

基于 X 射线透射成像及荧光双模式的珍珠检测

邵尚坤^{1,2}, 孙学鹏^{1,2}, 杜晓光³, 李玉飞^{1,2}, 王亚冰^{1,2}, 张晓芸^{1,2}, 刘志国^{1,2}, 孙天希^{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
3. 中广核研究院有限公司北京分公司, 北京 100086

摘要 针对常规珍珠检测方法需要检测者具有丰富的经验、样品预处理、破坏样品、检测时间长等问题, 设计了一种基于 X 射线透射成像及荧光双模式的珍珠检测系统。该系统首先通过在 X 射线透射成像系统上加入测厚系统, 引入样品厚度进行修正, 可以计算 X 射线在物质中的衰减系数, 这就使得对于 X 射线吸收相同, 厚度不同, 衰减系数相近的样品也可以分辨出来, 提高了成像系统的分辨, 通过大量样品的测量建立衰减系数阈值数据库, 根据衰减系数与阈值的对比, 实现不同仿珍珠之间、珍珠与仿珍珠之间的鉴别; 然后利用衰减系数相近的淡水和海水珍珠 Ca 元素含量远大于 Sr 元素, 且淡水和海水珍珠中 Sr 含量不同, 可以使用 Sr 和 Ca 元素含量的比值不同来区分淡水和海水珍珠, 因此引入 X 射线荧光分析系统测量淡水和海水珍珠中 Sr 和 Ca 的荧光强度比, 通过大量样品测量计算区分淡水和海水珍珠的荧光强度比的阈值, 根据测量值和阈值的对比, 从而进行淡水和海水珍珠的鉴别。引入测厚系统的 X 射线透射成像系统和 X 射线荧光检测系统协同运行, 构成了鉴定珍珠的双模式系统。实验结果证明: 该双模式系统可以在不破坏样品的前提下对不同仿珍珠之间、珍珠与仿珍珠、淡水与海水珍珠之间进行鉴别。该双模式检测系统在配合分拣系统后可以实现对大量样品的在线检测, 带有分拣系统的双模式检测系统在珠宝鉴定、矿石检测、石制地板检测等领域具有潜在应用。

关键词 X 射线荧光分析; X 射线衰减系数; 珍珠; 双模式系统

中图分类号: O434.13 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)12-3936-05

引言

对于珍珠的鉴别分为传统经验法和现代分析技术方法, 传统的经验法往往需要检验者有丰富的经验和理论知识, 很难做到快速批量的进行检验, 现代分析方法有多种, 如显微鉴别、灼烧法、比重法、洗脱法、X 射线衍射法、扫描电镜法、微红外反射光谱法等^[1-2], 这些方法往往需要大量的分析前预处理过程, 且需要破坏样品。X 射线透射成像技术是一种简单、快速、非破坏性的现代分析手段, 已经广泛应用于车辆检测、烟草检测、煤炭分拣、材料分析等方面的常规检测与在线检测^[3-6]。X 射线透射成像技术是根据不同材料的衰减系数不同来进行区分样品, 由于仿珍珠与珍珠的平均原子序数 Z_{eff} 不同, 则仿珍珠和珍珠对 X 射线的吸收存在不同, 因此 X 射线透射成像方法可以作为一种珍珠无损分析的

手段。对于普通的 X 射线透射成像系统没有测距系统的校准, 这就可能出现平均原子序数 Z_{eff} 相近, 很小的厚度差别就可能造成 X 射线的吸收相同, 从而造成了不同样品的透射成像结果相同, 所以 X 射线透射成像在平均原子序数 Z_{eff} 相差不大的样品分析上面存在不足。因此, 新系统的设计加入了测距系统, 通过测距系统可以测量样品的厚度, 这就使得对于 X 射线吸收相同, 不同厚度的平均原子序数 Z_{eff} 相近的样品也可以分辨出来, 提高了成像系统的分辨。由于海水和淡水珍珠的主要成分相同, 只有少量元素的微小差别, 无法使用 X 射线透射成像的方法进行分辨, 因此需要其他方法鉴别海水和淡水珍珠。X 射线荧光分析(XRF)是一种准确度高、无损的微量元素分析手段, 已经被广泛应用于矿物分析、化学分析、环境检测、珠宝检测等领域^[7-14]。其中, 珠宝检测是 X 射线荧光分析的一个重要的应用领域, 可以对珠宝所含的微量元素进行定量和定性的分析, 因此 X 射线荧光分

