

文章编号: 0253-2239(2008)09-1833-04

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¹ 徐光瑜² 刘志国¹ 丁训良¹ 朱光华¹ 孙洪波¹ 刘 辉¹

¹ 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
² 山东水利职业学院, 日照 山东 276826

摘要 对大气颗粒物进行单颗粒 X 射线荧光(XRF)分析, 是一种识别大气颗粒物来源的有力手段。为了利用实验室 X 射线光源对大气颗粒物进行单颗粒 XRF 分析, 建立了基于整体毛细管 X 光透镜和实验室 X 射线光源的微束 X 射线谱仪。透镜焦斑处的功率密度增益在 10^3 数量级, 焦斑直径为 $30 \mu\text{m}$ 左右。该微束 X 射线谱仪对 Fe-K α 线的最小探测极限为 0.7 pg 。在 Mo 靶光源电压和电流分别为 30 kV 和 50 mA 的条件下, 利用该谱仪对直径为 $9 \mu\text{m}$ 的大气颗粒物单颗粒进行 XRF 分析时, 测谱时间在 180 s 左右。实验表明, 基于毛细管 X 光透镜和实验室 X 射线光源的微束 X 射线分析技术在大气颗粒物单颗粒分析中有着潜在的应用价值。

关键词 X 射线光学; 单颗粒 XRF 分析; 毛细管 X 光透镜; 大气颗粒物

中图分类号 O434.1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20082809.1833

Application of Monolithic Capillary X-Ray Lens in Analysis of Single Aerosol Particles

Sun Tianxi¹ Xu Guangyu² Liu Zhiguo¹ Ding Xunliang¹ Zhu Guanghua¹
Sun Hongbo¹ Liu Hui¹

¹ Key Laboratory of Beam Technology and Materials Modification, Ministry of Education, Beijing Radiation Center, Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China

² Department of Water Conservancy Engineering, Shandong Water Polytechnic, Rizhao, Shandong 276826, China

Abstract X-ray fluorescence (XRF) analysis of single aerosol particles is a useful tool for identifying origins of aerosol particles. A micro-XRF spectrometer based on a monolithic capillary X-ray lens (MCXRL) and laboratory X-ray source is designed in order to carry out the XRF analysis of single aerosol particles. The order of magnitude of the gain of power density of the MCXRL is 10^3 at the focal spot, and the focal spot size of the MCXRL is about $30 \mu\text{m}$. The minimum detection limit (MDL) of this spectrometer is 0.7 pg for the Fe-K α . The XRF spectrum of a single aerosol particle with a diameter of $9 \mu\text{m}$ is obtained within 180 s when the working voltage and current of a Mo rotating anode X-ray generator are 30 kV and 50 mA , respectively. The experimental results show that the designed spectrometer has potential applications in the analysis of single aerosol particles.

Key words X-ray optics; X-ray fluorescence analysis of single particles; capillary X-ray lens; aerosol particles

1 引言

大气颗粒物对环境和人类健康产生重要影响, 受到人们高度重视^[1~3]。随着分析技术的发展, 人们对大气颗粒物的研究已从早期的全颗粒物分析转

到了单颗粒分析^[4~6]。这是因为全颗粒物样品分析只能代表样品中组分的平均效果, 而单颗粒分析能够提供全颗粒物分析方法无法提供的大量信息; 由于单颗粒分析所需样品量可以很少, 所以, 进行单

收稿日期: 2008-01-08; 收到修改稿日期: 2008-01-24

基金项目: 2008 年度教育部科学技术研究重点项目(108125)、北京师范大学青年科学基金(104983)和应用光学北京市重点实验室建设项目(JD100270543)资助课题。

作者简介: 孙天希(1969-), 男, 讲师, 博士, 主要从事 X 射线分析技术应用研究、毛细管 X 射线光学器件的设计开发和应用研究、X 射线会聚技术研究。E-mail: stxbeijing@163.com

颗粒分析时,所需样品的采样时间短,对大气颗粒物短期组分变化的测量更精确。此外,单颗粒分析的数据可以作为人为源或自然源的“指纹”,所以,单颗粒分析已成为国际上表征大气颗粒物的重要手段。对大气颗粒物进行单颗粒分析的主要手段有电镜+能谱(SEM-EDX)、激光显微质谱(LAMMA)和显微质子诱导 X 射线荧光(Micro-PIXE)。目前,利用微区 XRF 分析技术对大气颗粒物进行单颗粒分析时,主要是借助于同步辐射光源 [6]。

