

便携式微束 X 射线荧光谱仪的研发

段泽明^{1,2}, 刘俊^{1,2}, 姜其立^{1,2}, 潘秋丽^{1,2}, 李融武^{1,2}, 程琳^{1,2,*}

(1. 北京师范大学核科学与技术学院 射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875;

2. 北京市辐射中心, 北京 100875)

摘要:研制了便携式微束 X 射线荧光谱仪, 并对其硬件、软件 and 性能等特征进行了分析。该谱仪应用激光位移传感器实时检测样品测量点到透镜出端之间的距离并自动调节该距离的方法, 来解决考古样品表面不平整或弧度而造成的照射样品 X 射线束斑变化的问题, 从而保证 X 射线照射光斑大小不变。为验证谱仪的可靠性, 采用该谱仪测量了表面高度差接近 5 mm 的古陶瓷样品微区的釉彩层元素的分布。分析结果表明, 激光位移传感器能有效减少由于样品表面不平整或弧度带来的测量误差。此外, 使用本谱仪分析了 5 角硬币表面 4 mm×4 mm 的区域, 经过数据处理后得到 Cu、Sn 等元素的分布及其合金相的分布, 表明该谱仪不仅可进行微区能量色散 X 射线荧光分析(μ -EDXRF), 同时还可进行微区能量色散 X 射线衍射分析(μ -EDXRD)。

关键词:毛细管 X 光透镜; X 射线荧光谱仪; 激光位移传感器; 古陶瓷; 能量色散 X 射线衍射

中图分类号: O657.34; TQ174.43

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2018)12-2243-06

doi: 10.7538/yzk.2018.youxian.0164

Development of Portable Micro-X-ray Fluorescence Spectrometer

DUAN Zeming^{1,2}, LIU Jun^{1,2}, JIANG Qili^{1,2}, PAN Qiuli^{1,2}, LI Rongwu^{1,2}, CHENG Lin^{1,2,*}

(1. Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education,

College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China)

Abstract: The portable micro-X-ray fluorescence spectrometer was developed and its hardware, software and performances were analyzed in this paper. In this spectrometer, the distance between the irradiation spot of sample and exit of polycapillary X-ray optics was automatically controlled by laser displacement sensor (LDS). By this way, the sizes of focused X-ray spot keep constants in order to decrease the errors caused by irregular or curving surface of archaeological object. In order to test the feasibilities of this spectrometer, the elemental mappings on the irregular colored glaze of a piece of ancient porcelain whose height difference is nearly 5 mm were scanned by portable micro-X-ray fluorescence spectrometer. The experimental results show that LDS can effectively

收稿日期: 2018-03-15; 修回日期: 2018-05-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目资助(11175022, 11575026); 北京市自然科学基金面上项目资助(1162006)

作者简介: 段泽明(1989—), 男, 河北石家庄人, 博士研究生, 核技术及应用专业

* 通信作者: 程琳, E-mail: chenglin@bnu.edu.cn

网络出版时间: 2018-08-10; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20180809.1155.006.html>

reduce measurement errors caused by irregularity or curvature of sample surface. In the same time, an area with a size of 4 mm×4 mm on the RMB 5 Jiao coin's surface was measured by the spectrometer, and the distributions of Cu, Sn and their alloys' crystal phases were got after data processing. It indicates that this spectrometer not only can do micro energy dispersion X-ray fluorescence analysis (μ -EDXRF), but also can do micro energy dispersion X-ray diffraction analysis (μ -EDXRD).

Key words: polycapillary X-ray optics; X-ray fluorescence spectrometer; laser displacement sensor; ancient porcelain; energy dispersion X-ray diffraction

