

光学学报

基于能谱 CT 的青铜器等效原子序数与密度估计方法

李思宇, 张欣睿, 蔡爱龙, 王少宇, 李磊, 闫镔*

信息工程大学信息工程学院成像与智能处理河南重点实验室, 河南 郑州 450001

摘要 基于衰减效应提出一种高阶拟合模型,能够快速准确地估计青铜器内部材料的等效原子序数与密度。为验证该方法的可行性,使用能谱计算机断层成像(CT)技术采集多个能量下的成像数据,开展实际数据拟合实验。在实际数据实验中原子序数估计的最大误差在 5% 以内,平均误差小于 4%;密度估计的最大误差在 10% 以内,平均误差小于 4%。实验结果表明,该模型能够仅通过两种能量的成像数据,在无损条件下快速准确地估计青铜器内部材料的等效原子序数与密度。

关键词 测量; 青铜器; 能谱计算机断层成像; 衰减效应; 等效原子序数; 高阶拟合模型

中图分类号 TP391.4 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/AOS231611

1 引言

青铜器自公元前 21 世纪诞生起就成为中国古代文明的重要标志。现今出土的青铜器中往往存在比较严重的锈蚀,其内部材料的等效原子序数与密度能够在一定程度上反映锈蚀程度。因此,如何针对青铜器及其锈蚀这种包含多种复杂化合物的材料进行快速准确的等效原子序数与密度估计,是一个较大的挑战。

计算机断层成像(CT)作为一种能够透视物体内部结构的成像手段,目前在医学、工业以及日常生活中得到了广泛应用。不同于传统 CT 利用能量积分探测器进行“积分测量”获取被测物体的信息,能谱 CT 是通过光子计数探测器利用不同能量 X 射线的吸收特性进行“微分测量”,获取被测物体不同能量区间内的衰减特性^[1]。能谱 CT 不仅可以对衰减系数相近的材料进行鉴别,还能对扫描对象的物质特性(如原子序数、电子密度等)进行定性及定量分析,为实现青铜器等效原子序数与密度的无损估计提供了新的思路与方法。

为利用能谱 CT 估计物质的等效原子序数与密度,近年来涌现出大量基于双能 CT (DECT)数据的原子序数估计方法。早在 1976 年, Alvarez 和 Macovski^[2-3]就提出了分解双能量的衰减系数方法,能够利用双能量下的重建图像数据提取物质的原子序数和密度。2003 年, Heismann 等^[4]使用 DECT 数据估计多种溶液的等效原子序数和密度,取得了较好的效果;

同年, Wang 等^[5]在双目立体 CT 重建图像中,先使用基底材料分解技术提取出物质特征角,再利用双目 CT 几何特性计算被测物体的厚度,最后求出被测物体的密度。2012 年, Chang 等^[6]提出仅计算光电效应和康普顿效应的简化 DECT 估计模型,用于估计水和石墨的原子序数与密度;2014—2017 年, Teles 等^[7]、常青青等^[8]、Osipov 等^[9]均在 DECT 估计模型的基础上开展进一步的研究,估计材料从单质逐渐扩展到各种化合物。近年来,深度学习技术不断发展,并被应用到元素含量分析中:2022 年,郭琦等^[10]使用 X 射线荧光光谱结合深度学习算法估计食品包装纸中的元素含量;同年,宋海声等^[11]利用能量色散 X 射线荧光光谱分析技术结合神经网络分析低合金钢中的镍、铬、锰元素含量;2023 年,任姣姣等^[12]利用太赫兹光源的衰减变化结合卷积神经网络预测煤灰分含量。

现有模型估计方法仅考虑主要效应,针对成分复杂的化合物材料来说估算结果不够精确,计算出的等效原子序数与密度往往存在 10% 以上的误差^[13],无法对等效原子序数相近的化合物进行准确估计;融合深度学习方法则需要对网络进行充分训练,需要充足的数据集并耗费大量时间。青铜器及其锈蚀中含有多种单质与结构复杂的化合物,现有的原子序数与密度估计方法无法满足对青铜器材料进行准确且快速估计的需求。

