

一种毛细管聚焦的便携式微束 X 射线荧光谱仪

段泽明^{1,2}, 刘俊^{1,2}, 姜其立^{1,2}, 潘秋丽^{1,2}, 李融武^{1,2}, 程琳^{1,2*}

1. 北京师范大学核科学与技术学院射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875

2. 北京市辐射中心, 北京 100875

摘要 基于毛细管 X 光透镜技术的便携式能量色散 X 射线荧光分析因其无损分析等优点成为分析文物样品的有利工具。但由于文物样品的表面不平整或弧度以及毛细管 X 光透镜聚焦 X 射线的特点, 导致在测量过程中样品测量点与毛细管 X 光透镜出端之间的距离产生变化, 引起照射样品的 X 射线束斑大小发生改变, 从而影响测量结果的准确性和元素区域扫描的分辨率。介绍了本实验室自行研发的一种新型便携式微束 X 射线荧光谱仪, 此谱仪主要是由 SDD X 射线探测器、30 W 低功率 X 射线管、毛细管 X 光透镜、CCD 和一个新型闭环控制系统构成。该闭环控制系统是在激光位移传感器能够精确控制样品测量点到毛细管 X 光透镜出端距离的基础上, 结合 LabVIEW 语言环境下开发的计算机控制程序以及步进电机、样品台等器件组成。基于此系统, 该实验室研发的便携式微束 X 射线荧光谱仪在测量过程中可以时刻保证照射样品的 X 射线光斑大小固定不变。同时, 该谱仪还可以通过调整样品测量点到透镜出端的距离来选择不同尺寸的 X 射线照射光斑。为了验证设备的可行性, 使用该便携式微束 X 射线荧光谱仪在激活激光位移传感器和关闭激光位移传感器两种情况下测量了一块表面不平整古陶瓷样品釉彩层中 K, Ca, Zn 和 Fe 等元素的含量及分布, 并将测量结果进行了对比。结果显示, 在激活激光位移传感器的情况下测得的样品微区元素含量与真实值较接近, 扫描区域元素分布图的分辨率更好, 表明本谱仪基于激光位移传感器开发的自动调整样品测量点到透镜出口端距离的闭环控制系统能有效的减少由于样品表面不平整或弧度带来的测量误差, 弥补了现有微束 X 射线荧光谱仪在此方面的不足。因此, 本便携式微束 X 射线荧光谱仪在无损分析检测文物方面具有潜在的应用前景。

关键词 毛细管 X 光透镜; X 射线荧光; 便携式 X 射线荧光谱仪; 微束 X 射线荧光; 激光位移传感器; 古陶瓷

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0303-07

引言

基于毛细管 X 光透镜的微束 X 射线荧光 (Micro-X-ray fluorescence) 谱仪是分析文物样品的有利工具^[1-4]。毛细管 X 光透镜是利用 X 射线全反射原理设计的 X 射线光学器件, 它通过使从点光源发出的 X 射线束进入空心毛细玻璃管并在其内壁发生全反射的方法进行传输, 再利用空心玻璃导管的弯曲将 X 射线束聚焦成直径为几十或几百微米的焦斑, 并且使微区的 X 射线束强度提高 2~3 个数量级, 从而实现样品微区的分析^[5]。目前国内外现有的微束 X 射线荧光谱仪

有两种, 一种是美国 EDAX 公司生产的微束 X 射线荧光谱仪, 主要测量矿物和古物等需要实验室检测的样品^[6]; 另一种是德国布鲁克公司生产的可移动式微束 X 射线荧光谱仪, 该谱仪适合实验室或博物馆内部使用^[7]。由于文物表面特殊性, 例如古陶瓷表面不平整或弧度, 常常引起微束 X 射线荧光谱仪在扫描测量过程中样品测量点与毛细管 X 光透镜出端之间的距离发生改变, 进而导致 X 射线照射样品的光斑大小发生变化, 使结果出现数据误差较大或元素扫描图像不清晰等问题^[8]。为解决以上问题, 本实验室自行设计和开发一种新型的便携式微束 X 射线荧光谱仪以适应文物样品分析的需求。