毛细管 X 光透镜(MCXRL)是利用 X 射线全反射原理设计成的 X 射线光学器件,该类会聚透镜在微区 X 射线分析中有着广泛的应用[7,8]。近年来,国际上正在研究如何利用基于毛细管 X 光透镜和实验室 X 射线光源的微束 X 射线荧光谱仪对大气颗粒物进行单颗粒分析[9]。为此,建立了基于整体毛细管 X 光会聚透镜和实验室转靶 X 射线光源的微束 XRF 谱仪。研究了其性能,并且利用它对不同粒径的大气颗粒物进行了测量。

2 实 验

2.1 实验仪器

图 1 是基于整体毛细管 X 光透镜会聚和转靶 X 射线光源的微区 XRF 谱仪的示意图。光源是日本理学 12 kW 转靶 X 射线源,所用 Mo 靶光源的斑点

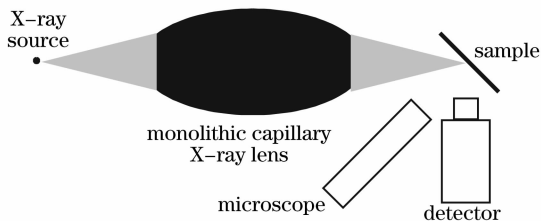
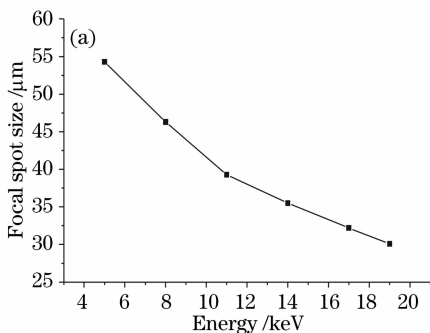


图 1 基于毛细管 X 光透镜的微束 X 射线荧光谱仪示意图

Fig. 1 Scheme of micro-XRF spectrometer based on MCXRL



为 $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ 。探测器是德国产的 XFlash Detector 2001,该探测器在 5.9 keV 的能量分辨率为 140 eV。

2.2 整体多毛细管 X 光透镜的性能

图 2 是毛细管 X 光透镜焦斑的照片。采用刀口扫描法测定透镜焦斑直径,图 3 是在 17 keV 时,利用刀口扫描透镜焦斑直径的积分和微分曲线图。其中,微分曲线的半峰全宽对应于透镜的焦斑直径。

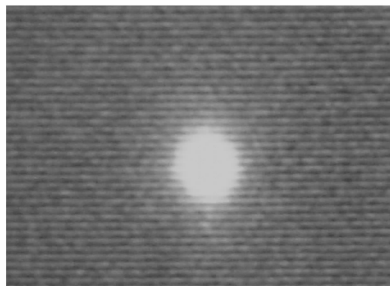


图 2 毛细管 X 光透镜焦斑照片

Fig. 2 Photograph of focal spot of capillary X-ray lens

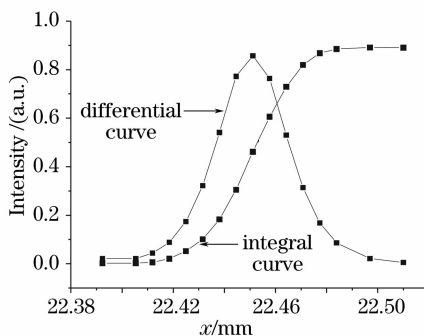


图 3 测量 X 光透镜焦斑直径时,对应于刀口扫描的微分曲线和积分曲线

Fig. 3 Differential and integral curves corresponding to knife-edge scan for measuring the diameter of focal spot of X-ray lens

整体毛细管 X 光透镜的焦斑直径随能量的变化关系如图 4(a)所示。在高能量范围内毛细管 X

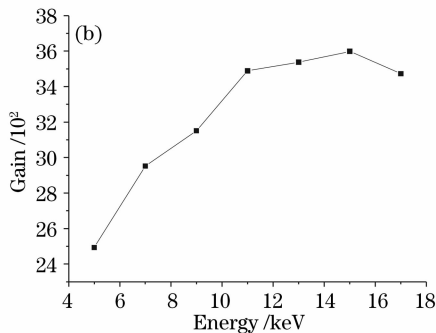


图 4 毛细管 X 光透镜焦斑直径(a),功率密度增益(b)与能量的关系

Fig. 4 Energy dependences of the input focal spot size (a) gain of power density (b) for MCXRL

