

同步辐射 X 射线荧光光谱国内外研究进展

黄宇莹^{1, 2, 3}, 钟信宇^{2, 3}

1. 中国科学院上海高等研究院, 上海光源, 上海 201204
2. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800
3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要 同步辐射光源是带电粒子在加速器储存环中以接近光速的速度运动时, 沿轨道切线方向发射出的辐射, 同步辐射 X 射线荧光分析(SR-XRF)是以同步辐射 X 射线作为激发光源的 X 荧光光谱分析技术。同步辐射 X 射线荧光分析包括了用于微区及微量元素分析的同步辐射 XRF、用于表面及薄膜分析的同步辐射全反射 X 射线荧光(SR-TXRF)以及用于三维无损分析的同步辐射 X 射线荧光扫描和成像方法(如 X 射线荧光 CT、X 射线荧光全场成像、共聚焦 X 射线荧光和掠出射 X 射线荧光等)。X 射线荧光光谱法通过测量元素的特征 X 射线发射波长或能量, 识别元素, 该方法首先通过测量发射的特征线强度, 然后将该强度与元素浓度联系起来, 对给定元素进行量化分析。X 射线荧光光谱技术可以进行多元素同时分析, 同步辐射 X 射线荧光光谱亮度高, 可调谐, 相干性、准直性及偏振性好, 可以用于分析样品元素的含量和空间分布。近些年来随着新光源技术的使用、分析软件的更新换代和定量分析方法的发展, 对同步 X 射线荧光光谱分析产生了极大促进, 采用新型 X 射线光学元件和探测器, 能极大提升分辨率和探测效率, 促进相关学科应用的发展。介绍了近几年来国内外同步辐射 X 射线荧光光谱分析技术及其应用发展状况, 给出了国内外比较典型的同步辐射 X 射线荧光光谱分析光束线站最新技术方面的发展概况, 并列举了一些典型应用成果, 例如在生物医学、环境科学、地质考古、材料科学和物理及化学等领域的应用。对于本领域及相关领域的专家学者了解国内外同步辐射技术发展现状、应用研究成果具有一定的参考意义。

关键词 同步辐射; X 射线光学; X 荧光光谱

中图分类号: O434.13 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0333-08

引言

同步辐射光源相较于传统光源具有极高的亮度、可调谐连续谱、同步辐射储存环平面上线性极化等优点, 同时, 同步辐射光源强度比任何实验室光源都要高几个数量级。同步辐射 X 射线光谱分布从 100 eV 至数十 keV, 可方便进行各种单色光荧光光谱分析。X 射线光学器件可以将光束尺寸聚焦到 nm 范围, 进行极小物体的空间分辨元素测定, 并且可以通过共聚焦 X 射线光学组合, 进行一定深度的元素分析。对于 X 射线荧光光谱分析技术, 研究人员一直在持续改进希望提升其分辨率、灵敏度和探测效率。

近年来, 研究人员将目光转向了同步辐射 X 射线荧光联用技术, 如硬 X 射线微纳探针技术, 这是一种结合了扫描微纳 XRF 光谱法、扫描微纳 X 射线衍射(XRD)和 X 射线

吸收光谱(XAS), 以及各种吸收和相位衬度的成像方法, 在生物医学、环境和材料科学中有着极其重要的应用。同时人们正试图开发出一些强大的数据分析程序, 以便能对大量光谱学数据进行高效分析。

1 国内研究

1.1 仪器设备及技术方法

上海光源硬 X 射线微聚焦及应用光束线站(BL15U1)是基于第三代同步辐射装置的高能硬 X 射线微探针装置, 可实现对物质高空间分辨的超灵敏元素分析、元素化学态分析和晶体结构分析等。Zhang^[1]等介绍了硬 X 射线微聚焦光束线(BL15U1)的束线特征、国际发展和一些科学进展实例, 该光束线可用于硬 X 射线微纳光谱学分析, 包括 XRF, XAS 和 XRD 技术。

收稿日期: 2021-01-04, 修订日期: 2021-04-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFA0403002)资助

