

文章编号: 0253-2239(2003)04-0385-05

X 射线荧光层析成像中消除散射光的方法*

谢红兰 高鸿奕 陈建文 陆培祥 徐至展

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要: 介绍了 X 射线荧光层析成像技术的成像原理及其在微量分析领域中的应用。针对 X 射线与物质相互作用时, 不仅产生荧光, 而且会产生各种散射光, 为消除这些散射光对成像结果的影响, 提出采用在与入射 X 射线垂直方向放置一个圆环状的晶体单色器, 即双聚焦模式晶体单色器, 使荧光与各种散射光分离, 并聚焦在探测器上。这样不仅大大增强了荧光信号的强度, 而且可使荧光探测器小型化。

关键词: X 射线光学; X 射线荧光层析; 晶体单色器; 同步辐射

中图分类号: O434.14; TH742.63 文献标识码: A

1 引 言

在过去的几十年里, X 射线成像技术在显微领域起着非常重要的作用。人们已经能够使用这种成像技术观测到空间分辨率达到纳米量级的生物样品。而且 X 射线成像技术也在不断地发展着。一方面, 传统的基于吸收衬度的 X 射线成像技术在某些领域(如对轻元素样品成像)正在被各种基于相位衬度的成像技术所代替, 因为它们能提供更高的成像衬度, 并且对样品所需的辐射剂量大大减少^[1,2]。另一方面, 因为衍射层析技术和全息技术还不足以提供经微量分析而得到样品的元素组成信息, 因此最近几年出现了一种新型的成像技术, 即 X 射线荧光层析成像技术^[3,4]。它通过 X 射线光子激励样品中的原子, 使之激发后, 发出荧光辐射, 并利用探测元件探测样品中元素的荧光信号, 同时结合传统的三维层析重构算法, 能定性定量地提供样品元素组成的详细信息。这种成像技术在地质、冶金、环保、考古、生物医学、材料科学等领域将得到广泛的应用。

X 射线荧光层析方法是在 1986 年由 Boisseau 第一次提出的^[5], 他提出利用同步辐射微束 X 射线, 采用 X 射线荧光层析方法就可以得到样品内部的元素的含量及其三维分布情况。X 射线荧光就是用高能量的 X 射线光子激励原子的内层轨道电子, 使之处于激发态, 该受激发的电子再由高能态向低能态跃迁而发出的荧光辐射。发射的荧光光谱是受激发元素的特

征谱线, 其强度与该元素在样品中的含量成正比。因此, 利用 X 射线荧光, 对样品进行三维层析成像就可以得到样品的元素组成含量及其在样品内部的分布情况。实验研究证明, X 射线荧光层析成像技术在获取生物组织、工业材料等物质中元素的组成、分布信息方面是可行的。最近, X 射线荧光层析成像技术已经能够分辨出 10^{-9} g 的元素含量, 其元素的空间分布的分辨率达到微米量级^[6]。

在进行 X 射线荧光层析成像之前, 有一个问题是我们必须考虑的。我们知道, 当高能量的 X 射线与物质相互作用的时候, 除了一部分 X 射线透射和被吸收外, 不仅会发生光电反应而产生需要的 X 荧光外, 同时还会发生相干散射(瑞利散射)和非相干散射(康普顿散射)。这些散射就形成了在通常 X 荧光分析中的高能本底, 而 X 射线特征谱线就叠加在这样一个高能平台本底之上, 所需的荧光信号很容易被淹没。因此, 有必要采取一些行之有效的方法, 来消除背景散射光, 从而更准确地获得待测样品的荧光信号。

2 消除背景光的方法

有三种方法可以实现荧光谱线与背景分离, 降低背景光强度, 提高荧光信号的信噪比: 1) 探测器与入射 X 射线 90° 放置, 2) X 射线全反射, 3) 晶体色散聚焦。下面我们一一进行讨论。

2.1 探测器与入射 X 射线 90° 放置

在 X 射线荧光层析成像实验装置中, 通常使荧光信号探测器与入射 X 射线的方向垂直, 来减小背景散射光的影响, 同时避免了透射的 X 射线与荧光

* 国家 973 项目、国家自然科学基金(60278030)资助课题。

E-mail: honglanxie@163.com

收稿日期: 2002-04-09; 收到修改稿日期: 2002-05-23

信号相重叠。

下面我们从微分截面角度就消除相干散射和非相干散射作一简单讨论。我们知道 X 射线荧光强度及散射光强度与它们各自的微分截面成正比。X 射线荧光的微分截面 $d\sigma_F$ 为

$$d\sigma_F = \omega \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) \frac{\mu}{\rho} \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (1)$$