基于毛细管 X 光透镜的微束 X 射线荧光谱仪具有多种优点和特性,被认为是分析文物样品的有利工具^[1-6]。毛细管 X 光透镜是利用 X 射线全反射原理设计的 X 射线光学器件,它通过使从点光源发出的 X 射线束进入空心毛细玻璃管并在其内壁发生全反射的方法进行传输,再利用空心玻璃导管的弯曲将 X 射线束聚焦成直径为几十或几百 μm 的焦斑,且使微区的 X 射线束强度提高 2~3 个数量级,从而实现对样品微区的分析^[7]。目前国内外的微束 X 射线荧光谱仪有两种:一种是美国 EDAX 公司生产的微束 X 射线荧光谱仪,主要测量矿物和文物等实验室检测的样品^[8];另一种是德国布鲁克公司生产的可移动式微束 X 射线荧光谱仪,该谱仪适合实验室或博物馆内部使用^[9]。由于文物样品表面的特殊性,如古陶瓷表面不平整或弧度,常引起微束 X 射线荧光谱仪在扫描测量过程中样品测量点与毛细管 X 光透镜出端之间的距离发生改变,进而导致 X 射线照射样品的光斑大小发生变化,使测量结果出现误差较大或元素扫描图像不清晰等问题^[10]。为解决上述问题,本工作拟设计和开发一种新型便携式微束 X 射线荧光谱仪,以满足文物等样品的分析需求。

1 便携式微束 X 射线荧光谱仪的结构

本文设计的便携式微束 X 射线荧光谱仪如图 1 所示,其主要由微焦斑 X 射线管(德国 Röntgen 公司生产)、SDD X 射线探测器(美国 Amptek 公司生产,5.9 keV 时能量分辨为 145 eV,铍窗有效面积为 25 mm²)、精度为 20 μm 的激光位移传感器、激光笔、具有 1 400 万像素和 20 倍放大功能的 CCD 相机、冷却风

扇等器件构成。其中,微焦斑 X 射线管、X 射线探测器与水平面夹角分别为 45°,分布在 CCD 相机两侧。X 射线束轴线、探测器轴线、激光笔光束轴线、激光位移传感器光束轴线与 CCD 轴线汇于 X 射线焦斑处。谱仪控制软件基于 LabVIEW 语言环境开发。

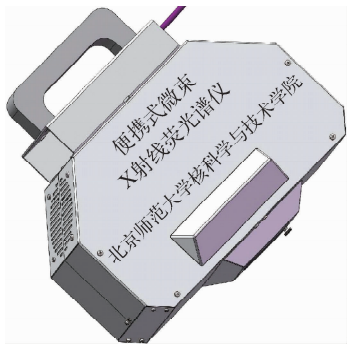


图 1 便携式微束 X 射线荧光谱仪
Fig. 1 Portable micro-X-ray
fluorescence spectrometer

2 高精度的激光位移传感器

由于样品的特性和分析的目的不同,一般都会根据实验对照射样品焦斑大小的不同需求,选择配置不同参数的毛细管 X 光透镜。本实验中考虑到文物样品元素分布不均匀等特殊性质,选择直径为 190.7 μm 、后焦距为 38 mm 的毛细管 X 光透镜作为本谱仪的 X 射线聚焦器件。当微束 X 射线荧光谱仪对表面不平整的样品进行微区扫描时,由于样品表面的不平整或弧度,导致样品被测点与透镜出端距离大于或小于毛细管 X 光透镜的后焦距,使样品的测量点与毛细管透镜的焦斑不重合,进而导致照射样品的微束 X 射线光斑变大,影响元素成像的分辨率^[10]。为解决这一问题,本谱仪采用精

度为 20 μm 的激光位移传感器在计算机的控制下,实时调整样品被测点与毛细管 X 光透镜出端的距离,保证样品被测点位于毛细管 X 光透镜的焦斑上,提高测量的准确性。激光位移传感器是利用激光技术进行测量的传感器,由激光器、激光检测器和测量电路组成,通过激光三角测量法能精确、非接触测量被测物体的位置、位移等变化^[11]。

3 实验

3.1 古陶瓷样品表面微区扫描

本实验使用的样品是表面为曲面的古陶瓷残片。调节样品台使样品表面感兴趣区域清晰呈现在 CCD 图像中,并在控制界面的 CCD 视野中选择感兴趣的扫描区域。为验证设备的可靠性,选择大小为 10 mm $\times$ 10 mm、最高点 A 与最低点 B 高度差 5 mm 的区域进行扫描(图 2)。在相同的实验条件下,即 X 光管电压 42 kV、电流 0.3 mA、扫描步距 200 μm 、每个点探测活时间为 6 s,在激活和关闭激光位移传感器自动调节距离两种情况下,分别对古陶瓷样品表面同一区域进行二维扫描,将两次扫描各得的 2 500 个谱图数据经过 PyMca 软件^[12]进行处理,处理结果如图 3、4 所示。