作者简介: 黄宇莹, 1963年生, 中国科学院上海高等研究院, 上海光源研究员 e-mail: huangyuying@sinap.ac.cn

BL15U1 水平方向为点光源,垂直方向为平行光,波带片纳米聚焦装置对 X 射线聚焦的两个方向的焦点位置不一致,因此光斑尺寸较大且形貌较差,影响分辨率。研究人员将光束近似认为是柱面波,从理论上证明了波带片偏转一定角度可将柱面波光源聚焦为一个点。同时,线站还建立了全反射 X 射线荧光技术实验装置,能量为 12.5 keV 时 GaAs 的全反射临界角为 0.198° ,与零度角相对误差仅 0.007° ,全反射条件下,薄膜面密度的探测限预计可达 $10^9 \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

除了传统探测技术外,微探针技术近年得到迅猛发展。现代微探针技术主要有 X 射线微探针、电子显微镜、离子束(质子束)探针以及扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等,同步辐射硬 X 射线微探针具有高空间分辨率(小于 100 nm)高探测灵敏度(ppb 级),可获得元素含量分布、化学和晶体结构信息,BL15U1 对 Fe, Co, Ni, Cu 和 Zn 的探测极限可达 0.3 ppb、Mn 达 0.5 ppb。自动化是硬 X 射线微探针技术的发展趋势,BL15U1 采用基于高灵敏度、高帧率数字图像实时成像方法,集成光强、荧光探测和高精度运动控制等功能,基于实验物理和工业控制系统(EPICS)实现了一种基于实时数字图像处理的同步辐射微探针自动化扫描方法。实验证实,采用自动化扫描方法比传统的矩形扫描方式节省 20%~30%的时间^[2]。

近年来,人们开始积极寻求把硬 X 射线聚焦推进到 10 nm 的水平。日本大阪大学曾在 SPRING-8 超长测试线实现小于 10 nm 的光斑聚焦,但该方法需要极高的镜面加工精度,目前仅处于实验样机状态。上海光源硬 X 射线纳米探针线站计划选用位相补偿技术结合多层膜 K-B 镜方案实现二维 10 nm 聚焦,目前的研究工作主要是精确位相测量技术发展和位相补偿镜研制及在线调节技术发展。

北京同步辐射装置(BSRF)X 射线荧光微分析实验站位于 4W1B 光束线末端,由 4W1 单级 Wiggler 插入件引出光源。该线可实现单色光 K-B 聚焦模式,光斑尺度最小到 10 μm ,利用微区分析(μXRF)和 $\mu\text{-X}$ 射线吸收近边结构(μXANES)方法可以进行各种材料的微区、微量元素的无损成分和价态分析。利用毛细管透镜作二次微聚焦可获得 30~100 μm 光斑,样品处光通量超过 $1 \times 10^{10} \text{ phs} \cdot \text{s}^{-1}$ 。利用双晶单色器和超环面镜组合系统的单色光掠入射到样品的全反射方法,可以使最小元素检测限低至 ppm($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)量级,绝对检测限为 pg 量级。同时该线还可通过硬 X 射线共振非弹性 X 射线散射(RIXS)研究 3d 过渡金属元素和 4f 稀土元素等强关联体系和磁性材料体系。

2018 年,北京同步辐射装置的 XRF 站完成了 4 元 Von Hamos 型谱仪的设计、组装、调试工作,并在 4W1B 完成测试。在 2019 年 4W1B 束线实现了粉光二次微聚焦模式,焦点处光斑可达亚毫米级。经过四刀狭缝后,再经过多毛细管半透镜二次聚焦,样品点处获得半高宽为 50 微米的光斑。能量范围约在 5~18 keV,样品处的光通量大于 $1 \times 10^{13} \text{ cps}$,用于开展硬 X 射线发射谱实验;为了减小样品的辐射损伤,在经过 30 层铝箔滤波后,获得了能量范围在 10~18 keV 多色光,用于 XRF 二维元素分布成像。

1.2 应用

上海光源作为我国现有最先进的中能第三代同步辐射光源,近年来在各领域取得众多研究成果。

吴爱国^[3-4]课题组在 BL15U1 使用硬 X 射线荧光成像定量分析了 yolk-shell 核壳结构 Gd 基上转换纳米载体在药物敏感乳腺癌以及耐药乳腺癌细胞内的分布,结果表明,纳米载体能被两种乳腺癌细胞摄取,可克服乳腺癌的多药耐药性,且表面偶联靶向多肽分子的纳米探针在 HER2 阳性乳腺癌细胞内的分布与积累明显高于没有靶向多肽分子修饰的纳米探针,这表明靶分子可显著提高纳米探针对乳腺癌的特异性识别与摄取,该药物载体同时具有良好的乳腺癌细胞特异性。Kong^[5]等研究了大气细颗粒物诱导生物体自噬和溶酶体相关功能紊乱的毒理学机制。他们使用碳黑颗粒和金属离子作为 PM2.5 呼吸毒性研究的模式材料,观察到碳黑-金属相互作用导致大量金属进入肺组织,破坏了肺组织内某些重要生命元素的平衡,并造成肺组织的自噬和溶酶体相关功能的紊乱,导致了显著的呼吸毒性。