收稿日期: 2017-12-03, 修订日期: 2018-04-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11175022, 11575026), 北京市自然科学基金面上项目(1162006)资助, 中华人民共和国国家知识产权局授权发明专利(ZL201410649766.2)资助

作者简介: 段泽明, 1989 年生, 北京师范大学核科学与技术学院博士研究生 e-mail: duanzm315@163.com

* 通讯联系人 e-mail: chenglin@bnu.edu.cn

1 实验部分

1.1 谱仪的硬件组成

本实验室设计的便携式微束 X 射线荧光谱仪(390 mm×130 mm×24 mm)外观如图 1 所示,主要由微焦斑 X 射线管(Mo 靶,德国 Röntgen 公司生产,焦斑大小 50 μm×50 μm)、美国 Amptek 公司生产的 SDD X 射线探测器(5.9 keV 时能量分辨率为 145 eV,铍窗有效面积 25 mm²)、精度为 20 μm 的激光位移传感器、激光笔、具有 20 倍放大功能的 1 400 万像素 CCD、冷却风扇等器件构成,其内部结构见图 2。其中微焦斑 X 射线管、X 射线探测器与水平面夹角分别为 45°,并且分布在 CCD 相机两侧;激光笔、激光位移传感器与水平面夹角分别为 45°;X 射线束轴线、探测器轴线、激光笔光束轴线、激光位移传感器光束轴线与 CCD 轴线汇于 X 射线焦斑处。

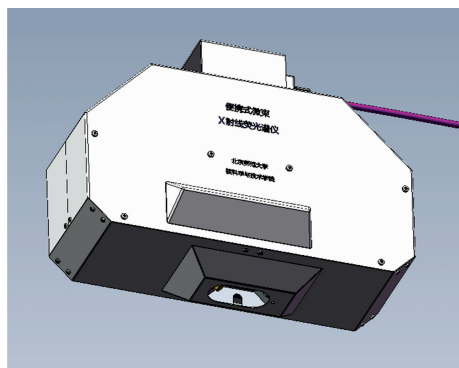


图 1 便携式微束 X 射线荧光谱仪外观图
Fig. 1 The picture of portable micro-X-ray fluorescence spectrometer

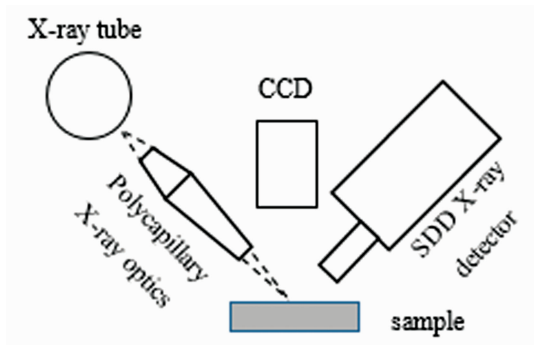


图 2 便携式微束 X 射线荧光谱仪内部结构示意图
Fig. 2 The structure of portable micro-X-ray fluorescence spectrometer

1.2 谱仪控制软件

谱仪的采谱和自动化控制软件基于 LabVIEW 语言环境开发,控制流程图如图 3 所示。控制软件主要由控制主界面(Main.vi)、探测器控制子界面(Detector control.vi)、样品台控制子界面(Stage control.vi)、高压电源控制子界面(HV

control.vi)等构成。主界面主要包括 CCD 图像显示区域、谱图显示区域、高压电源控制区域、样品台控制区域、探测器控制区域。CCD 图像显示区域可以通过计算机屏幕观察样品,具有放大缩小图像功能,并且可以通过鼠标在计算机图像上直接选择感兴趣区域进行点分析、线扫描或者二维扫描,扫描过程中谱图数据文件以该探测点在整个扫描区域的二维坐标位置命名并自动保存。谱图显示区域在探测过程中显示 X 射线探测器探测到的谱图,能够进行简单的能谱峰识别和定性分析等,直观便捷。X 探测器控制区域、样品台控制区域、高压电源控制区域可以分别对探测器、样品台和高压电源进行简单控制和显示,复杂控制可以进入相应子界面完成。图 4 为本谱仪的控制软件采集一块古陶瓷样品微区的 X 射线荧光分析能谱图。

