

X射线束斑强度分布对EDXRF分析精度影响研究

秦旭磊 端木庆铎 宋忠华 李野* 李坤 刘有银 王国政

长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022

摘要 能量色散X射线荧光(EDXRF)光谱法分析复杂背景样品中的低含量元素时,X射线散射产生的干扰会影响系统检测精度,而X射线散射与X射线束斑强度密切相关。利用微光像增强器采集了不同工作电流下X射线束斑的投影图像,用投影光斑外围杂散射线强度表征X射线散射强度,分析得到了减小X射线束斑强度的两种方式,即降低X射线管工作电流和减小准直器孔径。通过实验对比发现,利用EDXRF法分析样品中低组分元素时,用减小准直器孔径的方法来降低X射线散射,要比降低X射线管电流的方式更加有效,且减小准直器孔径的同时增大X射线管工作电流能够提高系统检测精度。实验结果表明,该方法检测土壤中微量元素Cr时,实际相对误差为0.9%~6.6%,相对标准偏差为0.7%~1.5%,经过*t*检验, $p>0.05$,测试结果在统计学上与标准样品结果无显著差异。

关键词 光谱学;射线强度;工作电流;准直器;杂散射线;射线光学

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0230002

Study on Influence of X-Ray Beam Spot Intensity on EDXRF Analytical Precision

Qin Xulei Duanmu Qingduo Song Zhonghua Li Ye Li Shen

Liu Youyin Wang Guozheng

School of Sciences, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract When energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectroscopy is used to analyze low-content element in samples with complicated background, interference from X-ray scattering will affect system detection precision, and X-ray scattering is closely related to X-ray beam spot intensity. A shimmer image intensifier is utilized to collect projection image of X-ray beam spot under different working current and the intensity of mixed and scattered ray around the projection flare is used to characterize X-ray scattering intensity, two methods to reduce X-ray beam spot intensity, *i.e.* reducing X-ray tube current and collimator diameter, are obtained so as to reduce the impact of the mixed and scattered ray on X-ray. It is found that when the EDXRF method is used to analyze low-content element in samples, the method of reducing collimator diameter is more effective than the method of reducing X-ray tube current for decrease of X-ray scattering, and the system detection precision can be improved when the collimator diameter is reduced and the X-ray tube current is increased meanwhile. The experimental results show that for detecting microelement Cr in the soil, actual relative error of this method is 0.9%~6.6%, and relative standard deviation is 0.7%~1.5%. p is higher than 0.05 in t test, and the test result has no significant difference with standard samples statistically.

Key words spectroscopy; ray intensity; working current; collimator; mixed and scattered ray; radial optics

OCIS codes 300.6560; 300.6210; 300.6280; 340.7440; 340.7480

收稿日期: 2014-08-12; 收到修改稿日期: 2014-09-25

基金项目: 国家自然科学基金(61107027)

作者简介: 秦旭磊(1981—),男,博士研究生,主要从事物理电子学方面的研究。E-mail: qxl@cust.edu.cn

导师简介: 端木庆铎(1969—),男,教授,博士生导师,主要从事物理电子学方面的研究。E-mail: duanmuqingduo@163.com

*通信联系人。E-mail: liyecust@163.com

1 引 言

能量色散X射线荧光(EDXRF)光谱分析技术被广泛地应用于金属冶炼、地质勘探、工矿开采、石油化工、生物医疗、刑侦调查、考古鉴定、污染监测等行业中。特别是EDXRF光谱仪不需要使用分光晶体和角度测量系统,探测器与样品之间无需复杂结构,使得探测器接收荧光辐射的立体夹角变大,接收效率得到提高,因此,即使EDXRF检测系统用小功率X射线管作为激发源,仍能获得满足探测器需要的计数率。然而,EDXRF光谱分析法在检测复杂背景中的低含量元素时,由于样品中待测元素荧光产出效率低,使得X射线散射产生的干扰影响EDXRF系统检测精度^[1-3]。

在能量色散X射线荧光光谱仪中,普遍采用X射线管作为X射线源,X射线光学系统由X射线管、组合滤光片和准直器构成^[4]。X射线管产生X射线,其强度可通过改变工作电流来调整;准直器的主要作用是限制X射线照射样品的区域;该研究中组合滤光片固定,不考虑其改变对X射线强度的影响。

