

中国微束 X 射线荧光分析技术应用评介

王祎亚¹, 王毅民^{1*}, 邓赛文¹, 高新华², 梁国立¹, 张 中³

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037
2. 钢铁研究总院, 北京 100081
3. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024

摘 要 简述了 X 射线荧光(XRF)分析与微束 X 射线荧光(MXRF)分析的技术特点、仪器构成、应用领域和工作范围。从准直的微束 X 射线荧光、整体 X 射线荧光与微束 X 射线荧光组合、波谱/能谱多功能组合和毛细管 X 光会聚透镜微束 X 射线荧光仪器四类仪器评介了中国微束 X 射线荧光仪器和分析技术的应用与发展。从分析功能定位和技术发展两方面, 展望了微束 X 射线荧光技术的发展。提出将 XRF 分析中传统的微束原位(微区)XRF(MXRF)分析进一步区分为“微-纳区分析(μ/n -XRF)”和“微-毫区分析(μ/m -XRF)”, 如此区分该项技术及适用范围定位, 对两者原位分析技术的发展都是有益的, 特别也明确定位说明了整体/微区组合仪器的功能和适用范围发展与应用。作者强调: 原位(微区)分析并非仅为单纯的分析工作, 更重要的在于对被测样品特性的研究与结果解读! 分析人员和专业科学家的密切合作, 才能充分发挥原位微区分析技术的效能, 充分解读展现分析结果的科学意义。

关键词 X 射线荧光; 微束 X 射线荧光(MXRF); 多功能仪器; 微-纳区分析(μ/n -XRF); 微-毫区分析(μ/m -XRF)

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1728-08

引 言

众所周知, X 射线荧光分析(XRF)是当今无机元素分析领域最重要的分析技术之一。就整个分析技术体系而言, 它是一种整体分析技术, 其分析对象为宏观试样, 一般在克量级, 厘米以上尺度, 分析前必须制备成均匀样品, 其分析结果是代表样品中元素的平均含量。

微束 X 射线荧光分析(MXRF)中的微-毫区分析(μ/m -XRF)是 XRF 分析技术发展的一个新领域, 属于整个分析技术体系中的微-毫区原位(微区)分析技术, 其分析对象的尺度是 0. XX 毫米至厘米级的原始样品或原始样品中的这一微小区域。该技术成为微小原始样品或大样品微小区域中元素含量及其分布研究的一种重要手段。近年来随着 X 射线光导管、聚毛细管透镜技术的发展, 微束 X 射线荧光技术及应用已经成为 XRF 技术发展的重要方向和新热点。

早在 20 世纪 50 年代末 60 年代初, 就有用于微小区域元素分析的 X 射线荧光分析仪器设计的报道^[1-2]。第 35 届

(1986)国际 X 射线光谱分析会议更详细地报道了此类微束 X 射线荧光分析技术(MXRF), 并引起国际上的注意^[3-4]。近年来, 随着 X 光导管、聚毛细管透镜技术的发展和微小样品元素含量及区域分布信息需求的增长, MXRF 分析技术得到快速发展, 其应用也日趋广泛, 成为 XRF 技术发展与应用的新热点。

MXRF 分析装置和仪器主要由微束斑 X 射线源、可移动(旋转或 X-Y 移动)样品台的样品室、探测器及具有整机控制和数据处理功能的电脑系统组成。按微束 X 射线源的类型, MXRF 装置和仪器大体可分为: 准直光束 X 射线源和光导管、聚毛细管透镜聚焦 X 射线源等仪器装置。

(1) 准直光束 MXRF 仪器: 装置比较简单, 一般是由 X 光管及准直光阑直接获得微束 X 射线, 束斑为 0.1~1 mm 水平, 其中探测器经历了正比、闪烁及半导体探测器的发展过程。

(2) X 射线光导管、聚毛细管透镜 MXRF 仪器: 自 20 世纪 80 年代中以来, 随着“导管 X 射线光学”及在此基础上聚焦的 X 射线光学系统—X 光透镜(前苏联科学家库马霍夫发

收稿日期: 2019-05-06, 修订日期: 2019-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41371212, 40902055), 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ050076)资助

作者简介: 王祎亚, 1978 年生, 国家地质实验测试中心高级工程师 e-mail: yiyawang@163.com

* 通讯联系人 e-mail: wym7852@126.com

明)和多种 X 射线光学元件的发展,引起了 X 射线调控技术的重大变革,为更广泛应用 X 射线提供了结构简便、安全、高效的多种选择,特别是为构建和发展各类实验室型微束 X 射线荧光仪器和装置提供了重要基础^[5-7]。

1 中国 MXRF 分析技术发展与应用

1.1 准直型微束 XRF 仪器及应用

中国科学院上海原子核研究所的朱节清、乐安全小组从 20 世纪 80 年代后期就开始研制和应用微束 XRF 仪器,采用准直方式获得 0.1 mm 的 X 射线束斑,扫描分析了 1 mm×1 mm 微小区域的硫化锰矿,获得了多个元素的二维等高线分布图。随后该仪器经逐步改进而形成系列,并推向市场^[3-4]。另外,该研究小组还研究推出了小面积 X 荧光涂层测厚仪,为半导体器件、电子仪器和轻工饰品的涂(镀)层厚度无损检测提供了快速方便、安全可靠、高精度、重复性好的科学测试方法^[8]。