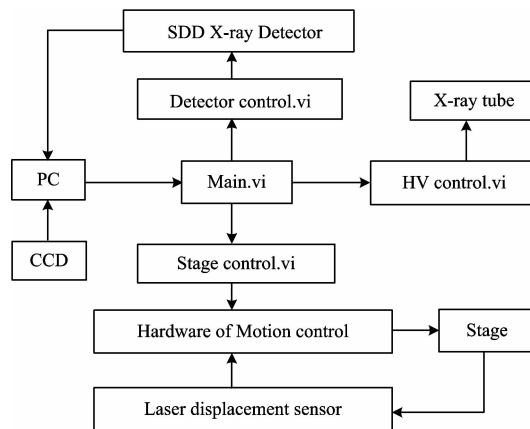


图 3 谱仪自动化控制流程图

Fig. 3 Automatic control flow chart of portable micro-X-ray fluorescence spectrometer

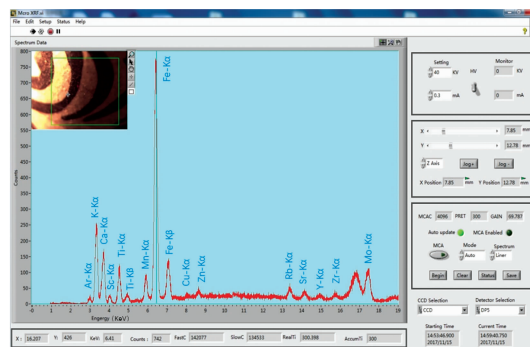


图 4 谱仪控制软件采集古陶瓷样品能谱图

Fig. 4 An energy dispersive X-ray fluorescence spectrum of a cultural relic acquired by software of portable micro-X-ray fluorescence spectrometer

1.3 便携式微束 X 射线荧光谱仪的表征

1.3.1 毛细管聚焦的 X 射线焦斑

不同的毛细管 X 光透镜聚焦 X 射线的光斑大小是不同的,一般在 20~800 μm 之间。在具体实验中,由于样品的特性和分析的目的不同,一般都会根据实验对照射样品焦斑大小的不同需求,选择配置不同的毛细管 X 光透镜。本实验中

考虑到文物样品元素分布的差异性较大的特殊性,在实验中选择大焦斑的毛细管 X 光透镜进行分析和研究。毛细管 X 光透镜的焦斑是影响元素分布图的分辨率和测量样品微区大小的决定性因素,实验中采用刀口扫描法^[10]测定透镜焦斑直径。图 5 是利用刀口扫描透镜焦斑直径得到的微分曲线图,可得本谱仪装配的毛细管 X 光透镜的焦斑直径为 190.7 μm ,同时测得毛细管 X 光透镜后焦距为 38 mm。

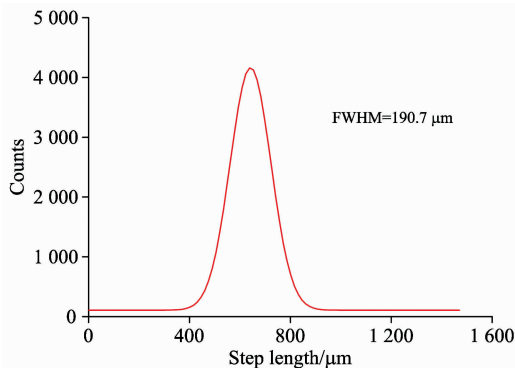


图 5 刀口扫描透镜焦斑直径微分曲线图

Fig. 5 Differential curve corresponding to knife-edge scan for measuring the diameter of focal spot of polycapillary optics