其中 ω 为待测元素的荧光产额,与入射 X 射线能量无关,对每种元素都有一个特定值; γ 为待测元素的吸收限跃变比; μ/ρ 为待测元素对入射 X 射线的质量吸收系数(其中 μ 为待测元素对入射 X 射线的线性吸收系数, ρ 为待测元素的密度); $d\Omega$ 为系统的立体角。

相干散射和非相干散射的微分截面与入射 X 射线的偏振性有关,这里我们只考虑线性偏振,因为 X 射线荧光层析实验所用的同步辐射 X 射线是高度线偏振光。不考虑原子间的相互作用,则相干散射的微分截面 $d\sigma_c$ 为

$$d\sigma_c = \frac{N_A r_e^2 f^2 \cos^2 \Theta}{A} d\Omega, \quad (2)$$

其中, N_A 为阿伏伽德罗常量, A 为原子量, r_e 为电子经典半径, f 为原子散射因子, Θ 为散射角。 f 的值随着散射角 Θ 和入射 X 射线波长变化而变。当 $\Theta = 0^\circ$ 时, $f = Z$ (Z 为待测元素的原子序数), $r_e = e^2/m_0 c^2 = 2.82 \times 10^{-13}$ cm, m_0 为电子静止质量。

在非相对论限制下,康普顿散射微分截面(即非相干散射截面)为

$$d\sigma_1 = \frac{1}{2} r_e^2 (1 + \cos^2 \Theta) d\Omega. \quad (3)$$

由(3)式、(4)式可知,当我们将探测器与入射 X 射线垂直放置时,即散射角 $\Theta = 90^\circ$ 时,探测器接收到的散射光最少,而荧光向各个方向辐射,其微分截面

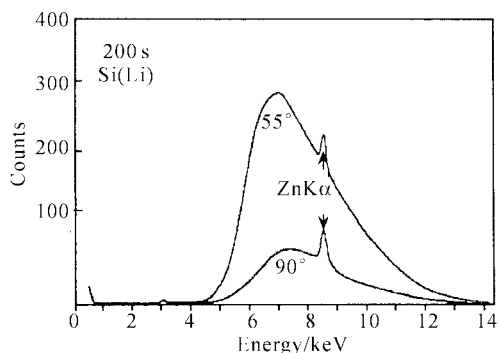


Fig. 1 Two X-ray fluorescence spectra when separation angle between incident X-rays and detector is 55° or 90° , respectively

与散射角无关。实验结果^[7](如图 1)也证明如此。图 1 是探测方向和入射 X 射线方向之间的夹角为 55° 和 90° 时, Si(Li) 探测器得到的两个 X 射线荧光光谱,由图 1 可见,后者的背底显著降低, Zn 峰的信噪比显著增大。

2.2 X 射线全反射

从经典的色散理论讲,并且在忽略量子效应和共振现象时,入射光打在样品平面上产生全反射的临界角 ϕ_c 是反射材料性质和光波波长的函数,即 $\phi_c = f(Z, \rho, A, \lambda)$, 这里 Z 为反射材料的原子序数。利用 X 射线的折射率(真空或空气到介质)小于和接近于 1 的特性,当 X 射线以很小的掠入射角(和样品表面的夹角为 1° 量级)入射时,会发生全反射。在与入射方向成 90° 处探测 X 射线荧光,就可以避免散射部分进入探测器,且此处背景散射光强度最小。文献[8]给出了未采用该技术的 X 射线荧光光谱图和在同样条件下,采用全反射的荧光光谱图^[8]。两图都是以铜作为 X 激发源的靶材料而得到的。从图中我们可以明显地看到散射的本底被消除的情况,样品荧光的散射本底比未采用全反射方法降低了大约四个量级。

2.3 晶体色散聚焦

由方法(1)的讨论可知,采用探测器与入射 X 射线方向成 90° 放置时,探测器所接收到的荧光信号信噪比最高,背景散射光强度最小。但是,从图 1 来看,散射光并没有被完全消除,在荧光谱线上还是叠加了相当强度的背底。由方法(2)的讨论可知,全反射时, X 射线掠射角极小,一般不会超过 $20' \sim 30'$, 近乎与样品表面平行, X 射线进入样品的深度仅为 nm 量级,它所激发出的荧光只是来自样品表层。而我们所需要得到的是样品内部元素组成的三维分布及含量信息。而且, X 射线荧光层析成像需要样品进行转动和平动,这样就很难时时处处都满足全反射条件。为了克服这两种方法的缺点,我们提出一种消除背景散射光的方法,就是利用一种新型的晶体单色器,来使散射光与荧光信号分离。这种晶体单色器也叫做双聚焦模式晶体单色器,它可作为带通滤波器,选择窄带能量范围的 X 射线荧光。其结构为一圆环状,按分析晶体的分类来说,应该属于弯曲反射型,按布拉格关系反射入射的 X 射线荧光,其晶体材料通常采用石墨晶体、氟化锂晶体等,因为这两种晶体在高温时,可以实现弯曲。其工作模式如图 2 所示。