中国科学院高能物理研究所与国家地质实验测试中心的合作研究小组采用高功率 X 光管组装的 MXRF 装置,以 0.1 mm 微束斑进行了大洋锰结核样品的扫描分析,获得 40 mm×45 mm 区域的元素二维分布图,为在北京同步辐射中心建设 SR- μ -XRF 实验站作了技术准备^[9]。

虽然这类仪器的空间分辨率大多在 0.05~1 mm 水准,但该尺度的束斑更适合于 0.05~XX mm 尺度微小样品进行元素分布分析,这是近年来,对 MXRF 需求最旺盛的应用领域。而更小尺度(亚毫米-亚微米)物质的微区元素分布,是微米、亚微米水准的各类微探针分析技术(微-纳区分析, μ/n -XRF)的研究对象。

1.2 整体 XRF 与微束 XRF 组合仪器及其应用

20 世纪 90 年代中期以来,日本一些公司(岛津、理学等)的波长色散 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)加配了 MXRF 装置。采用准直光阑获得微束 X 射线,束斑尺度为 0.25~1 mm,扫描范围 0.XX~30 mm,均可获得元素的线或面扫描分布图。整体分析与原位(微区)分析技术组合开辟了 XRF 与 MXRF 匹配应用的新方向。尽管目前微束的空间分辨率水准尚处于亚毫米级,但在许多实际应用中已显现出良好的发展前景,而以往的各类微米级探针技术(微-纳区分析, μ/n -XRF)难以解决这些应用问题。

20 世纪 90 年代末以来,我国相继引进了一些具有微小区域分析/分布功能的波长色散 X 射线谱仪,包括日本岛津公司的 XRF-1700、XRF-1800、日本理学公司的 ZSX-100e、ZSX Primus 系列等。国内用户利用这些仪器功能开展了多方面的研究工作,取得了令人瞩目的成果,并为这类仪器功能的广泛应用提供了有益经验。

据报道,岛津公司自 20 世纪 90 年代中以来就开始研发这类仪器,束斑从最初的 1 mm,到后来的 250 μ m,既可执行定点分析,给出定量分析结果,也可获得元素分布的二维扫描图像,从而使波长色散型 X 射线荧光光谱仪成为广义微区分析仪器大家族中的一员。

在冶金、地质、电子、环保、考古和材料科学等领域,要

求在肉眼可辨的样品区域内进行原位分析,毫米级空间分辨率不仅能准确表征样品某一微小区域成分分布,也能进行定量分析,这正是具备微小区域分析/元素分布分析功能的波长色散型 X 射线荧光光谱仪的用武之地。在地质矿产、新材料开发、失效分析、电子产品、金属材料的偏析测定、公安部门微量物证、考古文物研究等方面发挥了重要作用,拓展了单一功能 XRF 的应用范围。

报道还介绍了采用该仪器的微小区域分析功能进行辉铋矿、黄铁矿、绿松石、纪念币等的定性鉴定,进行了钱币成分、考古文物等微小样品的定量分析^[10]。

在应用方面,清华大学王鹤泉等较早报道了采用岛津公司带有面扫描功能的 XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪测定了 Sr(NO₃)₂ 晶体中不同晶面的 Ni 的浓度^[11]。

理学 ZSX Primus II 的微小区域分析部分具有 100 μ m 的位置分辨率,定点分析的最小直径 500 μ m。赵宏樵等采用理学 ZSX-100e X 射线荧光光谱仪进行了富钴结壳薄片样品中 8 个主要成矿元素(Mn, Fe, Co, Cu, Si, Al, Ca 和 Ti)的含量分布分析,获得了不同生长时代各成矿元素含量的分布特征^[12]。徐本平等应用 ZSX-100e 仪器的微小区域分析功能测定了钢中氧化物夹杂分量^[13]。安徽地质实验测试中心的梁述廷小组利用理学 ZSX-100e X 射线荧光光谱仪的微小区域扫描功能,进行了地质应用的大量研究,以此作为矿石鉴定的重要手段,取得了多项令人瞩目的成果。该小组还利用这一功能对银合金及首饰中 Ag, Cu 和 Zn 等元素进行了原位无损检测,获取样品点、线或面各化学成分分布信息。建立了具有良好精密度和准确度的定量分析方法^[14-15]。

1.3 多功能 XRF 仪器中 MXRF 及其应用

国家地质实验测试中心牵头组织研发的 CNX-808WE 波谱-能谱复合型 X 射线荧光光谱仪于 2017 年研发成功。该仪器具备“两谱结合、三项功能”(波谱、能谱和元素分布分析,微小区域扫描(束斑 1 mm)的综合性能),采用该仪器开展了在地质、建材、冶金材料、生态环境等样品分析中的应用研究,实现了更加快速、无损的分布分析研究,为地质学、材料学、环境科学研究提供了有力的技术支撑。

帕纳科 2015 年推出了一款多功能 XRF 仪器—Zetium,在一台仪器上实现了波谱、能谱、微小区域分布分析等功能的整合。微小区域扫描(束斑 0.5 mm)由能谱与波谱相结合,缩短扫描时间,提高分析效率,为整体分析与原位分析技术的联合应用提供了更强有力的技术支持^[16]。华东师范大学杨立辉等运用此款仪器的微小区域分析功能对铜陵第四纪红土中结核内部由核心至边缘的主量元素分布状况进行了分析,拓展了 X 荧光仪器的定性定量分析功能外的元素分布功能,准确掌握样品各区域的元素分布情况,解释了一些与气候相关的问题^[17]。

