

# 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

王君玲 段泽明 曹金浩 刘志国 潘秋丽 李融武 程琳

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,北京 100875

**摘要** 能量色散的 X 射线散射(EDXRS)技术是一种识别液体种类的有效方法。实验用毛细管 X 光半透镜代替狭缝,用能量色散的 X 射线散射技术进行液体种类的识别研究。实验结果表明,两个毛细管 X 光半透镜组成的准直系统,能显著地提高光源的 X 射线利用效率,提高散射能谱的分辨率等;毛细管半透镜组成的能量色散 X 射线散射方法是一种良好的液体种类和含量的识别技术,在液体的种类和含量的识别领域有广泛的应用前景。

**关键词** 散射;毛细管 X 光透镜;能量色散 X 射线散射;分子

中图分类号 O434.19

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0129003

## Study of Energy Dispersive X-Ray Scattering Technique with Polycapillary X-Ray Optics for Identification of Sorts of Liquids

Wang Junling Duan Zeming Cao Jinhao Liu Zhiguo Pan Qiuli Li Rongwu Cheng Lin

Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, School of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China

**Abstract** Energy dispersive X-ray scattering (EDXRS) technique is an effective method for identification of sorts of liquids. In this experiment, the polycapillary X-ray half optics is used to replace the slits of the EDXRS to identify the sorts of the liquid samples. The experimental results show that alignment system consists of the two polycapillary X-ray half optics can improve the efficiency of X-ray source and the resolution of the scattering spectrum. The EDXRS with polycapillary X-ray half optics is an appropriate method to identify the sorts and concentrations of liquids, and has a widely applications for the identification of sorts of liquids.

**Key words** scattering; polycapillary X-ray half optics; energy dispersive X-ray scattering; molecules

**OCIS codes** 290.5840; 160.2750; 300.6560

## 1 引言

能量色散的 X 射线散射(EDXRS)已经被广泛应用于液体物质种类识别的研究中<sup>[1,2,3,4]</sup>。当液体中分子或离子等与入射的 X 射线相互作用时发生衍射或散射,在小角度范围内能探测到分子或离子等衍射或散射的信号,从而获得液体分子结构的内部信息,进行液体种类的识别。Yu 等建立了能量色散的 X 射线散射装置并开展了液态物质种类识别的研究,取得了一系列进展<sup>[5-6]</sup>。然而,能量色散 X 射线散射的分析需要使用多组狭缝对入射的 X 射线束进行准直,同时为了保证测量结果有良好的角分辨率,需要在 X 射线探测器前面加一组狭缝,对衍射或散射的 X 射线束进行准直。装置中多组狭缝的准直,虽然保证了测量结果的准确性,但同时也造成大量 X 射线的损失。20 世纪 80 年代以来,多种 X 射线聚焦、准直的光学器件[包括衍射式菲涅耳