这种双聚焦模式的晶体单色器可以沿着朝探测

器的轴心方向,把不同能量的X射线分开,通过调

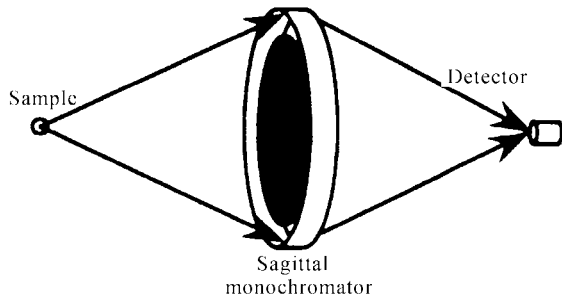


Fig. 2 Sketch map of working mode of sagittally focusing monochromator

节荧光探测器与样品的距离,来选择所需的具有特定能量的 X 射线荧光信号。它不仅能使所需的荧光信号与散射光分离,而且还可以使荧光信号在探测器上聚焦成一点。这样一来,不仅大大增强了荧光信号的强度,而且完全消除了背景散射光的影响。同时,因为该晶体单色器能够将荧光聚焦于探测器上的一点,因此可以允许使用小型的荧光信号探测器。从这一点来说,对于降低实验的设备成本来说是大有益的。

下面,我们从这种单色器的几何角度来理解它的单色化性能,如图 3 所示。

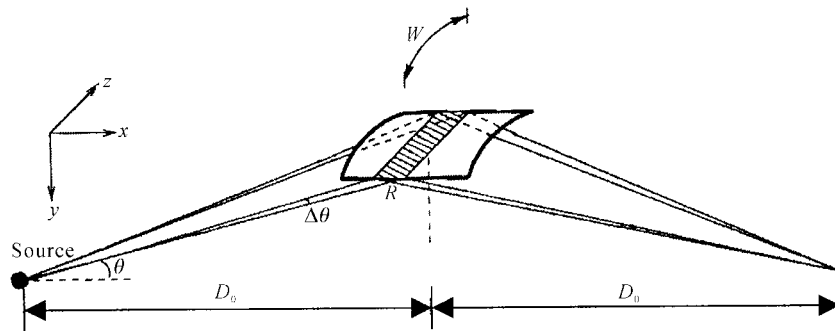


Fig. 3 The geometry of sagittally focusing crystal monochromator

单色器的曲率半径 r ,它与样品到单色器的距离 p ,及单色器到探测器的距离 q ,满足这样的关系式(类似于光学中的薄透镜成像公式):

$$\frac{1}{f_0} = \frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{2\sin\theta}{r}, \quad (4)$$

其中 f_0 为单色器的焦距, θ 为布拉格角。 $M = q/p$, M 为放大倍数,则在探测器表面上所聚焦的荧光的焦斑大小为 $a = M \cdot s$, s 为样品的大小。上图中,我们取 $p = q = D$,即放大倍数 $M = 1$,焦斑大小与样品大小相等,由(4)式得到

$$D_0 = r/\sin\theta. \quad (5)$$

即单色器的曲率半径 r ,样品到单色器的距离 D_0 ,单色器到探测器的距离 D_0 ,满足上述的关系式。在实际加工中,单色器最小的曲率半径一般为 100 mm 的量级,因为如果曲率半径过小的话,晶体材料有可能因为应变过大而断裂。对单晶硅来说,曲率半径 r 与晶体厚度 t 满足 $r = 1000t$,晶体厚度越小,加工单色器的曲率半径就可以越小,但当 $t < 0.1$ mm 时,如果没有机械变形的话,是很难固定和弯曲的,而机械变形必将引入单色器形状的不一致性,影响弯曲精度。对其它晶体材料,曲率半径与晶体厚度的关系也类似于此,即晶体材料的厚度 t 一般大于 0.1 mm,单色器的曲率半径 r 一般大于 100 mm。举例来说,