1.3.2 激光位移传感器控制照射样品的 X 射线光斑直径不变

当微束 X 射线荧光谱仪对表面不平整或者有弧度的样品进行微区扫描时,由于样品表面的粗糙度或弧度,导致样品被测点与透镜出口端距离大于或小于毛细管 X 光透镜的后焦距,使样品的测量点与毛细管透镜的焦斑不重合,进而导致照射样品的微束 X 射线光斑变大,影响元素成像的分辨率^[8]。为了解决这一问题,本谱仪采用精度为 20 微米的激光位移传感器在计算机的控制下,实时调整样品被测点与毛细管 X 光透镜出端的距离,严格保证样品被测点位于毛细管透镜的焦斑上,提高测量的准确性。激光位移传感器是利用激光技术进行测量的传感器,由激光器、激光检测器和测量电路组成,通过激光三角测量法能够精确、非接触测量被

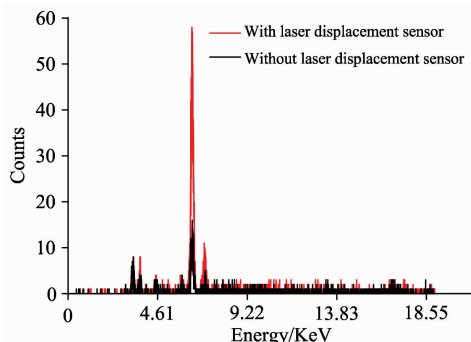


图 6 激活激光位移传感器和关闭激光位移传感器两种方法测得 A 点结果对比

Fig. 6 Comparison of measured spectrum of point A with laser displacement sensor and without laser displacement sensor

测物体的位置、位移等变化^[11]。图 6 和图 7 为本谱仪(测量电压 42 kV,测量电流 0.3 mA,测量活时间为 6 s)在激活和关闭激光位移传感器自动调节透镜出端与样品测量点之间距离两种情况下测量因弧度导致高度差为 5 mm 的古陶瓷样品表面 A 和 B 两点(见图 14)的能谱图,从图中可以看出,当谱仪在激活激光位移传感器自动调节透镜出端与样品测量点之间距离的情况下进行测量时,能有效的校正由于样品表面弧度而引起 X 射线照射光斑大小发生变化所带来的误差,测量得到的数据更接近真实含量。

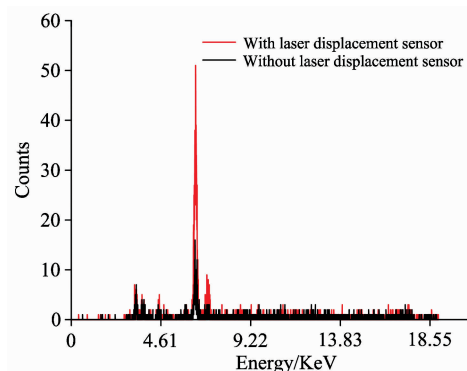


图 7 激活激光位移传感器和关闭激光位移传感器两种方法测得 B 点结果对比

Fig. 7 Comparison of measured spectrum of point B with laser displacement sensor and without laser displacement sensor

1.3.3 提供多种不同直径尺寸的 X 射线束斑

在实际测量中,样品的目标扫描区域大小不同。当微束 X 射线荧光谱仪对样品较大区域扫描时,由于焦斑过小,导致测量时间过长^[11-12]。由于毛细管 X 光透镜对 X 射线具有聚焦作用,从透镜出口端到透镜焦斑处,聚焦后的 X 射线光斑直径逐渐变小^[13],如图 8^[13]所示。根据此原理,通过激光位移传感器控制样品测量点与毛细管 X 光透镜出端之间的距离,相应的调整聚焦后 X 射线束照射样品束斑的大小。本谱仪中,由于微焦斑 X 射线管和 SDD X 射线探测器固定,并且 X 射线探测器的铍窗有效面积有限,毛细管 X 光透镜出端与样品测量点之间的距离 L 过大或过小,都会导致样品测量点被激发出来的特征 X 射线不被 X 射线探测器探测到,如图 9 所示。为了测量毛细管 X 光透镜出端与样品测量点之间的有效距离 L ,实验中采用 20 mm \times 20 mm \times 1 mm 的铜片作为样品,用激光位移传感器控制毛细管 X 光透镜出端与样品被测点之间的距离 L ,同时 SDD X 射线探测器探测 X 射线束斑照射在铜样上激发出来的 Cu-K α 特征 X 射线强度,并用 Pymca 软件^[14]进行能谱的本底扣除和拟合,得到 Cu-K α 特征 X 射线强度的净面积。用 Origin 软件进行数据处理,得到被测点到透镜出端距离 L 与 Cu-K α 特征 X 射线强度两者之间的关系,如图 10 所示。从图中可知,毛细管 X 光透镜出口端到样品被测点的距离 L 在 30 ~ 38 mm 之间时,SDD X 射线探测器探测到的样品激发出来的特征 X 射线强度不变。同时也说明,尽管样品的测量点位于毛细管 X 光透镜出端的不同位置上导致照射样品测量点的 X 射线束斑大