针对上述问题,本文首先分析等效原子序数的最

收稿日期: 2023-09-28; 修回日期: 2023-11-26; 录用日期: 2023-12-01; 网络首发日期: 2023-12-12

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1522002)、国家自然科学基金(62101596)

通信作者: *yospace@hotmail.com

优计算方法;然后,基于能谱 CT 采集的多个能量范围内的数据,针对青铜器及其锈蚀的主要成分构建高阶拟合模型来估计被测物体等效原子序数与密度;最后,通过仿真实验和实际数据实验进行验证,证明所提方法能够对青铜器内部材料的等效原子序数与密度进行快速而稳定的估计。

2 原理与模型

2.1 等效原子序数计算方法

目前,化合物的等效原子序数 Z_{eq} 的计算方法主要有以下两种:

1) 基于化合物中元素数量比例加权的方法。

$$Z_{\text{eq}} = \left(\sum_j \frac{N_j}{M} Z_j^{(k)} \right)^{\frac{1}{k}}, \quad (1)$$

式中: M 为化合物分子式中的原子总数; N_j 为 j 元素的原子数量; Z_j 为 j 元素的原子序数; k 为常数,取值一般为 3.0~4.0。以水 (H_2O) 为例,其等效原子序数为 7.53,使用式(1)计算得出,当 k 取 3.0~4.0 时, $Z_{\text{eq}} = 5.55 \sim 6.07$,可见使用该公式得出的计算值与真实值之间存在较大的误差。

2) 基于化合物中元素相对密度加权的方法^[4]。

$$Z_{\text{eq}} = \left(\frac{\sum_j \rho_j Z_j^{(k)}}{\sum_j \rho_j} \right)^{\frac{1}{k}}, \quad (2)$$

式中: ρ_j 为 j 元素相对于氢元素的密度(取 $\rho_{\text{H}_2} = 1$)。同样计算 k 取 3.0~4.0 时水的等效原子序数,得到 $Z_{\text{eq}} = 7.43 \sim 7.56$,与真实值之间的误差很小,且计算结果受 k 取值的影响较小,相对于式(1)更为稳定,因此本文采用式(2)计算青铜器和锈蚀中化合物的等效原子序数,取 $k=3.5$ 。

2.2 拟合原理与模型

2.2.1 拟合原理

X 射线通过物质时的衰减主要由 3 种相互作用造成,总衰减系数近似等于 3 种作用的衰减系数之和,即

$$\mu \approx \tau + \sigma + \kappa, \quad (3)$$

式中: τ 为光电效应衰减系数; σ 为康普顿效应衰减系数; κ 为电子对效应衰减系数。物质的质量衰减系数 μ_m 近似等于各过程的质量衰减系数之和,即

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \approx \tau_m + \sigma_m + \kappa_m. \quad (4)$$

光电效应是光子通过物质时与电子发生的相互作用。光子通过物质时,光子被原子完全吸收,光子能量完全传递给原子中的电子,导致获得能量的电子摆脱原子的束缚成为自由电子。光电效应衰减系数的表达式为

$$\tau_m = \frac{c_1}{A} Z^{(k)} \lambda^3, \quad (5)$$

式中: A 为相对原子质量; Z 为原子序数; λ 为入射光的波长; c_1, k 为常数, k 取值为 3.5。

康普顿效应是指光子与物质中原子的外层电子发生的相互作用。在该相互作用中,光子能量只有一部分传递给电子,电子接收能量后摆脱原子的束缚,而光子由于本身能量降低,出射角发生改变,因此康普顿效应又被称为康普顿散射。康普顿质量衰减系数的表达式为

$$\sigma_m = \frac{c_1 N_0}{A} Z \lambda, \quad (6)$$

式中: $c_1 N_0$ 是另一个常数。除了氢元素外,大多数材料被认为拥有相同的 $\frac{N_0}{A} Z$ (每克物质的电子数),因此多数材料的 σ_m 相差不大^[14]。