我们加工一个以石墨片为镶嵌的圆环状晶体单色器。石墨片厚度为 0.3 mm,粘贴在 Cu-Be 板上,该单色器的曲率半径为 110 mm。要从背景散射光中选择出 $E = 8.05$ KeV ($\lambda = 0.154$ nm) 的 CuK_α 线荧光,已知石墨晶体的面间距 $2d = 0.6708$ nm,由布拉格衍射公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ (取一级衍射, $n = 1$),可算出布拉格角 $\theta = 13.3^\circ$,根据(5)式可得样品到单色器及单色器到探测器的距离 $D_0 = 47.8$ cm。

这种单色器通过聚焦,不仅可以大大提高荧光探测器的收集荧光的效率,而且当它的角度接收范围足够大的时候,可以从很强的背景散射光中分离出所需的微弱的 X 射线荧光。其接收角范围表达为

$$\theta_\Lambda = \Delta\theta \left(\frac{w}{D_0} \cos\theta \right), \quad (6)$$

其中 $\Delta\theta$ 为单色器的镶嵌角宽度, w 为单色器的宽度。当单色器为一圆环时, $w = 2\pi r$,而 $D_0 = r/\sin\theta$,由此得

$$A_0 = \Delta\theta \left(\frac{w}{D_0} \cos\theta \right) = \Delta\theta \left(\frac{2\pi r}{r/\sin\theta} \cos\theta \right) = \Delta\theta 2\pi \sin\theta \cos\theta, \quad (7)$$

即,当单色器为一圆环状时,接收角范围与晶体的曲率半径及样品到单色器的距离无关,因此这种结构

对于晶体单色器来说应该是一种最佳的光学设计。取 $\Delta\theta = 0.5^\circ$, A_0 取立体角单位, 即球面度, 我们可依据上式, 画出单色器的立体接收角的范围与布拉格角的关系曲线, 如图 4 所示。

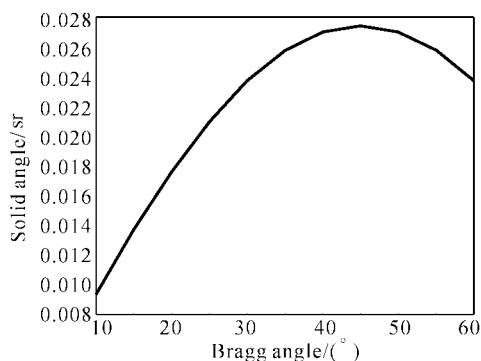


Fig. 4 Curve of solid angle acceptance of sagittally focusing monochromator depending on Bragg angle

从上图可以看出, 单色器截取某波长的 X 射线荧光的立体角范围与这种单色器晶体材料对该波长的 X 射线衍射的布拉格角大小密切相关。由图 4 可以看出, 在布拉格角为 45° 时, 单色器所截取的立体角最大, 为 2.74×10^{-2} sr。而平面晶体单色器所截取的立体角大小仅为 $10^{-8} \times 4\pi$ sr。双聚焦晶体单色器收集荧光的效率与该单色器所截取的立体角成正比, 还与晶体对 X 射线荧光的反射率成正比, 其收集荧光的效率一般比平面晶体单色器要高出好几倍。

3 X 射线荧光层析实验装置图

结合方法(1)和方法(3), 我们给出用双聚焦模式晶体单色器消除散射光的 X 射线荧光层析成像的实验装置图(图 5)。这个实验装置图是我们的一个方案, 具体实验系统的建设正在筹备中。

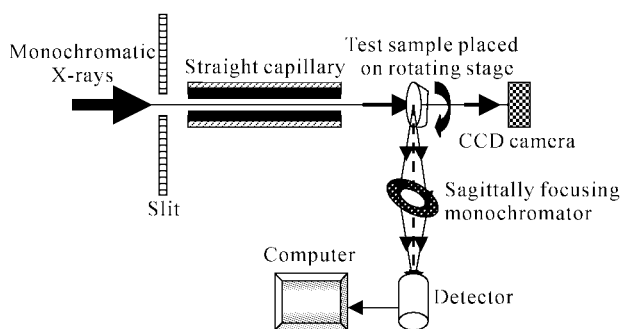


Fig. 5 Schematic diagram of fluorescent X-ray computed tomography with sagittally focusing monochromator