从图3、4可看出,在关闭激光位移传感器

的情况下进行测量时,随扫描的进行,样品探测点与毛细管X光透镜出端的距离逐渐变大,甚

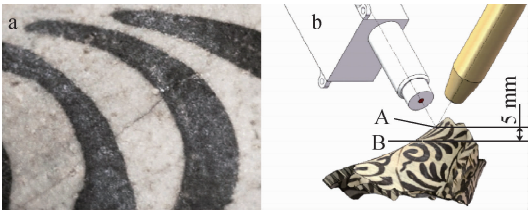


图 2 感兴趣扫描区域(a)及最高点 A 与最低点 B 间的高度差(b)

Fig. 2 Scanning area (a) and distance between the highest point A and the lowest point B (b)

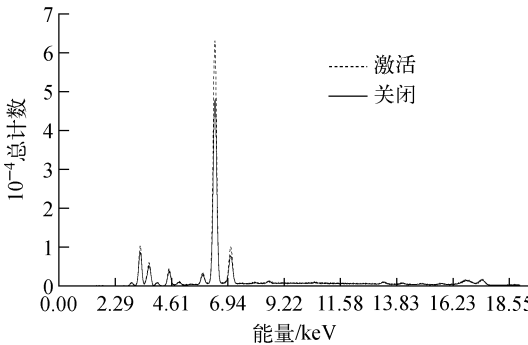


图 3 激活和关闭激光位移传感器下扫描区域的能谱
Fig. 3 Sum spectrum in scanning area measured with and without laser displacement sensor

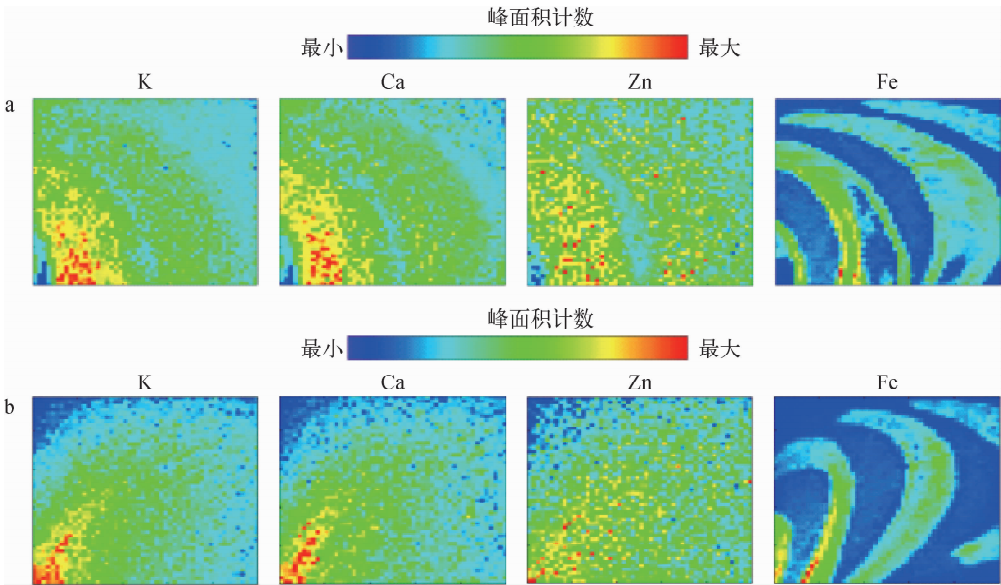


图 4 激活(a)和关闭(b)激光位移传感器所测的 K、Ca、Zn、Fe 元素分布

Fig. 4 Element mappings of K, Ca, Zn and Fe measured with (a) and without (b) laser displacement sensor

至超出了 X 射线探测器的有效探测范围;而在激活激光位移传感器的情况下进行测量时,激光位移传感器会实时检测和调节样品测量点与毛细管 X 光透镜出端的距离,使其始终等于毛细管 X 光透镜的后焦距,提高了测量的准确性。对比图 2a 和图 4 还可看出,在激活激光位移传感器的情况下测量出的 K、Ca、Zn、Fe 等元素分布能更好地反映样品被扫描区域的图案形状。这是因为激活激光位移传感器可解决因样品测量点到毛细管 X 光透镜出端之间距离发生改变而引起照射样品的 X 射线光斑大小发生变化的问题,提高了元素扫描成像的分辨率。这对还原样品表面真实图案形状具有一定的应用价值。