电子对效应是指一个有足够能量的光子与原子核发生的相互作用。在该相互作用中,光子本身完全消失,转化成一正一反向运动的正负电子。静止电子的质能 $E = m_e c^2$ 为 0.51 MeV,根据能量守恒定律,光子能量应至少等于电子对的质能与动能之和,即

$$h\nu = 1.02 \text{ MeV} + \epsilon^+ + \epsilon^-, \quad (7)$$

式中: ϵ^+, ϵ^- 表示正、负电子的动能。

本文研究的大部分铜锈化合物原子序数区间为 [20, 30], 光子能量区间为 [0.16 MeV, 0.28 MeV]。在该区间内,拟合模型中不包含电子对效应,且康普顿效应占主要优势^[14],即

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \approx \tau_m + \sigma_m. \quad (8)$$

2.2.2 拟合模型

忽略其他次要因素,只考虑主要的光电效应和康普顿散射的贡献,有

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \approx \frac{c_1}{A} Z^{(k)} \lambda^3 + \frac{c_1 N_0}{A} Z \lambda. \quad (9)$$

σ_m 与入射光能量有关,记为 α_E ; τ_m 为 $Z^{(k)}$ 的相关项,其系数与入射光能量有关,记为 β_E 。式(9)可以写为

$$\frac{\mu}{\rho} = \beta_E Z^{(k)} + \alpha_E. \quad (10)$$

使用能谱 CT 对已知材料进行扫描与三维重建,得到由已知材料在不同能量下的 μ , 和 $Z^{(k)}$ 进行线性拟合,求出相应能量下的参数 α_E 和 β_E ; 对于未知材料 (ρ, Z), 同样使用能谱 CT 获取不同能量下的 μ , 使用已求出的系数 α_E 和 β_E 计算得到未知材料的 (ρ, Z)。以双能数据 μ_h 和 μ_l 为例,则有

$$\begin{cases} \frac{\mu_l}{\rho} = \beta_l Z^{(k)} + \alpha_l \\ \frac{\mu_h}{\rho} = \beta_h Z^{(k)} + \alpha_h \end{cases}, \quad (11)$$

对 (ρ, Z) 求解,得到

$$\begin{cases} \rho = \frac{\beta_h \mu_l - \beta_l \mu_h}{\beta_h \alpha_l - \beta_l \alpha_h} \\ Z = \left(\frac{\alpha_l \mu_h - \alpha_h \mu_l}{\beta_h \mu_l - \beta_l \mu_h} \right)^{\frac{1}{k}}, \end{cases} \quad (12)$$

将该模型称为一阶线性拟合模型。

上述一阶线性模型简化了相关物理效应,仅考虑主要的光电效应和康普顿散射,且对参数进行近似相等,可能无法很好地反映真实物理过程。实际的物理过程十分复杂,包含了光电效应、康普顿散射、瑞利散射等多种效应,因此得到的衰减系数与原子序数的关系可能不是简单的线性关系。它们之间存在的等式关系由各种能量相关项联系起来,因此可以用以下函数关系表示:

$$\frac{\mu}{\rho} = F(Z^{(k)}). \quad (13)$$

在某能量 i 的条件下,将其在某一点 Z_0 处进行 n 阶泰勒展开,构建一个 n 阶拟合模型:

$$\frac{\mu_i}{\rho} = \lambda_{0i} + \lambda_{1i} Z^{(k)} + \dots + \lambda_{ni} (Z^{(k)})^n. \quad (14)$$

选取能量 i 下获取的至少 $n+1$ 种已知材料数据 (μ_i, ρ_i, Z_i) 进行拟合,求出式(14)的参数 $\lambda_{0i} \sim \lambda_{ni}$,然后

选取另一能量 $i+1$ 下的数据进行拟合,求出参数,最终得到系数为各拟合参数的二元 n 阶方程组。输入未知材料的双能成像数据 (μ_i, μ_{i+1}) ,即可对未知材料的等效原子序数 Z 与密度 ρ 进行求解。以 i 和 $i+1$ 能量下的数据为例,有

$$\begin{cases} \frac{\mu_i}{\rho} = \lambda_{0i} + \lambda_{1i} Z^{(k)} + \dots + \lambda_{ni} (Z^{(k)})^n \\ \frac{\mu_{i+1}}{\rho} = \lambda_{0(i+1)} + \lambda_{1(i+1)} Z^{(k)} + \dots + \lambda_{n(i+1)} (Z^{(k)})^n \end{cases}, \quad (15)$$