EDXRF系统工作时,X射线管灯丝受热释放热电子,经高压加速后与靶材碰撞产生X射线,当X射线管工作电压不变时,X射线管工作电流越大,产生的热电子越多,激发出的X射线越强,因此,调整X射线管工作电流可以改变X射线束斑的强度^[5-7]。X射线通过准直器后,理想情况下投射到样品上的光斑尺寸与准直器开口几何投影一致,且X射线束投影光斑上的X射线强度呈高斯分布^[6],因此,调整准直器孔径尺寸可改变X射线束斑强度。

EDXRF法对样品中低含量元素进行检测时,为提高元素荧光产出率,常采用提高X射线管工作电流的方式,但是随着工作电流的增加,杂散X射线也随之增多,从而影响系统检测精度^[8-10]。如果在增大工作电流的同时,减小准直器孔径,可减少杂散X射线的产生,提高系统检测精度。

2 实验系统设计

通过研究X射线管工作电流与X射线束斑强度的关系以及准直器孔径与X射线束斑强度的关系,可以得到EDXRF系统检测复杂背景中低含量元素的最佳工作条件^[11]。EDXRF系统检测模型如图1(a)所示,为采集X射线光斑图样,将图1(a)中样品替换为像增强器[图1(b)],分别采集X射线管在相同工作电压、不同工作电流下的X射线光斑图样,图2为X射线在像增强器上投影的图像光路图。

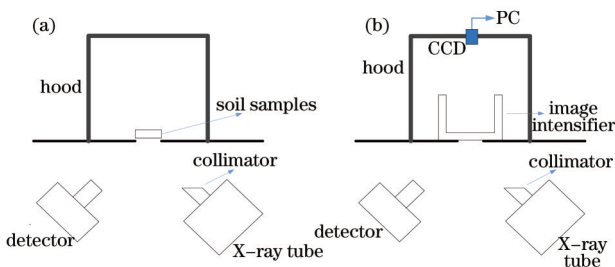


图1 实验装置示意图

Fig.1 Sketch of experimental setup

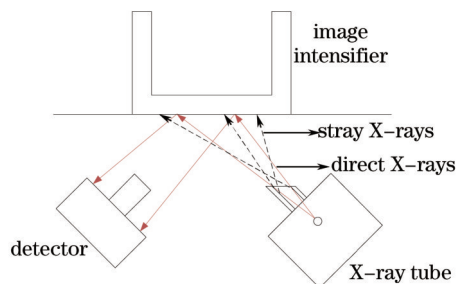


图2 X射线在像增强器上投影成像光路模型

Fig.2 Optical path diagram of projection imaging of X-ray tube on image intensifier

3 实验结果及讨论

3.1 X射线管工作电流变化

X射线经准直器后照射样品的光斑形状为准直器出口的投影,按照图1(b)进行实验,记录结果如图3所示。图像是在系统稳定工作条件下的相同时间范围内采集的。

从图3可以看出,当X射线管电压一定时,随着X射线管工作电流的不断增大,X射线束斑中心区束斑强度不断增加,这部分X射线是EDXRF能谱分析中产生X射线荧光信号的主要区域。

图4是杂散X射线在像增强器上投影光斑像素值的变化曲线,从图中可以看出,随着X射线管工作电流

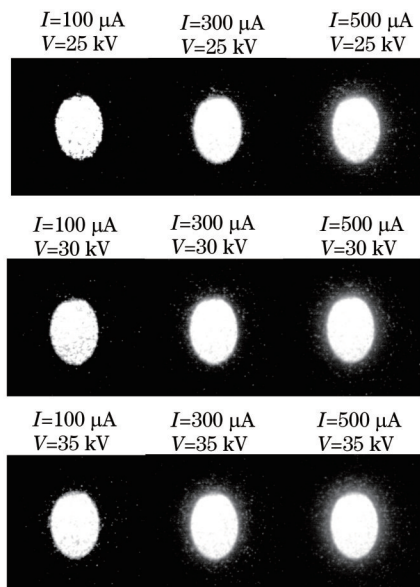


图3 X射线管不同工作条件下投影光斑的图像

Fig.3 Image of projection facula of X-ray tube under different operation conditions

