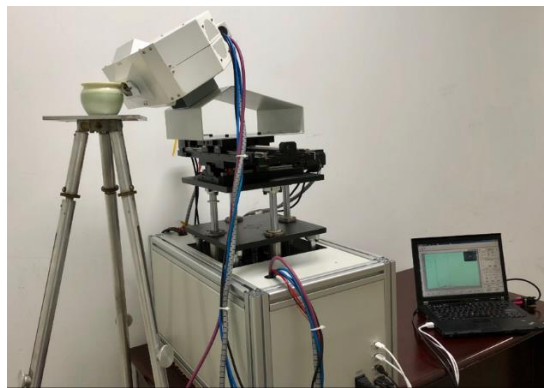


X-ray optic Lab



毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪

- 独树一帜的微区分析解决方案

联系方式: chenglin@bnu.edu.cn;

010-62208258; 13693665469 (微信同步)

北京师范大学核科学与技术学院

2018 年 11 月 12 日

一，毛细管聚焦 X 射线原理

主要利用 X 射线全反射的原理，从 X 射线管激发出来的 X 射线束在毛细玻璃管的内壁以全反射的方式进行传输，利用毛细玻璃管的弯曲来改变 X 射线传输方向，从而实现 X 射线会聚，同时将 X 射线的强度增加 2~3 个数量级。

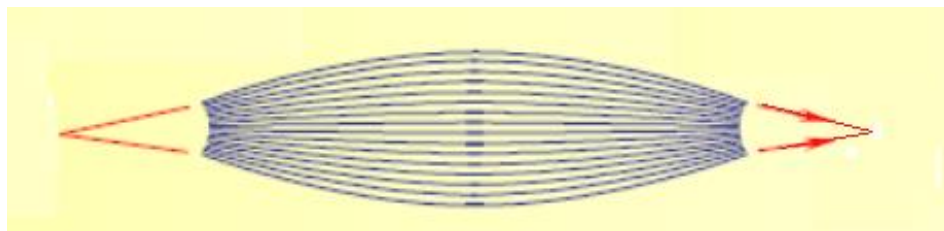


图 1.1, 毛细管 X 光透镜示意图

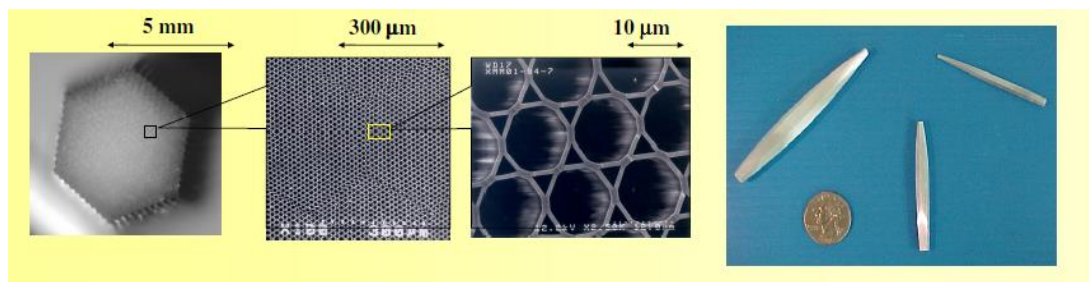


图 1.2, 毛细管 X 光透镜的内部结构图

二，毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪

1，微束 X 射线荧光谱仪的构成：

毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪主要由微焦斑 X 射线管、SDD X 射线探测器、三维样品台、CCD 相机、激光位移传感器、编码器控制的步进电机、西门子 PLC、红外线防碰撞装置、自动化控制软件、采谱和数据处理软件等组成。

表 1-1, 主要仪器部件标准配置和参数

部件名称	特征参数
微焦斑 X 射线管	德国, 焦斑 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$, 30W, 风扇冷却
X 射线探测器	美国 Amptek 公司, SDD 120ev (5.9keV)
毛细管 X 光透镜	聚焦 X 射线束光斑直径 20 微米~600 微米 ($\text{Mo-K}\alpha$)
PLC	德国西门子公司
激光位移传感器	德国, 精度 20 微米
CCD 相机	1400 万像素, 放大倍数 20
三维样品台	标配 行程 $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 40\text{mm}$, 编码器控制的步进电机, 精度 0.1 微米/步, 承重 50Kg; 可个性化定制
数据处理	基于小波变换的能谱峰面积计算和本底扣除; 二维样品扫描谱处理软件: 基本参数法定量分析, 标样偏小二乘法拟合

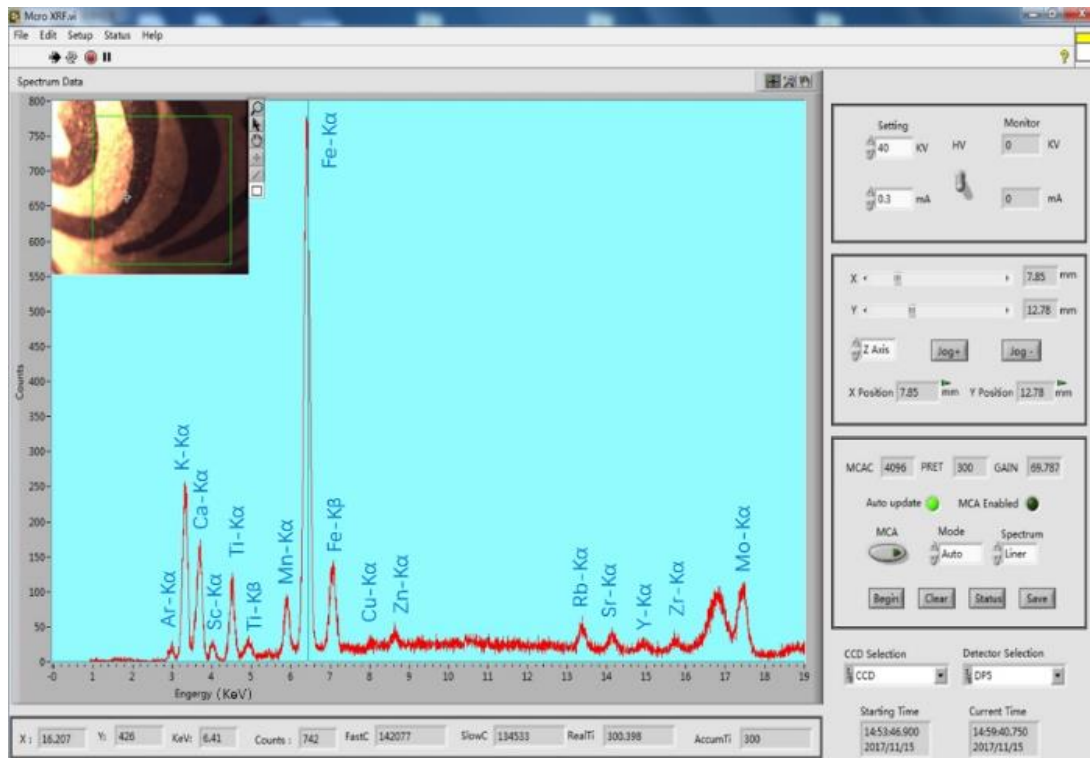


图 2.1, 微束 X 射线荧光谱仪控制软件

2, 激光位移传感器自动控制样品与 X 射线源之间的距离（国家发明专利技术，专利号：ZL 2014 1 0649766.2）

当微束 X 射线对表面不平整的样品进行微区扫描时，由于样品表面的粗糙度或弧度，导致样品被测点与透镜出口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。为了解决这一问题，本谱仪采用精度为 20 微米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，严格保证样品被测点位于毛细管透镜的焦斑上，提高测量的准确性。

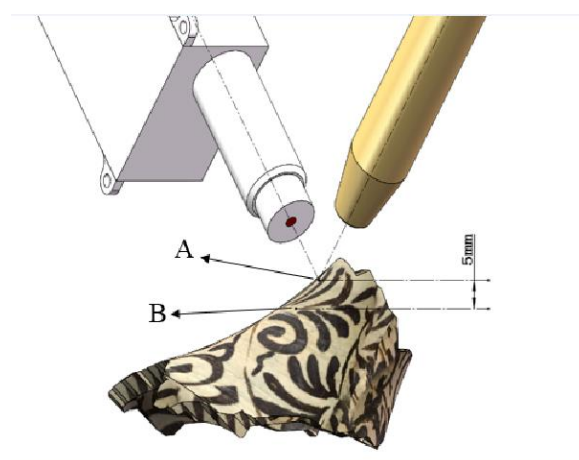


图 2.2 测量点 A 与 B 的高度差 5mm;

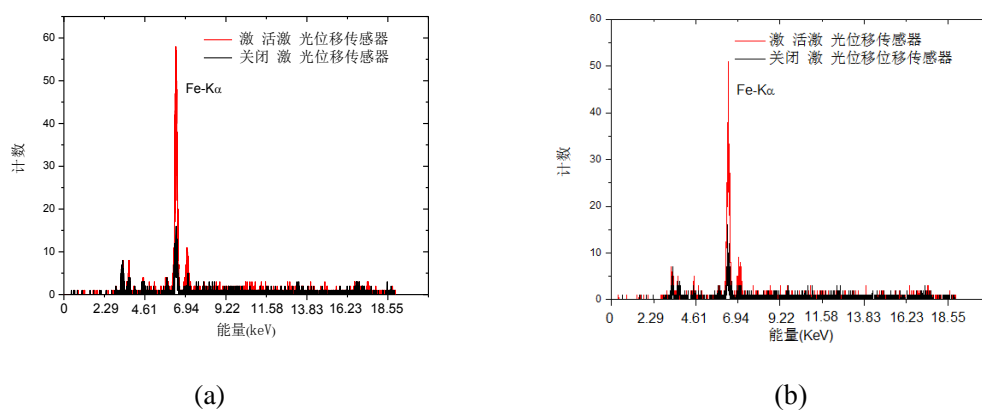


图 2.3, 测量点 A (a) 和测量点 B (b) 的能谱

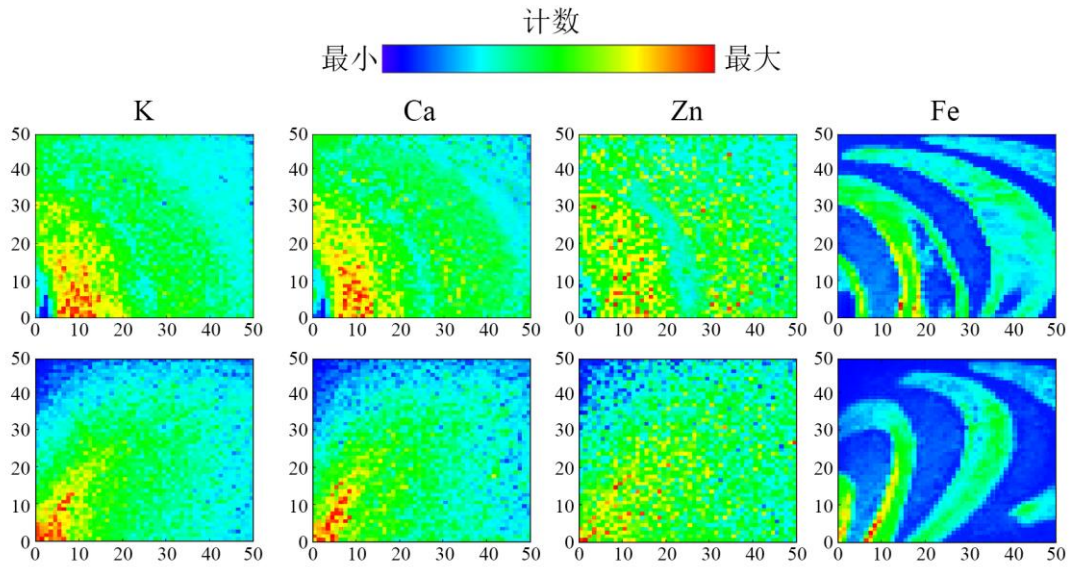


图 2.4, 激活和关闭激光位移传感器所测的 K、Ca、Zn、Fe 元素分布

3, 能量色散的微区 X 射线衍射分析和扫描

(1) 五角硬币的 X 射线衍射的扫描和分析



图 2.5, 五角 RMB 硬币实物图

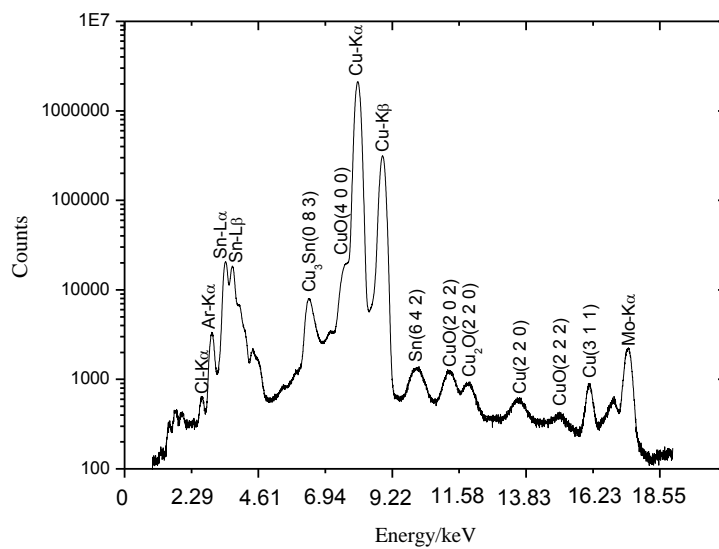


图 2.6, 硬币扫描区域 X 射线总谱图

由图 2.6 可看出，硬币主要由 Cu 元素和少量的 Sn 元素组成。其中 Cu 元素以多种晶相的形式存在。根据普朗克公式：

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

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 为：

$$d = \frac{hc}{2 \sin \theta \cdot E} \cdot n \quad (2)$$

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。

将计算的 d 与相应物相的 PDF 卡片进行对比，得到晶面指数 ($h k l$)。将扫描得到的 1 600 个谱经 PyMca 软件处理可得到图 2-7 所示的晶相分布。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 X 射线衍射分析，分析结果如图 2.8 所示。