3.2 微束 X 射线荧光和 X 射线衍射分析

本实验使用的样品为一枚 5 角硬币,样品扫描区域为硬币表面上的“角”字部分,大小为 4 mm×4 mm,如图 5 所示,实验电压为 30 kV,电流为 0.6 mA。为获得合适的测量总时间,每个点的探测活时间为 20 s。由于扫描步距过大会导致扫描结果分布分辨率降低,扫描步距过小会导致测量总时间太长,因此根据样品扫描区域大小设置扫描步距为 100 μm。测量得到扫描区域总谱,如图 6 所示。根据普朗克公式:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

结合布拉格公式将衍射峰的能量 E 转化为其对应的晶面间距 d :

$$d = \frac{hc}{2\sin \theta \cdot E^n}$$

式中: h 为普朗克常数; c 为光速; λ 为光子波长; θ 为衍射角度; n 为衍射级数。



图 5 硬币扫描区域

Fig. 5 Scanning area of coin

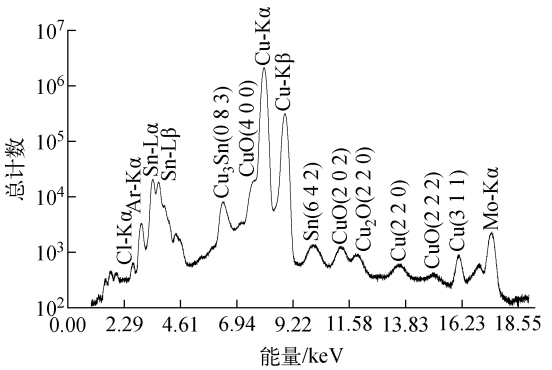


图 6 扫描区域总计数谱

Fig. 6 Sum spectrum of scanning area

再将计算的 d 与相应物相的 PDF 卡片进行对比,得到晶面指数 ($h k l$),结果列于表 1。将本实验扫描所得的 1 600 个谱经 PyMca 软件处理得到图 7 所示的元素和晶相分布。为验证本谱仪分析结果的准确性,采用荷兰帕纳科公司生产的型号为 X-pert-pro-MPD 的 X 射线衍射谱仪对本实验样品进行 XRD 分析,分析结果如图 8 所示。

表 1 本谱仪测量数据和参考数据

Table 1 Data measured by spectrometer and reference data

测量数据			参考数据		
E/keV	n	d/nm	PDF	d/nm	$(h k l)$
6.34	1	0.138 5	Cu ₃ Sn # 01-1240	0.138 0	(0 8 3)
7.59	1	0.115 5	CuO # 45-0937	0.115 5	(4 0 0)
10.10	1	0.086 9	Sn # 05-0390	0.086 7	(6 4 2)
11.22	2	0.156 3	CuO # 48-1548	0.158 2	(2 0 2)
11.90	2	0.147 4	Cu ₂ O # 34-1354	0.148 6	(2 2 0)
13.65	2	0.128 4	Cu # 04-0836	0.127 8	(2 2 0)
15.10	2	0.116 2	CuO # 45-0937	0.116 1	(2 2 2)
16.01	2	0.109 5	Cu # 04-0836	0.109 0	(3 1 1)