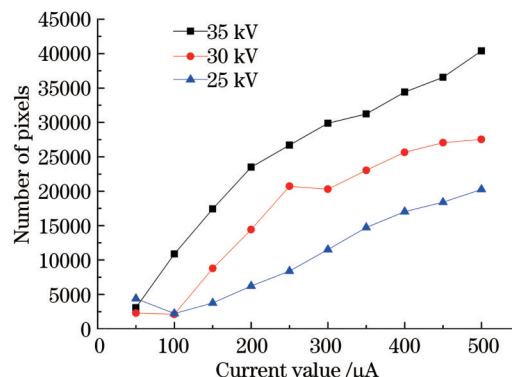


图4 杂散光斑像素值与X射线管工作条件的关系曲线

Fig.4 Relationship between pixel values of stray facula and operation conditions of X-ray tube

的不断增长, X射线束周围杂散X射线强度也随之增加, 这表明整个X射线投影光斑区域内, 杂散X射线出现几率随X射线工作电流的增加而增加, 而杂散X射线出现几率可表征X射线束的散射程度。

不改变测试电压和准直器孔径, 只改变X射线管工作电流, 采集样品光谱如图5所示, 由图可知, 减小X射线管工作电流, 虽然能够降低杂散X射线强度, 但当X射线管工作电流太小时, 由于照射到样品上的X射线光子数量少, 导致待测元素荧光被探测器接收的几率变小, 微量元素的X射线荧光计数值很低; 随着X射线管工作电流增加, 待测元素X射线荧光计数值增加, 但常量元素的谱线会将其附近微量元素的谱线淹没。因此, 在测试复杂背景中的微量元素时, 应根据系统参数合理选择X射线管工作电流。

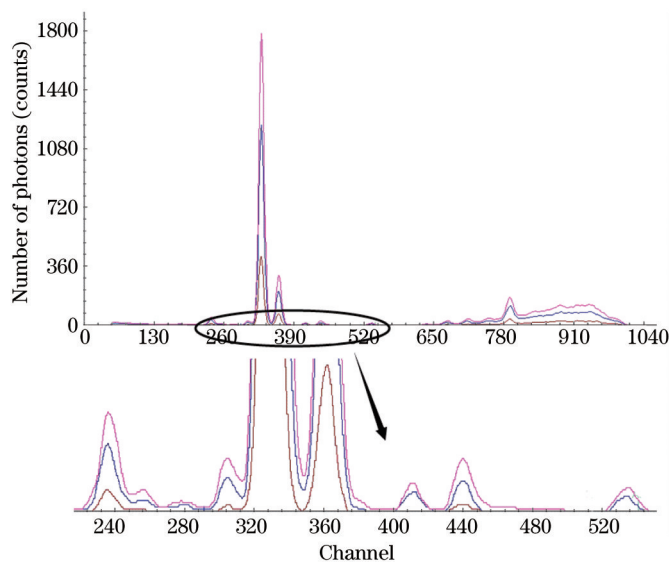


图5 不同电流值条件下的样品光谱图

Fig.5 Sample spectra under different current

3.2 准直器孔径变化

图6是X射线束斑强度分布与准直器孔径的关系, h 为准直器孔的直径。改变准直器孔径尺寸能够改变X射线束斑面积, 但不会改变X射线束斑中心区域的强度, 因此, 当准直器孔径尺寸增加时, X射线束斑面积

会增大, X射线束斑沿直径方向强度逐渐减弱; 当准直器孔径减小时, X射线束斑面积也随之减小, 但在一定范围内, 单位面积内的 X射线束强度增加, 且束斑强度集中, 有利于 EDXRF 探测器对荧光信号的采集^[12-14]。