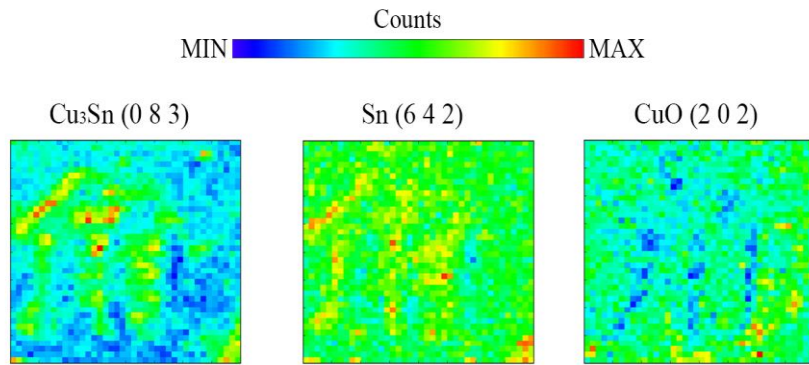


图 2.7，硬币扫描区域晶相分布

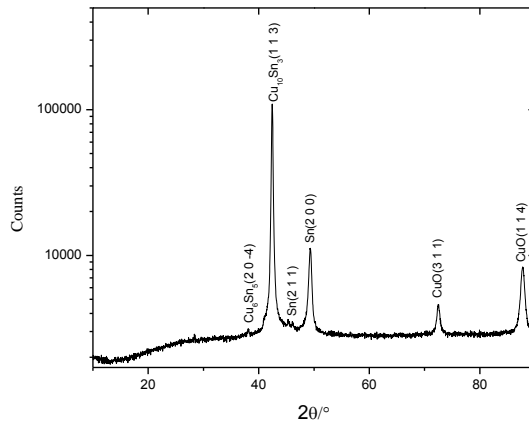


图 2.8，X-pert-pro-MPD X 射线衍射谱仪测量数据

(2) 小颗粒矿物的 X 射线衍射分析和扫描



图 2.9, 小颗粒矿物的实物图

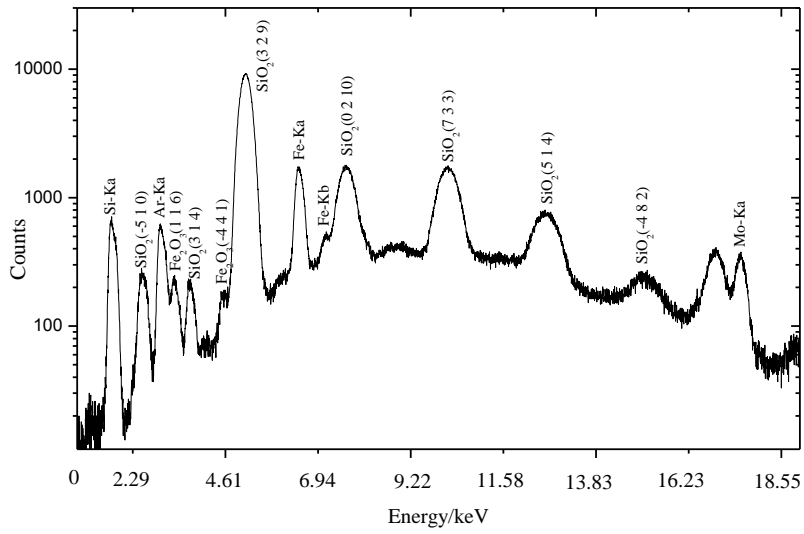


图 2.10, 小颗粒矿物矿物的 X 射线荧光和衍射谱图

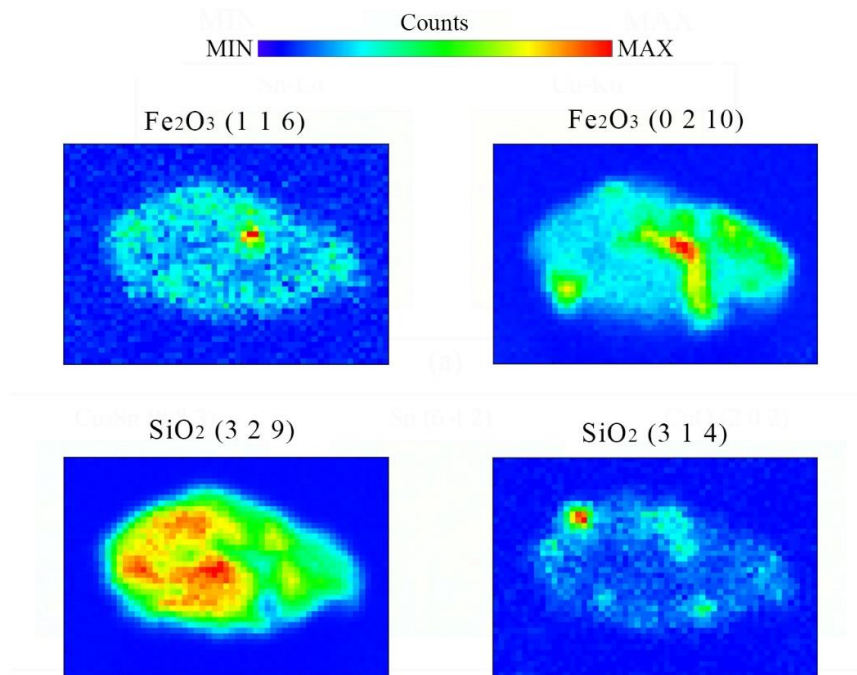


图 2.11, 小颗粒矿物晶相分布

三，现有商业化 X 射线荧光谱仪产品分类

1，微束（平行束）X 射线源

微焦斑 X 射线管与毛细管 X 光透镜的整体集成，可装配会聚、微会聚和平行束三种毛细管 X 光透镜。

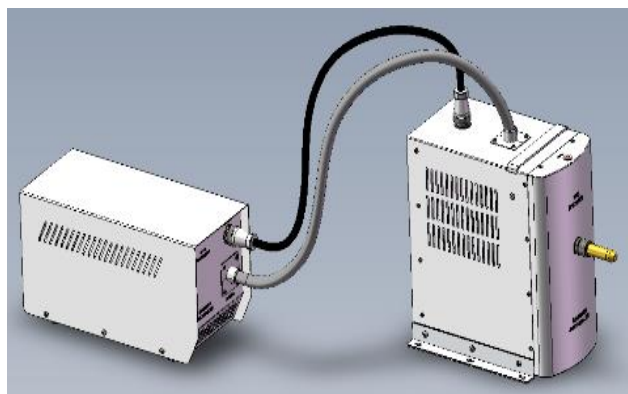


图 3.1 微束（平行束）X 射线源

可用自组装设备、微区 X 射线生物成像、微束 X 射线荧光和衍射等

2，台式毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪



图 3.2 台式毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪

主要特征和参数：

- (1) 设备体积小，680mm×580mm×968mm,适合小样品的分析
- (2) 采用 X 射线下照式结构，分析过程中测量头固定，而样品移动；

- (3) 扫描区域 40mm×40mm,满足大面积的扫描分析的需求
- (4) 带编码器控制的闭环步进电机, 每步的精度优于 1 微米 ;
- (5) 带精度 20 微米的激光位移传感器, 校正由于文物样品表面不平整带来的误差 ;
- (6) Labview 语言开发的仪器控制软件和 PLC 控制的闭环步进电机的软件 ;
- (7) 吹氦气的方法测量 Na,Mg,Al,Si 等轻元素 ;
- (8) 元素特征峰的拟合和能谱本底的扣除, 基本参数法定量分析软件 ;
- (9) 1400 万像素, 放大倍数 20 倍的 CCD 相机 ;
- (10) 可升级为共聚焦的三维微束 X 射线荧光谱仪 ;

3, 大腔体毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪



图 3.3 大腔体毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪

主要特征参数

- (1) 样品腔体的体积为 800mm×800mm×800mm,可容纳大部分的文物样品完整器物的无损分析;
- (2) 采用 X 射线上照式结构, 分析过程中样品固定, 而测量头移动;

- (3) 扫描区域 $40\text{mm}\times 40\text{mm}$, 满足大面积的扫描分析的需求
- (4) 带编码器控制的闭环步进电机, 每步的精度优于 1 微米;
- (5) 带精度 20 微米的激光位移传感器, 校正由于文物样品表面不平整带来的误差;
- (6) Labview 语言开发的仪器控制软件和 PLC 控制的闭环步进电机的软件;
- (7) 吹氦气的方法测量 Na, Mg, Al, Si 等轻元素;
- (8) 元素特征峰的拟合和能谱本底的扣除, 基本参数法定量分析软件;
- (9) 1400 万像素, 放大倍数 20 倍的 CCD 相机;
- (10) 可升级为共聚焦的三维微束 X 射线荧光谱仪;

4, 便携式毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪

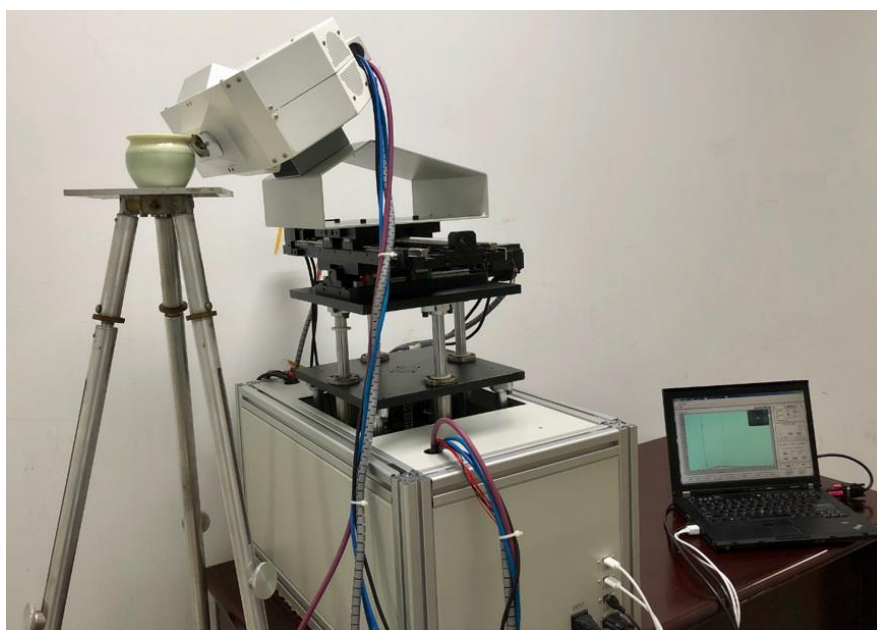


图 3.4, 便携式微束 X 射线荧光谱仪外观图

主要特征参数

- (1) 可自行组装, 适应于实验室和室外可移动文物的无损分析;
- (2) 采用 X 射线下照式结构, 分析过程中样品固定, 而测量头移动; 或将测量头卸下手持分析; 或将测量头卸下固定, 样品在三维平台上移动。
- (3) 测量头移动范围 $800\text{mm}\times 40\text{mm}\times 40\text{mm}$, 满足大面积的扫描分析的需求
- (4) 带编码器控制的闭环步进电机, 每步的精度优于 1 微米;

- (5) 带精度 20 微米的激光位移传感器，校正由于文物样品表面不平整带来的误差；
- (6) Labview 语言开发的仪器控制软件和 PLC 控制的闭环步进电机的软件；
- (7) 吹氦气的方法测量 Na,Mg,Al,Si 等轻元素；
- (8) 元素特征峰的拟合和能谱本底的扣除，基本参数法定量分析软件；
- (9) 1400 万像素，放大倍数 20 倍的 CCD 相机；
- (10) 可升级为共聚焦的三维微束 X 射线荧光谱仪；

5, 大功率毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪

采用功率 2.6 千瓦的 Mo 靶作为 X 射线源，测量富硒大米中元素分布，样品由广东省农业科学院农业资源与环境研究所张木老师提供。



图 3.5, 一颗富硒大米实物图

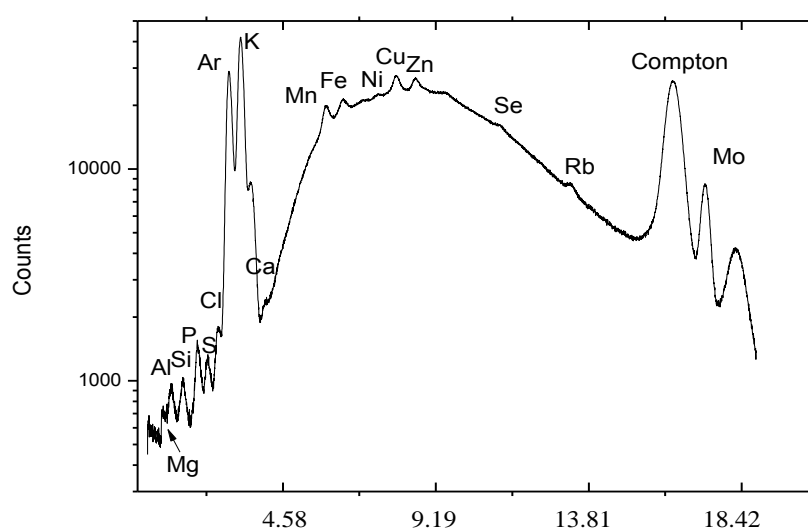


图 3.6 富硒大米的微束 X 射线荧光谱图

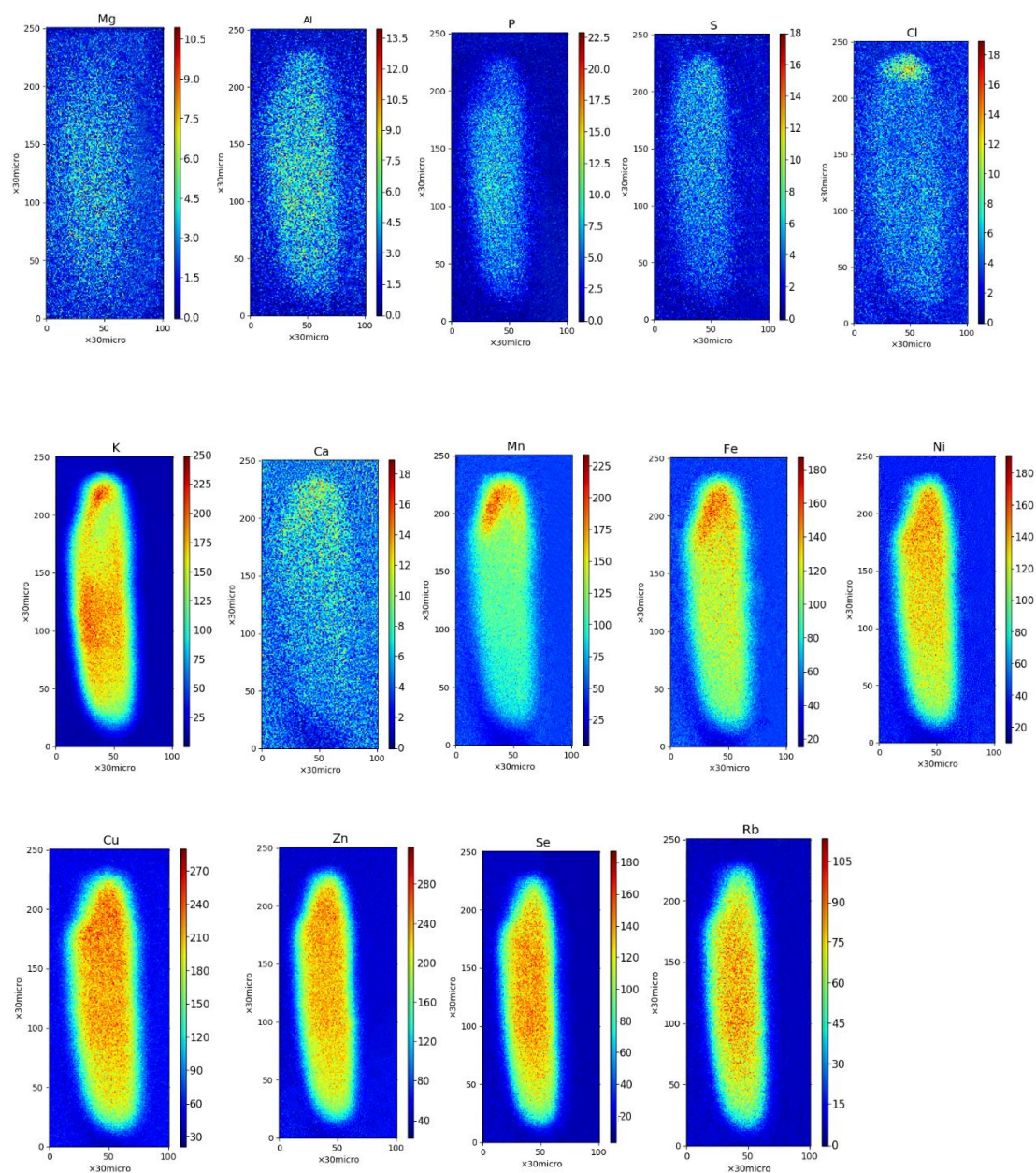
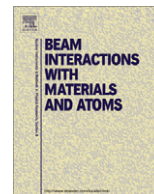