收稿日期: 2015-08-18; 收到修改稿日期: 2015-09-13

**基金项目:** 国家自然科学基金(11175022, 11575026)、中央高校基本科研业务费专项资金(2014KJJC06)、2014 年度首都科技条件平台科学仪器开发培育项目(Z141100003414012)

**作者简介:** 王君玲(1991—),女,硕士研究生,主要从事核技术及其应用方面的研究。E-mail: enjoying00@163.com;

**通讯作者:** 程琳(1969—),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事核技术及其应用专业方面的研究。

E-mail: chenglin@bnu.edu.cn

波带片,反射式 Krikpatrick-Baez(K-B)镜,折射式复合折射透镜等]不断发展,然而上述光学器件主要获得单色 X 射线或者波段较窄的 X 射线,很少被应用于多波段 X 射线的 EDXRS 的研究中<sup>[7-9]</sup>。毛细管 X 光透镜是 20 世纪 90 年代发展起来的一种基于全反射原理的聚焦 X 射线光学器件,实现了对宽波段 X 射线的调控,极大地提高了 X 射线的利用效率。它将从点光源发出的 X 射线束在空心毛细玻璃管的内壁以全反射的方式传输,再利用空心玻璃导管的弯曲将 X 射线束聚焦成直径几十微米的焦斑,并且使 X 射线的强度提高 2~3 数量级<sup>[10-11]</sup>。同理,毛细管半透镜可利用全反射的方式将点光源激发出的 X 射线束准直成发散度很小的 X 射线束,进行 X 射线衍射或散射的分析;此外,毛细管半透镜利用全反射的方式将发散度很小或平行的 X 射线束会聚成一点,用小面积窗口的 X 射线能谱探测器测量,可以缩短入射 X 射线与样品之间的距离或衍射 X 射线与探测器之间的距离,提高 X 射线的利用效率。因此,本文尝试用毛细管 X 光半透镜将点光源的 X 射线管激发出来的 X 射线准直成小发散度的 X 射线束去照射液体样品,同时用小面积窗口的能谱 X 射线探测器收集毛细管半透镜会聚出来的 X 射线衍射或散射信号,进行液体种类的识别研究。

## 2 实 验

### 2.1 实验装置

能量色散的 X 射线散射实验工作在日本理学 D/MAX X 射线衍射仪配备的小角散射装置上进行。实验装置由 50 kV 高压电源、2 kW 的 Mo 靶 X 射线管(点光源,光斑 1 mm×1 mm)、毛细管半透镜 A(前焦距  $f_1 = 100.7$  mm,长度  $L_1 = 53.5$  mm,入口端外径  $R_1 = 6.4$  mm,出口端外径  $R_2 = 7$  mm)、多毛细管半透镜 B(长度  $L_2 = 47.6$  mm,入口端外径  $R_3 = 7$  mm,出口端外径  $R_4 = 6.4$  mm)、美国 Amptek 公司 XR-100SDD X 射线探测器(窗口活面积 25 mm<sup>2</sup>,对 Mn-K $\alpha$  的能量分辨率 125 eV)、PX5 多道分析器和转角系统组成。从点光源 X 射线管激发出的 X 射线,经毛细管半透镜 A 会聚成小发散度的 X 射线束后照射在样品上,X 射线照射样品的光斑直径为 4 mm 左右。从液体样品衍射或散射出来的 X 射线被毛细管半透镜 B 会聚成直径小于 1 mm 的 X 射线束,被 XR-100SDD X 射线探测器探测。步进电机驱动 X 射线探测器以样品为圆心转动,转角精度 0.01°。能量色散的 X 射线散射装置的整体示意图如图 1 所示。

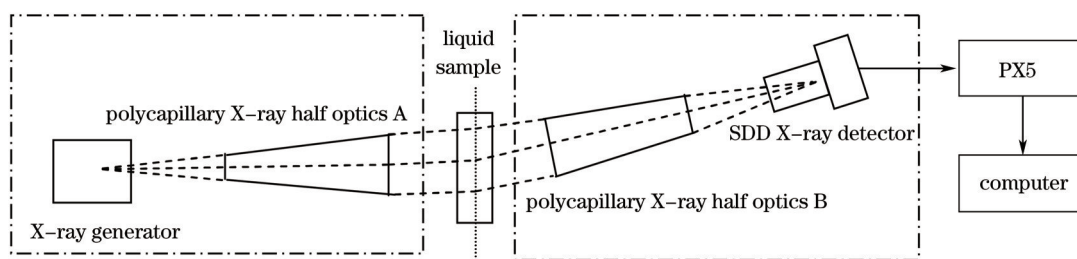


图 1 多毛细管半透镜的能量色散 X 射线散射装置

Fig.1 Energy dispersive X-ray scattering device with polycapillary X-ray half optics

### 2.2 实验条件的探索

散射 X 射线波长  $\lambda$ 、散射角  $\theta$  与散射参数动量转移  $q$  之间的关系为:

$$q = \frac{1}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{E}{hc} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (1)$$