两式相除,消掉 ρ 后得到

$$\frac{\mu_i}{\mu_{i+1}} = \frac{\lambda_{0i} + \lambda_{1i} Z^{(k)} + \dots + \lambda_{ni} (Z^{(k)})^n}{\lambda_{0(i+1)} + \lambda_{1(i+1)} Z^{(k)} + \dots + \lambda_{n(i+1)} (Z^{(k)})^n}, \quad (16)$$

从而得到方程:

$$\begin{aligned} & (\mu_i \lambda_{n(i+1)} - \mu_{i+1} \lambda_{ni}) (Z^{(k)})^n + \dots + (\mu_i \lambda_{1(i+1)} - \\ & \mu_{i+1} \lambda_{1i}) Z^{(k)} + (\mu_i \lambda_{0(i+1)} - \mu_{i+1} \lambda_{0i}) = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

式(17)是一个一元 n 次方程,求解得到 n 个原子序数值 Z ,即

$$Z_i = (p_i)^{\frac{1}{k}}, i = 1, 2, \dots, n. \quad (18)$$

使用类内最小方差法找到真实 Z 值的解之后,代入式(15)求解 ρ ,得到

$$\rho = \frac{\mu_i}{\lambda_{0i} + \lambda_{1i} Z^{(k)} + \dots + \lambda_{ni} (Z^{(k)})^n} \quad \text{or} \quad \frac{\mu_{i+1}}{\lambda_{0(i+1)} + \lambda_{1(i+1)} Z^{(k)} + \dots + \lambda_{n(i+1)} (Z^{(k)})^n}, \quad (19)$$

将该模型称为高阶拟合模型。

模型阶数 n 的取值越大,参与拟合所需的材料种类越多,模型估计的误差就越小,而模型过拟合的风险越大。综合考虑后,选取 $n=3$ 。

3 实验与结果

3.1 仿真实验

本次仿真实验选择 8 种原子序数在 $[20, 30]$ 区间的单质金属材料进行模型拟合。各实验材料的密度 ρ 与原子序数 Z 如表 1 所示。

表 1 仿真实验材料及其相关参数

Table 1 Simulated experimental materials and parameters

No.	Material	Chemical symbol	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Z
1	Titanium	Ti	4.506	22.000
2	Vanadium	V	6.110	23.000
3	Chromium	Cr	7.190	24.000
4	Manganese	Mn	7.210	25.000
5	Iron	Fe	7.784	26.000
6	Nickel	Ni	8.908	28.000
7	Copper	Cu	8.960	29.000
8	Zinc	Zn	7.140	30.000

本实验设计了 8 种仿真材料的体模,使用 SpekCalc 软件仿真生成 $0 \sim 3 \times 10^5 V_p$ (V_p 为施加到 X 射线管以产生 X 射线的最大电压)能谱,获取高能为 $3 \times 10^5 V_p$ 、低能为 $1.6 \times 10^5 V_p$ 的两个能量的投影(图 1),再使用滤波反投影重建算法得到材料的重建图像,取各材料中心切层 20×20 部分的均值作为衰减系数 μ 用于模型拟合。