近十年来,土壤中的重金属污染引起了人们的广泛关注,通过同步辐射 X 射线荧光光谱和相关光谱技术对其进行研究,可以了解土壤中金属离子在有机矿物复合材料中的分布和结合行为,对于预测金属在环境中的迁移和转化具有重要意义。Sun^[6]等提出了一种检测土壤中重金属络合官能团的新方法,该方法联用 2D-傅里叶变换红外光谱分析(FITR),电子微探针分析(EMPA)和 XRF 技术,发现长期施肥的土壤可降低镉的生物利用度。此外,重金属与土壤水溶性有机物质(DOM)具备改良土壤污染的能力,因此研究 DOM 的络合机制也具有重要意义。刘震^[7]研究了故宫出土的明清紫金釉瓷器,他在 BL15U 线站对釉层深度的元素分布特征进行研究,研究结果显示 Fe 元素在釉层深度方向上存在分层现象,呈现低-高一低-高一低交错分层,而其他元素则没有明显的分层现象。此外,所有元素在釉中气泡周围的分布均没有表现出明显的富集现象。

北京同步辐射装置作为兼用光源,近年来也有一些突出研究进展。

邢立达与 Ryan C. McKellar^[8]等在琥珀中发现了有史以来第一件古鸟类恐龙尾巴的化石标本,在 4W1B 使用 $\mu\text{-XRF}$ 二维面扫描分析法对化石断面软组织中微量元素分布进行研究,结果表明,化石断面中钽、锆、锰、铁等元素的分布与化石的形态吻合度高,蕴含着丰富的埋藏学信息,该研究为理解羽毛形态和演化方式提供了重要证据。

Peng^[9]等研究了水稻生命周期中 CuO 纳米颗粒在土壤-稻米系统中的转移和积累,利用微 X 射线荧光技术发现 CuO 纳米颗粒可以从土壤向植物,特别是向谷壳转移,促进 Cu 在水稻糊粉层的积累。Yan^[10]等研究了基因对籼稻和粳稻亚种间的 Cd 积累的影响,进一步揭示了这些基因对水稻 Cd 运输和积累的复杂性。Li^[11]等对椰纤维生物质炭(CFB)增强土壤钝化铅(Pb)能力的动态行为及其机理进行了深入研究,测试分析显示,在混合土壤样品微区中 CFB 颗粒比土壤颗粒吸附富集 Pb 的量更多;该研究有助于理解添加生物质炭对钝化污染土壤中 Pb 的动态行为与机理。Liu^[12]等用

带正电荷(壳聚糖修饰, Cs)和带负电荷(聚丙烯酸修饰, PAA)的纳米氧化铈处理黄瓜苗。利用 μ -XRF 分析了植株中铈的含量、分布和转化。在根中, Ce 主要集中在根尖和侧根处; 在叶中 Ce 元素主要积累在叶脉和叶缘。

Li^[13]等发现纳米硒能够降低甲基汞中毒的大鼠体内汞含量, 且能促进血清中高分子量含汞、硒蛋白的形成。Zhou^[14]等研究了钙钛矿纳米材料在生物体内的空间分布及其毒性机制。作者选取 5 种钙钛矿材料研究他们对水生无脊椎水蚤的急性和慢性毒性, 初步研究了将钙钛矿纳米材料释放在环境中可能对生物造成的影响。

2 国际研究

2.1 仪器设备及技术方法

同步辐射 X 射线荧光光谱学设备技术及应用研究的主流趋势是将 X 射线荧光光谱法与其他技术相结合, 联用技术将多种探测技术相结合, 能提供样品更全面的信息。同时, 各光源针对同步辐射站的技术更新和设备升级也一直在进行, 针对实际应用中的问题进行适应性改进, 开发了一些各具特色的数据处理软件。

