



中华人民共和国国家标准

GB/T 37665—2019

古陶瓷化学组成无损检测 PIXE 分析技术规范

Non-destructive testing for chemical compositions of ancient ceramics—
PIXE analysis technique standards

2019-06-04 发布

2019-06-04 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 原理	1
3 设备	1
4 样品处理	1
5 测量及分析	2
6 测试报告	3
附录 A (资料性附录) 古陶瓷化学组成无损检测 PIXE 分析测试报告	4

浙江文旅科技

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家文物局提出。

本标准由全国文物保护标准化技术委员会(SAC/TC 289)归口。

本标准起草单位:复旦大学。

本标准主要起草人:承焕生、张斌。

浙江文旅标技委

古陶瓷化学组成无损检测 PIXE 分析技术规范

1 范围

本标准规定了古陶瓷化学元素组成无损检测实验过程中质子激发 X 射线荧光(PIXE)分析技术的要求。

本标准适用于古陶瓷化学元素组成的无损检测。

2 原理

用经加速器加速后的质子束轰击样品,使待测物质中原子受激、电离,当所形成的内壳层空穴为外层电子填充时,发射特征 X 射线,通过探测特征 X 射线的能量与强度,来确定样品中元素的种类和含量。

3 设备

3.1 加速器

能提供 1.5 MeV~4.0 MeV 准直质子束的加速器,例如:单级静电加速器或串列加速器。

3.2 样品台

应设置一个样品的“定位”装置——样品台。样品台可分为以下两种方式:

——封闭式:采用一定体积的真空靶室,待检测样品置于靶室内,样品大小受靶室几何尺寸限制;

——开放式:采用外束测试,待测样品置于质子束的引出端。例如:经加速器获得的准直质子束穿越 7.5 μm 的 Kapton 膜引入大气,继续穿越空气层而到达待测样品。该方式的优点是待测样品的几何尺寸可不受限制,更换样品比较方便。

3.3 X 射线测量系统

在 PIXE 测量系统中,探测器对 Mn 的 5.894 keV 的 $K\alpha$ 射线,能量分辨率应小于 150 eV,以保证探测精确度。探测器的铍窗厚度应选择 7.5 μm ~12 μm ,以保证探测器对 Na 的能量为 1.041 keV 的 $K\alpha$ 射线有足够的探测效率。

采用封闭式靶室时,应抽真空进行测试,真空度应在 10^{-4} Pa 以下。

采用外束 PIXE 方法时,应在样品靶点与探测器窗之间充以氦气,以减少空气对样品发射的低能 X 射线的吸收,否则测试系统对元素 Na 和 Mg 探测将不灵敏或测量误差过大。

4 样品处理

4.1 试剂与材料

4.1.1 无水乙醇:用于样品表面清洁。

4.1.2 脱脂棉:配合无水乙醇使用。

4.1.3 砂纸:打磨古陶瓷露胎部位,可选择不同颗粒度的砂纸。

4.2 处理方法

PIXE 无损检测时,应尽量保持样品原状。应选择样品表面干净和平坦的部位进行检测,以避免样品表面污染和弯曲度带来的测量误差。在情况允许下,用无水乙醇润湿过的脱脂棉将测试部位擦拭去污。对于露胎部位的检测,在情况允许下,用砂纸轻擦、无水乙醇冲洗,再用无水乙醇润湿过的脱脂棉擦拭干净,以去除污染物或胎面覆盖物,注意不能对样品整体外观造成明显的影响。对于小于质子束斑的露胎部位的检测,应用有机膜作为掩膜,以克服胎质以外部位对测量结果的影响。

5 测量及分析

5.1 测定范围

可以测量元素周期表上原子序数 $Z \geq 11$ 的所有元素。在加 He 气流的条件下,可以提高探测 Na 和 Mg 的灵敏度。

5.2 条件选择

5.2.1 应根据实际需求采用毫米束或微米束。

5.2.2 应合理选择束流大小,使测量系统的死时间小于 10%,以避免脉冲堆积效应过于严重,甚至恶化测量系统的能量分辨率。

5.2.3 应确保元素含量测量的准确性,测量时间应在 5 min~10 min,使能谱上相应元素的计数面积(或峰值面积)不小于 $3\sqrt{N_b}$ (N_b 为本底计数),以满足统计误差小于 3%。

