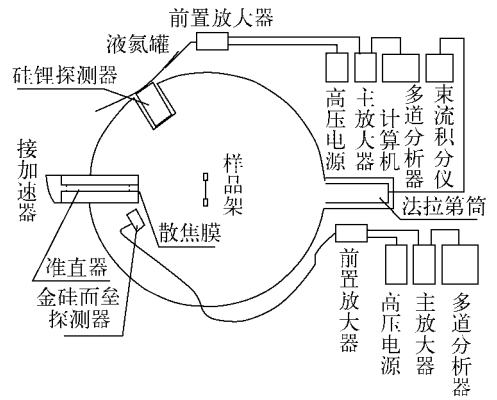


图 1 增加 PNBS 分析功能后的 PIXE 分析靶室
Fig. 1 Schematic diagram
of modified PIXE chamber equipped with PNBS

核孔膜和 4 个不同样品量的气溶胶样品进行了 PNBS 分析。PNBS 能谱用 SIMNRA 软件^[7]进行拟合。拟合时,C、N、O 和 Si 的散射截面分别采用 Mazzoni^[8]、Bashkin^[9]、Gurbich^[10]和 Salomonovic^[11]等测量得到的数据。拟合中考虑到 H、C、N、O 和 Si 等原子在气溶胶总原子数中所占比例较高,因此,在靶成分中仅考虑这 5 种元素而忽略其他痕量重元素。所以,PNBS 能谱上虽未见 H 峰,但通过对靶成分的拟合也能得到样品中的 H 含量。

为检验 PNBS 的可靠性,先对一 $3.5 \mu\text{m}$ 厚的 Mylar 膜进行分析,其 PNBS 能谱及其用 SIMNRA 的拟合情况如图 2 所示。根据 Mylar 膜($\text{H}_8\text{C}_{10}\text{O}_4$)的元素组成,拟合中各元素所占份额为:H,36.4%;C,45.4%和 O,18.2%。拟合得到的 Mylar 膜原子面密度(以 1 cm^2 上的原子个数计)为 3.31×10^{19} ,Mylar 膜密度为 1.397 g/cm^3 ,可计算得到其厚度为 $3.45 \mu\text{m}$,与 $3.5 \mu\text{m}$ 的标称厚度之间的相对偏差在 1.5% 以内。这一结果表明,PNBS 在测量 Mylar 组分和厚度时有相当高的精度,并且拟合所选散射截面数据是较合适的。

气溶胶采样所用 $10 \mu\text{m}$ 厚空白核孔膜的非卢瑟福质子背散射能谱及在考虑核孔膜表面粗糙度前后 SIMNRA 拟合结果如图 3 所示。在两种拟合情况下,得到核孔膜中各元素所占份额均为 H,42.4%;C,48.5%和 O,9.1%,与核孔膜 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{CO}_3$ 的各元素原子所占比例一致。当把核孔膜视作光滑薄膜时,能谱低能端

拟合结果与实验数据相差较大,得到的核孔膜原子面密度(以 1 cm^2 上的原子个数计)为 6.93×10^{19} , 考虑到 $\text{C}_{15} \text{H}_{14} \text{CO}_3$ 的密度为 1.20 g/cm^3 , 可计算得到其厚度约为 $11.13 \mu\text{m}$, 与标称厚度 $10 \mu\text{m}$ 相差 11.3% 。根据文献[12],在考虑核孔膜粗糙度后拟合得到核孔膜的原子面密度为 6.686×10^{19} , 其对应厚度为 $10.74 \mu\text{m}$, 与标称厚度 $10 \mu\text{m}$ 相差 7.4% 。拟合中核孔膜的粗糙度 FWHM^[12](以 1 cm^2 上的原子个数计)设为 2.5×10^{19} 。

图4所示为4个用 $10 \mu\text{m}$ 厚核孔膜采集的气溶胶样品和空白核孔膜 PNBS 能谱的比较。从图上可以看出,采集气溶胶后的 $10 \mu\text{m}$ 厚核孔膜的PNBS能谱明显变宽,并且由于所采集