拟合时以其中 4 种材料为基材料,使用双能重建图像遍历所有材料组合来构建三阶拟合模型,并用剩余 4 种材料进行验证,最终得出估计误差最小的最优

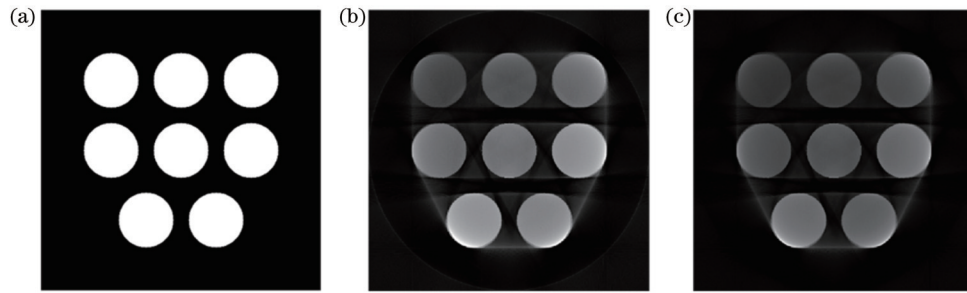


图1 仿真材料体模与重建图像结果。(a)仿真材料体模;(b)低能重建图像;(c)高能重建图像

Fig. 1 Simulated material body model and reconstructed image results. (a) Simulated material body model; (b) low-energy reconstructed image; (c) high-energy reconstructed image

模型。部分误差较小的拟合结果如表2所示。根据每种组合估计误差的均值与极值进行综合评价,得出最优模型的基材料组合为钛、铁、铜、锌。该最优模型对

4种验证材料的等效原子序数估计最大误差在1.9%以内,平均误差小于1.2%;对密度估计的最大误差在9%以内,平均误差小于8%。

表2 仿真数据拟合结果

Table 2 Simulated data fitting results

Base material	Validation material	Z_{eq}	Error of Z_{eq} / %	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Error of ρ / %
Ti	V	23.458	1.99	5.394	11.72
Cr	Mn	24.809	0.76	7.258	0.67
Ni	Fe	26.348	1.34	7.173	7.84
Zn	Cu	28.961	0.13	8.724	2.63
Ti	V	23.377	1.64	5.812	4.88
Fe	Cr	23.857	0.60	7.877	9.56
Ni	Mn	24.567	1.73	8.065	11.86
Zn	Cu	28.682	1.10	8.699	2.92
Ti	V	23.307	1.33	5.609	8.20
Fe	Cr	23.796	0.85	7.580	5.43
Cu	Mn	24.535	1.86	7.795	8.11
Zn	Ni	27.807	0.69	9.570	7.43

仿真实验结果表明,该三阶拟合模型对等效原子序数的估计误差较小,对密度的估计误差尚可,能够达到比较理想的估计效果。

3.2 实际数据实验

本文的实验材料选择7种青铜器锈蚀中的主要化合物和单质铜共计8种材料进行模型拟合,并准备了

对应的块状金属化合物和单质。各实验材料的物理参数如表3所示。

本文数据采集平台使用光子计数探测器型能谱CT,每间隔 $2 \times 10^4 V_p$ 采集一组数据,采集能量范围为 $1.6 \times 10^5 V_p \sim 2.8 \times 10^5 V_p$,共获得7组数据,采集的材料图像如图2所示。

表3 实际实验材料及其相关参数

Table 3 Actual experimental materials and parameters

No.	Material	Chemical symbol	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Z_{eq}
1	Copper	Cu	8.960	29.000
2	Copper hydroxide	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	3.370	25.306
3	Copper sulfide	CuS	4.600	26.070
4	Copper nitrate basic	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	3.400	23.857
5	Copper oxide	CuO	6.300	27.074
6	Tribasic copper chloride	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	3.500	25.025
7	Cupric carbonate basic	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$	3.850	24.466
8	Cuprous chloride	CuCl	4.142	26.055

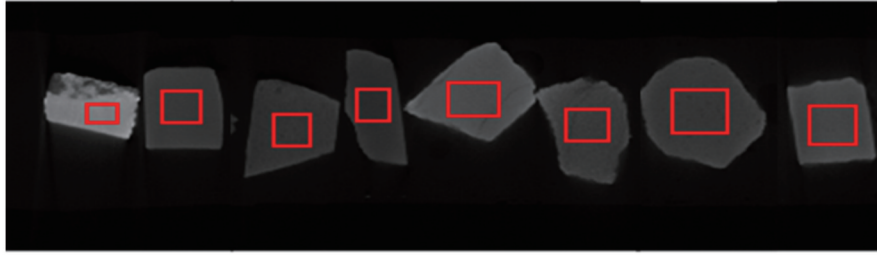


图 2 8 种材料的成像结果(左起为序号 1)