图 3.7 富硒大米中多元素的分布

主要特征参数:

- (1) 2.6 千瓦的 X 射线管，配备 spellman 3.0 千瓦的高压发生器和 3 千瓦的循环水冷却系统，高压稳定性高于 1%；
- (2) 采用 X 射线下照式结构，分析过程中样品在三维平台上运动；
- (3) 标配的扫描区域 40mm×40mm,可个性化定制；
- (4) 带编码器控制的闭环步进电机，每步的精度优于 1 微米；
- (5) 带精度 20 微米的激光位移传感器，校正由于样品表面不平整带来的误差；
- (6) Labview 语言开发的仪器控制软件和 PLC 控制的闭环步进电机的软件；

- (7) 吹氦气的方法测量 Na,Mg,Al,Si 等轻元素;
- (8) 元素特征峰的拟合和能谱本底的扣除, 基本参数法定量分析软件;
- (9) 1400 万像素, 放大倍数 20 倍的 CCD 相机;
- (10) 可升级为共聚焦的三维微束 X 射线荧光谱仪;



The study of chemical composition and elemental mappings of colored over-glaze porcelain fired in Qing Dynasty by micro-X-ray fluorescence

Cheng Lin^{a,b,*}, Li Meitian^a, Kim Youshi^a, Fan Changsheng^c, Wang Shanghai^c, Pan Qiuli^{a,b}, Liu Zhiguo^{a,b}, Li Rongwu^a

^a Beijing Normal University, Beijing 100875, China

^b The Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China

^c Jiangxi Provincial Institute of Archaeology, Jiangxi Province 330025, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 September 2010

Received in revised form 22 November 2010

Available online 2 December 2010

Keywords:

Micro-X-ray fluorescence

Polycapillary optics

Archaeological objects

Over-glaze porcelain

ABSTRACT

It is very difficult to measure the chemical composition of colored pigments of over-glaze porcelain by X-ray fluorescence because it contains high concentration of Pb. One of the disadvantages of our polycapillary optics is that it has low transmission efficiency to the high energy X-ray. However, it is beneficial to measure the chemical compositions of rich Pb sample. In this paper, we reported the performances of a tabletop setup of micro-X-ray fluorescence system base on slightly focusing polycapillary and its applications for analysis of rich Pb sample. A piece of Chinese ancient over-glaze porcelain was analyzed by micro-X-ray fluorescence. The experimental results showed that the Cu, Fe and Mn are the major color elements. The possibilities of the process of decorative technology were discussed in this paper, also.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Colored over-glaze porcelains fired in imperial Kiln in Qing Dynasty are very famous and precious because they were controlled by the emperors and were only used by the emperors and their families [1]. However, chemical characters of color pigments and the decorative technologies of painting on over-glaze porcelain have been reported hardly. One reason is that this kind of samples is rare. Another is that the colored pigments contain high concentration of Pb which will emit multi-spectrum lines and its overlap peaks if it is radiated by X-ray. One of the shortcomings of polycapillary optics is that it has low efficiency for high energy X-ray. However, it is beneficial to hold back the high energy X-ray to excite the spectrum lines of Pb. In order to reveal the chemical characters of colored pigments and decorative technologies of over-glaze porcelains fired in Jingdezhen Kiln in Qing Dynasty, a piece of colored over-glaze porcelain were analyzed by micro-X-ray fluorescence.

2. Experiment

2.1. The setup of tabletop micro-X-ray fluorescence system

In our experiment, we chose slightly focusing polycapillary optics instead of focusing polycapillary optics. The former has longer

focal distance than that of later, which is very convenient to measure the archaeological objects. The setup of tabletop micro-X-ray fluorescence system is showed in Fig. 1. It is consisted of an air-cooled micro-spot ($50 \times 50 \mu\text{m}$) X-ray tube with a Mo-anode (Röntgen Company, Berlin, Germany), polycapillary optics, X-ray detector, CCD camera and XYZ θ sample stage. The maximum power of the X-ray source is 30 W. A Peltier cooled Si-PIN diode detector with a resolution of 197 eV (Mn K α , 5.9 keV) (XR-100CR, Amptek Inc., MA, USA) is used to collect the radiations of X-rays from the sample. In order to detect the characteristic X-rays of some light element Al, we adopt the methods proposed by author Bronk et al. [2], that He gas (90%, 1 L min⁻¹) was filled in the collimator with 2 mm diameter, which is placed in front of detector in order to reduce the absorption of characteristic energy X-rays between samples and detector.

2.2. The performances of micro-X-ray fluorescence based on slightly focusing polycapillary optics

The parameters of slightly focusing polycapillary optics were showed in Fig. 1. The input distance (F_1) and focal distance (F_2) are 62.6 and 113 mm, respectively. The total length of slightly focusing polycapillary optics (L) is 96.5 mm and the focal size is 244 μm FWHM at 17.4 keV. The distributions of X-ray intensity and energy at the focal distance after propagating through slight focusing polycapillary optics and 1 mm diameter collimator in air were measured by PMMA (polymethyl methacrylate) scatter in the same experimental conditions (tube voltage $U = 40$ kV, tube

* Corresponding author at: Beijing Normal University, Beijing 100875, China. Tel.: +86 10 62207417; fax: +86 10 62208258.

E-mail address: chenglin@bnu.edu.cn (C. Lin).

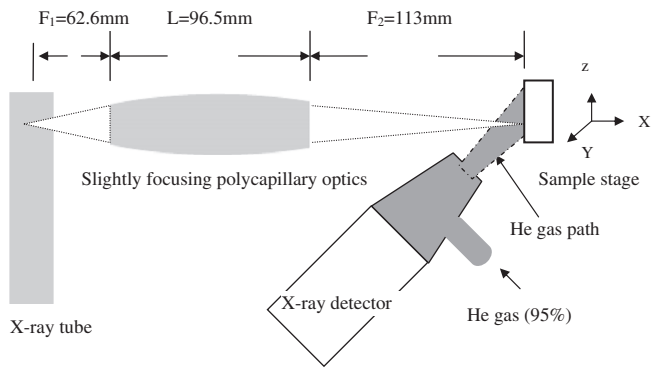


Fig. 1. The setup of tabletop micro-X-ray fluorescence system based on the slightly focusing polycapillary optics.

current $I = 500 \mu\text{A}$, measuring live time $T = 60 \text{ s}$). The results of experiment is shown in Fig. 2. Compared with 1 mm diameter collimator, the slight focusing polycapillary optics has high gains in the high energy region below 25 keV. The low transmission efficiency of the high energy X-rays can reduce the emission of multi-peaks and its piles peaks of Pb, which was confirmed by measuring the X-ray fluorescence spectrum of metal Pb film with

tube voltage 40 kV, tube current $500 \mu\text{A}$ and measured live time 60 s (Fig. 3).

2.3. Fundamental parameter quantitative analysis

The fundamental parameter quantitative method and computer software is very popular for the quantitative analysis of archaeological objects, especially for lead containing matrixes [3]. The parameter of distributions of X-ray energy and intensity are very important to obtain the accurate data by quantitative analysis. In our quantitative analysis, we calculated the distributions of X-ray intensity and energy at the focal spot by measuring the transmission efficiency of slightly focusing polycapillary optics and theory calculation [4]. The results of micro-X-ray beam energy spectrum at focal spot are show in Fig. 4. We inputted the X-ray beam data and other necessary parameters including matrix composition into PyMca software to deconvolute the net peak area of X-ray fluorescence spectrums and calculate the concentrations of oxides of elements. The concentration of Ca of NIST 610 glass certification reference material was used as the inter standard to adjust the experimental parameters. The measured values in our experiment and its certification values were showed in Table 1. The measured values exactly agreed with its certification values.

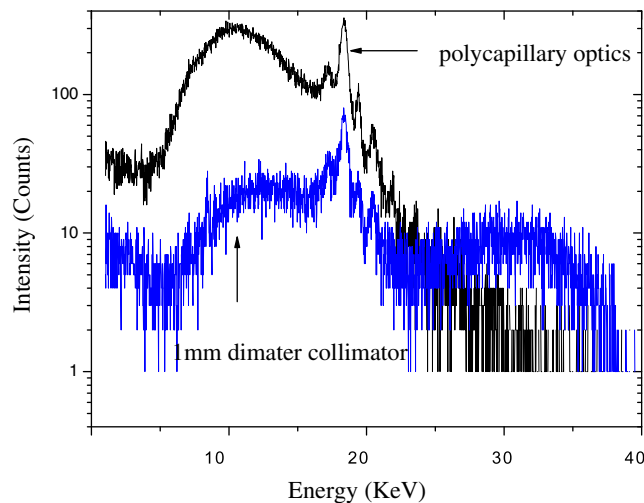


Fig. 2. The X-ray energy spectrum propagated through the slightly focusing polycapillary optics and 1 mm diameter collimator, respectively.

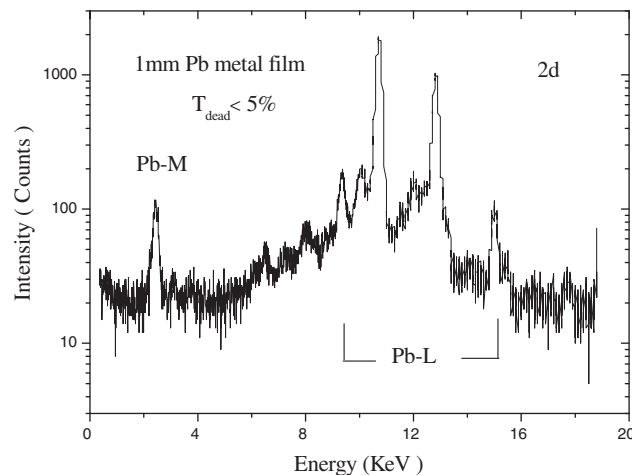


Fig. 3. The X-ray fluorescence spectrum of Pb metal film measured by micro-X-ray fluorescence system.

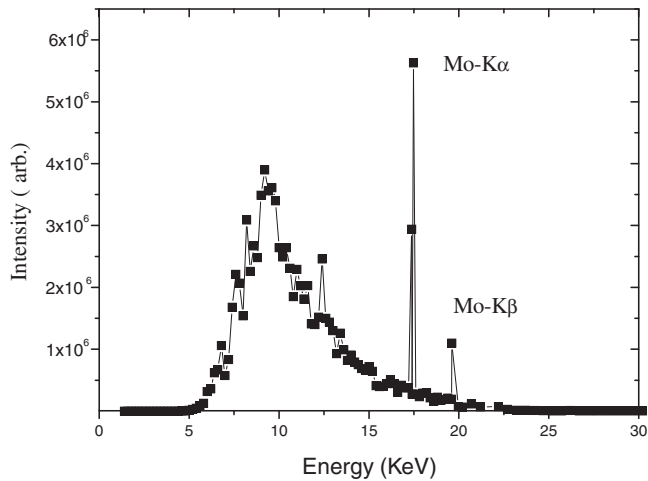


Fig. 4. The distributions of X-ray intensity and energy after propagation through the slightly focusing polycapillary optics at the focal spot.

Table 1

The measured values in our experiments and its certifications values of NIST glass 610 reference material (unit: $\mu\text{g g}^{-1}$; %).

Element or oxide	Measured value	Certification value
Na ₂ O	LDL	14%
Al ₂ O ₃	LDL	2%
SiO ₂	71.8%	72%
CaO	12%	12%
K	363	462
Ti	538	437
Mn	360	Not given
Fe	448	485
Co	350	390
Ni	391	458
Cu	380	444

"LDL" stands for "Lower than detected limit".

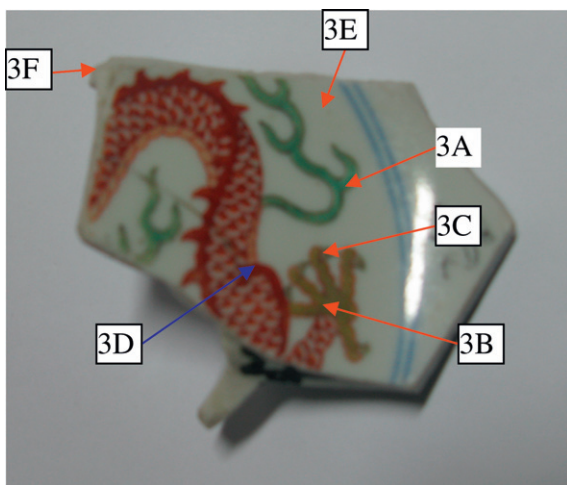


Fig. 5. The photo of a piece of bowl of over-glaze porcelain.

Table 2

The quantitative results of concentrations of oxide of over-glaze porcelain (%).

Spot (color)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Cu	PbO
3A (green)	0.33	45.61	0.04	–	5.78	3.92	–	0.57	0.96	0.02	41.49
3B (gold)	1.06	1.79	12.41	0.26	1.92	4.97	0.28	0.21	3.25	–	72.70
3C (gold)	0.71	33.31	5.25	0.10	9.01	5.37	0.03	1.57	1.43	–	41.92
3D (red)	9.70	60.71	0.48	0.02	9.30	10.29	0.04	0.27	2.33	–	6.29
3E (white glaze)	12.43	73.73	–	–	5.96	6.26	–	0.11	0.90	–	–
3F (body)	27.89	64.25	–	–	5.12	0.71	0.07	0.17	1.38	–	–

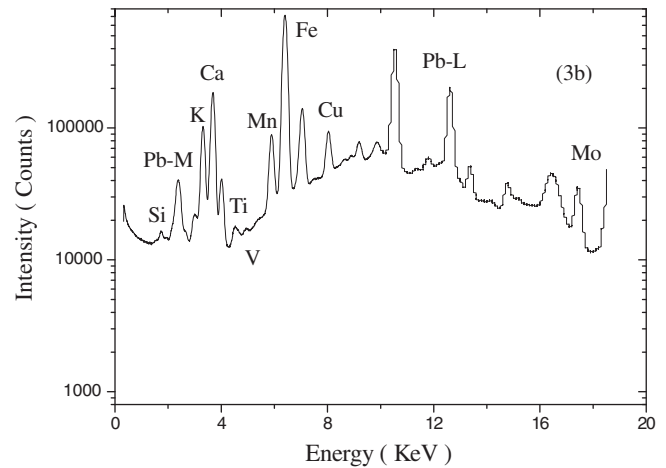


Fig. 6. The sums of all X-ray fluorescence spectrum of scanned area.

2.4. Analysis of sample

A piece of ancient over-glaze porcelain (Fig. 5) was selected and confirmed by the archaeologists that they were produced in Jingdezhen Kiln in Qing Dynasty. The colored pigments spot were measured by micro-X-ray fluorescence system with tube voltage 40 kV, tube current 500 μA and measured live time 60 s. The rate of He gas was 1 L min^{-1} . The X-ray detector collected the radiations from the spot of samples at 135°, which is relative to the incidence of the micro-X-ray beam. The result of quantitative analysis was listed in Table 2. The elemental mappings of colored pigments of sample were measured in the same conditions except the measured live time was 6 s. The length of each step was 200 μm . The scanned areas was 117 mm \times 133 mm. The sum of X-ray spectrum was showed in Fig. 6. The net peak area of X-ray spectrum of element was plot at each pixel. Elemental mappings of pigments of over-glaze porcelain are showed in Fig. 7.