收稿日期: 2019-09-20, 修订日期: 2020-01-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(11675019, 11875087)资助

作者简介: 邵尚坤, 1995 年生, 北京师范大学核科学与技术学院硕士研究生 e-mail: shaoshangkun@163.com

* 通讯联系人 e-mail: stx@bnu.edu.cn

析可以作为鉴别海水和淡水珍珠的有效分析手段。新的设计加入的荧光探测系统可以对样品中的某种元素进行定性和定量的分析,利用淡水和海水珍珠 Ca 元素含量远大于 Sr 元素,且淡水和海水珍珠中 Sr 含量不同,使用 Sr 和 Ca 元素含量的比值不同来区分淡水和海水珍珠。通过加入传送带,此系统可以对样品进行批量的分析,如在传送带后部加上分拣系统后,则可以进行自动分拣,不仅可以进行常规的检测,还可以用于在线检测。

本文利用 X 射线在真假珍珠中衰减系数的不同来区分真假珍珠,然后利用淡水珍珠中 Sr 和 Ca 元素含量的比值不同进行区分淡水与海水珍珠,从而实现珍珠的精准鉴别。

1 理论基础

X 射线与物质相互作用时,可以被散射和吸收,透射成像就是利用 X 射线的吸收作用,对于单一能量的窄束 X 射线的衰减规律

$$I = I_0 \exp(-\mu d) \quad (1)$$

式(1)中, I_0 为穿过样品前的初始 X 射线的强度, I 为穿过样品后的 X 射线的强度, μ 为衰减系数,它与样品的原子序数和密度有关, d 为 X 射线穿过样品的厚度。由于 X 射线源并不是单色的,并且在 X 射线透射过样品时,存在能谱硬化的现象,对于不同能量的 X 射线,衰减系数 μ 是不同的,所以式(1)并不适用于实际情况。变化的衰减系数 μ 使问题变得复杂,因此采用“等效单能模型”简化问题^[15],把非单色光等效成一个效果相似的单色光,则等效单色光对应的平均衰减系数为 μ_{eq} ,连续 X 射线的衰减规律

$$I = I_0 \exp(-\mu_{eq} d) \quad (2)$$

当 X 射线被吸收衰减的同时,样品中的元素被激发,产生 X 射线荧光,探测器在立体角 $\Delta\Omega$ 内接收到的光子强度

$$I_{\text{detector}} = I_0 \frac{\Delta\Omega}{4\pi} V \mu_{0i} \rho C_i E_i \cdot \exp\left(-\sum_p \mu_{0s} \alpha d_{in} - \sum_p \mu_{is} \alpha d_{out}\right) \epsilon_i \quad (3)$$

式(3)中, I_0 是入射原级 X 射线强度, V 探测区域的体积, μ_{0i} 是元素 i 原级 X 射线的质量吸收系数, μ_{0s} 是原级 X 射线在样品中的质量吸收系数, μ_{is} 是荧光在样品中的质量吸收系数, ρ 是样品的密度, C_i 是元素 i 的浓度权重百分比, ϵ_i 是探测器探测效率, E_i 表示元素 i 的激发因子, d_{in} 是入射 X 射线进入样品的距离, d_{out} 表示出射的射线经过的距离。

2 实验部分

2.1 装置设计

为了实现 X 射线透射成像和荧光分析双模式联合工作,实验装置(图 1)被搭建, X 射线光源发射出的射线通过样品被吸收,成像系统则呈现出灰度图,同时 SDD 检测样品的荧光信号,在传送带的带动下,测距系统可以监测到样品距离传送带的高度。

在该仪器设置中, X 射线光源(Hamamatsu Photonics L9631 Tu)使用的是钨靶,电压 50 keV,电流为 800 μA ,焦

斑大小为 65 μm ,硅漂移探测器(KETEK AXAS-D)在 5.9 keV 处的分辨率 139 eV,测距系统是使用 KEYENCE 公司的 LS-7030 测微计,测量精度 $\pm 2 \mu\text{m}$, X 射线 CCD 相机(ORCA-Flash4.0 C11440-22CU)的像素大小为 6.5 $\mu\text{m} \times 6.5 \mu\text{m}$ 。使用该双模式检测系统对淡水珍珠、海水珍珠、ABS 仿珍珠、玻璃仿珍珠、PMMA 仿珍珠、贝壳仿珍珠、罗马珍珠(雪花石膏)进行测试。