式中  $h$ 、 $c$  为普朗克常数与光速, $E$  为散射光子的能量<sup>[6]</sup>。 $E$  的单位用 keV 表达时, $q$  的单位为 nm<sup>-1</sup>。影响散射参数动量转移  $q$  的主要因素是照射样品的 X 射线的能量和探测 X 射线衍射  $\theta$  角的大小。照射到样品上的 X 射线能量由 X 射线管的电压和毛细管半透镜 A 的传输效率决定(毛细管 X 光透镜对能量在 2~12 KeV 的 X 射线有较高的传输效率,对高能 X 射线有较低的传输效率<sup>[12]</sup>);而 X 射线衍射  $\theta$  角由 X 射线探测器的角度和毛细管半透镜 B 至样品的距离决定(毛细管半透镜 B 主要收集满足在毛细管内壁发生全反射或直接穿过空心毛细管的 X 射线,毛细管半透镜 B 至样品的距离不同,同一能量的 X 射线入射毛细管半透镜 B 的角度不同)。

因此,在 X 射线管电压为 50 kV,电流为 2 mA,探测时间为 90 s 的条件下,用移液枪准确量取 10 ml 的丙酮试剂装载在 PP 材质的试管(聚乙烯塑料)进行直接测试,探索 X 射线探测器的探测角度和 X 射线探测器至

样品的探测距离。将 X 射线探测器置于与液体样品距离 20 cm 处,与入射 X 射线束的夹角分别为 0.5°、1°、2°、3°、4°、5°、6° 的角度处探测丙酮的 X 射线散射谱图,得到 X 射线探测器探测距离相同但角度不同的丙酮的能量色散 X 射线散射谱,如图 2(a)所示。此外,将 X 射线探测器置于相同的散射角度 1° 的条件下,测量 X 射线探测器距离样品的距离为 20、50、100、150、200 cm 处的丙酮样品的能量色散 X 射线散射谱,如图 2(b)所示。

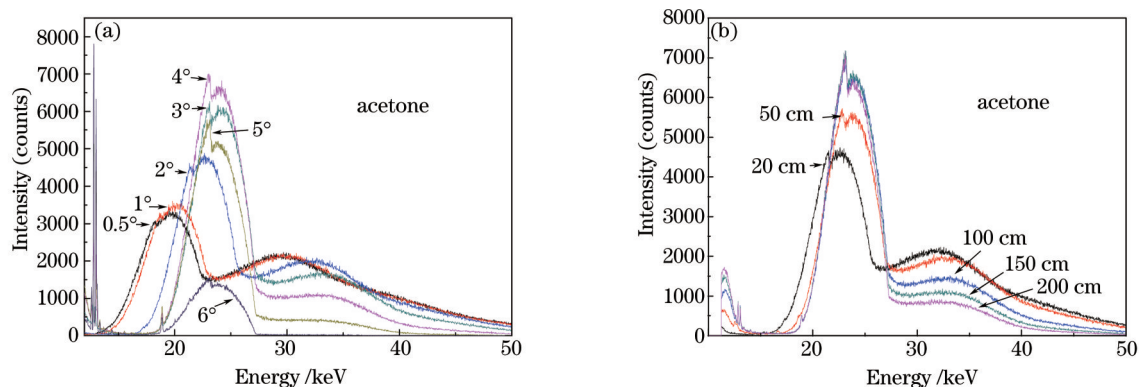


图 2 不同角度和位置处丙酮的能量色散 X 射线能量散射谱。(a) 同一位置不同角度处丙酮 X 射线能量散射谱图; (b) 同一角度不同位置处丙酮 X 射线能量散射谱图

Fig.2 Energy dispersive X-ray scattering spectra of acetone at different angles and positions. (a) Energy dispersive X-ray scattering spectra of acetone at different angles in the same position; (b) Energy dispersive X-ray scattering spectra of acetone at different positions in the same angle