在这里, 我们简要介绍一下何谓层析。所谓层析就是通过对样品做不同角度下的投影来再现样品的内部结构在空间中的三维分布。由于从投影数据还原三维结构需要大量的数值计算, 因此这一技术从一开始就与计算机紧密相连, 并被称为计算机辅助断层成像技术 (Computed Tomography, 简称 CT)。根据样品在不同角度下的投影数据采用数值方法对样品的各个截面进行重建, 从而得到样品的三维分布。用一句简单的话来说, 就是借助物体的多重投影, 采用计算机技术来恢复原始物体的三维图像。

由图 5 可以知道, 经过单色化的 X 射线源通过光阑滤波和直的毛细管准直后变成微束 X 射线, 入射到待测样品上。样品置于旋转台上, 可进行旋转和上下平移。X 射线源的波长可调, 当入射的 X 射线波长稍稍短于样品中某特定元素的吸收限时, 该元素的原子受 X 射线光子激发而发射出特征谱线。在垂直于入射 X 射线方向, 放置一个双聚焦模式的晶体单色器, 经过该晶体单色器的分光 and 聚焦, X 射线荧光信号被探测器接收, 且此处背景散射光强度最小。探测器与计算机相连, 可以对数据进行实时的三维层析重构处理。从上图可以看出, 利用该实验装置不仅能够通过 X 射线荧光层析成像获得样品的元素含量和分布情况, 还可以在样品后放置一台 X 射线 CCD 相机, 接收透射过样品的 X 射线, 并利用三维层析重构算法, 就可以得到传统的基于吸收衬度的 X 射线层析图像。这样, 对于我们所要了解的待测样品就提供了更多更全面的信息。

结束语 综上所述, 本文讨论了三种消除 X 射线荧光层析成像中背景散射光的方法, 提出利用双聚焦模式晶体单色器的分光 and 聚焦特性, 及探测器与入射方向成 90° 放置, 使荧光信号与各种散射光分离, 消除 X 射线荧光层析成像中背景散射光的方法。这种方法因为它能提供更准确的样品内部元素的微量分布情况, 将使 X 射线荧光层析成像在微区分析方面得到更广泛的应用。

衷心感谢中科院高能物理研究所沈鼎昌院士对本工作的建议和指导。

参 考 文 献

- 1 Beckmann F, Bonse U, Biermann T. New developments attenuation and phase-contrast microtomography using synchrotron radiation with low and high photon energies. *Proc. SPIE*, 1999, **3772**:179~187

- 2 Momose A, Takeda T, Itai Y *et al.*. Recent observations with phase-contrast X-ray computed tomography. *Proc. SPIE*, 1999, **3772**:188~195
- 3 Simionovici A, Chukalina M, Günzler F *et al.*. X-ray microtome by fluorescence tomography. *Nucl. Instr. and Meth. (A)*, 2001, **467~468**(PT II):889~892
- 4 Ménez B, Simionovici A, Philippot P *et al.*. X-ray fluorescence micro-tomography of an individual fluid inclusion using a third generation synchrotron light source. *Nucl. Instr. and Meth. (B)*, 2001, **181**(1~4):749~754
- 5 Bosseau P. Determination of three-dimensional trace element distributions by the use of monochromatic X-ray microbeams. [Ph. D Dissertation], Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1986
- 6 Takeda T, Yu Q W, Yashiro T *et al.*. Human thyroid specimen imaging by fluorescent X-ray computed tomography with synchrotron radiation. *Proc. SPIE*, 1999, **3772**:258~267
- 7 Yao K, Kang S X, Sun X *et al.*. The use of synchrotron radiation X-ray fluorescence in microelemental analysis in plants. *Physics(物理)*, 2002, **31**(2):105~112 (in Chinese)
- 8 Tian Y H. Total reflection X-ray fluorescence analysis technique. *Dynamics Nuclear Physics(核物理动态)*, 1991, **8**(2):41~44 (in Chinese)

A Method of Eliminating Scattered Light in X-Ray Fluorescent Tomography

Xie Honglan Gao Hongyi Chen Jianwen Lu Peixiang Xu Zhizhan
(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy
of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 9 April 2002; revised 23 May 2002)

Abstract: The imaging principle of X-ray fluorescent tomography and its application in microanalysis field are introduced simply. Not only fluorescence but also various scattered light are produced while high energy X rays interact with substance. In order to eliminate the influence of these scattered light to imaging result, a method is proposed in which a doubly focusing crystal monochromator is placed normal to the accident X rays to separate X-ray fluorescence from the background and focus it to a point on the detector surface. The method not only enhances the intensity of X-ray fluorescence but also permits the use of a smaller detector.

Key words: X-ray optics; X-ray fluorescent tomography; crystal monochromator; synchrotron radiation