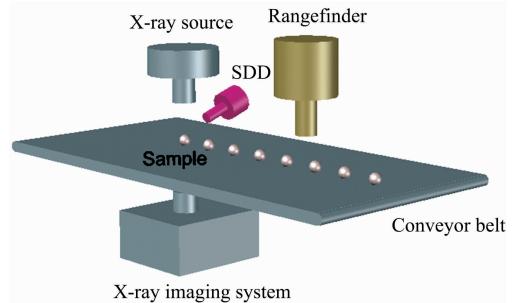


图 1 X 射线荧光及透射成像双模式系统
Fig. 1 Composition of dual-mode system of XRF and transmission X-ray imaging

2.2 双模式系统程序设计

为保证 X 射线透射成像和荧光分析双系统的协同工作,设计出了一套双模式系统程序(图 2),使用 X 射线透射成像系统配合测距系统可以获取样品的衰减系数,通过衰减系数与阈值的对比实现区分仿珍珠和珍珠样品,如系统判断为仿珍珠,则不再对 X 射线荧光数据进行处理,检测结束。对于判断为珍珠的样品,系统进一步计算 X 射线荧光的强度比,对待测珍珠做淡水珍珠或海水珍珠的判断,检测结束。

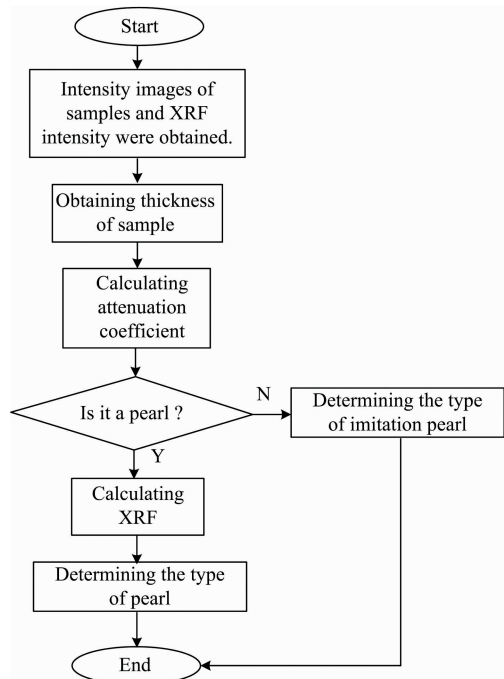


图 2 珍珠鉴别程序

Fig. 2 Pearls identification process

2.3 测定阈值

X 射线通过同材料 j 的第 i 个样品的平均衰减系数为 μ_{eqi}^j , 因此材料 j 的 n 个样品的平均衰减系数的平均值

$$\mu_{aver}^j = \frac{\sum_{i=1}^n \mu_{eqi}^j}{n} \quad (4)$$

材料 1 和材料 2 的平均衰减系数的阈值^[4, 16]

$$T = \frac{\mu_{aver}^1 + \mu_{aver}^2}{2} \quad (5)$$

通过对每类样品随机选取 20 颗进行检测, 计算不同样品的平均衰减系数的平均值, 代入式(5), 求得 X 射线平均衰减系数的阈值见表 1。

表 1 平均衰减系数阈值

Table 1 Thresholds of average attenuation coefficient

Between two samples	Threshold value of average attenuation coefficient/cm ⁻¹
ABS Pearl and PMMA Pearl	2.407 0
PMMA Pearl and Glass Pearl	3.525 1
Glass Pearl and Roman Pearl	4.532 8
Roman Pearl and Pearl	5.788 8
Pearl and Shell Pearl	7.047 6

在进行淡水和海水珍珠的鉴别时, 淡水珍珠和海水珍珠的平均原子序数 Z_{eff} 差别很小, 透射成像无法分辨, 由于海水珍珠和淡水珍珠中 Sr 元素含量的不同, 可以利用 Sr 的荧光强度与 Ca 的荧光强度的比值进行鉴别珍珠。