的气溶胶总量的不同,能谱的展宽程度则不尽相同;另外,由于不同气溶胶中 C 和 O 含量的差别,C 和 O 峰也显示出了明显变化。

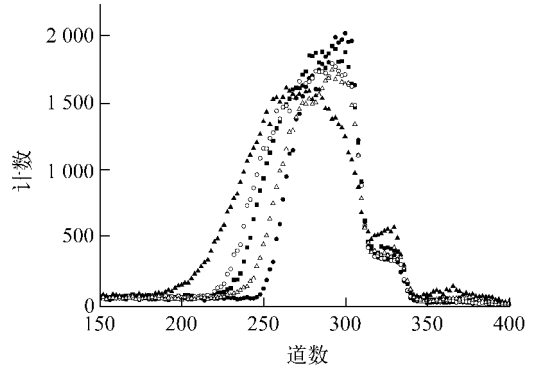


图4 空白核孔膜和4个气溶胶样品的PNBS能谱

Fig.4 PNBS spectra of 4 aerosol samples and blank nuclepore filter
 ●——空白核孔膜;■——样品1;
 ○——样品2;▲——样品3;△——样品4

图5~8是图4中4个气溶胶样品PNBS能谱的SIMNRA拟合结果。拟合中,除样品3外,其余3个样品均采用一层气溶胶样品加 $10 \mu\text{m}$ 核孔膜的2层样品结构做拟合。拟合中,4个样品的核孔膜层的元素组成、厚度和粗糙度均采用图3拟合得到的数据,气溶胶层也考虑了粗糙度。很显然,考虑粗糙度后,1、2和4三个样品的拟合曲线与实验数据符合得很好。

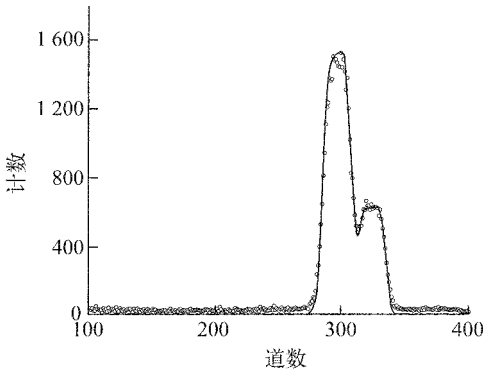


图2 $3.5 \mu\text{m}$ 厚 Mylar 膜 PNBS 能谱及 SIMNRA 拟合结果

Fig.2 PNBS spectrum and SIMNRA simulated result of $3.5 \mu\text{m}$ Mylar film
 ○——实验数据;实线——SIMNRA 拟合结果

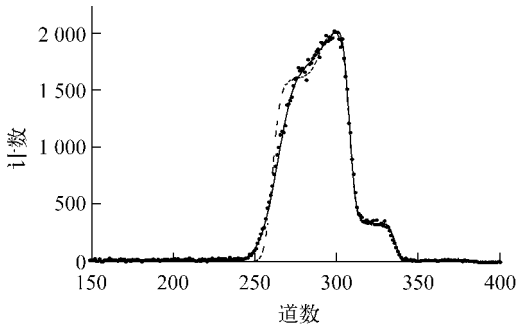


图3 $10 \mu\text{m}$ 厚核孔膜的PNBS能谱及考虑样品粗糙度前后的SIMNRA拟合结果

Fig.3 PNBS spectrum and SIMNRA simulated results of $10 \mu\text{m}$ nuclepore filter
 ●——实验数据;虚线——不考虑粗糙度的SIMNRA拟合结果;
 实线——考虑粗糙度的SIMNRA拟合结果

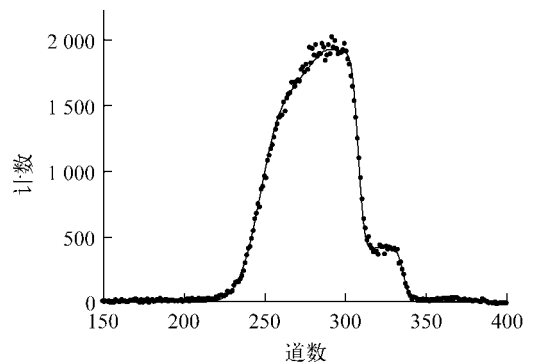


图5 样品1的PNBS能谱及SIMNRA拟合结果

Fig.5 PNBS spectrum and SIMNRA simulated result of No.1 aerosol sample
 ●——实验数据;实线——SIMNRA拟合结果