小不同,但 X 射线照射样品的强度和能量分布基本没有变化(不考虑少量 X 射线被空气吸收外),因而 X 射线探测器探测到的样品激发出来的 X 射线强度不变。由此可知,本谱仪

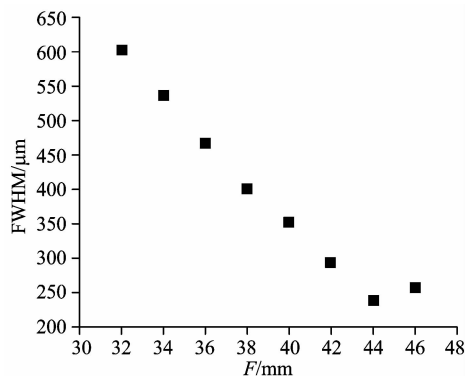


图 8 光斑直径大小(FWHM)与距离透镜出口端距离(F)之间的关系

Fig. 8 The FWHM of X-ray beam spots varied with the distances (F) from the measured spots to the exit of polycapillary X-ray optics

有效探测距离 L 在 30~38 mm 之间。同样用刀子扫描法测量得到在 L=30 mm 时的 X 射线会聚光束直径大小为 465 μm。因此可得,本谱仪的有效 X 射线照射光斑大小可调,可调范围为 190.7~465 μm,如图 11 所示。

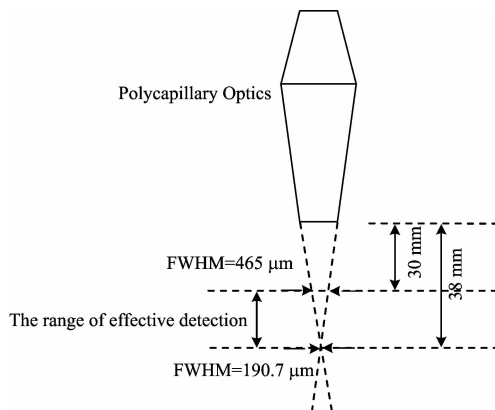


图 11 有效探测距离范围内光斑直径变化示意图
Fig. 11 The variable sizes of X-ray beam spot in the range of effective detection

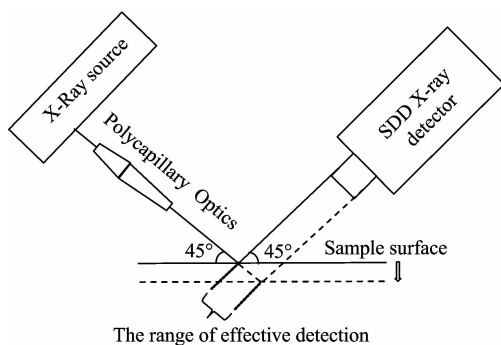


图 9 探测器进行有效探测与目标探测点到毛细管 X 光透镜出口端距离关系图

Fig. 9 Distance relations between the irradiation spot of samples and exit of polycapillary X-ray optics