5.3 测量条件的检验

对古陶瓷无损检测前,需测量标准样品,确保实验的重复性与再现性,确定对 Mn 的 5.894 keV 的 $K\alpha$ 射线,能量分辨率小于 150 eV,以及各种元素特征 X 射线峰位置。应保证所测样品平面法线与入射质子束夹角、样品与探测器之间距离及夹角等参数在每次检测时都能保持稳定。

5.4 PIXE 能谱处理及标准样品

PIXE 测量得到的 X 射线能谱,用谱线峰值的能量确定元素的种类,用元素的特征峰面积,计算元素的含量,可采用 GUPIX 程序来解谱。GUPIX 程序中有关的输入参数,如质子能量、靶点与探测器的距离、质子束与样品法向夹角、探测器中心线与样品法向夹角、探测器的仪器参数(Be 窗、金层以及硅死层厚度、探测器效率等)等都为固定值。

应保证无损检测时的测量精度,需用化学元素组分已知的标准样品来检验测量系统的准确性。应使用有证标准物质作为标准样品。

5.5 探测灵敏度

测量的某一特征峰计数的最小值应满足: $N_{j,\min} \geq 3\sqrt{N_b}$, 其中 N_b 是特征峰下的本底计数。应用半高宽(FWHM: 峰值位置计数一半处的能量全宽度)法来确定 N_b , 与 $3\sqrt{N_b}$ 相应的待测元素含量即为探测灵敏度。

5.6 PIXE 方法测量陶瓷的探测深度

PIXE 方法的探测深度与激发源的能量正相关,可采用 1.5 MeV~4.0 MeV 的质子测试高温釉。

表 1 列出 PIXE 测量中常用的能量为 1.5 MeV~4.0 MeV 质子在瓷器白釉中的射程。该白釉的化学组成为 Si33%, Al8%, K4%, Ca5% 和 O50%。

表 1 不同能量的质子在白釉中的射程

质子能量/ MeV	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
射程/ μm	35	76	106	150	201	256

表 2 给出不同能量质子入射下各种元素特征 X 射线 97% 产额的发生深度。

表 2 不同能量质子束入射条件下样品中不同元素 97% 产额的发生深度

能量/ MeV	发生深度/ μm						
	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Zn
1.5	6.3	6.7	7.6	7.7	7.9	7.9	7.8
2.0	8.3	9.7	15.2	16.0	17.6	17.7	17.8
2.5	8.5	10.3	19.1	20.7	24.7	25.0	25.4
3.0	8.7	10.6	22.6	25.6	34.6	35.3	36.5
3.5	8.7	10.7	24.5	28.8	44.7	46.3	48.8
4.0	8.7	10.7	25.5	30.5	54.5	57.4	62.2

6 测试报告

6.1 样品档案信息的记录

测试报告应记录样品的各种档案信息,包括样品来源、送样单位(个人)、名称、时代、品种、数量、尺寸、形貌特征及外观照片等。

6.2 样品数据信息的表征

测试报告的数据表征应包括测试单位、测试时间、测试方法、仪器信息、测量条件及测试数据结果等。

6.3 相关部门及人员的签章

测试报告应有检测单位测试分析人员及其相关部门的签章。测试报告格式可参见附录 A。

附录 A
(资料性附录)

古陶瓷化学组成无损检测 PIXE 分析测试报告

古陶瓷化学组成无损检测 PIXE 分析测试报告见图 A.1。

报告编号：_____

样品来源		样品名称	
送样单位		送检人	
样品时代		样品品种	
样品数量		样品尺寸	
测试单位		测试时间	
测试方法		测试仪器	
测量条件			
<p>样品照片</p> <p>注：应至少包括两个拍摄角度的照片，能够反映样品基本的外貌特征（如：器型、底足等），照片需较高清晰度，应保证分辨率在 300 DPI 以上。</p>			
<p>测试结果</p> <p style="text-align: right;">测试人：(签字) 审核人：(签字)</p> <p style="text-align: right;">测试部门专用章 ××××年×月×日</p>			

图 A.1 古陶瓷化学组成无损检测 PIXE 分析测试报告