3. Results of experiments and discussions

From the Fig. 7, it is obvious that Fe and Pb pigments were used to draw the body of dragon; Mn as kinds of color pigments was used to draw the profiles of the designed pictures, such as the profile of cloud and the joints of finger, and then the Cu and Pb compounds was filled into the profiles. The gold paw of dragons is also rich with Fe and Pb. Quantitative analysis of measured spot show that the more high concentration of Pb and Fe in the paw (3B) than that in the body of dragon (3D). While the net peak area of Fe in the paw of dragon is lower than that in the body of dragon, this was caused by the difference of the matrix compositions.

The micro-X-ray fluorescence system based on the slightly focusing polycapillary optics shows a better performance in the analysis of pigments of over-glaze porcelain. From the quantitative analysis (Table 1) and elemental mappings of a piece of over-glaze porcelain (Fig. 7), we can draw the conclusion the process of

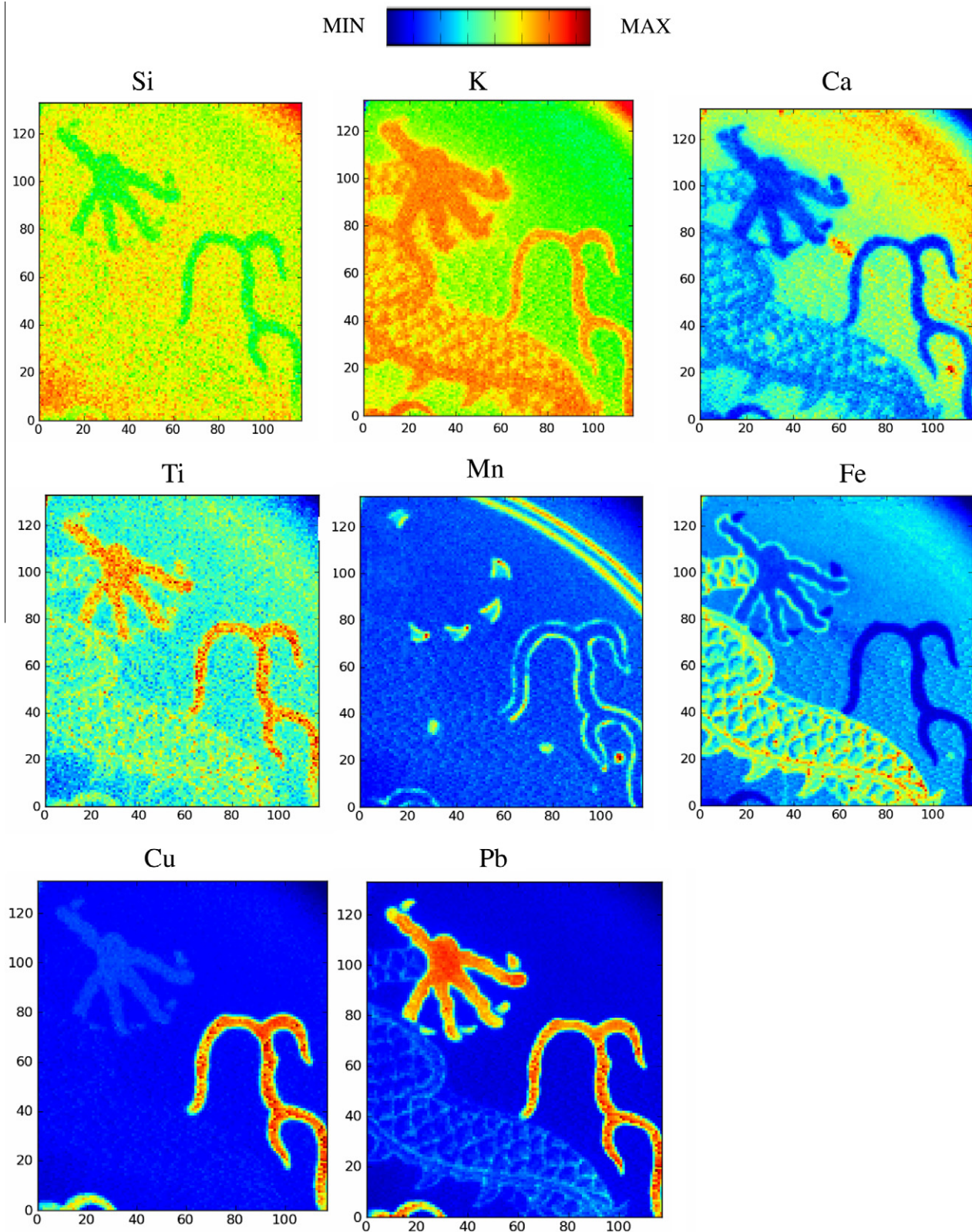


Fig. 7. The elemental mappings of pigments on the over-glaze porcelain.

decorative technology is that a kind of pigments with high concentrations of Mn was used to draw the profiles of designed paintings on the body of porcelain in first, and then Cu, Fe and its mixture

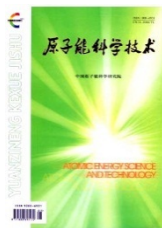
with high concentration of Pb were filled in the designed positions, respectively. Lastly, the colored paintings on porcelain were fired and they melted together in high temperature.

Acknowledgement

This work was supported by Beijing Natural Science Foundation (No. 1102022).

References

- [1] J.Z. Li, The History of Sciences and Technologies, The Science Press (ceramics volume), Beijing, China, 1998, pp. 464–485.
- [2] H. Bronk, S. Röhrs, A. Bjeoumikhov, N. Langhoff, J. Schmalz, R. Wedell, H.-E. Gorny, A. Herold, U. Waldschläger, ArtTAX – a new mobile spectrometer for energy-dispersive micro X-ray fluorescence spectrometry on art and archaeological objects, *Fresenius J. Anal. Chem.* 371 (2001) 307–316.
- [3] V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 63–68.
- [4] H. Ebel, X-ray tube spectrum, *X-ray Spectrom.* 28 (1999) 255–266.



原子能科学技术
Atomic Energy Science and Technology
ISSN 1000-6931, CN 11-2044/TL

《原子能科学技术》网络首发论文

题目： 毛细管 X 光透镜聚焦的微束 X 射线荧光谱仪的研发及应用
作者： 程琳，段泽明，刘俊，姜其立，潘秋丽，李融武
收稿日期： 2018-03-15
网络首发日期： 2018-10-25
引用格式： 程琳，段泽明，刘俊，姜其立，潘秋丽，李融武. 毛细管 X 光透镜聚焦的微束 X 射线荧光谱仪的研发及应用[J/OL]. 原子能科学技术.
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20181023.1008.020.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

毛细管 X 光透镜聚焦的微束 X 射线 荧光谱仪的研发及应用

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

(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: 针对不同样品的分析需求, 本文设计了几种不同类型的微束 X 射线荧光谱仪。用高精度激光位移传感器实时校正样品表面被测量点与毛细管透镜出端之间的距离, 以减少形状不规则的古陶瓷样品测量时带来的误差; 利用毛细管 X 光透镜传输能量高于 25 keV 的 X 射线效率低的特点, 将其应用于高铅釉瓷器彩料的无损分析中; 采用大功率 X 射线源, 扫描分析了大米中 K、Ca 等元素分布; 以人民币 5 角硬币为例, 研究了能量色散的微束 X 射线衍射方法。研究结果表明, 本文研发的微束 X 射线荧光谱仪在生物样品和文物样品的分析研究中有广泛的应用前景。

关键词: 毛细管 X 光透镜; 微束 X 射线荧光谱仪; 便携式 X 射线荧光谱仪

中图分类号: O657.34; TQ174.43

文献标志码: A

doi: 10.7538/yzk.2018.youxian.0177

Development and Application of Micro-X-ray Fluorescence Spectrometer Focused by Polycapillary X-ray Optics

CHENG Lin^{1,2}, DUAN Zeming^{1,2}, LIU Jun^{1,2}, JIANG Qili^{1,2},
PAN Qiuli^{1,2}, LI Rongwu¹

(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: In order to suit for the needs of analysis of different samples by micro-X-ray fluorescence spectrometer focused by polycapillary X-ray optics, several kinds of micro-X-ray fluorescence spectrometers were designed in this paper. The laser displacement sensor (LDS) was used to automatically control the distance between the irradiation spot of sample and exit of polycapillary X-ray optics so that it can decrease the measured error of irregular surface of archaeological object. Due to the lower transmission efficiency for the X-ray with energy for more than 25 keV, polycapillary X-ray optics could be used for the non-destructive analysis of ancient colored glaze that contains high con-

收稿日期: 2018-03-15; 修回日期: 2018-07-20

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: 程琳(1969—), 男, 安徽桐城人, 教授, 博士, 核技术及应用专业

centration Pb. The elemental mappings of K, Ca, etc. in a grain rice were scanned by the micro-X-ray fluorescent spectrometer with the high power X-ray source. In the same time, a RMB 5 jiao coin was taken for example, and the methodology of dispersive energy of micro-X-ray diffraction was researched. The results show that the micro-X-ray fluorescent spectrometer can be widely used for the analysis of biological sample and archaeological object.

Key words: polycapillary X-ray optics; micro-X-ray fluorescence spectrometer; portable micro-X-ray fluorescence spectrometer

毛细管 X 光透镜是一种重要的光学器件,由几百万根直径为几 μm 的空心毛细玻璃管在高温下融合而成。毛细管 X 光透镜利用 X 射线全反射的原理,将从点光源 X 射线管激发出的 X 射线束在空心毛细玻璃管的内壁以全反射的方式进行传输,再利用毛细管的弯曲改变 X 射线束传输的方向,从而将其汇聚成直径几十或几百 μm 的 X 射线束,将其强度提高 2~3 个数量级,可在普通实验室实现微束 X 射线荧光分析^[1-2]。目前国外仅有两款毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪,一款是美国 EDAX 公司生产的微束 X 射线荧光谱仪,另一款是德国布鲁克公司生产的可移动式微束 X 射线荧光谱仪。这两款谱仪均存在一些不足之处,如无法校正不规则文物样品的表面不平整或弧度带来的测量误差;微焦斑 X 射线源功率一般为 30 W 或 50 W,导致谱仪的探测极限高,无法扫描分析生物样品中的元素分布等^[3]。针对这些问题,本文研发几种不同类型的微束 X 射线荧光谱仪,介绍其结构、性能特征及其在分析文物和生物样品中的一些应用等。

1 微束 X 射线荧光谱仪的基本组成

本文研发的微束 X 射线荧光谱仪由毛细管 X 光透镜、大功率 X 射线管或微焦斑 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)、Spellman 高压电源、步进电机控制的三维样品台、精度为 20 μm 的高精度激光位移传感器、激光指示笔、1 400 万像素的 CCD 相机(放大 20 倍)等器件组成。谱仪的控制软件采用 Labview 语言开发,利用由西门子工业 PLC 控制步进电机、激光位移传感器、样品防撞红外传感器和氦气流量传感器及其他电子器件组成的高精度扫描系统,确

保毛细管 X 光透镜聚焦的 X 射线束照射表面不平整样品的光斑大小不变和预防样品碰撞 X 射线探测器或毛细管 X 光透镜。采用 Labview 和 Matlab 语言编写能谱峰拟合、本底扣除和基本参数法定量分析及元素分布成像等软件。

2 微束 X 射线荧光谱仪的结构

根据科研的不同应用领域和工业生产的特点,开发了以下几种不同结构的微束 X 射线荧光谱仪。

2.1 大腔体微束 X 射线荧光谱仪

为满足古陶瓷等文物完整器物的无损分析要求,设计了大腔体微束 X 射线荧光谱仪,该谱仪的腔体大小为 800 mm×800 mm×800 mm,满足体积较大的文物样品无损分析需求。由于文物样品的珍贵性,在测量过程中需保持静止,因此该谱仪在结构上采用 X 射线上照式,如图 1 所示。在实验过程中,文物样品保持不动,由微焦斑 X 射线管、毛细管 X 光透镜、SDD X 射线探测器等组成的测量头被固定在步进电机驱动的三维样品台上,在计算机控制下进行精确扫描和分析。

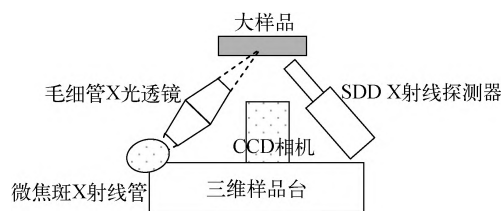


图 1 大腔体微束 X 射线荧光谱仪示意图
Fig. 1 Schematic of large chamber micro-X-ray fluorescence spectrometer

2.2 台式微束 X 射线荧光谱仪

为满足地质、生物、材料和电子器件等小样

品的无损分析,设计了台式微束 X 射线荧光谱仪。在测量过程中,由微焦斑 X 射线管、毛细管 X 光透镜、SDD X 射线探测器等组成的测量头固定在谱仪框架上保持静止,样品固定在三维样品台上进行移动,因而在结构上采用 X 射线下照式,如图 2 所示。

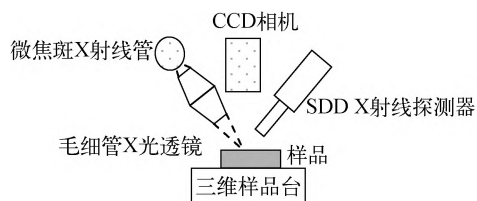


图 2 台式微束 X 射线荧光谱仪

Fig. 2 Schematic of table micro-X-ray fluorescence spectrometer

2.3 便携式微束 X 射线荧光谱仪

为适应不可移动文物或野外分析的需求,设计了便携式微束 X 射线荧光谱仪(图 3)。谱仪的外壳钣金的侧面留有接口,有 3 种运行模式:1) 谱仪固定在三维样品台上移动,而样品保持静止;2) 谱仪固定不动,样品固定在三维平移台上移动;3) 分析工作者手提分析,用于野外现场分析。

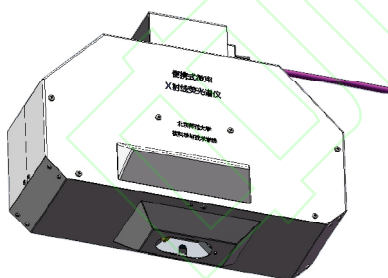


图 3 便携式微束 X 射线荧光谱仪

Fig. 3 Portable micro-X-ray fluorescence spectrometer

2.4 大功率微束 X 射线荧光谱仪

一般功率为 50 W 的微焦斑 X 射线管和毛细管 X 光透镜组成的微束 X 射线荧光谱仪对生物等样品中微量元素的探测限大于 $50 \mu\text{g/g}$,而生物样品中感兴趣的 Cu、Zn、Cr、Se 等微量元素的含量一般低于 $10 \mu\text{g/g}$ 。为满足生物样品中微量元素的分析,在设计上采用功率

2.6 kW、直径 1 mm 的点光源 X 射线管和毛细管 X 光透镜相结合,组成大功率微束 X 射线荧光谱仪。该谱仪在电压 35 kV 和电流 30 mA 的实验条件下,对大米样品中微量 Cr、As、Se 等元素的探测极限为几 $\mu\text{g/g}$ ^[4],可适合于生物样品的微量元素分析,在结构设计上采用 X 射线下照式,与图 2 中台式微束 X 射线荧光谱仪的结构相同。

3 微束 X 射线荧光谱仪的特点及应用

由于微束 X 射线荧光不仅可分析直径为几十 μm 的样品,也可分析大样品中直径几十 μm 的微区,还可对感兴趣区域内的元素进行扫描分析,因此较常规的 X 射线荧光分析有更广泛的应用前景。根据文物分析的安全性等要求,在谱仪上增加高精度激光位移传感器和红外防撞系统等装置。