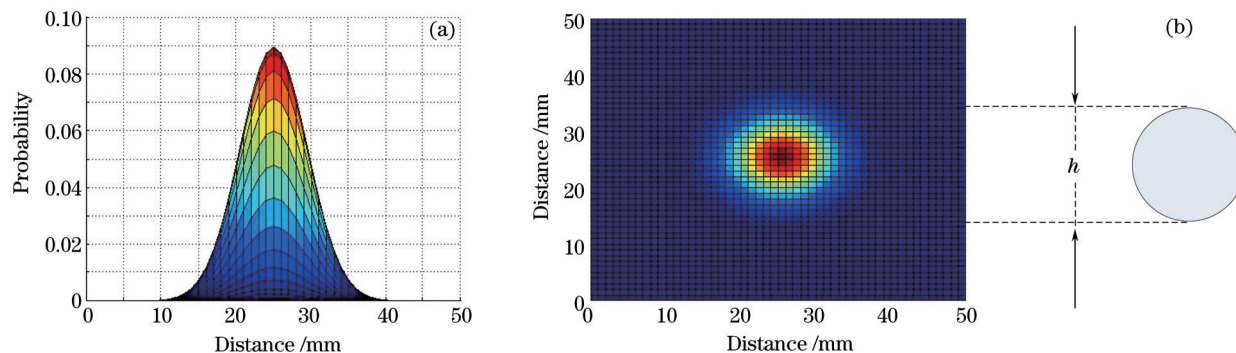


图 6 X射线束斑与准直器孔径的关系

Fig.6 Relationship between X-ray beam spot and collimator aperture

在相同电流条件($I=150 \mu A$)下, 用直径 h 为 8、6、4、2 mm 的 4 种准直器检测土壤样品, 对每种准直器测试的能谱峰值计数(测试 5 次取平均值, 每次测试时间为 1 min), 结果如表 1 所示(Fe 为土壤中的常量元素, Cr 为微量元素)。

表 1 不同准直器孔径时土壤中两种元素的峰值计数值

Table 1 Peak count values of two elements in soil under different collimator apertures

Diameter /mm	8	6	4	2
Fe	3613	2215	1232	306
Cr	-	-	52	15
Sr /%	100	44.75	75	93.75
Ds /%	100/-	39/-	66/-	91.6/71.2

表 1 中 Sr 为准直器孔当前面积与最大面积之比, Ds 为元素能谱峰值当前计数值与最大孔径计数值之比, 从表中可以看出, 测试土壤中常量 Fe 元素时, 系统荧光计数值较高, 土壤中微量重金属元素 Cr 的计数值较低; Ds 递减速率小于 Sr 递减速率, 与 X 射线束强度成高斯分布相符; 测试土壤中微量重金属元素时应选用较小的准直器孔径, 根据表 1 数据, 选用直径为 4 mm 的准直器较为合适。

3.3 测试精度

对标准土样(标准 1:GBW-08301, 标准 2:GSD-9, 标准 3:GSD-4)中的 Cr 元素含量进行测试, 测试结果如表 2 所示。

表 2 测试结果

Table 2 Test results

No.	Element	Test results / (mg/kg)						Average \bar{X} / (mg/kg)	Standard substance / (mg/kg)	RE /%	RSD /%
		1	2	3	4	5	6				
1	Cr	83.3	85.2	84.1	84.6	85.3	82.1	84.1	90±8	6.6	1.5
2	Cr	85.5	83.7	84.6	83.2	84.4	83.8	84.2	85±10	0.9	1.0
3	Cr	79.9	79.1	78.4	78.8	79.2	79.8	79.2	81±9	2.2	0.7

由表 2 可知, EDXRF 谱仪的实际相对误差为 0.9%~6.6%, 相对标准偏差为 0.7%~1.5%, 经过 t 检验, $p > 0.05$, 说明实验中使用 EDXRF 光谱仪的测试结果在统计学上与标准样品结果无显著差异。

4 结 论

利用 X 射线束投影光斑的分布特点分析杂散 X 射线对 EDXRF 系统精度的影响, 通过改变 X 射线管工作电流和 X 射线准直器孔径尺寸的方法调整 X 射线束斑在样品上的分布强度, 可以降低杂散 X 射线的荧光产生几率, 提高探测灵敏度。利用 EDXRF 系统分析土壤中的金属元素时, 需要根据实际系统参数, 确定 X 射线