1.4 实验验证

本实验使用的样品为一件表面为曲面的古陶瓷残片(见图 12)。调节样品台使样品表面感兴趣区域清晰呈现在



图 12 古陶瓷样品

Fig. 12 The ancient ceramic sample

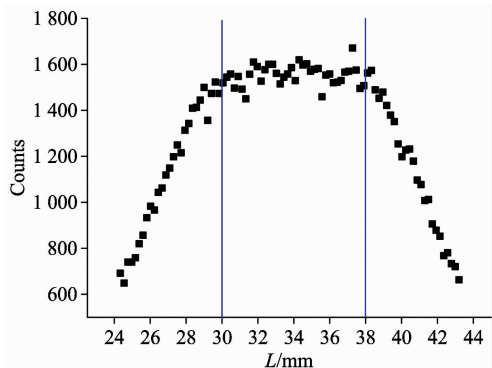


图 10 样品测量点到透镜出口端之间的距离 L 与 Cu-Kα 特征 X 射线强度之间的关系

Fig. 10 The intensities of Cu-Kα varied with the distances from the irradiations spots to the exit of polycapillary X-ray optics



图 13 古陶瓷样品表面目标扫描区域(10 mm×10 mm)

Fig. 13 The scanning area on the ancient ceramic sample surface(10 mm×10 mm)

CCD 图像中, 并通过鼠标在控制界面的 CCD 视野中选择具体的目标扫描区域, 本实验所选区域如图 13 所示, 大小为 10 mm×10 mm。为了获得合适的测量总时间和理想测量效果, 选择直径大小为 200 μm 的 X 射线照射光斑进行测量, 每个点探测时间为 6 s。目标扫描区域最高点 A 与最低点 B 的高度差为 5 mm, 如图 14 所示。相同的实验环境下, 即 X

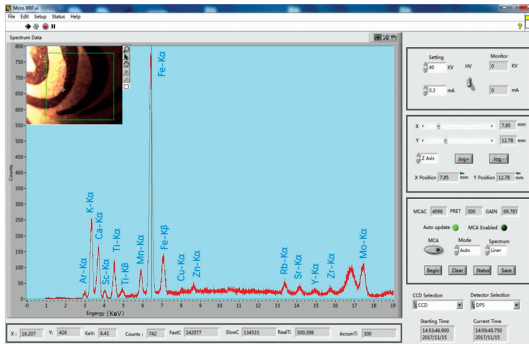


图 14 目标扫描区域最高点 A 与最低点 B 间的高度差

Fig. 14 The distances between the highest point A and lowest point B in the scanning area

光管电压 42 kV, 电流 0.3 mA, 扫描步距 200 μm, 在激活和关闭激光位移传感器自动调节距离两种方法下, 分别对古陶瓷样品表面同一区域进行二维扫描。测量结果如图 15 和 16 所示。

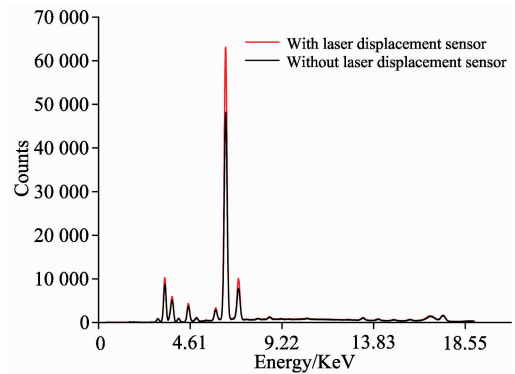


图 15 激活激光位移传感器和关闭激光位移传感器测得总计数谱图对比

Fig. 15 Comparison of total counts measured with laser displacement sensor and without laser displacement sensor