光透镜的焦斑直径较小,这主要是因为在高能量点 X 射线发生全反射的临界角变小的缘故^[10]。整体毛细管 X 光透镜焦斑处的功率密度增益随能量的变化关系如图 4(b)所示。透镜的其它参量见表 1。

表 1 整体毛细管 X 光透镜的性能参量

Table 1 Parameters of MCXRL

Length /mm	85.6
Input diameter /mm	4.4
Output diameter /mm	3.2
Input focal distance /mm	69.6
Output focal distance /mm	14.2
Number of the capillary /ca	273000

表 2 谱仪的最小探测极限

Table 2 Minimum detection limit (MDL) of the proposed spectrometer

Element	Content /ng	Net peak /counts	Background /counts	MDL /pg
Fe	0.143	29210	1889	0.7
Cu	0.276	27780	1133	1.1

2.4 在大气颗粒物单颗粒分析中的应用

利用大气颗粒物分级采样器将大气颗粒物采到厚度 3 微米的麦拉膜上,控制采样时间,让颗粒物样品在麦拉膜上相互之间分开合适的距离,以便整体毛细管 X 光透镜的微焦斑可以只覆盖一个颗粒物。图 5 分别是直径为 9 μm 和 5 μm 的大气颗粒物单颗粒的 XRF 能谱,对应它们的测谱时间分别为 180 s 和 240 s,测谱时,Mo 靶光源的电流和电压分别为 30 kV 和 50 mA。在使用 Mo 靶光源的条件下,该谱仪能检测到的原子序数最小的元素是 Al,原子序

2.3 谱仪的最小探测极限

利用滴在 3 μm 厚麦拉膜(Mylar)上的标准溶液测量了该谱仪对不同元素的最小探测极限。最小探测极限 m_{MDL} 由下式计算得到:

$$m_{\text{MDL}} = 3.29 \cdot m_i N_{\text{B}}^{1/2} / N_{\text{N}}, \quad (1)$$

式中 m_i 是毛细管 X 光透镜焦斑内元素 i 的质量, N_{B} 和 N_{N} 分别是元素 i 特征线峰对应的本底计数和纯峰计数。

当 Mo 靶光源的工作电压和电流分别为 20 kV 和 30 mA 时,在测谱时间为 100 s 的实验条件下,该谱仪对于 Fe 和 Cu 的 K_{α} 线的最小探测极限见表 2。

数最大的元素是 Pb。

实验研究表明,对中等或重污染的大气颗粒物,该谱仪可以探测到直径为 0.5 μm 的大气颗粒物单颗粒。

为了进一步提高基于毛细管 X 光透镜的微束 X 射线荧光谱仪的性能,可以在探测器前添加一个多毛细管准直器,让毛细管 X 光透镜的出口焦斑和多毛细管准直器的入口焦斑处在共聚焦状态,这会进一步改善该谱仪的信噪比等性能^[11]。

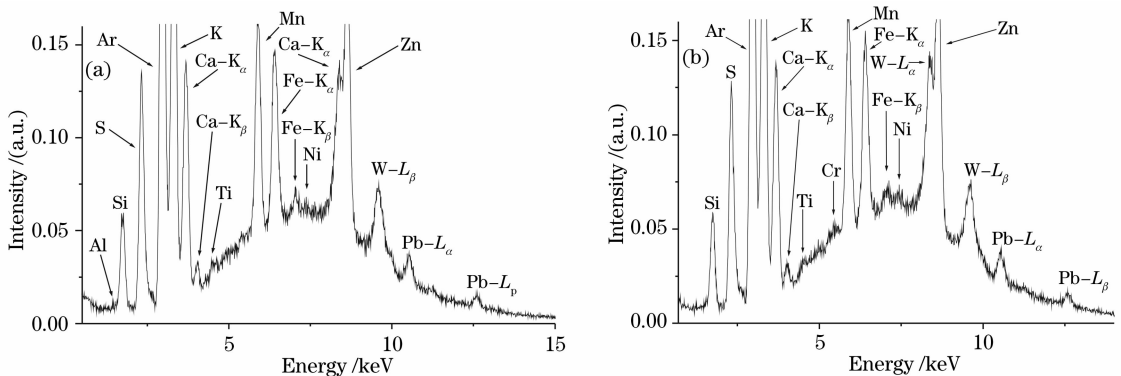


图 5 直径为 9 μm (a), 5 μm (b) 的单个大气颗粒物的 X 射线荧光谱(W 的 L_{α} 和 L_{β} 线来自靶源的污染)