3.1 高精度位移传感器自动校正表面不平整样品的高度

当微束 X 射线荧光谱仪对表面不规则的样品进行微区扫描时,由于样品表面的不平整或弧度的影响,导致样品被测点与透镜出端的距离大于或小于毛细管 X 光透镜的后焦距,使样品的被测点与毛细管 X 光透镜的焦斑不重合,致使照射样品的微束 X 射线光斑变大,造成元素成像的分辨率变差。为解决这一问题,采用精度为 $20 \mu\text{m}$ 的激光位移传感器在计算机的控制下,实时调整样品被测量点与毛细管 X 光透镜出端的距离,保证样品被测点与毛细管 X 光透镜的焦斑重合,提高测量的准确性。图 4 为毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪在激活和关闭激光位移传感器两种条件下,测量

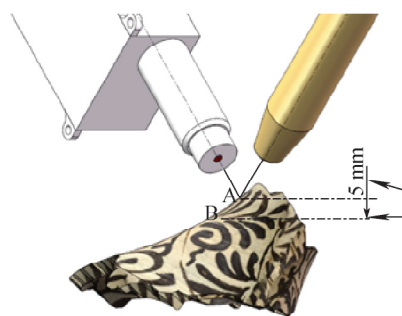


图 4 测量点 A 与 B 的高度差

Fig. 4 Distance between point A and point B

高度差为 5 mm 的样品点 A 和 B 的示意图。

在同样的实验测量条件下,图 5 为采用激活或关闭激光位移传感器测量点 A 和测量点 B 的能谱。可看出,尽管 A 点与 B 点高度差为

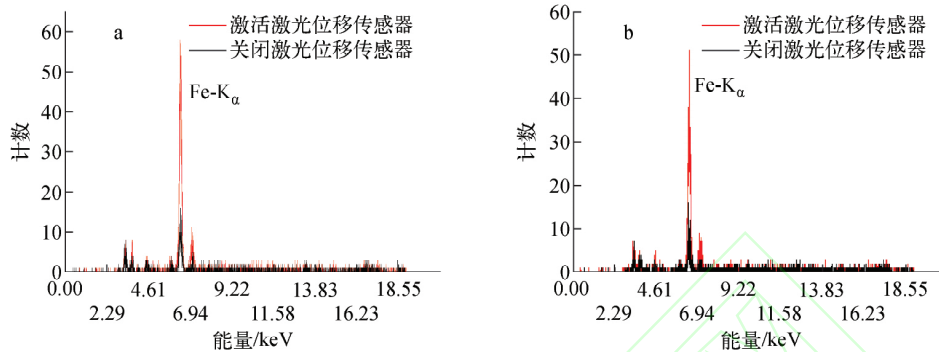


图 5 测量点 A(a)和测量点 B(b)的能谱

Fig. 5 Measured spectrum of point A (a) and point B (b)

3.2 高铅釉瓷器的无损分析

由于 X 射线在毛细管内壁以全反射的方式进行传输,根据 X 射线全反射的原理,一般能量越高的 X 射线,发生全反射的条件是其入射角度越小。对于本文研发的毛细管 X 光透镜,能量高于 25 keV 的 X 射线,其传输效率非常低。从这个意义来说,毛细管 X 光透镜能有效屏蔽能量高于 25 keV 的 X 射线。铅作为一种熔剂,可将陶瓷釉料的熔点降低到 800 °C 左右,自西汉以来,已广泛应用在古陶瓷低温釉彩中。但铅元素在 X 射线的激发下,其特征谱线较多,且电离截面大,一方面淹没了其他元素的特征谱线,另一方面也使 X 射线探测器的死时间急剧增加,导致分析数据误差偏大。而毛细管 X 光透镜能有效地屏蔽能量大于 25 keV 的 X 射线,可有效降低入射 X 射线对元素铅的激发,从而避免铅元素的谱线对其他元素特征谱线的干扰,同时也使 X 射线探测器的死时间控制在正常范围内,即使是测量 1 块纯铅样品,其死时间的比例也小于 5%^[5-6]。因此,毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪在古代高铅釉的釉料或铅矿化学成分分析中有着广泛的应用前景。

3.3 大米中微量元素分布分析

由于大米中微量元素含量低,需采用大功率的微束 X 射线荧光谱仪来分析大米中微量元素

5 mm,但能谱中 A 点和 B 点的 Fe-K_α 能峰最高计数基本接近。因此激光位移传感器的使用可有效减小由于样品表面不平整等带来的误差,有利于分析数据精确度的提高。

的分布。在电压为 30 kV、电流为 20 mA 的实验条件下测量得到不同产地大米中的微束 X 射线荧光能谱如图 6 所示,从图 6 的能谱中可分辨出 Si、P、Cl、K、Ca、Fe、Cu 和 Zn 等元素的特征谱线,用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)的方法测量得到 Fe、Cu 和 Zn 的含量小于 10 μg/g^[4]。

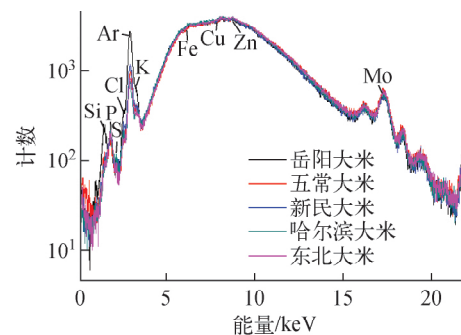


图 6 不同产地大米中微量元素的微束 X 射线荧光能谱
Fig. 6 Micro-X-ray fluorescence spectrum of a grain of rice grown in different places

为了解大米中不同部位的元素富集分布,用大功率微束 X 射线荧光谱仪扫描分析 1 粒某产地的大米的元素分布(图 7)。可看出,P、Cl、K 和 Ca 元素在胚芽富集,Fe、Cu 和 Zn 元素分布在胚体中。

3.4 微束 X 射线衍射分析的方法学研究

为了研究能量色散的微束 X 射线衍射的

可行性,用便携式微束 X 射线荧光光谱仪分析了 1 枚 5 角的人民币硬币,样品扫描区域为硬币表面上“角”字部分,扫描区域大小为 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ (图 8);毛细管 X 光透镜聚焦 X 射线的焦点为 $190.7\ \mu\text{m}$ 。实验电压为 30 kV ,电流为 0.6 mA ,扫描步距为 $100\ \mu\text{m}$,每点的测量活时间为 20 s 。测量得到的扫描区域总计数谱如图 9 所示。

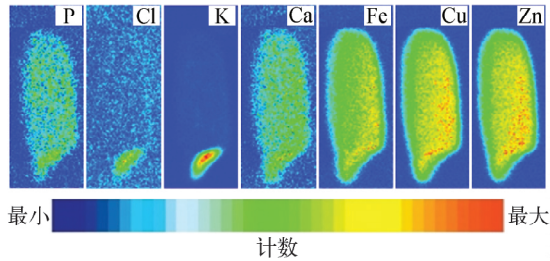


图 7 大米中微量元素分布

Fig. 7 Distribution of trace element in rice



图 8 硬币扫描区域示意图

Fig. 8 Scanning area of coin

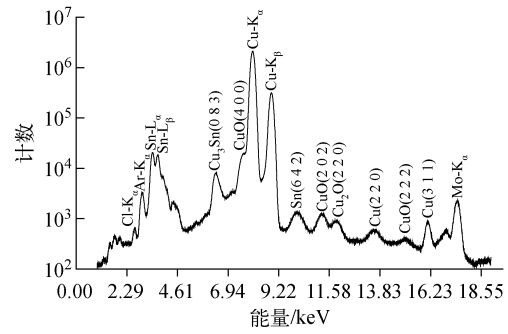


图 9 硬币扫描区域总计数谱

Fig. 9 Sum spectrum of scanning area of coin

由图 9 可看出,硬币主要由 Cu 元素和少量的 Sn 元素组成。其中 Cu 元素以多种晶相的形式存在。根据普朗克公式:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

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 为:

$$d = \frac{hc}{2\sin\theta \cdot E} \cdot n \quad (2)$$

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。

将计算的 d 与相应物相的 PDF 卡片进行对比,得到晶面指数 (hkl),结果列于表 1。将扫描得到的 1 600 个谱经 PyMca 软件^[7]处理可得到图 10 所示的晶相分布。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 X 射线衍射分析,分析结果如图 11 所示。

表 1 本谱仪测量硬币表面微区数据和参考数据

Table 1 Data measured by spectrometer of micro area of coin and reference data

测量值			参考值		
E/keV	n	d/nm	PDF	d/nm	(hkl)
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)

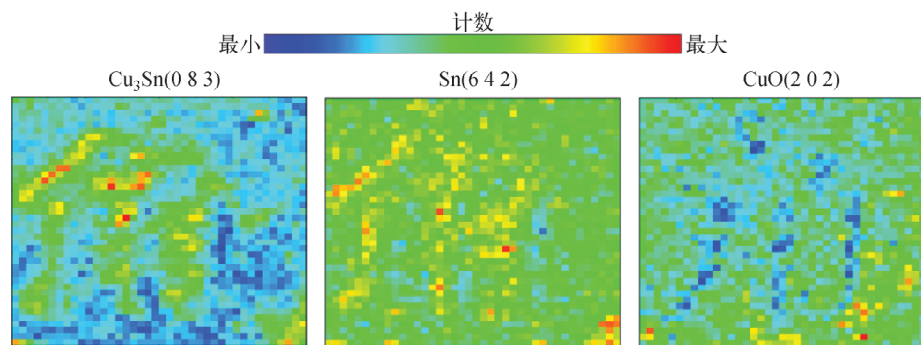


图 10 硬币扫描区域晶相分布

Fig. 10 Crystal phase distribution in scanning area of coin

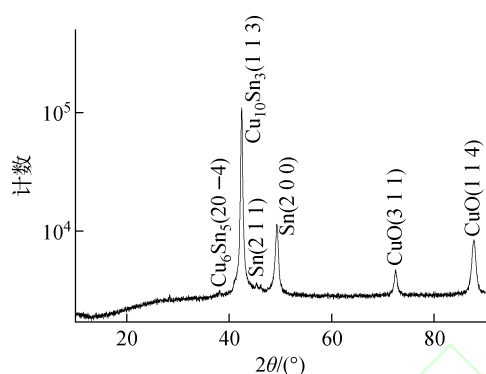


图 11 X-pert-pro-MPD X射线衍射谱仪测量数据

Fig. 11 Data measured

by X-pert-pro-MPD XRD spectrometer

从图 10 可看出,利用本实验室研发的便携式微束 X 射线荧光谱仪,不仅可检测到硬币表面 Cu、Sn 等元素,还可检测到 Cu_3Sn 、Cu、CuO 等物质的不同晶相。在扫描得到的晶相分布图中呈现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满足能量色散 X 射线衍射分析中二维扫描测量的晶面成像要求。此外,从晶相分布中可看出“角”字图案区域晶相 $\text{Cu}_3\text{Sn}(0\ 8\ 3)$ 和 $\text{Sn}(6\ 4\ 2)$ 的相对含量高,而 $\text{CuO}(2\ 0\ 2)$ 的相对含量低。为了验证结果的可靠性,用 X-pert-pro-MPD X 射线衍射谱仪进行对比,两者分析的结果基本一致(图 11)。因此,本文研发的便携式微束 X 射线荧光谱仪在样品微区衍射分析领域也具有一定的应用前景。

4 结论

毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪不仅

能测量直径为几十 μm 的样品,还能测量样品中直径为几十 μm 微区的化学成分和元素扫描分布。由于毛细管聚焦 X 射线束后改变了照射样品的 X 射线束的发散度,尤其是毛细管聚焦 X 射线束后形成的 X 射线束斑中心部分的 X 射线束,基本上是准平行束 X 射线,满足布拉格 X 射线衍射的条件,能进行微区的 X 射线衍射分析。因此,毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪在进行微束 X 射线荧光分析的同时,也能探测到微区 X 射线衍射的信息。对于生物样品,可采用大功率的 X 射线源结合毛细管 X 光透镜聚焦后,形成高强度的微束 X 射线束,能探测大米样品中含量低于 $10\ \mu\text{g}/\text{g}$ 的元素含量和分布。本文研究结果表明,大腔体、台式、便携式和大功率等几种不同类型的微束 X 射线荧光谱仪,在材料、生物、环境、地质和考古等学科中有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] HAMPALIA D, CAPPUCCIO G, CIBINC G, et al. Modeling of X-ray transport through polycapillary optics[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2007, 580(1): 85-89.
- [2] ZARKADAS C H, KARYDAS A G. A portable semi-micro-X-ray fluorescence spectrometer for archaeological studies[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59(10): 1 611-1 618.
- [3] BRONK H, RÖHRS S, BJEUMIKHOV A, et al. ArtTAX: A new mobile spectrometer for energy-dispersive micro X-ray fluorescence spectrometry on art and archaeological objects[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2001,

- 371(3): 307-316.
- [4] 王君玲,黎龙辉,段泽明,等. X 射线荧光分析测定不同品牌大米中的微量元素[J]. 北京师范大学学报:自然科学版,2016,52(2):156-160.
WANG Junling, LI Longhui, DUAN Zeming, et al. Trace elements analysis in Chinese rice of different brands as studied by X-ray fluorescence [J]. Journal of Beijing Normal University: Natural Science, 2016, 52(2): 156-160(in Chinese).
- [5] 程琳,李梅田,金优石,等. 微束 X 射线荧光无损分析古瓷器高铅釉的方法及应用研究[J]. 原子能科学技术,2011,45(11):1 399-1 403.
CHENG Lin, LI Meitian, JIN Youshi, et al. Methodological study of non-destructive analysis of ancient Pb-rich glaze of porcelain by micro-X-ray fluorescence[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2011, 45(11): 1 399-1 403(in Chinese).
- [6] CHENG Lin, LI Meitian, KIM Youshi, 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 B, 2011, 269(3): 239-243.
- [7] SOLÉ V A, PAPILLON E, COTTE M, et al. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(1): 63-68.