Fig. 2 Imaging results for eight materials (serial number 1 from left)

取每种材料中心切层(图 2 方框所示)的均值作为该材料在该能量下的衰减系数 μ 。7 组数据中的每种材料的衰减系数随采集能量的变化曲线如图 3 所示。

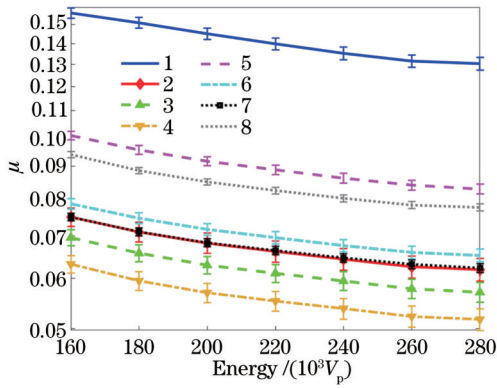


图 3 8 种实验材料的衰减系数随采集能量的变化曲线

Fig. 3 Variation of attenuation coefficients with acquisition energy for eight materials

以其中 4 种材料为基材料,使用双能 CT 数据遍历所有能量组合来建立三阶拟合模型,并用剩余 4 种材料进行验证,最终得出估计误差最小的最优模型。部分误差较小的拟合结果如表 4 所示。根据每种组合估计误差的均值与极值进行综合评价,得出最优采集能量为 $2.4 \times 10^5 V_p$ 与 $2.8 \times 10^5 V_p$;最优模型的基材料组合为铜、硫化铜、碱式硝酸铜和碱式氯化铜。该最优模型对 4 种验证材料的等效原子序数估计最大误差在 5% 以内,平均误差小于 4%;对密度估计的最大误差在 10% 以内,平均误差小于 4%。

实际数据实验中的最大估计误差略高于仿真实验,可能的影响因素包括:数据采集与成像过程中的噪声;中心切层求均值产生的计算误差;化合物材料纯度低于仿真材料。平均误差能够保持在较低水平,体现了所搭建估计模型的准确性。实际数据实验结果表明,该三阶拟合模型能够比较准确地估计出青铜器所含化合物的等效原子序数与密度。

表 4 实际数据拟合结果

Table 4 Actual data fitting results

Base material	Validation material	Z_{eq}	Error of $Z_{eq} / \%$	$\rho / (g \cdot cm^{-3})$	Error of $\rho / \%$
Cu	$Cu(OH)_2$	25.679	1.47	3.705	9.95
CuS	CuO	25.938	4.19	6.126	2.76
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	$Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$	24.179	1.17	3.805	1.16
$Cu_2(OH)_3Cl$	CuCl	24.852	4.62	4.096	1.12
Cu	$Cu(OH)_2$	24.144	4.60	3.724	10.51
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	CuS	23.641	9.32	4.105	10.75
CuO	$Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$	26.368	7.77	3.903	1.37
$Cu_2(OH)_3Cl$	CuCl	25.279	2.98	4.168	0.63
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	Cu	26.936	7.12	9.372	4.59
CuO	$Cu(OH)_2$	26.962	6.54	3.541	5.07
$Cu_2(OH)_3Cl$	CuS	23.271	10.74	4.867	5.81
CuCl	$Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$	24.634	0.69	3.455	10.26

4 结 论

根据 X 射线与材料相互作用产生的衰减效应构建三阶拟合模型,能够仅通过两种能量下的能谱 CT 扫描数据准确地估计化合物的等效原子序数和密度,从而在一定程度上反映青铜器内部锈蚀程度。仿真实验和对青铜器锈蚀主要成分的实际数据拟合实验的结果

表明,本文方法对原子序数和密度的平均估计误差均在 4% 以下。

所提估计方法目前只针对特定的某些材料(青铜器及其锈蚀)进行实验和验证,对其他复杂化合物材料的适用性还有待进一步验证。本文方法的准确性依赖于基材料衰减效应的一致性,所构建的三阶模型理论上适用于等效原子序数在 [20, 30] 区间的金属化合物。