1.4 聚 X 光透镜的 MXRF 及应用

20 世纪 90 年代,北京师范大学低能物理所科技人员在这一领域就已开展了系统研究,在理论、器件及应用方面取得了一系列重要成果。尤其是在配备整体 X 光透镜 MXRF 仪器和应用方面更突出。1992 年用复合毛细管的 X 光透镜组装了 MXRF 仪器,微束斑 250 μ m,与美国不带透镜的

OMICRON微束荧光谱仪相比,灵敏度提高 10 倍。1999 年使用整体 X 光透镜时, MXRF 系统的束斑达到了 $50\ \mu\text{m}$, 大大提高了微束的功率密度, 使对 Cr, Mn 和 Fe 等元素的探测限达到 10^{-12} 量级, 2004 年报道了一种由导管 X 光透镜和位敏正比计数管组成的波长色散 MXRF 谱仪, 获得束径为 $50\ \mu\text{m}$ 的高强度微束 X 射线, 对 $\text{TiK}\alpha$ 谱线的能量分辨达到 4.4 eV, 比 Si 半导体探测器提高 1~2 个量级。这是一种高空间分辨、高能量分辨和高灵敏度的新型 XRF 谱仪^[1, 18-19]。

近年来, 北京师范大学低能物理研究所实验室又研发了以毛细管 X 光会聚透镜和 X 光平行束透镜组成三维共聚焦 MXRF 谱仪, 进行了单根头发、胶囊药品和岩矿等样品元素的无损测定和空间分布分析。该装置提高了透镜的功率增益, 降低了对高功率 X 射线源的依赖程度, 三维共聚焦降低了背景, 改善了检测限, 是 MXRF 技术的又一个重要发展方向^[20-21]。

该团队结合 X 光聚束器件及 MXRF 装置研究, 还开展了多领域的应用研究。2007 年初学莲等报道设计了一台由德国 RTW 公司的 $50\ \mu\text{m}$ 微聚焦源、X 光会聚透镜和美国 Amptek 公司 XR100CR 型 Si-PIN 半导体探测器构成的结构紧凑的微束 X 射线荧光分析谱仪, 并进行了松树针叶 $50\ \text{mm}$ 范围内元素的线分布扫描分析^[22-23]。在考古、环境、大气颗粒物、指纹提取、物证溯源等方面进行了令人瞩目的探索研究^[24-26]。

成都理工大学是 MXRF 领域比较活跃的另一团队。2010 年报道了一种由 X 光管和 X 光聚焦透镜组成的微束 X 射线源(光斑 $35\ \mu\text{m}$)、显微观察和定位的 CCD 相机和电致冷 Si-PIN 半导体探测器组成的 MXRF 系统(IED-6000 型 X 射线荧光原位微区分析仪), 对岩石矿物进行了微区多元素定性、定量快速分析, 精密度优于 10% (RSD), 对矿石微粒、大气颗粒进行了检测分析, 并对矿物进行了定量分析和鉴定^[27-29]。

2017 年国家地质实验测试中心罗立强等研发了微束 XRF 仪器, 该装置采用美国的聚束毛细管透镜作为聚焦 X 射线光源(光斑 $15\ \mu\text{m}$), 该仪器可以分析元素周期表中钾(K)以后的元素, 并用于生物地球化学研究, 揭示了植物种子对有毒元素滞留于根部的耐受机制^[30]。

国内应用引进的 MXRF 仪器也得到人们的广泛关注。岛津公司在推出测定区域为毫米级能量色散型(EDX)系列仪器后, 2001 年又开发了用于微区分析(测定区域为微米级)的聚毛细管微区能量色散型(μ -EDX)系列仪器, 空间分辨率达到 $50\ \mu\text{m}$, 可在 $40\ \text{mm}$ 区域内进行扫描分析, 若选配透视计数器, 还可对样品的内部结构进行检测。该系列仪器有 3 个型号: 标准型(μ -EDX-1200, 元素范围 Al-U, WD6.5 mm); 轻元素高灵敏度型(μ -EDX-1300, 元素范围 Na-U, WD 1.5 mm)和高精度、电冷却型(μ -EDX-1400, 元素范围 Al-U, WD6.5 mm)三种^[31]。

MXRF 在刑侦和司法鉴定方面也得到广泛应用: 徐彻等用 EDAX 公司 Eagle III 微束 X 射线荧光光谱仪(μ -EDXRF, 束斑 $100\ \mu\text{m}$)对激光打印机字迹进行了无损检验, 为鉴别墨粉提供了科学依据^[32]。中山大学物理系胡孙林等用美国