管工作电流和准直器孔径尺寸,有利于检测精度的提高。

参 考 文 献

- 1 Cao Pengfei, Li Hongning, Luo Yanlin, *et al.*. Selection of feature bands for *Phaseolus vulgaris* leaves based on multi-spectral imaging [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(1): 011101.
曹鹏飞, 李宏宁, 罗艳琳, 等. 基于多光谱成像选取四季豆叶片的特征波段[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(1): 011101.
- 2 Han Shunli, Hu Weiliang, Luo Wenjian, *et al.*. Research on ultraviolet scene simulation based on spectrum radiation characteristics and image enhancement [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(s1): s115002.
韩顺利, 胡为良, 罗文健, 等. 基于光谱辐射特性及图像增强的紫外场景仿真研究[J]. *中国激光*, 2013, 40(s1): s115002.
- 3 Yu Zhijing, Tao Hongwei. Investigation of the optimal light condition on digital image correlation method [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(10): 101201.
于之靖, 陶洪伟. 数字散斑相关技术最优光照条件研究[J]. *激光与光电子学展*, 2014, 51(10): 101201.
- 4 Han Ping, Wang Jihua, Lu Anxiang, *et al.*. Analysis of heavy metal in soil with portable X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 826-829.
韩平, 王纪华, 陆安祥, 潘立刚便携式X射线荧光光谱分析仪测定土壤中重金属[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(3): 826-829.
- 5 S Yi, B Mu, X Wang, *et al.*. A four-channel multilayer KB microscope for high-resolution 8-keV X-ray imaging in laser-plasma diagnostics [J]. *Chin Opt Lett*, 2014, 12(1): 013401.
- 6 Sun Tianxi, Liu Hehe, Liu Zhiguo, *et al.*. Application of confocal micro X-ray fluorescence technique based on polycapillary X-ray lens in analyzing medicine with capsule [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(1): 0134001.
孙天希, 刘鹤贺, 刘志国, 等. 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[J]. *光学学报*, 2014, 34(1): 0134001.
- 7 Li Lulu, Zhao Wenchuan, Wu Fan, *et al.*. Analysis and improvement of characteristic points extraction algorithms in camera calibration [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(5): 0515002.
李璐璐, 赵文川, 伍凡, 等. 摄像机标定中的特征点提取算法研究与改进[J]. *光学学报*, 2014, 34(5): 0515002.
- 8 H E Lee, M J Lee, W S Kim, *et al.*. In-line monitoring and interpretation of an indomethacin anti-solvent crystallization process by near infrared spectroscopy (NIRS)[J]. *Int J Pharm*, 2011, 420(2): 274-281.
- 9 Liu Yande, Wan Changlan, Sun Xudong, *et al.*. Application of X-ray fluorescence spectrometer technique in detection of heavy metal [J]. *Laser & Infrared*, 2011, 41(6): 605-611.
刘燕德, 万常澜, 孙旭东, 等. 射线荧光光谱技术在重金属检测中的应用[J]. *激光与红外*, 2011, 41(6): 605-611.
- 10 Teng Yanguo, Tuo Xianguo, Ni Shijun, *et al.*. Application of EDXRF in assessing heavy metal pollution in soil [J]. *Nuclear Techniques*, 2003, 26(6): 440-443.
滕彦国, 庾先国, 倪师军, 等. EDXRF方法在土壤重金属污染评价中的应用[J]. *核技术*, 2003, 26(6): 440-443.
- 11 H Salem. Selective spectrophotometric determination of phenolic β -lactam antibiotics in pure forms and in their pharmaceutical formulations [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 515(2): 333-341.
- 12 Wang Xiaohuan, Meng Qingfen, Dong Yaping, *et al.*. Rapid determination of major and trace elements in the salt lake clay minerals by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(3): 829-833.
王小欢, 孟庆芬, 董亚萍, 等. X射线荧光光谱法快速分析盐湖粘土矿物元素含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(3): 829-833.
- 13 B J Shaw, D J Semin, M E Rider, *et al.*. Applicability of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) as a screening platform for pharmaceutical inorganic impurity analysis [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2012, 63: 151-159.
- 14 F J Antosz, Y Q Xiang, A R Diaz, *et al.*. The use of total reflectance X-ray fluorescence (TXRF) for determination of metals in the pharmaceutical industry [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2012, 62: 17-22.

栏目编辑: 吴秀娟