毛细管聚焦的微束能量色散 X 射线衍射分析的研究

段泽明^{1,2}, 姜其立^{1,2}, 刘俊^{1,2}, 潘秋丽^{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: 微束能量色散的 X 射线衍射分析 (μ -EDXRD) 在测量小样品或样品微区的物相结构方面具有重要的应用前景。

本文报道了本实验室自行研发的微束 X 射线荧光谱仪开展能量色散的微束 X 射线衍射分析的方法研究进展。用便携式毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪 (焦斑 $190.7 \mu\text{m}$) 对人民币五角硬币“角”部分表面的微区 ($4\text{mm} \times 4\text{mm}$) 进行 μ -EDXRD 扫描测量并进行数据处理后, 得到该区域内 $\text{Cu}_3\text{Sn}(0\ 8\ 3)$ 和 $\text{CuO}(2\ 0\ 2)$ 等晶相的分布; 同时, 用台式毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪 (焦斑 $31 \mu\text{m}$) 对一颗直径为 1mm 左右的矿石颗粒进行了 μ -EDXRD 二维扫描分析, 得到扫描区域内 $\text{SiO}_2(3\ 2\ 9)$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3(1\ 1\ 6)$ 等晶相的分布。实验结果表明, 毛细管聚焦的微束 X 射线荧光谱仪在开展小样品或样品微区的能量色散 X 射线衍射分析方面具有一定的应用前景。

关键词: 毛细管 X 光透镜; 微区能量色散 X 射线衍射; 微束 X 射线荧光谱仪; 矿石; 微区; 小样品

中图分类号: 0657.34; TQ174.43

文献标志码: A

The Study of Micro Energy Dispersion X-Ray Diffraction Analysis with Polycapillary X-Ray Optics

DUAN Zeming^{1,2}, JIANG Qili^{1,2}, LIU Jun^{1,2}, PAN Qiuli^{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

收稿日期: 修回日期:

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, 博士研究生, 主要从事核技术及其应用方面的研究; E-mail: duanzm315@163.com;

导师简介: 程琳 (1969—), 男, 博士, 教授, 博士生导师; 主要从事核技术及其应用方面的研究; E-mail: chenglin@bnu.edu.cn; (通讯联系人)

Abstract: The micro energy dispersion X-ray diffraction (μ -EDXRD) analysis is an important method to study the phase structures of small samples or micro areas of samples. This article reports the research progress in μ -EDXRD by micro-X-ray fluorescence spectrometers developed by ourselves. A size of 4 mm \times 4 mm area on the surface of a RMB 5 jiao coin was two-dimensional scanned by a portable micro-X-ray fluorescence spectrometer with a polycapillary X-ray optics (focused size: 190.7 μ m).The mappings of $\text{Cu}_3\text{Sn}(0\ 8\ 3)$, $\text{CuO}(2\ 0\ 2)$ and other crystal phases are presented in this paper. In the same time, a small ore particle with a diameter size of about 1mm was also scanned by μ -EDXRD, which completed by an desktop micro-X-ray fluorescence spectrometer with a polycapillary X-ray optics (focused size: 31 μ m).The mappings of $\text{SiO}_2(3\ 2\ 9)$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(1\ 1\ 6)$ and other crystal phases are presented in this paper, also. From the results of those experiments, we conclude that the micro-X-ray fluorescence spectrometers have potential applications in micro energy dispersion X-ray diffraction analysis of small samples or micro areas of samples.

Key words: polycapillary X-ray optics; micro energy dispersion X-ray diffraction; X-ray fluorescence spectrometer; ore; micro areas; small samples

OCIS codes 300.6560; 160.2750; 180.7460

1 引言

X 射线衍射 (XRD) 是分析物质结构的重要手段, 早在 70 年代末到 80 年代初就被用来研究材料表层结构和成分分布, 目前已被广泛应用到物理、化学、地球科学和材料科学等各种领域^[1, 2, 3, 4, 5]。随着环境、地学和材料等科学领域的发展, 需要对直径小于 1mm 的小颗粒样品或样品微区的晶相结构进行分析, 但目前现有的商业化 X 射线衍射仪由于照射样品的 X 射线束斑一般在 1mm \times 10mm 左右, 很难满足小样品的分析需求^[6]。毛细管 X 光透镜是一种会聚 X 射线束的光学器件, 能将 X 射线管激发出的 X 射线束会聚成直径可达几十微米的 X 射线束斑, 并且使得能量在 2keV-12keV 范围内的 X 射线在焦斑处有 2~3 个数量级的放大倍数^[7, 8]。能量色散的 X 射线衍射是在照射样品的 X 射线束和 X 射线探测器等角度固定不变的条件下, 用多能量的 X 射线束照射样品, 根据布拉格原理, 通过 X 射线探测器探测被样品衍射出来的 X 射线束的方法获得样品物相结构的信息, 比常规的角散射 X 射线衍射有诸多优点^[9], 已被广泛的应用在材料分析、物证鉴别等方面^[10]。本文尝试将毛细管 X 光透镜会聚 X 射线的技术与能量色散 X 射线衍射的方法相结合, 开展能量色散的微束 X 射线衍射分析的方法学研究, 探索能量色散的微束 X 射线衍射分析方法的可行性。

2 实验设备

2.1 毛细管 X 光透镜

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，由几百万根内径为几微米的空心玻璃管在高温下融合而成。如图 1 所示。它使从点光源发出的 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，再利用空心玻璃管的弯曲改变 X 射线传输的方向，从而将 X 射线束聚焦成直径可达几十的焦斑，且使微区的 X 射线束强度提高 2-3 个数量级。图 1 中， F_1 为透镜的前焦距，即 X 射线点光源到透镜入口端距离； L 为透镜的长度； F_2 为透镜的后焦距，即透镜出口端到 X 射线焦斑距离。



图 1 毛细管 X 光透镜

Fig.1 Polycapillary X-ray optics

2.2 实验设备

本文的研究实验由自行研发的微束能量色散 X 射线荧光谱仪完成。设备主要由微焦斑 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）、毛细管 X 光透镜、激光笔、高精度的激光位移传感器、具有 1400 万像素和 20 倍放大功能的 CCD 相机、三维样品台和西门子工业 PLC 的控制系统等组成。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^[11, 12, 13]开发。

3 实验

实际测量中，由于样品中感兴趣元素的含量不同，需要扫描分析样品区域的大小不同等因素，会导致分析样品的速度和扫描总时间有差异。如果样品的扫描区域较大但 X 射线照射样品的焦斑较小，会导致样品测量总时间过长；若扫描区域较小而探测焦斑较大，则会导致元素扫描成像的分辨率较差等。因此，在具体的实验中，一般会根据样品分析的需求，选择合适的毛细管 X 光透镜。本

实验中，为了满足不同大小扫描区域的分析需求，选择了配置焦斑尺寸为 $190.7\ \mu\text{m}$ 和 $31\ \mu\text{m}$ 的毛细管 X 光透镜的便携式和台式微束 X 射线荧光谱仪。

3.1 硬币表面微区 EDXRD 二维扫描分析

为了测量样品微区的晶相分布，选择一枚人民币五角硬币作为实验样品，扫描区域选择为硬币表面上的“角”字部分，大小为 $4\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$ ，如图 2 所示。由于扫描区域较大，为了获得合适的扫描总时间和成像分辨率，选择探测焦斑为 $190.7\ \mu\text{m}$ 的便携式微束能量色散 X 射线荧光谱仪^[14]。实验电压为 $30\ \text{kV}$ ，电流为 $0.6\ \text{mA}$ ，扫描步距为 $100\ \mu\text{m}$ ，每个点的探测活时间为 $20\ \text{s}$ 。测量得到样品扫描区域的 X 射线能谱，如图 3 所示。



图 2 硬币扫描区域示意图

Fig.2 Scanning area of coin

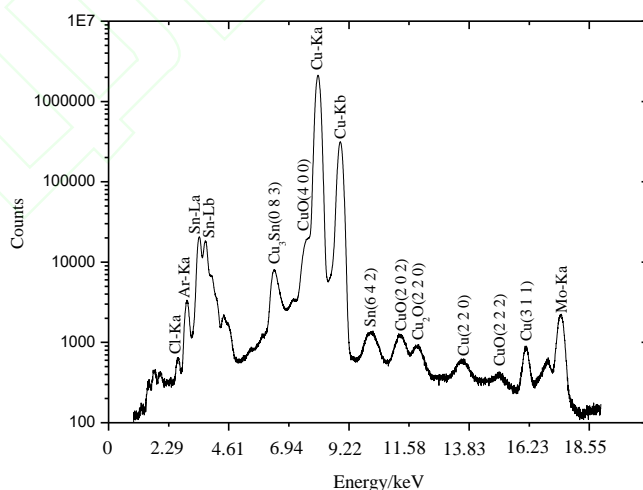


图 3 硬币扫描区域总谱

Fig.3 Sum spectrum of scanning area of the coin sample

根据普朗克公式：

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

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 :

$$d = \frac{hc}{2\sin\theta \cdot E} \cdot n \quad (2)$$

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。

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 1600 个能谱经 PyMca 软件^[15, 16] 处理得到图 4 所示的晶相分布图。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 5 所示。

表 1 本谱仪测量硬币表面微区数据和参考数据

Table 1 Data measured by spectrometer of micro area of the coin sample and reference data

Measurement Data			Reference Data		
E/keV	n	d/nm	PDF	d/nm	(h k l)
6.34	1	0.1385	Cu ₃ Sn#01-1240	0.1380	(0 8 3)
7.59	1	0.1155	CuO#45-0937	0.1155	(4 0 0)
10.10	1	0.0869	Sn#05-0390	0.0867	(6 4 2)
11.22	2	0.1563	CuO#48-1548	0.1582	(2 0 2)
11.90	2	0.1474	Cu ₂ O#34-1354	0.1486	(2 2 0)
13.65	2	0.1284	Cu#04-0836	0.1278	(2 2 0)
15.10	2	0.1162	CuO#45-0937	0.1161	(2 2 2)
16.01	2	0.1095	Cu#04-0836	0.1090	(3 1 1)

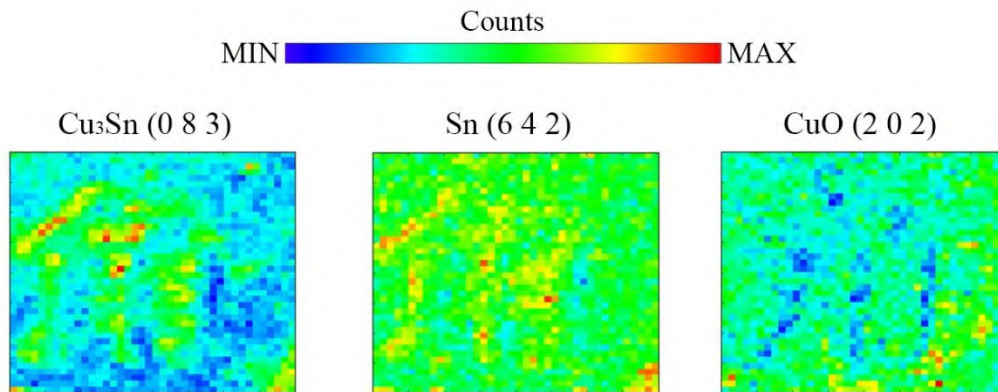


图 4 硬币扫描区域晶相分布

Fig.4 Crystal phase mappings in scanning area of the coin sample

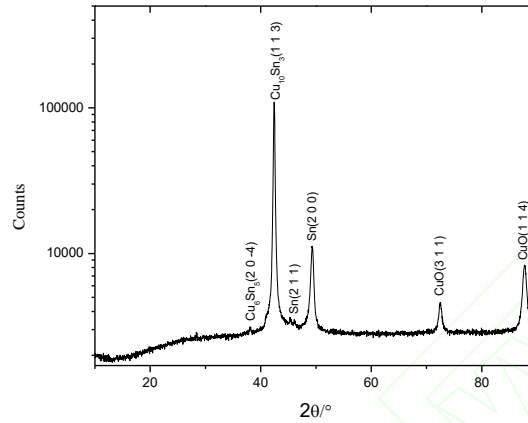


图 5 X-pert-pro-MPD X 射线衍射谱仪测量硬币样品数据

Fig.5 Data measured by X-pert-pro-MPD XRD spectrometer of the coin sample

从图 3 中可以看出，能量色散的 X 射线衍射的方法不仅可以测量出硬币表面 Cu、Sn 等不同元素，还可以测量出 Cu₃Sn、Cu、CuO 等物质的不同晶相；此外，从图 4 的晶相分布中可以看出“角”字图案区域晶相 Cu₃Sn(0 8 3)和 Sn(6 4 2)相对含量高，而 CuO(2 0 2)相对含量低。为了验证能量色散的 X 射线衍射分析结果的可靠性，将本实验所使用的硬币样品用 X-pert-pro-MPD X 射线衍射谱仪进行角扫描分析并得到图 5 所示的测量数据。将图 5 的角扫描 X 射线衍射分析的数据与能量色散的 X 射线衍射分析的结果对比，发现二者基本一致。

3.2 小矿石颗粒 EDXRD 二维扫描分析

为了探测小颗粒样品的晶相或晶相分布，选择直径为 1mm 左右的微小矿石颗粒作为实验样品，如图 6 所示。由于样品较小，为了获得合适的测量总时间和成像分辨率，选用探测焦斑为 31 μm 的台式微束能量色散 X 射线荧光谱仪对矿石颗粒整体进行二维扫描。在 X 光管电压 30 kV，电流 0.7 mA，每个点探测活时间为 5 s，扫描步距为 30 μm 的实验条件下测量，得到扫描区域的 X 射线能谱，如图 7 所示。通过公式 (1) 和 (2) 计算出各个衍射峰对应的晶面间距 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 2。将扫描得到的所有 X 射线能谱经 PyMCA 软件处理得扫描区域的晶相分布，如图 8 所示。



图6 矿石颗粒样品

Fig.6 The ore particle sample

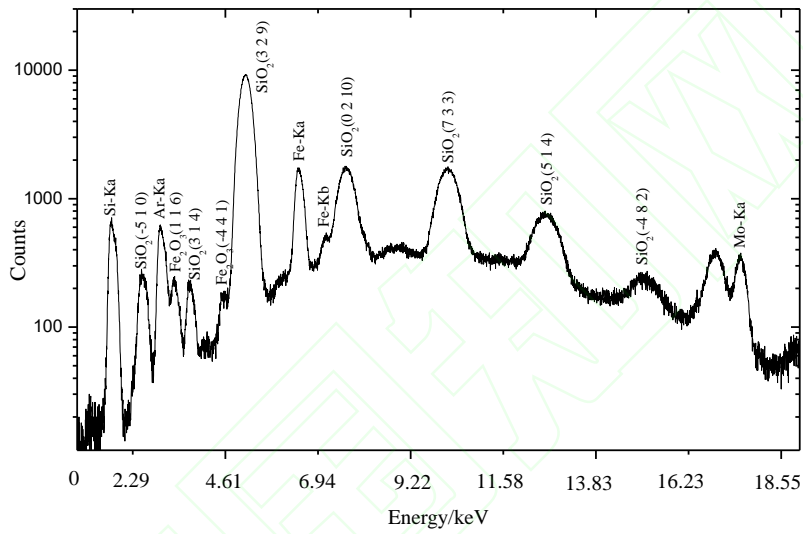


图7 矿石颗粒扫描区域总谱图

Fig.7 Sum spectrum of scanning area of the ore particle sample

表2 本谱仪测量矿石颗粒数据和参考数据

Table 2 Data measured by spectrometer of ore particle sample and reference data

Measurement Data			Reference Data		
E/keV	n	d/nm	PDF	d/nm	(h k l)
2.48	1	0.3535	SiO ₂ #51-1380	0.3523	(-5 1 0)
3.30	1	0.2657	Fe ₂ O ₃ #40-1139	0.2648	(1 1 6)
3.67	1	0.2389	SiO ₂ #51-1377	0.2381	(3 1 4)
4.44	1	0.1974	Fe ₂ O ₃ #16-0653	0.1973	(-4 4 1)
5.04	1	0.1739	SiO ₂ #51-1382	0.1738	(3 2 9)

7.53	1	0.1164	Fe ₂ O ₃ #33-0664	0.1163	(0 2 10)
10.04	1	0.0873	SiO ₂ #27-0605	0.0871	(7 3 3)
12.49	2	0.1404	SiO ₂ #52-1425	0.1404	(5 1 4)
14.97	2	0.1171	SiO ₂ #14-0654	0.1171	(-4 8 2)