EDAX 公司 Eagle II μ -probe 型微束 XRF, Rh 靶 X 光管和单毛细管聚焦光学系统(光斑 $300\ \mu\text{m}$), 扫描分析了 225 件被染黑的真假纸币物证, 根据被染黑真假纸币的元素分布特征, 鉴定其真伪并判断纸币种类, 检验准确率为 100%, 其后又检测了肺内抗酸性硅质颗粒, 其面含量可作为一种溺死诊断指标^[33-34]。广州市刑事科学技术研究所黎乾等用美国 EDAX 公司 Eagle II μ -probe 型微束 XRF(毛细管直径 $300\ \mu\text{m}$, $15\ \text{cm}\times 15\ \text{cm}$ 大样品台)测定射击残留物特征元素分布图, 建立了相关元素分布特征随距离变化的数据模型, 为区分接触射击、贴近射击、近距离射击、远距离射击提供科学依据^[35]。复旦大学医学院法医系的李立等用美国 EDAX 公司 Eagle III 型微束 XRF, 研究了电流损伤皮肤金属化, 检测到渗透到损伤皮肤内金属元素的不均匀分布, 以此作为诊断电流损伤的特征性指标, 为触电机材料的推断提供依据^[36]。中山大学医学院法医系苏会芳等全面评介了 MXRF 技术在法医鉴定中应用进展^[37]。

MXRF 测试方法在科技考古、文物鉴别方面的应用是最活跃的应用领域之一: 本世纪初中国科技大学科技史与科技考古系与香港城市大学合作用该校 EDAX 公司的 EAGLE-II μ 型能量色散型 X 射线探针(EDXRF probe)完成了多项古瓷研究^[38-39]。其后故宫博物院、上海博物馆和中山大学、西北大学、武汉大学的多家考古、文博单位采用该类型仪器, 特别是用其 III 型仪器开展了广泛的考古文物无损测试研究^[40-43]。北京大学考古文博学院研究山西太原纯阳宫所藏明代一尊星宿彩塑胎体和白粉层组分时采用的是岛津公司的大腔体微束 XRF 谱仪 EDX-800 HS 进行分析测试^[44]。陕西省早期生命与环境重点实验室和大陆动力学国家重点实验室与西北大学地质学系的梁悦等采用德国布鲁克公司研发的 M4 TORANDO 高性能微束 X 射线荧光光谱仪对软躯体化石标本和围岩进行了定性和定量分析, 该设备空间分辨率高, 采用多毛细管聚焦镜, 将激发光聚集到非常小的区域($20\ \mu\text{m}$), 对同一平面内的元素分布进行快速成像, 获得该平面内化学元素的分布图和浓度分布图, 该项研究为科研工作者提供了研究化石中元素成分半定量分析和元素分布及浓度分布图的方法^[45]。

在商检方面, 珠海出入境检验检疫局技术中心陈朝方等采用 HORIBA(堀场)XGT-5200WR 型 μ -EDXRF 分析了釉层钴、铬、锰、镍等具有潜在风险金属元素的分布和含量, 方便迅速分析产品缺陷的原因, 以评估产品的质量安全。该仪器采用 Rh 靶 X 光管, 直径 $100\ \mu\text{m}$ 和 $1.2\ \text{mm}$ 可切换 X 光导管, 硅漂移检测器, 步长 $2\ \mu\text{m}$ 的 $100\ \text{mm}\times 100\ \text{mm}$ 自动二维样品移动平台^[46]。

2 MXRF 分析技术与应用展望

2.1 分析功能定位

众所周知, 自然界中的物体都是由元素(或核素)构成的, 而天然物质(体)中, 尤其是天然固态物质中更是如此。自从 1889 年 F. W. 克拉克发表地壳中元素平均含量的资料以来, 人们已积累了各种物体中的元素含量及其区域分布的

大量资料。

物质元素组成及其分布数据是许多科学研究、资源开发、工业生产、社会发展和人类生活等领域中最基本的数据资料。尽管人类已经积累了大至地球、宇宙天体,小到人类周围的许多物体(质)包括动植物和人类自身化学组成的海量数据,但这对于广阔无垠的自然世界只是九牛一毛。随着人类社会的发展,对各类物质组成的要求也正在飞快增长,而探索物质的元素组成及分布的分析技术也在突飞猛进的发展。

物体(质)元素组成数据是由各类分析技术提供,较大尺度(厘米以上)物体中元素含量及其分布的研究是由各类传统的整体分析技术所完成,而微小物体(或微区)中元素的含量和分布则由原位(微区)分析技术提供。

就整个分析技术体系而言,传统的整体分析发展较早,比较成熟,是目前应用比较广泛的技术;微区分析技术的发展相对较晚,成熟程度仅次于整体分析,但发展空间巨大^[47]。

最早发展起来的各类电子微束技术(电子探针和各类电镜)、20世纪80,90年代迅速发展的粒子微束为基础的扫描质子(核)探针(SPM, SNM)、以离子微束为基础的离子探针质谱(SHRIMP)、以同步辐射微束为基础的X射线探针(SR- μ XRF)和以激光微束为基础的激光等离子体质谱(LA-ICP-MS)等所构成的微纳区分析,如今既可实现主、次、痕量元素或同位素含量的测定,又可执行微区元素分布分析的一种独立、多门类微区分析技术体系,可为微观物质研究提供大量跨学科的综合科学信息。这类集成了多种高新技术的微探针技术,微束尺寸已达微-纳量级,目前,其微区分析的应用跨度(范围)达5~6个量级。这是任何一种仪器、装置的适用范围,难以达到这么宽的尺度范围。就实际应用来看,微-纳级探针的工作区域主要在微-纳区域,而微-毫区域正是毫-微级微束仪器——微束XRF谱仪(M-XRF)的用武之地。因此将前者称为“微-纳区分析, μ/n -XRF”,而后者称为“微-毫区分析, μ/m -XRF”,更符合其功能的准确定位。两者共同构成XRF分析中的微束原位微区分析(MXRF),两类技术性能和使用功能不同,是既紧密联系、又相对独立的技术体系,覆盖了目前原位微区分析的整个尺度范围(纳米-厘米区域)。从而共同构成了无机成分分析从整体到原位微区完整的技术体系,为物质成分分析研究,提供不同尺度、不同层次需求的强大技术支撑。