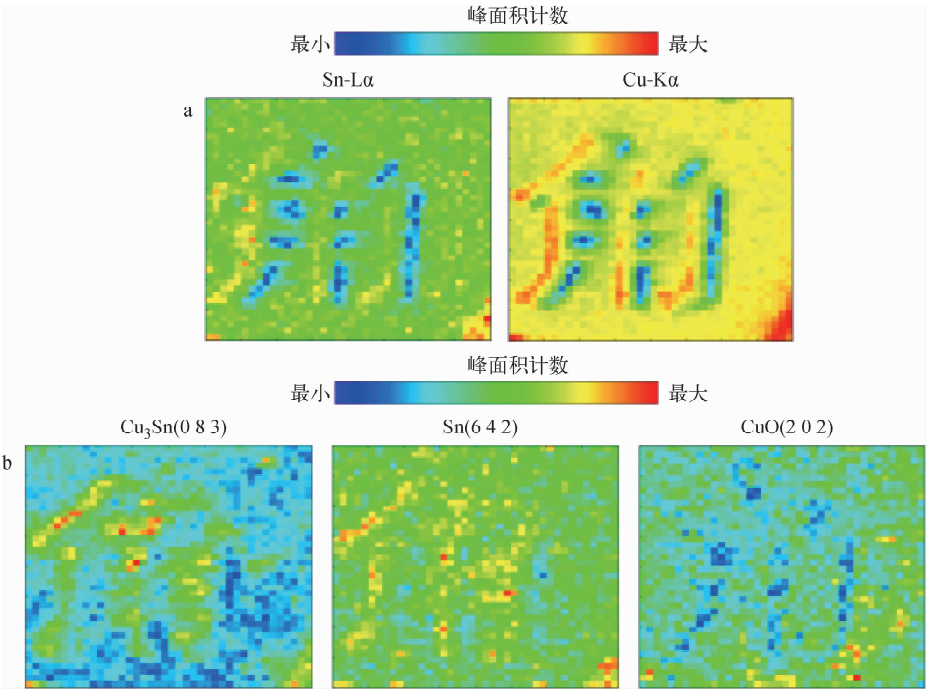


图 7 扫描区域元素分布(a)及晶相分布(b)
Fig. 7 Element distribution (a) and crystal phase distribution (b) of scanning area

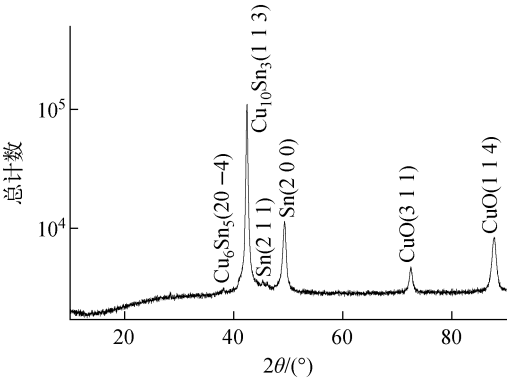


图 8 X-pert-pro-MPD X 射线衍射谱仪测量数据
Fig. 8 Data measured
by X-pert-pro-MPD XRD spectrometer

从图 6 可看出,利用本文研发的便携式微束 X 射线荧光谱仪,不仅可检测到硬币表面 Cu、Sn 等不同元素,还可检测到 Cu_3Sn 、Cu、CuO 等物质的不同晶相。从图 7a、b 中均可看出硬币被扫描区域的“角”字图案,表明本谱仪配置的 SDD X 射线探测器的分辨率不仅满足在微区能量色散 X 射线荧光分析中实现元素二维扫描成像的要求,而且满足在微区能量色散 X 射线衍射分析中实现晶面二维扫描成像的要求^[13-15]。此外,从图 7a 的元素分布中可看

出“角”字图案部分 Cu 和 Sn 元素的相对含量高,从图 7b 的晶相分布中可看出“角”字图案部分晶相 $\text{Cu}_3\text{Sn}(0\ 8\ 3)$ 和 $\text{Sn}(6\ 4\ 2)$ 相对含量高,而 $\text{CuO}(2\ 0\ 2)$ 相对含量低,表明本设备可同时对元素含量和晶相含量做出定性分析。为了验证测量结果的可靠性,将本实验所使用的硬币样品用 X-pert-pro-MPD X 射线衍射谱仪进行定性分析并得到测量数据(图 8),通过与本实验测量结果对比,发现二者基本一致。因此本文研发的便携式微束 X 射线荧光谱仪不仅可进行微区能量色散 X 射线荧光分析,还可进行微区能量色散 X 射线衍射分析。

4 结论

利用本文研发的便携式微束 X 射线荧光谱仪,在激活和关闭激光位移传感器自动控制透镜出端与样品探测点之间距离两种方法下,对样品同一扫描区域进行检测,通过对比发现前者测量结果更接近真实值。此外,使用本谱仪对硬币表面进行微区扫描,不仅得到了扫描微区的元素分布和晶相分布,还可对元素含量和晶相含量做出定性分析。因此,本文研发的便携式微束 X 射线荧光谱仪不仅在实现不平