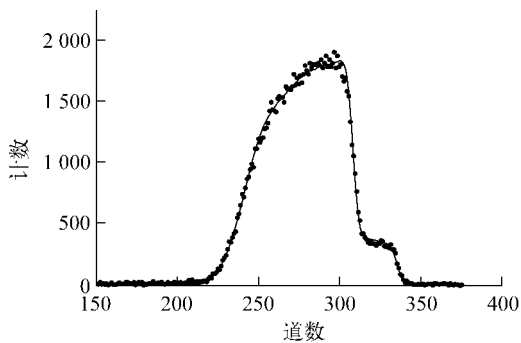


图6 样品2的PNBS能谱及SIMNRA拟合结果
Fig. 6 PNBS spectrum and SIMNRA simulated result of No. 2 aerosol sample
●——实验数据;实线——SIMNRA拟合结果

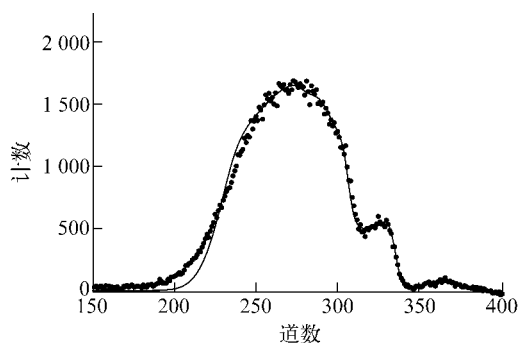


图7 样品3的PNBS能谱及SIMNRA拟合结果
Fig. 7 PNBS spectrum and SIMNRA simulated result of No. 3 aerosol sample
●——实验数据;实线——SIMNRA拟合结果

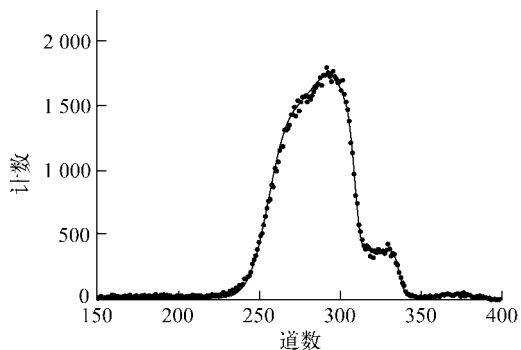


图8 样品4的PNBS能谱及SIMNRA拟合结果
Fig. 8 PNBS spectrum and SIMNRA simulated result of No. 4 aerosol sample
●——实验数据;实线——SIMNRA拟合结果

样品3的样品量大,从图7所示的PNBS谱可明显看出,表面C峰较低,随道数减小,C峰升高。这说明:从样品表面到采样用核孔膜

表面的气溶胶层中的C含量逐渐增大。为更好地拟合此谱,将气溶胶离散厚度(以 1 cm^2 上的原子个数计)为 6.8×10^{18} 、元素组份各不相同的5个薄层加 $10\ \mu\text{m}$ 核孔膜进行拟合,拟合得到各层不同元素的原子含量如图9所示。显然,气溶胶表面H含量较高,而C含量较低;随样品离散厚度增大,H含量逐渐下降,而C含量逐渐升高。这说明,气溶胶中有机物颗粒较大(H为其指示元素),主要分布在气溶胶样品表面;而C颗粒相对较小,主要分布在样品内层。此样品的PNBS谱低能端拟合较差,主要是因为多层拟合并考虑每层的粗糙度时,SIMNRA拟合速度非常慢,而我们没有对每层的粗糙度进行拟合,而是给定为 6×10^{18} 。

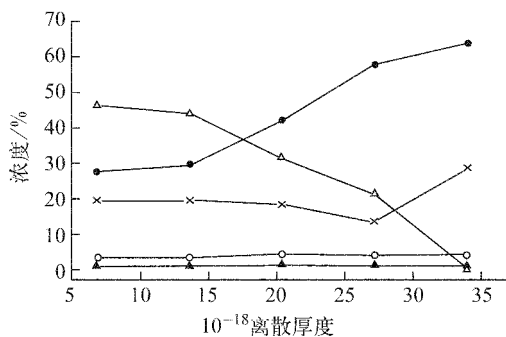


图9 样品3的PNBS能谱SIMNRA拟合得到的各元素深度分布

Fig. 9 Depth profile of different elements in No. 3 sample
△——H;●——C;▲——N;×——O;○——Si