微-毫区分析技术的基本需求是:一般应具有亚毫米级(50~500 μm)的激发束斑和亚毫米-厘米级的扫描分析范围。当然,最好具有 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 级检测限的多元素分析能力。其应用领域主要是亚毫米-厘米尺度物质的元素及其分布研究,目前的研究对象涉及大气颗粒物、科技考古、文物鉴别与保护、古环境古气候重建、刑侦科学、地学、生物、环境和材料科学等众多科技领域。依 μ/m -XRF当前的技术特点和应用状况,当属典型的亚毫-厘区分析技术之列,并是目前应用最广、最重要的亚毫-厘区分析手段。因而成为当今XRF技术领域一个新的研究和应用热点。

微-毫区分析技术的基本特点虽类同于微-纳区分析技

术,同属非破坏性原位微区分析技术,但在空间分辨率和综合探测分析性能等方面还有较大差距,其发展水平也还较低,应用领域也还不够广泛,技术手段也比较单一。但它在整个分析功能定位上还是有其确定的地位——微-毫尺度物质成分特征研究手段(见表1)。

这样的技术区分和适用范围定位对微区分析的技术发展是有益的,也为整体/微区组合仪器的发展与应用明确了方向。

2.2 技术发展

μ/m -XRF分析装置的关键部分是微束X射线源,其核心是具有聚束功能的X射线光学元件。鉴于X射线的独特传播性能,X射线的调控一直是其应用中的一大难题。20世纪80年代,随着导管X射线光学的发展,特别是聚毛细管X光透镜等技术的发展,使X射线聚束光源发生了革命性的变化,为在普通实验室获得结构简单、安全、高效的微束X光源提供了多种选择,有效促进了20世纪90年代以来MXRF的快速发展。

尽管如此, μ/m -XRF技术与已相当成熟的整体分析技术和微(纳)区分析技术的发展与应用水平相比,仍然存在很大差距,因此,其技术和应用具有很大的发展空间。就 μ/m -XRF的分析功能定位与应用来说,其技术与应用的发展在以下几方面更值得关注:

(1) 聚焦元件及其性能改进

目前,X射线聚焦的光学元件已有很多种,但对 μ/m -XRF来说,主要采用毛细管光学元件:特别是聚合毛细管透镜,尤其是其中的由上万根毛细管聚集而成的整体X射线光学透镜(Drawn Kumakhov Lens)。以高空间分辨率和强度增益为主,性能更优越的微X射线源当然是 μ/m -XRF的重要研究方向,其目标直逼亚微米的空间分辨率而跻身严格意义上的微区分析技术行列。虽然这是一个令人非常关注的研究方向,但是就 μ/m -XRF目前最现实的应用,数十微米的横向分辨率已基本能满足 μ/m -XRF分析功能的需求,微束X射线源如能减小入射焦距、提高传输效率和改善出射线均匀性等其他性能,将是优质微束X射线源的重要需求^[48]。

(2) 整机的综合性能

就应用而言,更应关注 μ/m -XRF装置的整机性能。近年来,除多种微束光源的设计和改进外,在探测接收系统也有较大进展。北师大研究团队使用导管X光透镜和位敏正比计数器构成同时具有高空间分辨、高能量分辨、高灵敏度微束X荧光分析谱仪和利用两个多毛细管X光透镜搭建共聚焦微束X射线荧光谱仪,从不同方面大幅提高整机性能和扩大应用范围^[6, 49-53]。

浙江工业大学王俊杰小组设计了一种由X射线聚焦毛细管透镜(入射)和X射线组合折射透镜(出射)构成的一种微束XRF谱仪。组合折射透镜设计为可拆装设计,探测器与透镜的距离采用为可调整设计,该系统可有效提高空间分辨率、灵敏度,扩大元素分析范围^[54]。

成都理工大学的葛良全团队从仪器的机械系统设计角度出发,研究了实现机械系统的高精度、智能化、微型化的设计需求及实现途径,从而提高仪器的整体效能^[55]。鉴于

μ/m -XRF装置不仅要完成所选感兴趣区的定点定量分析,在很多情况下还要进行区域扫描实现元素的分布分析。标准物质、以基本参数法为主的基体校正方法、各类元素图(线、面和深度分布)的图示(灰(色)度或等高线图)软件也是完善仪

器性能的重要发展研究内容。 μ/m -XRF分析技术的发展就总体来说时间还不长,装置设计尚未规范化、系列化,其应用技术也远不够规范,进一步完善整机性能将会经历较长的路程。