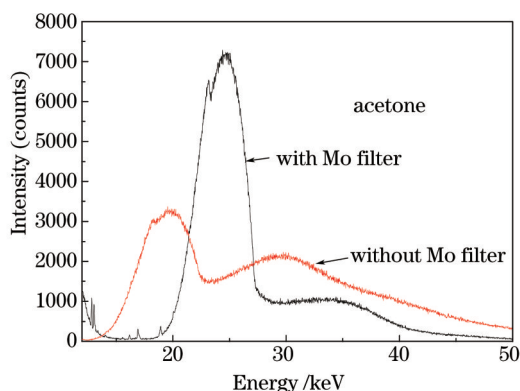


图 3 Mo 吸收片对丙酮样品的能量色散 X 射线能量散射谱图的影响

Fig.3 Effect of Mo absorption on the energy dispersive X-ray scattering spectra of acetone

从图 2 可以看到,液体样品的毛细管 X 光透镜的能量色散 X 射线散射谱出现两个散射峰,这与采用狭缝准直的能量色散 X 射线散射谱显然有不同之处<sup>[6]</sup>,但却提高了液体样品种类识别的准确度。由于毛细管 X 光透镜对不同能量的 X 射线传输效率不同,从而改变了入射样品的 X 射线能谱的强度和能量分布<sup>[13-15]</sup>。如果在样品前放一厚度为 64  $\mu\text{m}$  金属 Mo 的吸收片,吸收入射样品的低能量 X 射线,测量得到在有 Mo 吸收片和无 Mo 吸收片的条件下丙酮样品的能量色散 X 射线散射谱(见图 3)。从图 3 可以看出,用 Mo 吸收片吸收入射样品的低能量 X 射线后,丙酮样品的能量色散 X 射线散射谱的第一个散射峰的强度增大,但第二个散射峰的强度下降,近乎与本底接近,所测 X 射线散射谱与传统的采用狭缝准直的 X 射线散射谱接近,降低了散射能谱的分辨率。因此,用毛细管 X 光透镜的液体能量色散 X 射线的散射能产生两个满足实验需求的散射峰,能提高对液体样品的识别能力和识别的准确度。由于两个毛细管半透镜组成的准直系统具有良好的准直性,导致在散射角度小于 4° 时, X 射线探测器的计数显著降低[见图 2(a)]。

从图 2(a)和图 2(b)的实验结果可以看出, X 射线探测器在散射角度为 1° 和距离样品的距离为 20 cm 的位置能得到满足实验需求的丙酮样品的散射能谱图的强度。因此,选择 X 射线探测器在散射角度为 1° 和距离样品的距离为 20 cm 的条件下,进行以下液体样品的识别研究。

### 2.3 液体物质的识别

利用实验装置分别对乙醇水溶液(25%、50%、75%、100%)、65% HNO<sub>3</sub>、40% HF、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液和去离子 H<sub>2</sub>O 等5种不同种类的液体样品进行识别研究。用移液枪准确量取上述试剂 10 ml, 装载在 PP 材质试管(聚乙烯塑料)中, 在 X 射线管电压为 50 kV, 电流为 2 mA, X 射线探测器的探测活时间为 90 s, 散射角度为 1° 和 X 射线探测器距离样品的距离为 20 cm 的条件下进行测量。测量得到不同浓度下的乙醇水溶液的能量色散 X 射线散射谱图如图 4(a) 所示。HNO<sub>3</sub>、HF、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 4 种液体样品的能量色散 X 射线散射谱图示于图 4(b)。