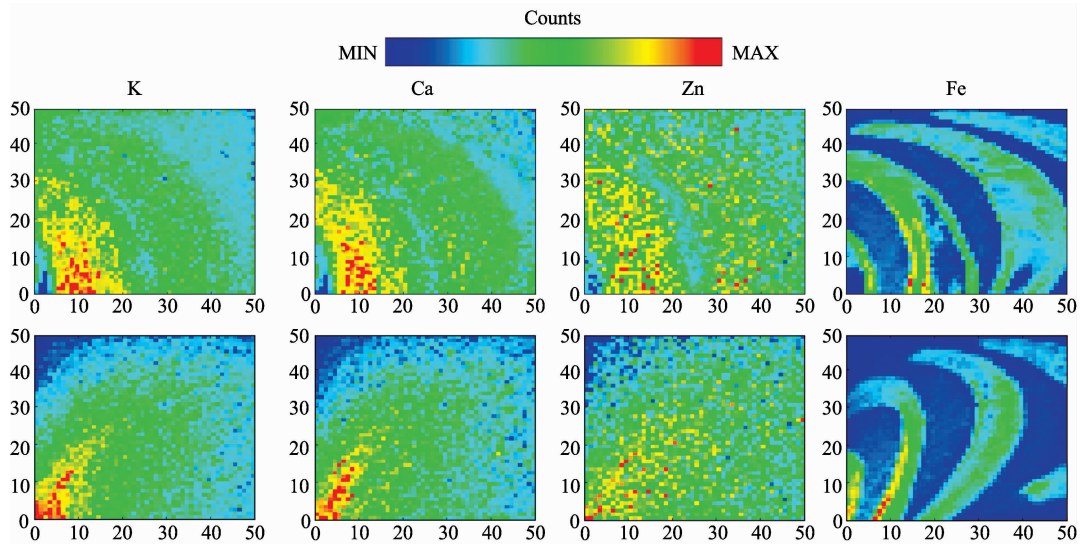


图 16 激活激光位移传感器(上)和关闭激光位移传感器(下)所测 K, Ca, Zn, Fe 元素分布图

Fig. 16 Two-dimensional XRF intensity maps for the elements K, Ca, Zn and Fe of measurement results of two methods as one with laser displacement sensor (top row) and the other one without (bottom row)

2 结果与讨论

将两次扫描各得的 2 500 个谱图数据经过 Pymca 软件进行处理, 得到图 15 所示的两种方法测量所得总计数率的谱图对比和图 16 所示的 K, Ca, Zn 和 Fe 等多种元素的二维分布图。从图 15 中可以看出, 在激活激光位移传感器的情况下, 扫描所得的总计数含量较高, 再比较图 16 中两种方法得到的 K, Ca, Zn 和 Fe 元素分布图的左上部分, 也可得出在激活激光位移传感器测量的情况下, 测得的计数较高。这是因为在关闭激光位移传感器的情况下进行测量时, 随着扫描的

进行, 目标探测点与毛细管 X 光透镜出端的距离逐渐变大, 甚至超出了 X 射线探测器的有效探测范围。而在激活激光位移传感器的情况下进行测量时, 激光位移传感器会实时检测和调节样品目标探测点与毛细管 X 光透镜出口端的距离, 使其始终保持在 X 射线探测器的有效探测距离范围内, 提高了测量的准确性。从图 16 还可以看出, 方法一测量出的 K, Ca, Zn 和 Fe 的分布图能更好的反映出样品被扫描区域的图案形状(见图 13), 这是因为在用方法二进行测量时, 随着被测样品点与毛细管 X 光透镜之间的距离不停的发生变化, 不仅导致被测样品点不时的超出探测器有效探测范围, 而且使得照射在样品表面的光斑直径也在变化。而方法一在扫描过

程中通过激光位移传感器实时调节被测样品点到毛细管 X 光透镜出端的距离, 不仅保证该距离始终保持在 X 射线探测器的有效探测范围内, 还使得照射样品的 X 射线光斑大小始终保持为 200 μm , 从而提高了测量的准确性和分辨率, 这对还原样品表面真实图案形状具有一定的应用价值。

3 结 论

利用本实验室研发的便携式微束 X 射线荧光谱仪, 通过

调整激光位移传感器目标距离选择合适大小 X 射线照射光斑后, 在激活和关闭基于激光位移传感器构建的自动调节透镜出口端与样品探测点距离的闭环反馈系统两种情况下, 前者对古陶瓷样品目标检测区域检测的结果更加准确。由此说明, 该谱仪在实现不平整样品表面的精确测量、满足不同大小探测光斑需求方面具有潜在的应用, 填补了现有微束 X 射线荧光谱仪在此方面的不足。