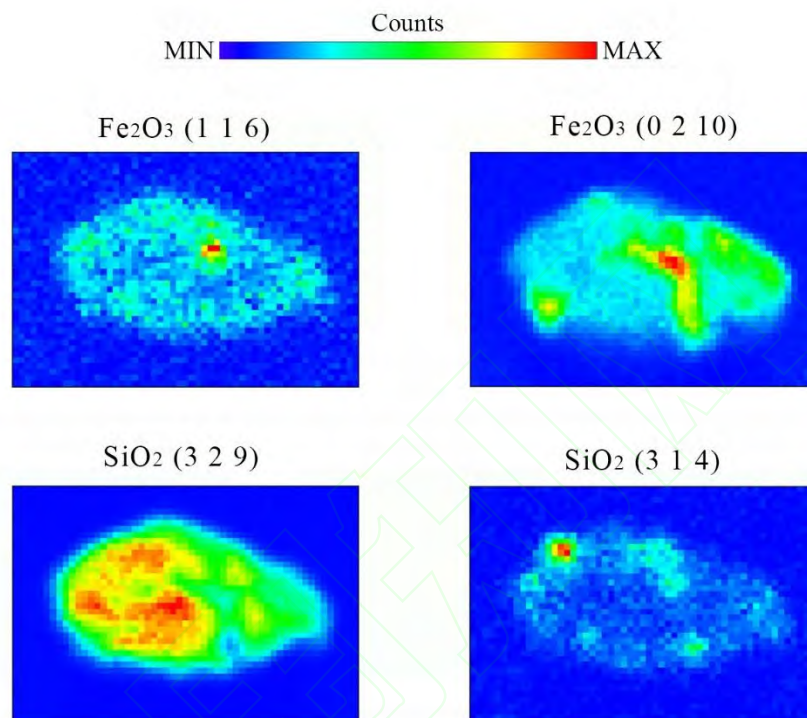


图 8 矿石颗粒晶相分布

Fig.8 Crystal phase mappings in scanning area of the ore particle sample

从图 7 中可以看出，毛细管聚焦的微束 X 射线的分析方法不仅可以测量出矿石颗粒中的主要元素 Si 和 Fe，还可以测量出 Fe₂O₃、SiO₂ 等物质的不同晶相。其中，Fe₂O₃ 的存在解释了矿石颗粒表面呈现红色的原因。除此之外，图 8 晶相分布图中可以得出 Fe₂O₃(1 1 6)、Fe₂O₃(0 2 10)、SiO₂(3 2 9) 和 SiO₂(3 1 4) 等不同晶相在整个矿石颗粒中的分布。

4 结论

利用毛细管 X 光透镜聚焦的微束能量色散 X 射线荧光谱仪，对五角硬币的微区和微小矿石颗粒分别进行了能量色散的微束 X 射线衍射分析，经过数据处理后不仅可以得到二者的物相，还可以得到扫描区域内的各晶相的分布。实验结果表明，毛细管聚焦的微束能量色散的 X 射线衍射在小样品或样品微区的晶相分析研究领域具有一定的应用前景。

参考文献:

-
- [1] Yang Y, Liu W, Bhargava S K, et al. A XANES and XRD study of chalcopyrite bioleaching with pyrite[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 89:157-162.
- [2] Sayed M H, Brandl M, Chory C, et al. In-situ, XRD investigation of re-crystallization and selenization of CZTS nanoparticles[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 686:24-29.
- [3] Dikmen G, Özgür Alver, Parlak C. NMR determination of solvent dependent behavior and XRD structural properties of 4-carboxy phenylboronic acid: A DFT supported study[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 698:114-119.
- [4] Cao Y P, Chen H T, Feng A X, et al. Correlation between X-ray diffraction pattern and microstructure of laser shock processed 7050-T7451 Aluminum alloy surface[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(5):0502003.
曹宇鹏,陈浩天,冯爱新,等.激光冲击 7050-T7451 铝合金表面的 X 射线衍射图谱与微结构的相关性 [J]. *中国激光*, 2018, 45(5):0502003.
- [5] Tang B, Hei D W, Ma G, et al. Flash X-ray diffraction measurement of LiF crystal deformation under shock loading[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(6):0634001.
唐波,黑东炜,马戈,等.冲击加载下 LiF 晶格形变的闪光 X 射线衍射测量[J]. *光学学报*, 2017, 2017, 37(6):0634001.
- [6] Fan G, Ge X K. Application example of micro X-ray diffraction in mineral identification[J]. *World Nuclear Geoscience*, 2010, 27(02):85-89.
范光,葛祥坤.微区 X 射线衍射在矿物鉴定中的应用实例[J]. *世界核地质科学*, 2010, 27(02):85-89.
- [7] Hampai D, Dabagov S B, Cappuccio G. Advanced studies on the Polycapillary Optics use at XLab Frascati[J]. *Nuclear Inst & Methods in Physics Research B*, 2015, 355:264-267.
- [8] Hampai D, Cappuccio G, Cibir G, et al. Modeling of X-ray transport through polycapillary optics[J]. *Nuclear Inst & Methods in Physics Research A*, 2012, 580(1):85-89.
- [9] Sosa C M, Sánchez H J, Pérez C A, et al. Structural and elemental X-ray microanalysis with synchrotron radiation in confocal geometry[J]. *Nuclear Inst & Methods in Physics Research B*, 2014, 319(319):171-176.
- [10] Wang J L, Duan Z M, Cao J H, et al. Study of energy dispersive X-ray scattering technique with polycapillary X-ray optics for identification of sorts of liquids[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(1):0129003.
王君玲,段泽明,曹金浩,等.毛细管 X 光透镜的能量色散 X 射线散射技术识别液体种类的方法研究 [J]. *光学学报*, 2016, 36(1):0129003.
- [11] Alvarez A S, Luna-Moreno D, Hernández-Morales J A, et al. Control of Stepper Motor Rotary Stages applied to Optical sensing technique using LabView[J]. *Optik*, 2018, 164.
- [12] Wang S D, He M. Data acquisition system applied research based on LabVIEW[J]. *Foreign Electronic Measurement Technology*, 2014, 33(06):103-106.
王树东,何明. LabVIEW 在数据采集系统中的应用研究 [J]. *国外电子测量技术*, 2014, 33(06):103-106.
- [13] Chen F B, Chai H L, Gao J M. Design of the automatic testing platform based on LabVIEW[J]. *Foreign Electronic Measurement Technology*, 2012, 31(11):9-14.
陈福彬,柴海莉,高晶敏.基于 LabVIEW 的自动化测试平台的设计 [J]. *国外电子测量技术*, 2012, 31(11):9-14.
- [14] Duan Z M, Liu J, Jiang Q L, et al. A new type of Portable Micro-X - ray Fluorescence Spectrometer with Polycapillary Optics[J]. *Spectrosc. Spectr. Anal*, 2019, 39(03), In press.
段泽明,刘俊,姜其立,等.一种毛细管聚焦的便携式微束 X 射线荧光光谱仪 [J]. *光谱学与光谱分*

析, 2019, 39 (3), 已录用.

- [15] Senesi G S, Allegretta I, Porfido C, et al. Application of micro X-ray fluorescence and micro computed tomography to the study of laser cleaning efficiency on limestone monuments covered by black crusts.[J]. *Talanta*, 2018, In press.
- [16] 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.



网络首发:

标题: 毛细管聚焦的微束能量色散X射线衍射分析的研究

作者: 段泽明, 姜其立, 刘俊, 潘秋丽, 程琳

收稿日期: 2018-06-28

录用日期: 2018-08-13

DOI: 10.3788/aos201838.1230002

引用格式:

段泽明, 姜其立, 刘俊, 潘秋丽, 程琳. 毛细管聚焦的微束能量色散X射线衍射分析的研究 [J]. 光学学报, 2018, 38(12): 1230002.

网络首发文章内容与正式出版的有细微差别, 请以正式出版文件为准!

您感兴趣的其他相关论文:

毛细管X光透镜共聚焦微束X射线荧光技术在胶囊类药品分析中的应用

孙天希 刘鹤贺 刘志国 彭松 孙蔚渊 赵为刚 赵广翠 何佳霖 丁训良
北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875
光学学报, 2014, 34(1): 0134001

整体毛细管X光透镜在大气颗粒物单颗粒分析中的应用

孙天希 徐光瑜 刘志国 丁训良 朱光华 孙洪波 刘辉
北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京师范大学低能核物理研究所, 北京市辐射中心, 北京 100875
光学学报, 2008, 28(9):

X 射线荧光分析测定不同品牌大米中的微量元素*

王君玲¹⁾ 黎龙辉¹⁾ 段泽明¹⁾ 李融武²⁾ 潘秋丽¹⁾ 程琳^{1)†}

(1)北京师范大学核科学与技术学院,射线束技术与材料改性教育部重点实验室,北京市辐射中心,100875,北京;

2)北京师范大学物理学系,100875,北京)

摘要 大米是人类从外界获得营养的主要方式之一,大米中的微量元素对人体的健康有重要的意义. 为人体合理补充微量元素提供参考意见. 本文利用 X 射线荧光分析方法并结合干灰化样品前处理方法研究了岳阳、五常、新民、哈尔滨、万昌等 5 种不同品牌大米中 K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr 等微量元素的含量;同时,用毛细管 X 光透镜聚焦的微束 X 射线荧光扫描了单粒大米中多元素的分布. 结果表明,5 种品牌大米中所含微量元素种类基本相同,五常大米中对人体有益的元素 Ca、Fe、Ni、Zn 等含量较高;此外,P、Cl、K、Ca 等元素主要富集在大米的胚芽处. 大米中微量金属元素 Fe、Cu、Zn 等元素分布均匀.

关键词 X 射线荧光分析;微束 X 射线荧光;大米;微量元素

中图分类号 O434.1

DOI: 10.16360/j.cnki.jbnuns.2016.02.008

大米在中国人的膳食结构中占有重要地位,为人体提供必要的能量和营养物质. 大米中含有丰富的无机盐和微量元素,在人体的生理功能中起着特殊的作用,例如,Fe 是血红蛋白、肌红蛋白和细胞色素的组成部分;Zn 影响着蛋白质和胶原蛋白的形成,保护肝脏免受化学毒品的危害;Cu 是骨骼、血红蛋白、红血球形成的重要矿物质^[1]. 因此测定大米中微量元素的含量有着十分重要的意义. 近年来,国内外学者在研究大米中元素含量的分析手段有原子吸收光谱技术(AAS)^[2]、电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS)^[3]、原子荧光光谱技术(AFS)^[4]、中子活化分析技术(INAA)^[5]、气相色谱-质谱技术(GC-MS)^[6]等,测定大米中 P、K、Mg、Ca、Zn、Mn、Fe、Cu 等多种微量元素的含量并探讨了微量元素与人体健康之间的关系.

然而,这些分析方法对大米中微量元素的测定仍存在一些不足之处,如,原子吸收光谱技术不能同时测定多种元素,测定难溶元素灵敏度精确度不够;电感耦合等离子体质谱技术样品前处理步骤较为繁琐,样品制备对工作环境和试剂的洁净程度要求很高,且仪器设备昂贵、实验成本较高;原子荧光光谱技术测定结果线性范围较窄,部分样品需要稀释,分析周期时间较长^[7].

X 射线荧光分析法是一种多元素的分析方法,已

广泛应用于生物样品中多种主微量和痕量元素的分析中. Liang J F 等、邓勇军等用 XRF 研究了大米加工过程中微量元素变化情况^[8-9];张克勤,杨雪梅等用 X 射线荧光光谱研究了五谷营养成分^[10],Mihucz V G 等用同步辐射 XRF 研究生米、熟米中的元素改变情况^[11];Lombi E 等研究了大米中 As 元素以及营养元素的分布情况^[12]. 目前国内盛行各种品牌大米,人们通常以口感、口碑等主观因素选择大米品牌,无法为保证自身健康提供科学依据. 为了给人们选择优质大米提供参考意见,本文建立了 X 射线荧光分析测定大米中微量元素的含量及分布的方法,并对比分析了岳阳、五常、新民、哈尔滨、万昌 5 种不同品牌的大米中微量元素的含量和差异.

1 实验

1.1 实验方法 本实验室自行研制的 X 射线荧光分析系统是由 50 kV 高压电源、冷却循环水、2 kW Mo 靶 X 射线管(光斑直径 1 mm×1 mm)、三维样品台、Si-PIN X 射线探测器(美国 Amptek 公司生产,对 Mn- k_{α} 的能量分辨率 197 eV,探测区域为 7 mm²,铍窗厚度 12.5 μ m)、PX4 多道分析器组成的 X 射线荧光分析谱仪. X 射线管出射的 X 射线束与样品之间的夹角

* 北京市自然科学基金资助项目(1162006,1102022);国家自然科学基金资助项目(11175022,11575026);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2014KJJC06)

† 通信作者, e-mail: chenglin@bnu.edu.cn

收稿日期:2015-09-28

90°, X 射线探测器与 X 射线出射方向成 135°处探测样品中元素. 为了进一步降低 X 射线能谱的本底^[13], 将 Mo 吸收片(61.8 μm)置于 X 射线管前, 使激发样品的 X 射线束近似单色. X 射线管前和 X 射线探测器前加直径 1 mm 的小孔, 以屏蔽外界散射的本底.

1.2 测定大米中微量元素的方法比较 用干灰化-XRF (ASD-XRF)、微波消解-ICP-MS (MCD-ICP-MS)、湿法消解-ICP-MS(WD-ICP-MS) 3 种方法同时测定地球物理地球化学勘查研究所研制的生物成分标准物质湖南大米(GBW10045)中微量元素的含量并将测定结果与标准参考值对比.

干灰化-XRF 法:精密称取固体样品 10 g 置于 100 mL 素瓷坩埚中, 于电热板上无烟碳化 4 h, 再将其移至 600 °C 马弗炉中灰化 6 h, 取出冷却, 用硝酸溶液洗涤素瓷坩埚并将溶液定容至 2 mL 备用. 同时做试剂空白. 用移液枪分别准确量取上述试剂 40 μL, 滴在透明胶带上, 自然蒸干后待测. 实验条件: X 射线管电压 45 kV, 电流 20 mA, 测量时间为 180 s, 重复测量 3 次.

微波消解-ICP-MS 法:精密称取固体样品 0.5 g 置于高压微波消解罐中, 加入硝酸溶液(MOS 级) 10 mL, 摇匀, 盖好内盖并拧紧外套, 冷消解 4 h 后, 置于 165 °C 的烘箱中消解 4 h. 消解程序完成后, 取出高压微波消解罐, 冷却 2 h, 用硝酸溶液洗涤消解罐并将溶液定容至 10 mL 备用. 同时做试剂空白. 实验条件: 发生器功率 1.4 kW, 冷却气流量 12 L·min⁻¹, 辅助气流量 0.8 L·min⁻¹, 载气流量 0.8 L·min⁻¹.

湿法消解-ICP-MS 法:精密称取固体样品 0.5 g 置于 50 mL 锥形瓶中, 加入硝酸溶液(MOS 级) 10 mL, 摇匀后静置过夜, 再将锥形瓶置于电热板上加热消解 4 h 至溶液剩余 1 mL, 取出锥形瓶静置冷却 2 h, 用硝酸溶液洗涤锥形瓶并将溶液定容至 10 mL 备用. 同时做试剂空白. 实验条件同微波消解-ICP-MS 法.