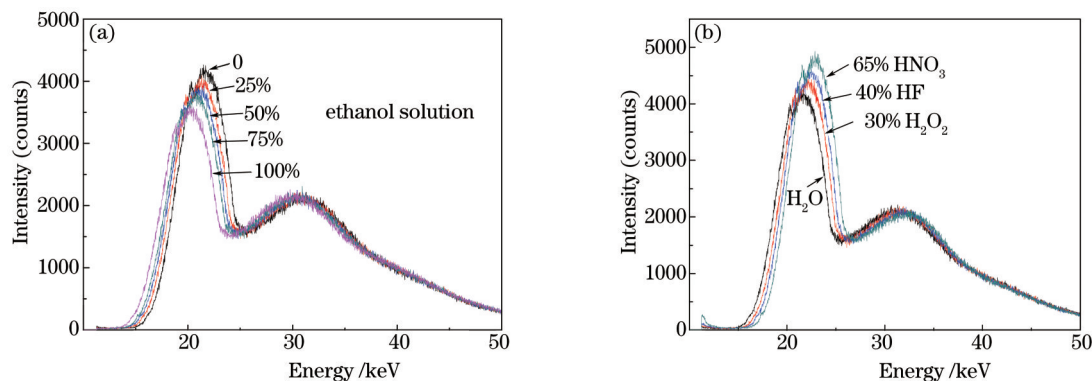


图4 不同种类的液体样品的能量色散X射线散射谱。(a)不同浓度的乙醇溶液能量色散X射线散射谱;  
(b) HNO<sub>3</sub>、HF、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O 4种不同种类的液体样品X射线散射谱

Fig.4 Energy dispersive X ray scattering spectra of different kinds of liquid samples. (a) Energy dispersive X-ray scattering spectra of ethanol solution in different concentrations; (b) Energy dispersive X-ray scattering spectra of HNO<sub>3</sub>, HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

## 3 结果与讨论

从图4可以看出,两个毛细管X光半透镜的不同浓度的乙醇溶液和酸溶液的能量色散X射线散射谱有很大的差异,很容易从散射谱中进行液体种类和含量的识别。但不同浓度的乙醇溶液随溶液浓度的提高,其能量色散的X射线散射峰向低能量的方向移动;而H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HF、HNO<sub>3</sub>3种液体样品的X射线散射峰却向高能的方向移动。其中H<sub>2</sub>O和HF的分子量相同,但他们的能量散射谱却显然不同。不同种类和含量的液体物质的X射线散射峰位的偏移与液体内部的分子结构有关<sup>[16-17]</sup>,由于液体物质内部原子或分子化学键强弱不同导致其对入射光子的散射能力不同。当分子化学键强度较大时,成键原子的原子核对外电子束缚能力较强,此时入射光子与核外电子发生碰撞近似与整个粒子发生碰撞,入射光子能量损失较小;反之,当化学键强度较小时,入射光子发生碰撞后能量损失较大。如将HNO<sub>3</sub>、HF、H<sub>2</sub>O试剂进行对比,其中HNO<sub>3</sub>试剂中存在的化学键种类较多,如H<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子等形成的离子键、水分子或NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子内部共价键、水分子间或NO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子内部氢键等;HF试剂中存在的化学键有HF分子或水分子内部共价键及分子间氢键、部分电解离子键等;水中仅存在水分子内部共价键及分子间氢键、部分离子键等。综合对比化学键类型、键能发现,水中化学键强度较小,即水分子对内部电子的束缚能力较小,可能造成H<sub>2</sub>O分子与入射光子作用较为明显,使X射线散射峰位向低能量的方向偏移,反之,HNO<sub>3</sub>等X射线散射谱图散射峰位向高能的方向偏移。

## 4 结 论

实验用毛细管半透镜准直的能量色散X射线散射装置,进行液体种类的识别研究。实验结果表明,毛细管半透镜完全可以代替传统能量色散的X射线散射装置中准直狭缝,并且有效地提高X射线的利用效率。实验中用100 W功率的X射线源(50 kV, 2 mA)和25 mm<sup>2</sup>小面积窗口的能谱X射线探测器实现了能量色散的X射线散射进行液体种类的识别,并且提高了液体散射能谱的分辨率(X射线散射谱图出现两个散射能峰)。如果应用此装置,结合因子分析等多元统计的数据处理方法,建立多种液体物质的能量色散X射线散射数据库,完全有可能实现不同含量和种类的液体样品的快速识别的检测,在液体的种类和含量的识别领域有广泛的应用前景。