表 1 分析技术与功能定位

Table 1 Analytical Technology and Functional Orientation

分类	类型	技术分类	结果表达	功能
整体分析(给定样品均匀化后测定)	主、次、痕量分析(依元素的含量)	(湿)化学分析:原子光谱(包括: XRF, ICP-ES, AAS, AFS)、质谱(包括: ICP-MS), 电化学分析, 色谱分析, 核分析方法, 光度分析, 热分析, ...	给定样品的平均含量: 百分含量(质量分数)%, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 10^{-6} , 10^{-9}	$\geq 10\%$ (主)、 $0.1\% \sim 10\%$ (次)、 $< 0.1\%$ (痕)
	微毫区分析(微米亚毫米级光斑, 微米~毫-厘米范围), (CCD观察与选区)	激光显微光谱(LMS), 微束 X 射线荧光(Micro-XRF)	1. 样品形貌(光学或电子图像); 2. 百分含量(质量分数): %, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 10^{-2} , 10^{-6} , 10^{-9} ; 3. 元素 2 或 3 维分布图	形貌观测, 定点分析, 分布分析(逐点或扫描)
元素分析		各类微米-亚微米级微束: 微纳束斑: 1. 电子探针, 各类电镜(电子微束)(EM-PA, SEM, STM, SAM); 2. 质子(核)探针(粒子微束)(PMPA, SPM, SNM, μ -PIXE); 3. 离子探针质谱(离子束)(IMPA, SHIMP); 4. 同步辐射 X 射线探针(X射线束)(XM-PA, SR- μ -XRF); 5. 激光等离子质谱(激光束)(LMPMS, LA-ICPMS)		
	微区(显微)分析(微小样品或微小区域的原位测定或分布分析)		1. 样品形貌(光学或电子图像); 2. 百分含量(质量分数): %, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 10^{-2} , 10^{-6} , 10^{-9} ; 3. 元素 2 或 3 维分布图	形貌观测, 定点分析, 分布分析(逐点或扫描)

从文献上看,美国 EDAX 公司的 Eagle II 型和 Eagle III 型微束 X 射线荧光光谱仪(μ -probe)在国内应用较广,特别是在科技考古和刑侦领域。

(3) 多功能组合仪器中的 μ/m -XRF

在大型波谱或波谱/能谱组合仪器中,大多采用准直微束方式获取微束 X 射线激发源。虽然此类仪器使用的高功率 X 光管具有足够的光强,但优化微束特性仍是今后重要的研究方向。此外,激发辐射的入射、样品和荧光出射探测的几何结构设计、样品台设计和扫描方式改进均为重要的研究方向。与 μ/m -XRF 单机仪器相比,组合仪器中的 μ/m -XRF 装置,束斑较大,但更应强调其扫描功能并能给出视觉效果较好的元素图。

3 结 论

与整体 XRF 分析中的应用不同: μ/m -XRF 分析技术(包括多功能仪器中的 μ/m -XRF)和微束区分析技术一样,元素分布分析—元素图是其最重要的应用功能。这一功能不仅仅是单纯的分析测试问题,更重要的是对被测材料(样品)的特性研究!因此,要求分析技术人员和相关专业科学家的密切配合,充分发挥这种原位分析技术的效能,通过测试结果的解释,展现其科学意义,进一步扩展 MXRF 分析技术的应用范围。除测试技术本身,相关专业研究人员的参与与合作是这类技术发展的最重要因素。