淡水珍珠样品 Sr 和 Ca 元素 $K\alpha$ 荧光强度比的平均值为 R_{FRESH} , 海水的为 R_{SEA} , 则分辨淡水与海水珍珠的阈值

$$FT = \frac{R_{FRESH} + R_{SEA}}{2} \quad (6)$$

选取淡水珍珠和海水珍珠各 20 颗进行测量, 计算珍珠中 Sr/Ca 荧光强度比的平均值, 代入式(6), 得出分辨淡水与海水珍珠的阈值 $FT=1.040 2$ 。

2.4 双模式系统验证

图 3 是 X 射线透射样品在成像探测器上面的灰度图和原始射线的灰度图, 由于未经过样品厚度 d 的矫正, 不同样品厚度出现透过样品的射线强度 I 相同, 例如厚度为 7.2 mm 的贝壳珍珠样品 N 和 8.0 mm 的珍珠样品 A 对于 X 射线的吸收相近, 仅仅通过 I 的计数无法进行珍珠的鉴定。加入样品的厚度信息, 计算样品的衰减系数见表 2, 可以观察到样品的衰减系数和建立的阈值数据库匹配完好。

由于珍珠中 Ca 的含量远远大于 Sr 的含量, 为了便于观察, 取纵坐标为归一化荧光强度的对数值, 图 4 是淡水珍珠对应的荧光谱图, 荧光中 Ca, Sr 和 Mn 元素的荧光强度明显, 图 5 是海水珍珠的荧光谱图, 海水珍珠中 Ca 和 Sr 的含量明显, 海水珍珠中 Sr 的荧光强度要高于淡水珍珠, 淡水珍珠中 Mn 的含量则远远高于淡水珍珠, 这是由于淡水珍珠和海水珍珠生长的水化环境不同所造成的。在所检测的样品中, 大多数的淡水珍珠样品中可以检测到 Mn 的荧光, 但有