对于其他类别以及等效原子序数区间内的物质,需要选取合适的基材料数据对模型进行重新拟合,以保证估计结果的准确性。

参 考 文 献

- [1] 龙邹荣. 基于光子计数探测器的X射线能谱CT图像降噪处理及材料识别研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2020.
Long Z R. Research on noise reduction and material identification of X-ray energy spectrum CT image based on photon counting detector[D]. Chongqing: Chongqing University, 2020.
- [2] Alvarez R E, Macovski A. Energy-selective reconstructions in X-ray computerized tomography[J]. *Physics in Medicine & Biology*, 1976, 21(5): 733-744.
- [3] Macovski A, Alvarez R E, Chan J L H, et al. Energy dependent reconstruction in X-ray computerized tomography[J]. *Computers in Biology and Medicine*, 1976, 6(4): 325-336.
- [4] Heismann B J, Leppert J, Stierstorfer K. Density and atomic number measurements with spectral X-ray attenuation method [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(3): 2073-2079.
- [5] Wang T W, Evans J P O. Stereoscopic dual-energy X-ray imaging for target materials identification[J]. *IEEE Proceedings-Vision, Image, and Signal Processing*, 2003, 150(2): 122-130.
- [6] Chang S, Lee H K, Cho G. Application of a dual-energy monochromatic X-ray CT algorithm to polychromatic X-ray CT: a feasibility study[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2012, 44(1): 61-70.
- [7] Teles A P, Lima I, Lopes R T. Rock porosity quantification by dual-energy X-ray computed microtomography[J]. *Micron*, 2016, 83: 72-78.
- [8] 常青, 陈嘉敏, 沈天明, 等. 基于双能X射线的有效原子序数提取算法研究[J]. *计算机仿真*, 2014, 31(2): 297-301.
Chang Q Q, Chen J M, Shen T M, et al. An algorithm for extracting effective atomic number of materials based on dual-energy X-ray system[J]. *Computer Simulation*, 2014, 31(2): 297-301.
- [9] Osipov S P, Udod V A, Wang Y. Identification of materials in X-ray inspections of objects by the dual-energy method[J]. *Russian Journal of Nondestructive Testing*, 2017, 53(8): 568-587.
- [10] 郭琦, 姜红, 杨金颖, 等. X射线荧光光谱结合深度学习算法可视化检验食品包装纸[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(4): 0434001.
Guo Q, Jiang H, Yang J J, et al. Visual inspection of food packaging paper by X-ray fluorescence spectroscopy combined with deep learning algorithm[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(4): 0434001.
- [11] 宋海声, 陈召, 徐大诚, 等. GA-BP神经网络结合EDXRF技术实现对中低合金钢中Cr、Mn和Ni元素含量的预测[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(12): 1234001.
Song H S, Chen Z, Xu D C, et al. Prediction of Cr, Mn, and Ni in medium and low alloy steels by GA-BP neural network combined with EDXRF technology[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(12): 1234001.
- [12] 任姣姣, 焦铁鑫, 顾健, 等. 基于双通道卷积神经网络的煤灰分太赫兹预测[J]. *光学学报*, 2023, 43(22): 2230001.
Ren J J, Jiao T X, Gu J, et al. Terahertz coal ash prediction method based on dual-channel convolutional neural network[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(22): 2230001.
- [13] Alves H, Lima I, Lopes R T. Methodology for attainment of density and effective atomic number through dual energy technique using microtomographic images[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2014, 89: 6-12.
- [14] 王鹏程, 牛延涛, 刘东华, 等. 放射物理与辐射防护[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2016: 47-58.
Wang P C, Niu Y T, Liu D H, et al. Radiation physics and protection[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2016: 47-58.