## 参 考 文 献

- 1 Lorenzo Gontrani, Olga Russina, Flaminia Cesare Marincola, *et al.*. An energy dispersive x-ray scattering and molecular dynamics study of liquid dimethyl carbonate[J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 131(24): 244503.
- 2 Andrea Di Cicco. Phase Transitions in Confined Gallium Droplets[J]. Physical Review Letters, 1998, 81(14): 2942–2945
- 3 K R Rao. Phase transitions in liquids[J]. Current Science, 2001, 80(9): 1098–1100.
- 4 O F Yagafarov, Y Katayama, V V Brazhkin, *et al.*. Energy dispersive X-ray diffraction and reverse MonteCarlo structural study of liquidgallium under pressure[J]. Physical Review B, 2012, 86(17): 174103.
- 5 Yu Zhong, Minqiang Li, Bai Sun, *et al.*. Non-invasive investigation of liquid materials using energy dispersive X-ray scattering[J]. Measurement, 2012, 45(6): 1540–1546.
- 6 Yu Zhong, Bai Sun, Daoyang Yu, *et al.*. Identification of Liquid Materials Using Energy Dispersive X-ray Scattering[J]. Procedia Engineering, 2010, 7: 135–142.
- 7 Y S Chu, J M Yi, F De Carlo, *et al.*. Hard-x-ray microscopy with Fresnel zone plates reaches 40nm Rayleigh resolution[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(10): 103119.
- 8 Wenjun Liu, Gene E Ice, Jonathan Z Tischler, *et al.*. Short focal length Kirkpatrick-Baez mirrors for a hard X-ray nanoprobe[J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(11): 113701.
- 9 Timmann A, Döhrmann R, Schubert T, *et al.*. Small angle X-ray scattering with a beryllium compound refractive lens as focusing optic [J]. Review of Scientific Instruments, 2009, 80(4): 046103.
- 10 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.
- 11 Cheng Lin, Li Meitian, Kim 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): 1399–1403.  
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): 1399–1403.
- 12 Sun Tianxi, Ding Xunliang, Liu Ziiguo, *et al.*. Experimental investigation of properties of polycapillary X-Ray lens[J]. Acta Optica Siraica, 2005, 25(10): 1436–1440.  
孙天希, 丁训良, 刘志国, 等. 整体 X 光透镜性能实验研究[J]. 光学学报, 2005, 25(10): 1436–1440.
- 13 Cheng Lin, Li Meitian, Li Longhui, *et al.*. Study on chemical composition of white porcelain in Beijing Longquanwu Kiln Site[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(1): 0116002.  
程琳, 李梅田, 黎龙辉, 等. 北京龙泉窑白瓷化学组成的研究[J]. 光学学报, 2015, 35(1): 0116002.
- 14 Lin Cheng, Xunliang Ding, Zhiguo Liu, *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): 817–823.
- 15 Cheng Lin, Li Meitian, Wang Junling, *et al.*. Micro-X-ray fluorescence analysis of colored pigments containing Au on the ancient bowl of Qing Dynasty[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52 (4): 043401.  
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]. 激光与光电子学进展, 2015, 52 (4): 043401.
- 16 Kyung Hwan Kim, Jong Goo Kim, Shunsuke Nozawa, *et al.*. Direct observation of bond formation in solution with femtosecond X-ray scattering[J]. Nature. 2015, 518(7539): 385–389.
- 17 Salah Nasr, Mounir Ghédira, Robert Cortès. H-bonding in liquid acetamide as studied by X-ray scattering[J]. The Journal of Chemical Physics, 1999, 110(21): 10487–10492.

栏目编辑: 张 雁