References

- [1] Lin C, Li M, Youshi K, et al. Nuclear Inst&. Methods in Physics Research B, 2011, 269(3): 239.
- [2] Hoyo-Meléndez J M D, Świt P, Matosz M, et al. Nuclear Inst&. Methods in Physics Research B, 2015, 349: 6.
- [3] Scrivano S, Ruberto C, Gómez-Tubio B, et al. Journal of Archaeological Science Reports, 2017, 16: 185.
- [4] Hložek M, Trojek T, Komoróczy B, et al. Radiation Physics & Chemistry, 2017, 137: 243.
- [5] Marshall M, Schlolaut G, Nakagawa T, et al. Quaternary Geochronology, 2012, 13: 70.
- [6] Moradllo M K, Sudbrink B, Hu Q, et al. Cement & Concrete Research, 2017, 92: 128.
- [7] Ramos I, Pataco I M, Mourinho M P, et al. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2016, 120: 30.
- [8] Ricciardi P, Legrand S, Bertolotti G, et al. Microchemical Journal, 2016, 124: 785.
- [9] Sun W, Liu Z, Sun T, et al. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2014, 764: 1.
- [10] Zha J L, Li H Z. Applied Mechanics & Materials, 2015, 734: 84.
- [11] Saverwyns S, Currie C, Lamas-Delgado E. Microchemical Journal, 2018, 137: 139.
- [12] Alfeld M, Janssens K, Dik J, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011, 26(5): 899.
- [13] Bonfigli F, Hampai D, Dabagov S B, et al. Optical Materials, 2016, 58: 398.
- [14] Schoonjans T, Solé V A, Vincze L, et al. Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy, 2013, 82(4): 36.

A New Type of Portable Micro-X-Ray Fluorescence Spectrometer with Polycapillary Optics

DUAN Ze-ming^{1,2}, LIU Jun^{1,2}, JIANG Qi-li^{1,2}, PAN Qiu-li^{1,2}, LI Rong-wu^{1,2}, CHENG Lin^{1,2*}

1. Key Laboratory of Beam Technology and Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China

Abstract The portable micro-X-ray fluorescence analysis with polycapillary optics has advantages of being non-destructive, and it has been widely used in the analysis of cultural relics. However, due to the irregular or curving surface of archaeological objects and the shortcoming of polycapillary optics in focusing X-rays, the distances between the irradiation spot of samples and exit of polycapillary optics are variables. As a result, the sizes of focused X-ray spot can't keep constant, which reduces the accuracy of measurement and the resolution of elemental mappings of scanning area. In this paper, we propose a new type of portable micro-X-ray fluorescence spectrometer that consists of a new closed loop feedback system and SDD X-ray detector, 30W lower power X-ray tube, polycapillary optics, CCD and so on. In particularly, the closed loop feedback system is composed of Laser Displacement Sensor (LDS), stepper motor, sample stage and computer programs developed by LabVIEW languages. During measuring, the LDS accurately controls the distances between the irradiation spot of samples and exit of polycapillary optics. Based on this closed loop feedback system, our portable micro X-ray fluorescence spectrometer can keep the sizes of focused X-ray spot constant. On the other hand, we provide different alternative sizes of focused X-ray spot by controlling the distances between the exit of polycapillary optics and measured spot of samples in our spectrometer. In order to test the feasibility of this instrument, the concentration of elements and elemental mappings of K, Ca, Zn, Fe and other elements in the irregular colored glaze of a piece of ancient porcelain have been measured by our portable micro X-ray fluorescence spectrometer under enabling and disabling LDS conditions. From the results, it can be concluded that the concentration of elements is very close to the real values

and the resolution of elemental mappings is better when LDS is enabled. This indicates that the closed loop feedback system based on LDS can accurately reduce the measurement errors caused by the irregular or curving surface of archaeological objects. Therefore, this portable micro X-ray fluorescence spectrometer developed by our laboratory has potential application prospects in non-destructive analysis of cultural relics.

Keywords Polycapillary optics; X-ray fluorescence; Portable X-ray fluorescence spectrometer; Micro-X-ray fluorescence; Laser displacement sensor; Ancient porcelain

(Received Dec. 3, 2017; accepted Apr. 19, 2018)

* Corresponding author