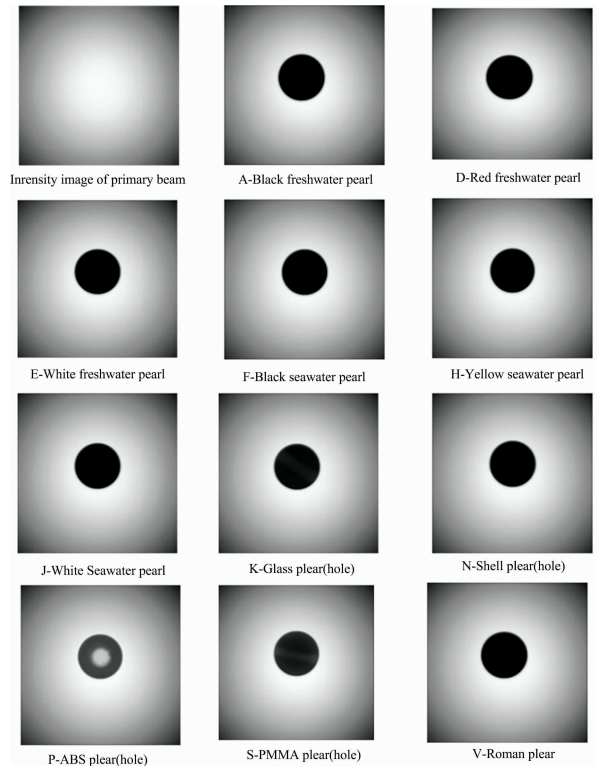


图 3 部分样品灰度图像

Fig. 3 Grayscale image of partial sample

表 2 样品的平均衰减系数

Table 2 Average attenuation coefficient of samples

No.	Sample	Diameter /mm	μ_{eq}/cm^{-1}	Sr- $K\alpha$ /Ca- $K\alpha$
A	Black freshwater pearl	7.4	6.961 3	0.777 6
B	Black freshwater pearl	5.4	6.951 3	0.739 2
C	Pink freshwater pearl	9.8	6.581 5	0.604 2
D	Pink freshwater pearl	7.9	6.254 1	0.842 2
E	White freshwater pearl	8.0	5.951 3	0.842 2
F	Black seawater pearl	8.1	6.953 2	1.371 3
G	Black seawates pearl	8.8	6.408 1	1.398 0
H	Yellow seawater pearl	7.5	6.074 6	1.242 3
I	Yellow seawater pearl	6.9	6.581 6	1.472 5
J	White seawater pearl	8.0	6.252 3	1.280 0
K	Glass Pearl (hole)	8.0	3.848 8	—
L	Glass Pearl (hole)	8.0	3.952 3	—
M	Glass Pearl (hole)	8.1	3.925 9	—
N	Shell Pearl (hole)	7.2	7.875 3	—
O	Shell Pearl (hole)	6.4	7.836 5	—
P	ABS Pearl (hole)	7.5	1.920 4	—
Q	ABS Pearl (hole)	8.0	1.898 6	—
R	ABS Pearl (hole)	6.0	1.937 8	—
S	PMMA Pearl (hole)	7.8	2.668 9	—
T	PMMA Pearl (hole)	7.9	2.675 8	—
U	PMMA Pearl (hole)	6.0	2.710 6	—
V	Roman Pearl (alabaster)	8.1	4.896 8	—
W	Roman Pearl (alabaster)	8.0	4.865 3	—
X	Roman Pearl (alabaster)	8.0	4.879 9	—

少量淡水珍珠 Mn 的荧光峰不明显, 因此单纯使用 Mn 的荧光强度进行鉴别淡水和海水珍珠存在一定的偏差。

珍珠样品中 Ca 的含量相对稳定, 使用 Sr/Ca 的荧光强度来定性的判断珍珠样品中的 Sr 的含量, 在阈值测定过程中测得分辨淡水与海水珍珠的阈值 $FT=1.0402$, 为鉴别阈值的可靠性, 测量部分样品, 获得结果见表 2, 可以观察到淡水珍珠的荧光比值都在阈值以下, 海水的荧光比值在阈值以上, 说明阈值设置合理、有效。

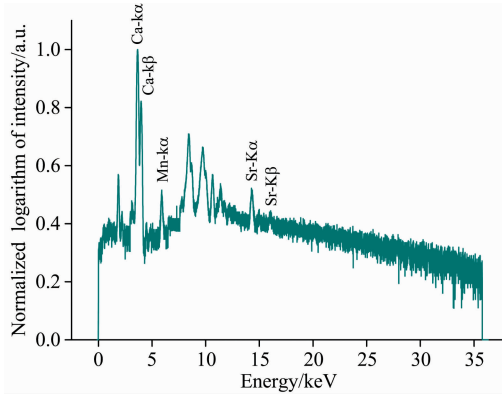


图 4 淡水珍珠荧光谱图

Fig. 4 The XRF spectrum of freshwater pear

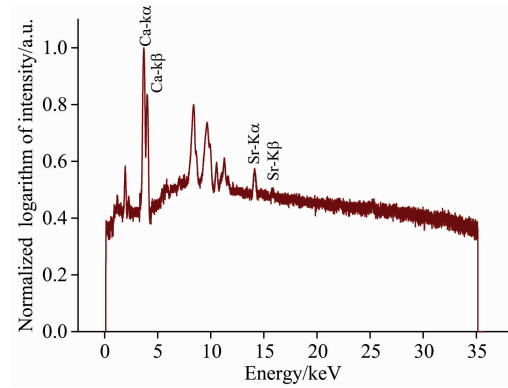


图 5 海水珍珠荧光谱图

Fig. 5 The XRF spectrum of seawater pearl

3 结 论

利用 X 射线透射系统在不破坏样品的情况下不仅实现了对于仿珍珠和珍珠的分辨, 而且根据淡水珍珠和海水珍珠中 Sr 和 Ca 元素含量比的差异鉴定珍珠种类。在配合高功率光源和分拣系统后, 该双模式系统可以用于珍珠和仿珍珠的在线快速检测。