Fig. 5 XRF spectrum of a single airborne particle with a diameter of 9 μm (a), 5 μm (b) (W- L_{α} and W- L_{β} are from the contaminations on X-ray source target)

3 结 论

毛细管 X 光透镜具有较小的焦斑,同时焦斑处具有较高的功率密度增益,因此提高了打在微小样品单位面积上 X 射线光通量,降低了谱仪的探测极

限,所以基于毛细管 X 光透镜的微束 X 射线谱仪适合于对大气颗粒物这样的微小样品进行单颗粒 XRF 分析。同时,由于毛细管 X 光透镜的制作过程简单,所以基于毛细管 X 光透镜和实验室 X 射线源

的微束 X 射线谱仪与同步辐射微区 XRF 装置以及显微原子诱导 X 射线荧光装置相比,前者便于推广。

参 考 文 献

- 1 Han Daowen, Liu Wenqing, Lu Yihuai *et al.*. A retrieve method for aerosol extinction coefficient based on Madaline networks[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 384~390
韩道文,刘文清,陆亦怀等. 基于 Madaline 网络的气溶胶消光系数反演算法[J]. *光学学报*, 2007, **27**(3): 384~390
- 2 Si Fuqi, Liu Jianguo, Xie Pinhua *et al.*. Determination of aerosol optical thickness and atmospheric visibility by differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 961~964
司福祺,刘建国,谢品华等. 差分吸收光谱技术监测气溶胶光学厚度及大气能见度的研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 961~964
- 3 Yang Hui, Liu Wenqing, Liu Jianguo *et al.*. Urban planetary boundary layer aerosol monitoring by Lidar at Beijing[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(9): 1255~1259
杨辉,刘文清,刘建国等. 激光雷达监测北京城区夏季边界层气溶胶[J]. *中国激光*, 2006, **33**(9): 1255~1259
- 4 Zhou Liuzhu, Gu Xuejun, Zhu Yuan *et al.*. Investigation of individual aerosol particles detection efficiency and matrix assisted laser desorption/ionization[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(1): 97~101
周留柱,顾学军,朱元等. 气溶胶单粒子的检测效率与基质辅助激光解吸电离研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(1): 97~101
- 5 Frank Zimmermann, Martin Ebert, Annette Worrigen *et al.*. Environmental scanning electron microscopy (ESEM) as a new technique to determine the ice nucleation capability of individual atmospheric aerosol particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**: 8219~8227
- 6 X. Li, W. Yue, A. Iida *et al.*. A study of the origin of individual PM_{2.5} particles in Shanghai air with synchrotron X-ray fluorescence microprobe[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, **260**: 336~342
- 7 Tianxi Sun, Zhiguo Liu, Xunliang Ding. Characterization of a polycapillary focusing X-ray lens for application in spatially resolved EXAFS[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **439**: 412~414
- 8 Tianxi Sun, Meirong Zhang, Xunliang Ding *et al.*. Characterization of polycapillary X-ray lens for application in confocal 3D energy dispersive micro X-ray diffraction experiments [J]. *J. Applied Crystallography*, 2007, **40**: 1169~1173
- 9 K. Nakano, K. Tanaka, X. Ding *et al.*. Development of a new total reflection X-ray fluorescence instrument using polycapillary X-ray lens[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, **61**: 1105~1109
- 10 Sun Tianxi, Xie Yaning, Liu Zhiguo *et al.*. Application of monolithic polycapillary half focusing X-ray lens in focusing the synchrotron radiation[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(4): 456~460
孙天希,谢亚宁,刘志国等. 利用整体毛细管 X 光半会聚透镜会聚同步辐射[J]. *中国激光*, 2006, **33**(4): 456~460
- 11 Tianxi Sun, Xunliang Ding, Zhiguo Liu *et al.*. Characterization of a confocal 3D micro X-ray fluorescence facility based on polycapillary X-ray optics and Kirkpatrick-Baez mirrors [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, **63**: 76~80