References

- [1] Adler I, Axelrod J. *Advance in X-Ray Analysis*, 1958, 2: 167.
- [2] Heinrich K H J. *Advance in X-Ray Analysis*, 1961, 5: 515.
- [3] Nichols M C, Ryon R W. *Advances in X-Ray Analysis*, 1986, 29: 423.
- [4] Boehme D R. *Advances in X-Ray Analysis*, 1987, 30: 39.
- [5] Kumakhov M A, Komarov F F. *Physics Reports*, 1990, 191(5): 289.
- [6] DING Xun-liang, LIANG Wei, YAN Yi-ming(丁训良, 梁 炜, 颜一鸣). *Nuclear Techniques(核技术)*, 1996, 19(3): 164.
- [7] WANG Kai-ge, WANG Lei, NIU Han-ben(王凯歌, 王 雷, 牛憨笨). *J. Appl. Opt. (应用光学)*, 2008, 29(2): 183.
- [8] ZHU Jie-qing, LE An-quan, GU Ying-mei, et al(朱节清, 乐安全, 谷英梅, 等). *Gold Sci. Technol. (黄金科学技术)*, 2004, (6): 26.
- [9] CHAO Zhi-yu, WU Ying-rong, LIU Gong-zhun, et al(巢志瑜, 吴应荣, 刘功淳, 等). *Rock Min. Anal. (岩矿测试)*, 1990, (3): 161.
- [10] Beijing Shimadzu Scientific Instrument Center(北京岛津科学仪器中心). *Modern Instrument(现代仪器)*, 2003, (5): 40.
- [11] WANG He-quan, WU Li-jun(王鹤泉, 吴立军). *Seventh Annual Conference of Analytical Chemistry and Academic Conference on Atomic Spectroscopy of the Chinese Chemical Society(中国化学会第七届分析化学年会暨原子光谱学术会议论文集)*, 2002. 1424.
- [12] ZHAO Hong-qiao, ZHENG Cun-jiang, CHU Feng-you, et al(赵宏樵, 郑存江, 初凤友, 等). *J. Marin. Sci. (海洋学研究)*, 2009, 27(2): 84.
- [13] XU Ben-ping, ZHONG Hua, ZHOU Ming, et al(徐本平, 钟 华, 周 铭, 等). *Metal. Anal. (冶金分析)*, 2009, 29(11): 19.
- [14] LIANG Shu-ting, LIU Yu-chun, LIU Zhen, et al(梁述廷, 刘玉纯, 刘 瑛, 等). *Rock Min. Anal. (岩矿测试)*, 2013, 32(6): 897.
- [15] LIANG Shu-ting, LIU Yu-chun, LIU Zhen, et al(梁述廷, 刘玉纯, 刘 瑛, 等). *Rock Min. Anal. (岩矿测试)*, 2015, 34(2): 201.
- [16] Panalytical(帕纳科). *Zetium User Guide(Zetium 用户指南)*, 2015.
- [17] YANG Li-hui, ZHENG Xiang-min, YE Wei(杨立辉, 郑祥民, 叶 玮). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(6): 1955.
- [18] XIE Jin-dong, DING Xun-liang, HE Ye-jun, et al(谢晋东, 丁训良, 赫业军, 等). *Journal of Beijing Normal University • Natural Science (北京师范大学学报 • 自然科学版)*, 1999, 35(1): 46.
- [19] DING Xun-liang, PAN Qiu-li, LIU Zhi-guo, et al(丁训良, 潘秋丽, 刘志国, 等). *Journal of Beijing Normal University • Natural Science (北京师范大学学报 • 自然科学版)*, 2004, (5): 634.
- [20] SUN Tian-xi, LIU He-he, LIU Zhi-guo, et al(孙天希, 刘鹤贺, 刘志国, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2014, 1: 0134001.
- [21] LI Fang-zuo, LIU Zhi-guo, SUN Tian-xi, et al(李坊佐, 刘志国, 孙天希, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2015, 35(9): 2487.
- [22] CHU Xue-lian, LIN Xiao-yan, CHENG Lin, et al(初学莲, 林晓燕, 程 琳, 等). *Journal of Beijing Normal University • Natural Science (北京师范大学学报 • 自然科学版)*, 2007, (5): 530.
- [23] CHU Xue-lian, LIN Xiao-yan, CHENG Lin, et al(初学莲, 林晓燕, 程 琳, 等). *Nucl. Phys. Rev. (原子核物理评论)*, 2008, (1): 61.
- [24] CHENG Lin, PAN Qiu-li, DING Xun-liang, et al(程 琳, 潘秋丽, 丁训良, 等). *Atom. Energ. Sci. Technol. (原子能科学技术)*, 2008, (1): 1.
- [25] SUN Tian-xi, XU Guang-yu, LIU Zhi-guo, et al(孙天希, 徐光瑜, 刘志国, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2008, 9: 1833.
- [26] SUN Tian-xi, LIU Zhi-guo, LI Yu-de, et al(孙天希, 刘志国, 李玉德, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2011, 4: 303.
- [27] GE Liang-quan, SUN Chuan-min, GU Yi, et al(葛良全, 孙传敏, 谷 懿, 等). *J. Mineralogy Petrology(矿物岩石)*, 2010, 3: 105.
- [28] SONG Wei-jie, GE Liang-quan, YANG Jian, et al(宋卫杰, 葛良全, 杨 健, 等). *Nuclear Electronics & Detection Technology(核电子学与探测技术)*, 2009, (4): 828.
- [29] YANG Wen-jia, GE Liang-quan, LUO Bin, et al(杨文佳, 葛良全, 罗 斌, 等). *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室)*, 2013, (6): 2779.
- [30] LUO Li-qiang, SHEN Ya-ting, MA Yan-hong, et al(罗立强, 沈亚婷, 马艳红, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(4): 1003.
- [31] Shimadzu (Hong Kong) Limited Beijing Representative Office(岛津(香港)有限公司北京代表处). *Modern Scientific Instruments(现代科学仪器)*, 2003, (3): 78.
- [32] XU Che, LUO Yi-wen, YANG Xu, et al(徐 彻, 罗仪文, 杨 旭, 等). *Chin. J. Foren. Sci. (中国司法鉴定)*, 2008, (2): 21.
- [33] HU Sun-lin, SHEN Hui, David Lie, et al(胡孙林, 沈 辉, 戴维列, 等). *J. Instr. Anal. (分析测试学报)*, 2009, (7): 824.
- [34] HU Sun-lin, WEN Jin-feng, LAI Wen-bin, et al(胡孙林, 温锦锋, 赖文彬, 等). *J. Foren. Med. (法医学杂志)*, 2010, (4): 257.
- [35] LI Qian, WEN Jin-feng, LIN Xian-wen, et al(黎 乾, 温锦锋, 林贤文, 等). *J. Instr. Anal. (分析测试学报)*, 2015, (4): 453.
- [36] LI Li, ZHANG Jian-hua, LUO Yi-wen, et al(李 立, 张建华, 罗仪文, 等). *Chinese J. Foren. Med. (中国法医学杂志)*, 2011, 26(1): 1.
- [37] SU Hui-fang, LIU Chao, HU Sun-lin, et al(苏会芳, 刘 超, 胡孙林, 等). *J. Foren. Med. (法医学杂志)*, 2013, (1): 43.
- [38] LIANG Bao-liu, MAO Zhen-wei, LI De-hui, et al(梁宝璠, 毛振伟, 李德卉, 等). *Science in China Series B: Chemistry(中国科学(B辑*