表1所列为4个气溶胶样品的PNBS能谱SIMNRA的解谱结果及其与质子前角散射(PESA)和PIXE得到的样品中的H和Si含量的比较。通过比较可以看出,PNBS分析得到的4个样品中的H含量与PESA分析得到的含量很接近;样品1和2因Si相对含量较低,PNBS分析没有得到Si含量外,样品3和4的Si含量也与PIXE分析的结果相近。

3 结论

核孔膜采集的气溶胶样品与空白核孔膜的PNBS能谱有着明显的差别。将样品分成核孔膜和气溶胶2层结构,用SIMNRA软件对PNBS能谱进行拟合,可得到气溶胶样品中的

H、C、N 和 O 含量。对于较厚的气溶胶样品，因样品中各元素含量随深度的变化，需要将气溶胶离散为几个薄层进行解谱。此时，可得到各元素在气溶胶样品中的深度分布。PNBS 测

量得到的气溶胶样品中 H 和 Si 元素含量与 PESA 和 PIXE 的分析结果相近。这表明，PNBS 可以用于核孔膜采集的气溶胶样品的分析。

表 1 PNBS 得到的各元素质量面密度与 PESA 和 PIXE 测量结果的比较

Table 1 Surface mass density of elements by PNBS, PESA and PIXE

样品号	质量面密度/(g · cm ⁻²)						
	H(PNBS)	H(PESA)	C	N	O	Si(PNBS)	Si(PIXE)
No. 1	13	15.5	201	6	68	—	9.3
No. 2	19	17.2	324	7	93	—	14.1
No. 3	16	18.6	301	14	184	70	58.2
No. 4	5	3.2	76	6	36	7	8.7

参考文献:

[1] 王广甫,朱光华,董平. 2×1.7 MV 串列加速器 PIXE 管道及其在气溶胶分析中的应用[J]. 过程工程学报,2002,2(增刊):247-250.
WANG Guangfu, ZHU Guanghua, DONG Ping. Application of 2×1.7 MV tandem accelerator in aerosol analysis[J]. Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 2(Suppl.): 247-250 (in Chinese).

[2] COHEN D D, BAILEY G M, KONDEPUDI R. Elemental analysis by PIXE and other IBA techniques and their application to source fingerprinting of fine particle pollution[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1996, B109/110:218-226.

[3] 赵国庆. 前向反冲分析和非卢瑟福背散射[J]. 理化检验-物理分册,2002,38(2):88-91.
ZHAO Guoqing. Elastic recoil detection analysis and non-Rutherford backscattering analysis[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2002, 38(2): 88-91 (in Chinese).

[4] 朱唯干. 背散射分析技术[M]. 邹世昌,林成鲁,译. 北京:原子能出版社,1986:233-235.

[5] RAMOS A R, PAUL A, RIJNERS L, et al. Measurement of (p, p) elastic differential cross-sections for carbon, nitrogen, oxygen aluminum and silicon in the 500-2 500 keV range at 140° and 178° laboratory scattering angles[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Re-

search, 2002, B190:95-99.

[6] MASSIMO C, PIERO D C, FRANCO L, et al. Atmospheric aerosol characterization by ion beam analysis technique: Recent improvements at the Van de Graaff laboratory in Florence[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2004, B219/220:166-173.

[7] MAYER M. SIMNRA user's guide [M]. Garching: Max-Planck-Institut fur Plasmaphysik, 1997.

[8] MAZZONI S, CHIARI M, GIUNTINI L, et al. Proton elastic scattering cross section on carbon from 350 keV to 3 MeV[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1998, 136-138: 86-90.

[9] BASHKIN S, CARLSON R R, DOUGLAS R A. Cross section for elastic scattering of protons by ^{14}N [J]. Phys Rev, 1959, 114:1 552-1 558.

[10] GURBICH A F. Evaluation of non-Rutherford proton elastic scattering cross section for oxygen [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1997, 129(3): 311-316.

[11] SALOMONOVIC R. Angular distribution of proton non-Rutherford elastic scattering cross section of carbon and silicon [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1993, 82(1):1-7.

[12] MAYER M. Ion beam analysis of rough thin films[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2002, B194:177-184.