整样品表面的精确测量需求方面具有潜在的应用,填补现有微束 X 射线荧光谱仪在此方面的不足,还可同时进行微区能量色散 X 射线荧光分析和衍射分析,提高微束 X 射线荧光谱仪的应用价值。

参考文献:

- [1] LIN C, LI M, YOUSHI K, et al. The study of chemical composition and elemental mappings of colored over-glaze porcelain fired in Qing Dynasty by micro-X-ray fluorescence[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2011, 269(3): 239-243.
- [2] LACLAVETINE K, AGER F J, ARQUILLO J, et al. Characterization of the new mobile confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system for in situ, non-destructive cultural heritage analysis at the CNA: μ XRF-CONCHA[J]. Microchemical Journal, 2016, 125: 62-68.
- [3] FIGUEIREDO E, PEREIRA M A S, LOPES F, et al. Investigating early/middle bronze age copper and bronze axes by micro X-ray fluorescence spectrometry and neutron imaging techniques[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2016, 122: 15-22.
- [4] BRAI M, GENNARO G, SCHILLACI T, et al. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy applied to natural and artificial materials from cultural heritages: A comparison with micro-X-ray fluorescence analysis[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(10): 1 119-1 127.
- [5] HLOŽEK M, TROJEK T, KOMORÓCZY B, et al. Enamel paint techniques in archaeology and their identification using XRF and micro-XRF[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2017, 137: 243-247.
- [6] SCRIVANO S, RUBERTO C, GÓMEZ-TUBÍO B, et al. In-situ non-destructive analysis of Etruscan gold jewels with the micro-XRF transportable spectrometer from CNA[J]. Journal of Archaeological Science Reports, 2017, 16: 185-193.
- [7] BONFIGLI F, HAMPAL D, DABAGOV S B, et al. Characterization of X-ray polycapillary optics by LiF crystal radiation detectors through confocal fluorescence microscopy[J]. Optical Materials, 2016, 58: 398-405.
- [8] MORADLLO M K, SUDBRINK B, HU Q, et al. Using micro X-ray fluorescence to image chloride profiles in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 92: 128-141.
- [9] RAMOS I, PATACO I M, MOURINHO M P, et al. Elemental mapping of biofortified wheat grains using micro X-ray fluorescence[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2016, 120: 30-36.
- [10] RICCIARDI P, LEGRAND S, BERTOLOTTI G, et al. Macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning of illuminated manuscript fragments: Potentialities and challenges[J]. Microchemical Journal, 2016, 124: 785-791.
- [11] ZHA J L, LI H Z. Analysis of the principle of laser displacement sensor and its application[J]. Applied Mechanics and Materials, 2015, 734: 84-89.
- [12] SCHOONJANS T, SOLÉ V A, VINCZE L, et al. A general Monte Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers; Part 6, quantification through iterative simulations[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 82(4): 36-41.
- [13] 唐波,黑东炜,马戈,等. 闪光 X 射线衍射成像系统设计及实验方法[J]. 光子学报, 2017, 46(12): 84-88. TANG Bo, HEI Dongyi, MA Ge, et al. Flash X-ray diffraction imaging system and study on experiment approach[J]. Acta Photonica Sinica, 2017, 46(12): 84-88(in Chinese).
- [14] 牟建雷,张津,高振桓,等. 短波长 X 射线衍射检测晶体材料内部缺陷的边界阈值法[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(6): 1 712-1 716. MOU Jianlei, ZHANG Jin, GAO Zhenhuan, et al. Boundary threshold value method used in crystalline material internal defect detection by short wavelength X-ray diffraction[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(6): 1 712-1 716(in Chinese).
- [15] 孙怡,朱佩平,于健,等. X 射线衍射增强成像中吸收、折射以及散射衬度的计算层析[J]. 光学学报, 2007, 27(4): 749-754. SUN Yi, ZHUN Peiping, YU Jian, et al. Absorption, refraction and extinction contrast computerized tomography of X-ray diffraction enhanced imaging method[J]. Acta Optica Sinica, 2007, 27(4): 749-754(in Chinese).