- 化学)), 2003, (4): 340.
- [39] YANG Yi-min, MAO Zhen-wei, ZHU Tie-quan, et al(杨益民, 毛振伟, 朱铁权, 等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2003, (3): 1.
- [40] LI He, DING Yin-zhong, DUAN Hong-ying, et al(李合, 丁银忠, 段鸿莺, 等). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2008, 20(4): 36.
- [41] ZHU Tie-quan, WANG Chang-sui, MAO Zhen-wei, et al(朱铁权, 王昌燧, 毛振伟, 等). Rock Min. Anal. (岩矿测试), 2007, (5): 381.
- [42] LING Xue, JIA Mai-ming, WEI Nü, et al(凌雪, 贾麦明, 魏女, 等). Journal of Northwest University • Natural Science Edition(西北大学学报 • 自然科学版), 2008, 38(1): 57.
- [43] LI Qing-lin, WANG Ran, YAO Zheng-quan, et al(李清临, 王然, 姚政权, 等). Physical Testing and Chemical Analysis • Part B: Chemical Analysis(理化检验 • 化学分册), 2010, (8): 861.
- [44] MA Yan-ying, ZHANG Jian-hua, HU Dong-bo(马燕莹, 张建华, 胡东波). Sciences of Conservation and Archaeology(文物保护与考古科学), 2015, 27(4): 20.
- [45] LIANG Yue, ZHANG Zhi-fei(梁悦, 张志飞). Acta Palaeontologica Sinica(古生物学报), 2018, 57(2): 202.
- [46] CHEN Chao-fang, XU Cai-yun, PENG Bin, et al(陈朝方, 许彩芸, 彭彬, 等). J. Food Safe Qual. (食品安全质量检测学报), 2013, 44(4): 1046.
- [47] WANG Yi-min(王毅民). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 1992, 20(7): 850.
- [48] WANG Yi-min, WANG Xiao-hong, GAO Yu-shu(王毅民, 王晓红, 高玉淑). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 2001, 29(7): 845.
- [49] WANG Yi-min, WANG Xiao-hong, GAO Yu-shu(王毅民, 王晓红, 高玉淑). Adv. Earth Sci. (地球科学进展), 2003, 18(3): 476.
- [50] XU Tao, LUO Li-qiang(许涛, 罗立强). Rock Min. Anal. (岩矿测试), 2011, 30(3): 375.
- [51] YAN Yi-ming, HE Ye-jun, DING Xun-liang, et al(颜一鸣, 赫业军, 丁训良, 等). Progress in Natural Science(自然科学进展), 2000, (11): 37.
- [52] WANG Da-chun, YAN Yi-wu, HE Ye-jun, et al(王大椿, 颜一鸣, 赫业军, 等). Journal of San Ming College(三明高等专科学校学报), 2003, (2): 11.
- [53] TENG Yue-peng, SUN Tian-xi, LIU Zhi-guo, et al(滕玥鹏, 孙天希, 刘志国, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2010, 2: 542.
- [54] WANG Jun-jie, FU Ming-lei, LE Zi-chun(王俊杰, 付明磊, 乐孜纯). Opt. Instr. (光学仪器), 2014, 36(3): 239.
- [55] YANG Jian, GE Liang-quan, ZHANG Bang, et al(杨健, 葛良全, 张邦, 等). Machine Design & Research(机械设计与研究), 2009, (2): 90.

Review on the Application of Micro-X-Ray Fluorescence Analysis Technology in China

WANG Yi-ya¹, WANG Yi-min^{1*}, DENG Sai-wen¹, GAO Xin-hua², LIANG Guo-li¹, ZHANG Zhong³

1. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China

2. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China

3. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China

Abstract The technical characteristics, instrument composition, application fields and working scope of X-ray fluorescence (XRF) and micro-X-ray fluorescence analysis (MXRF) are briefly described. The development of micro-X-ray fluorescence instruments and analytical techniques in China is reviewed from four aspects: collimated microbeam X-ray fluorescence instrument, integrated X-ray fluorescence and micro-X-ray fluorescence instrument, micro-X-ray fluorescence function in multifunctional (spectrum/energy spectrum) instrument and capillary X-ray convergent lens micro-X-ray fluorescence instrument. Finally, the development of micro-X-ray fluorescence technology has prospected from two aspects of functional positioning and technological development. It is proposed that the traditional in-situ microanalysis can be further divided into “ μ -n(area)-analysis(μ -XRF)” and “sub-mm-cm(area)-analysis(MXRF)”. This kind of technical distinction and application scope positioning is beneficial to the development of in-situ microanalysis technology, and also provides a clear positioning for the development and application of integrated/micro-zone combination instruments. The author also emphasizes that in-situ microanalysis is not a simple analytical problem, but more importantly, the study of the properties of the tested materials and the reasonable interpretation of the results. Close cooperation between analytical technicians and professional scientists can give full explain to the effectiveness of in-situ analytical techniques and analyze the scientific significance of analytical results in detail.

Keywords X-ray fluorescence; Micro-X-ray fluorescence; Multi-functional instrument; μ -n(area)-analysis(μ -XRF); μ -m(area)-analysis(MXRF)

* Corresponding author

(Received May 6, 2019; accepted Sep. 20, 2019)

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行人,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,2020 年仍为月刊,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。

2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。

3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。

4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。

5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。

2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。

3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。

4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab, Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。

5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。

6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。

7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。

8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。

2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。

3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 2 册。

4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。

5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院西北门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)

电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070

e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com