Estimation of Equivalent Atomic Number and Density for Bronze Vessels Based on Spectral Computed Tomography

Li Siyu, Zhang Xinrui, Cai Ailong, Wang Shaoyu, Li Lei, Yan Bin*

Henan Key Laboratory of Imaging and Intelligent Processing, College of Information Systems Engineering, Information Engineering University, Zhengzhou 450001, Henan, China

Abstract

Objective Spectral computed tomography (CT) utilizes the absorption characteristics of X-rays of different energies by photon-counting detectors to perform "differential measurements" and obtains the X-ray attenuation characteristics of the object in different energy intervals. It not only allows the identification of materials with similar attenuation coefficients but also the qualitative and quantitative analysis of material properties of the scanned object (e. g. , atomic number and electron density). Existing estimation models only consider the main attenuation effect, which is not precise enough for compound materials with complex compositions and makes the calculated equivalent atomic numbers and densities often have an error of more than 10%, thus preventing accurate estimation of compounds with similar equivalent atomic numbers. Since bronzes and their corrosion contain a variety of monomers and structurally complex compounds, and the equivalent atomic numbers of most materials are clustered in the interval of 20-30, the existing methods of estimating atomic numbers and densities could not meet the demand for accurate estimation of bronze materials. To this end, we propose a high-order fitting model and verify it through simulation experiments and actual data experiments, and finally realize the accurate estimation of the equivalent atomic number and density of the materials inside the bronzes.

Methods The existing first-order linear models simplify the relevant physical effects by taking only the photoelectric effect and Compton scattering into consideration, which may not reflect the real physical process precisely. As the actual physical process is very complex, including the photoelectric effect, Compton scattering, and Rayleigh scattering, the relationship between the obtained attenuation coefficient and atomic number may not be a simple linear one. Based on the first-order model, we propose a higher-order fitting model to characterize the complex physical processes. Meanwhile, to verify the feasibility of the model, we design simulation experiments and actual data experiments and analyze the experimental results.

Results and Discussions In the simulated experiments, we choose eight metal simulation materials with atomic numbers between 20 and 30 for model fitting (Table 1). Firstly, the body of materials is designed and SpekCalc software is adopted to simulate the energy spectrum from 0 to $3 \times 10^5 V_p$ to obtain the projections at two energies of $3 \times 10^5 V_p$ and $1.6 \times 10^5 V_p$. Then, the filtered back-projection algorithm is utilized to obtain the reconstructed images of the materials (Fig. 1), with the mean value of the 20×20 part in the center of each material taken as the attenuation coefficient μ . Four of them are leveraged as the base materials in the fitting, and the remaining four materials are for validation. The model estimates the equivalent atomic number of the four validated materials with a maximum error of 1.9% and an average error of 1.2% and estimates the density with a maximum error of 9% and an average error of 8% (Table 2). In the actual data experiments, we select seven major compounds in bronze patina and monomorphic copper totaling eight materials for model fitting (Table 3). By adopting photon counting detector-type spectral CT, one set of data is collected at every interval of $2 \times 10^4 V_p$, and a total of seven sets of data are obtained in the range of $1.6 \times 10^5 V_p - 2.8 \times 10^5 V_p$ (Fig. 2). The mean value of the center cut layer of each material is taken as the attenuation coefficient μ . Four of the materials are employed as the base materials, which are validated with the remaining four materials, and the optimal model with the smallest estimation error is finally derived. The maximum error in the estimation of the equivalent atomic number for the four validated materials is 5% with an average error of 4%, and the maximum error in the estimation of the density is 10% with an average error of 4% (Table 4). The results of both simulation experiments and actual data experiments show that the third-order fitting model can estimate the equivalent atomic numbers and densities of the compounds contained in the bronzes relatively and accurately.

Conclusions We analyze the existing atomic number and density estimation methods, which cannot meet the demand for accurate estimation of bronze materials. To address this problem, we first analyze the optimal method of calculating the equivalent atomic number and then construct a higher-order fitting model based on the data collected by spectral CT in multiple energy ranges to estimate the equivalent atomic number and density of the measured object for the bronze and its corrosion of the main components. Finally, this model is verified by simulation experiments and actual data experiments, and thus the accurate estimation of the equivalent atomic number and density of the materials inside the bronze is realized. In simulation experiments and fitting experiments on the actual data of the main components of bronze corrosion, the results show that the estimation average error of the proposed method is 3.67% for the atomic number and 3.75% for the density.

Key words measurements; bronze vessels; spectral computed tomography; attenuation effect; equivalent atomic number; higher-order fitting model