References

- [1] LI Hui, HAN Mo, ZHU Fei-ye, et al(李 辉, 韩 墨, 朱飞叶, 等). Chinese Journal of New Drugs(中国新药杂志), 2013, 22(23): 2817.
- [2] GAN Yi-xuan, CUI Wen-yuan(甘怡绚, 崔文元). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis(北京大学学报·自然科学版), 2002, 38(3): 400.
- [3] ZHU Wen-kui, LIU Bin, MAO Wei-jun, et al(朱文魁, 刘 斌, 毛伟俊, 等). Tobacco Science and Technology(烟草科技), 2015, 48(2): 69.
- [4] YANG Hui-gang, QIAO Zhi-min, GAO Hui-yan, et al(杨慧刚, 乔志敏, 高绘彦, 等). Industry and Mine Automation(工矿自动化), 2018, 44(8): 91.
- [5] WANG Shao-gang, WANG Su-cheng, ZHANG Lei(王绍钢, 王苏程, 张 磊). Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 2013, 49(8): 897.
- [6] Nicolas Jaccard, Thomas W Rogers, Lewis D Griffin D. 2014 11th Ieee International Conference on Advanced Video and Signal Based Surveillance (Avss), 2014. 387.
- [7] Sun Tianxi, Liu Zhiguo, Zhu Guanghua, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2009, 604(3): 755.
- [8] Sun Tianxi, Liu Zhiguo, Li Yude, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2010, 622(1): 295.
- [9] Scrivano S, Gomez-tubio B, Ortega-feliu I, et al. X-Ray Spectrom, 2013, 42(4): 251.
- [10] Peng Song, Liu Zhiguo, Sun Tianxi, et al. Anal. Chem., 2014, 86(1): 362.
- [11] Karydas A G, Kozzamani D, Bernard R, et al. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms, 2004, 226(1-2): 15.
- [12] Luigi Germinario, Roberto Cossio, Lara Maritan, et al. Microsc Microanal, 2016, 22(3): 690.
- [13] D'angelo J, Perino E, Marchevsky E, et al. X-Ray Spectrom, 2002, 31(6): 419.
- [14] WANG Ju-an, YAN Xue-jun, FANG Biao(王巨安, 严雪俊, 方 彪). Journal of Gems and Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2017, 19(S1): 42.
- [15] QU Guo-pu, LING Qiu, GUO Lan-ying, et al(屈国普, 凌 球, 郭兰英, 等). Nuclear Electronics and Detection Technology(核电子学与核探测技术), 2005, 25(2): 124.
- [16] Lu Jiwen, Hu Junlin, Zhou Xiuzhuang, et al. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2014, 36(2): 331.

Identification of Pearl Based on X-Ray Transmission Imaging and Fluorescence Dual Mode

SHAO Shang-kun^{1, 2}, SUN Xue-peng^{1, 2}, DU Xiao-guang³, LI Yu-fei^{1, 2}, WANG Ya-bing^{1, 2}, ZHANG Xiao-yun^{1, 2}, LIU Zhi-guo^{1, 2}, SUN Tian-xi^{1, 2*}

1. Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China
3. Beijing Division, China Nuclear Power Technology Research Institute, Beijing 100086, China

Abstract In order to solve the problems of conventional pearl identification methods, which require the testing personnel to have rich experience, sample pretreatment, sample destruction and long detection time, a dual-mode pearl detection system based on X-ray transmission imaging and fluorescence was designed. X-ray attenuation coefficient could be calculated by the introduction of a thickness measurement system on X-ray transmission imaging system. The attenuation coefficient of the material can be calculated, which makes samples with the same X-ray absorption, different thickness and similar attenuation coefficient can be distinguished, and the resolution of the imaging system can be improved. The thresholds database of attenuation coefficients was established by measuring a large number of samples. By comparing the attenuation coefficient with the threshold value, the identification between different imitation pearls, pearls and imitation pearls could be realized. The content of Ca in freshwater and seawater pearls with similar attenuation coefficients is much larger than that of Sr, and the content of Sr in freshwater and seawater pearls is different. The ratio of contents of Sr and Ca be used to distinguish between freshwater and seawater pearls. Therefore, X-ray fluorescence analysis system is introduced. The fluorescence intensity ratios of Sr and Ca in fresh water and seawater pearls were measured, and the threshold value of the fluorescence intensity ratio between freshwater and seawater pearls was calculated by a large number of sample measurements, and the identification of freshwater and seawater pearls was performed based on the comparison between the measured values and the threshold values. The X-ray transmission imaging system and the X-ray fluorescence system introduced into the thickness measurement system cooperate to form a dual-mode system for identifying pearls. The experimental results show that the dual-mode system can distinguish between different imitation pearls, pearls and imitation pearls, freshwater and seawater pearls without destroying the sample. The dual-mode detection system can be used for online many-sample inspection in conjunction with the sorting system and has potential applications in such fields like the analysis identification of jewelry, ore, and lithoid flooring.

Keywords X-ray fluorescence; X-ray attenuation coefficient; Pearl; Dual-mode system

(Received Sep. 20, 2019; accepted Jan. 17, 2020)

* Corresponding author