表 1 干灰化-XRF 法、微波消解-ICP-MS 法、湿法消解-ICP-MS 法测定大米标样元素含量结果

元素	标准值 (GBW10043)	μg·g ⁻¹		
		ASD-XRF	MCD-ICP-MS	WD-ICP-MS
K	700±100	686.4	617.34	537.7
Ca	100±10	102.50	88.92	72.04
Mn	9±0.4	2.75	9.27	8.03
Fe	6.3±0.8	6.30	6.08	4.23
Ni	0.31±0.04	0.29	—	—
Cu	2.4±0.2	3.01	2.36	2.13
Zn	14.4±0.8	12.8	15.16	14.02
As	0.11±0.02	0.13	0.11	0.11
Se	0.053±0.014	0.022	0.052	0.052

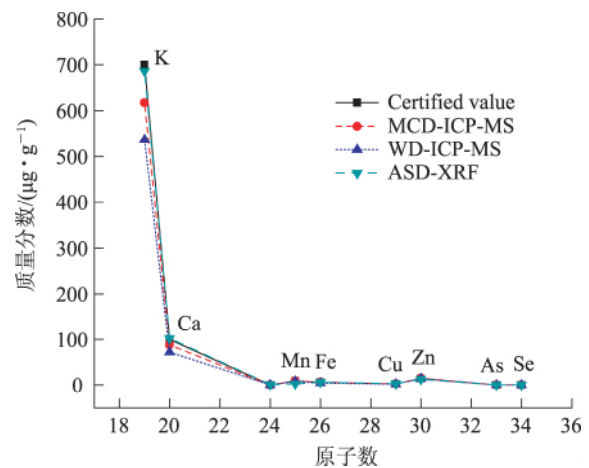


图 1 干灰化-XRF 法、微波消解-ICP-MS 法、湿法消解-ICP-MS 法测定大米标样元素含量结果对比图

3 种方法测定大米标样元素含量结果示于表 1. 对比图示于图 1. 从图 1 可以看出, 干灰化-XRF 法测定结果与标准值(GBW10045)吻合, 测定轻元素(如 K、Ca)的结果优于微波消解-ICP-MS 法、湿法消解-ICP-MS 法测定的结果, 误差小于 3%. 干灰化-XRF 法简便快捷、实验成本低、可实现多元素同时测定, 能够快速完成食品微量元素的定性和定量分析.

为进一步表征本实验室 X 射线荧光光谱仪探测大米中微量元素的能力, 用其测定国家生物成分标准物质湖南大米(GBW10045). 测量实验条件为: X 射线管电压为 45 kV, 电流为 20 mA, 测量活时间为 1 000 s. 通过公式(1)^[14]得到元素探测极限:

$$C_{MDL,i} = \frac{3 \sqrt{I_{i,B}}}{I_i \sqrt{t}} C_i, \quad (1)$$

式中 C_i 是 i 元素的浓度, I_i 是元素 i 特征峰的纯峰计数, $I_{i,B}$ 元素是 i 特征峰对应的本底计数, t 是测量活时间. 从表 2 可知, X 射线荧光分析系统对微量元素的探测极限基本上接近 ng·g⁻¹ 量级.

1.3 不同品牌大米中微量元素的含量分析 选用湖南省岳阳市, 黑龙江省五常市, 辽宁省新民市, 黑龙江省哈尔滨市, 吉林省万昌镇 5 种品牌的大米. 用干灰化-XRF 法研究 5 种品牌大米中微量元素 K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr 的含量. 大米样品处理方法同生物成分标准物质湖南大米(GBW10045)干灰化前处理方法. 实验条件: X 射线管电压 45 kV, 电流 20 mA, 测量活时间为 180 s. 5 种品牌大米的 X 射线能谱如图 2 所示.

测量得到的 X 射线能谱用 Pymca 软件扣除本底、计算特征峰面积, 用基本参数法定量分析 5 种不同品牌大米中微量元素的含量^[15], 结果见表 3.

表 2 微量元素探测极限

$10^{-3} \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

原子数	19	20	23	24	25	26	27	28	29	30	32	33	34	38
元素	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Sr
MDL	200	50	4.20	0.45	5.60	1.40	0.13	0.52	0.47	0.60	0.14	0.31	0.56	1.50

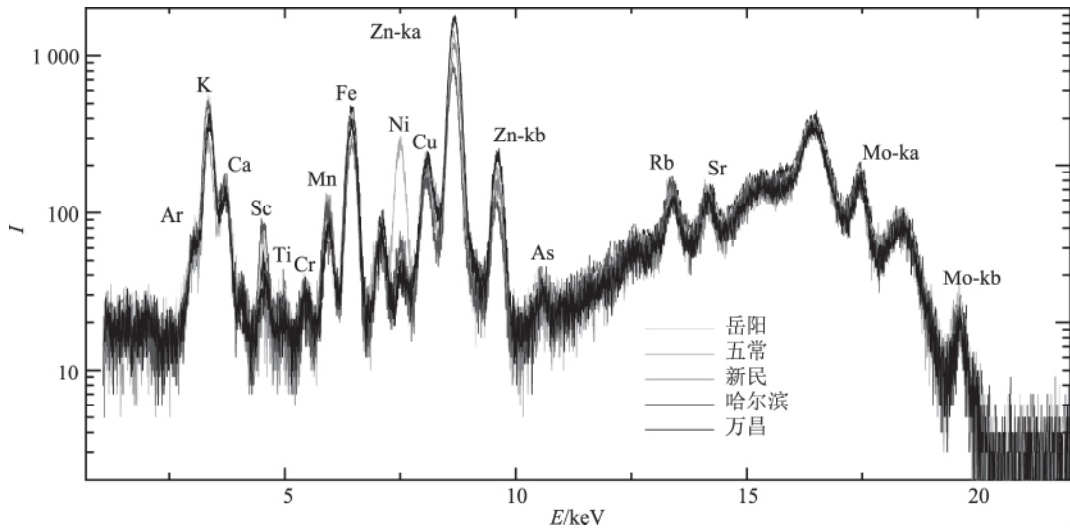


图 2 岳阳、五常、新民、哈尔滨、万昌大米的干灰化-X 射线能谱图

表 3 干灰化-XRF 分析岳阳、五常、新民、哈尔滨、万昌大米微量元素质量分数

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

元素	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr
岳阳	752	102	0.71	3.31	6.80	0.0016	0.47	2.51	7.21	0.16	0.029	1.25
五常	705	155	0.90	4.65	8.21	0.027	0.63	3.47	13.47	0.13	0.0022	0.45
新民	852	151	1.03	5.85	3.11	0.070	0.09	2.80	7.60	0.03	0.038	1.65
哈尔滨	633	111	0.54	5.04	7.15	0.011	0.09	2.62	8.14	0.11	0.090	0.38
万昌	731	108	0.89	3.41	4.58	0.10	0.22	3.72	12.13	0.24	0.041	0.86

1.4 大米中元素分布的分析 为了研究大米样品中元素分布情况,用毛细管 X 光透镜^[16-17](长度 $L=77$ mm;前焦距 $f_1=64.8$ mm;后焦距 $f_2=20.8$ mm)代替 X 射线荧光谱仪中的 Mo 吸收片,将从 X 射线管激发出来的 X 射线会聚成直径 $61.6 \mu\text{m}$ 的 X 射线束对样品进行扫描分析.选取单粒大米样品置于计算机控制的三维样品台上,X 射线管电压 35 kV,电流 30 mA,测量点活时间为 6 s,扫描面积 $2.8 \text{ mm}\times 7.0 \text{ mm}$,样品台步长为 $50 \mu\text{m}$.并重复测量探究大米中元素分布的一般规律.经实验数据处理,大米中 P、Cl、K、Ca、Fe、Cu、Zn 元素分布图 3.

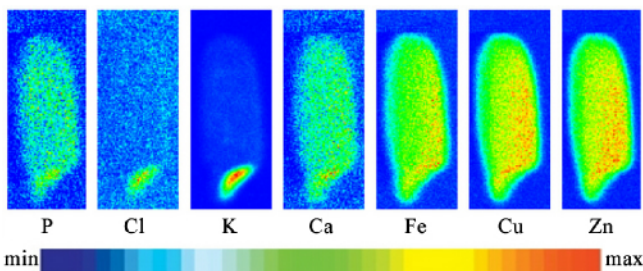


图 3 大米中 P、Cl、K、Ca、Fe、Cu、Zn 元素分布

2 结果与讨论

从图 2 可以看出,5 种品牌中含有 K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr 等元素.根据表 2 做岳阳、五常、新民、哈尔滨、万昌大米 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr 元素质量分数对比图 4.

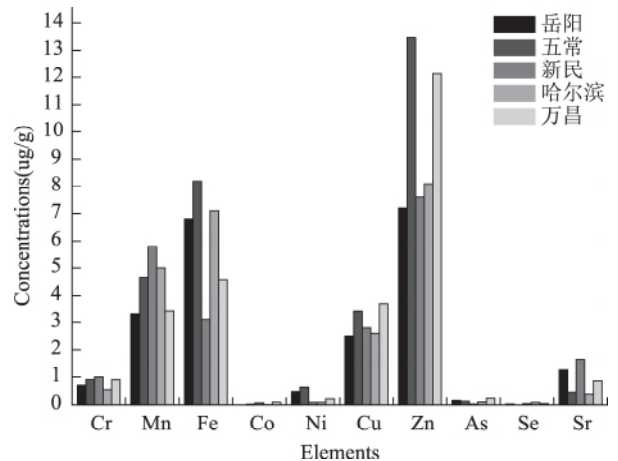


图 4 岳阳、五常、新民、哈尔滨、万昌大米元素质量分数对比

从图 4 可知, 岳阳大米中 K、Ni、Sr 含量较高; 五常大米中 Ca、Fe、Ni、Zn 含量最高, Cu 含量较高; 新民大米 K、Mn、Sr 含量最高, Ca 含量较高; 哈尔滨大米中 Se 含量最高; 万昌大米 Co、Cu 含量最高, Zn 含量较高。经对比发现五常大米中对人体有益的元素(如 Ca、Fe、Ni、Zn)含量较多, 品质较好。当人体出现贫血、骨骼发育不良等症状时, 可适当补偿富含 Fe、Cu 的大米。青少年在身体发育期间更应该摄入足量的微量元素。然而, 5 种品牌大米中都含有对人体有害的 As 元素, 人体吸食过量 As 可致中毒。

另外, 由于本实验中采用 Mo 靶, 没有探测出对人体有害的元素 Cd 的含量; 并且本实验所有操作均在大气中进行, 也不易探测到易被空气吸收的 Na、Mg、Al 等元素的特征 X 射线峰。

从图 6 中可以看出, 大米中各元素不是均匀分布, 且各个部位含量差异较大。其中, P、Cl、K、Ca 元素主要富集在大米的胚芽处, Fe、Cu、Zn 元素分布较为均匀, 其含量自胚芽至整个胚乳呈递减趋势。研究表明大米的胚芽部位富含有益人体健康的微量元素(如 P、Ca、Fe、Cu、K、Zn), 这与本实验结果相似。研究大米中的元素分布为研究大米物种形成机制、优化大米的生产培育方法提供参考意见。

3 结论

通过自行研制的 X 射线荧光谱仪结合干灰化前处理方法测定了大米中微量元素的含量与分布情况, 并对测定数据进行分析可以得出以下结论: 干灰化-XRF 法精密度满足大米微量元素分析测定的要求, 测定大米中轻元素(K、Ca)的结果优于 ICP-MS 测定的结果。岳阳、五常、新民、哈尔滨、万昌 5 种品牌大米中所含微量元素种类基本相同, 五常大米中对人体有益的元素(如 Ca、Fe、Ni、Zn、Y)含量最高, 哈尔滨大米中 Se 含量最高。大米中 P、Ca、Cu 和 Zn 元素分布比较均匀, Fe、K、Cl 元素主要富集在大米的胚芽处。

4 参考文献

[1] 何燕, 周国华, 王学求, 等. 从微量元素与人体健康关系得到的启示[J]. 物探与化探, 2008, 32(1): 70

[2] Sema Gunduz, Suleyman Akman. Determination of lead in rice grains by solid sampling HR-CS GFAAS [J]. Food Chemistry, 2013, 141 (3): 2634

[3] Wei Yi Hua, Zhang Jin Yan, Zhang Da Wen, et al. Simultaneous determination of Se, trace elements and major elements in Se-rich rice by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-

MS) after microwave digestion [J]. Food Chemistry, 2014, 159 (15): 507

[4] Silvia S, Farias, Agustín, L et al. On-line speciation and quantification of four arsenical species in rice samples collected in Argentina using a HPLC—HG—AFS coupling[J]. Microchemical Journal, 2015 (120): 34

[5] Srinuttrakul W, Busamongkol A. Elemental analysis of brown rice by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and instrumental neutron activation analysis [J]. Energy Procedia, 2014 (56): 85

[6] 田福林, 李红, 刘成雁, 等. GC-MS 法对不同产地大米的快速鉴定[J]. 分析测试学报, 2011, 30(9): 1059

[7] 张辉, 余正东, 吴敏等. ED-XRF 法快速测定大米中镉元素的实用性分析[J]. 食品工业, 2015, 36(12): 259

[8] Liang Jianfen, Li Zaigui, Kouichi Tsuji, et al. Milling characteristics and distribution of phytic acid and zinc in long-medium and short-grain rice [J]. Journal of Cereal Science. 2007, 48(1): 83

[9] 邓勇军, 张一云, 吴丽萍, 等. 用 X 荧光分析方法对大米加工过程中微量元素流失规律的研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2002, 39(6): 1065

[10] 张克勤, 杨雪梅. X 射线荧光光谱及拉曼光谱法研究五谷营养成分[J]. 光谱实验室, 2011, 28(3): 1198

[11] Mihucz V G, Silversmit G, Szalóki I, et al. Removal of some elements from washed and cooked rice studied by inductively coupled plasma mass spectrometry and synchrotron based confocal micro-X-ray fluorescence [J]. Food Chemistry, 2010, 121: 290

[12] Lombi E, Scheckel K G, Pallon J, et al. Speciation and distribution of arsenic and localization of nutrients in rice grains [J]. New Phytologist, 2009, 184(1): 193

[13] 吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 91

[14] Somogyi A, Drakopoulos M, Vincze L, et al. ID18F: a new micro-X-ray fluorescence end-station at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF): preliminary results [J]. X-Ray Spectrum, 2001 (30): 242

[15] Cheng Lin, Ding Xunliang, Liu Zhiguo, et al. Development of a micro-X-ray fluorescence system based on polycapillary X-ray optics for non-destructive analysis of archaeological objects [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2007, 62(8): 817

[16] 程琳, 李梅田, 王君玲, 等. 微束 X 射线荧光分析清代金釉碗彩料的化学成分和元素分布[J]. 激光与电子学进展, 2015, 52(4): 043401

[17] 程琳, 李梅田, 王君玲, 等. 北京龙泉窑白瓷化学组成的研究[J]. 光学学报, 2015, 35 (1): 0116002

Trace elements analysis in Chinese rice of different brands as studied by X-ray fluorescence

WANG Junling¹⁾ LI Longhui¹⁾ DUAN Zeming¹⁾

LI Rongwu²⁾ PAN Qiuli¹⁾ CHENG Lin¹⁾

(1)The Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education,

School of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University; Beijing Radiation Center, 100875, Beijing, China;

2)Department of Physics, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract Rice is one of the main food for humans to obtain energy from the outside world, and trace elements in rice are of great significance to human health. To provide references for human, food concentrations of K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr in rice of Yueyang, Wuchang, Xinmin, Harbin, Wanchang were analyzed by X-ray fluorescence after dry ash pretreatment and distribution of elements in rice was studied by micro-X-ray fluorescence. It found that concentrations of elements in the five brands were similar. Moreover Wuchang rice was the most abundant in Ca, Fe, Ni, Zn elements. Micro-X-ray fluorescence analysis indicated that Fe, Cu and Zn were evenly distributed while P, Cl, K, Ca were enriched in the rice germ.

Keywords X-ray fluorescence analysis; micro-X-ray fluorescence; rice; trace elements