同步辐射光源 XRF 光谱测量仪器的一个关键指标是实现大立体角、高计数率检测和高速扫描模式。Hafizh 等^[15]介绍了一种名为 ARDESIA 的快速扫描 SDD-X 射线光谱仪, 该光谱仪适用于 XRF 和 XAS, 死区时间约 30%, 可以实现 3.17 Mcps 的优良计数率能力, 在 Cu-K α 谱线能量下分辨率达 259.8 eV。探测器能够检测低 Z 元素的荧光发射, 如碳元素 ($Z=6$, $K\alpha=277$ eV)。同时, 该系统已在 ESRF 的 BM-08 束线^[16]进行用于高通量荧光模式 EXAFS 的应用。

Bufo 等^[17]在意大利同步辐射光源 (ELETTRA) 的 TwinMic 光束线上安装多元素 SDD 系统进行荧光光谱分析。为了提高计数率, 该系统基于四个梯形单片 SDD 块(矩阵), 配备多个 ASIC 读数器, 这些读数器具有超低噪声、适应性强等优点。对于 Mg-K α (能量为 1.24 keV), 面积为 924 mm² 时能量分辨率为 116 eV。Karydas 等^[18]介绍了 ELETTRA 各终端站的实验方法及其性能指标。如晶体或多层单色仪用于从 ELETTRA 存储环(2.0 或 2.4 GeV)输出产生单色 X 射线(3.7~14 keV), 分析探针[如 GI-XRF, XAFS 和 X 射线反射(XRR)]的组合使用可进行纳米结构和块状材料表征。Margui 等^[19]对 ELETTRA 的新 XRF 束线进行了 TXRF 分析能力评估。该束线使用超薄窗口 SDD 在真空条件下能测量从 Na 到 Se 的元素; 使用 K 线, 能测量从 Rb 到 Tl 的元素。液体样品中低 Z 元素 ($Z<23$) 的检测极限为 3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 地质和生物固体样品中的检测极限为 0.7~0.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。中等原子序数元素 ($22<Z<35$) 液体样品中的检测极限均 <1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 某些元素(如 Cu)的极限可低至 0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对于固体样品, 采集时间约 600 s, 检测极限为 0.03~4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

Diaz Moreno 等^[20]介绍了英国钻石光源(Diamond)光谱学线站。微束 XRF 光谱分析是硬 X 射线微探针束线(I18)的核心技术之一, 它能将束线聚焦到小于 2 $\mu\text{m}\times 2$ μm 的光斑, X 射线荧光分析(XRF)提供元素成像, 并结合 XAS 和 XRD

进行数据分析。Rauwolf 等^[21]还介绍了 Diamond 光源 B16 光束线上的亚 μm 级 XRF 分析装置。当激发能量为 17.0 和 12.7 keV 时, 光束尺寸为 500 nm \times 600 nm, 总采集时间为 1 000 s 时 LOD 绝对值在 92 ag(Ca)到 5 ag(Zn)和 4 ag(As)之间。该装置可用于生物样品成像, 如空间分辨率为亚 μm 时骨骼和单个癌细胞的成像。

Martinez Criado 等^[22]介绍了欧洲同步辐射光源(ESRF)用于硬 X 射线纳米分析的先进束线 ID16B。该束线为波荡器光源, 可提供硬 X 射线纳米光束用于光谱应用, 包括 XRF、XRD、X 射线激发光致发光、XAS 和 2D/3D X 射线成像技术。该束线是在 5~70 keV 的能量范围内可调的单色纳米光束, 其空间分辨率约为 50 nm。

法国同步辐射光源(SOLEIL)有一条长 155 m 的光束线, 它具有扫描硬 X 射线纳米探针技术, 该光束线的改进目标是在 5~20 keV 能量范围内分辨率小于 100 nm, 从而为扫描断层成像奠定设备基础^[23]。这些技术包括了 X 射线荧光显微镜、吸收、相差对比和暗场对比, 它可以提供有关元素分布、种态和样品形态的信息。Menesguen 等^[24]介绍了 CASTOR, 这是 SOLEIL 的一种可用于 XRR-GI-XRF 组合分析的新仪器, 可表征厚度在 nm 范围内的薄膜。

最新建造的同步辐射装置 MaxIV 是 2016 年 6 月 21 日在瑞典 Lund 投入使用的。Cerenius 等^[25]详细报告了新光源在发射率、最高亮度和一致性等方面的情况。对 NanoMAX(一种基于波荡器的硬 X 射线纳米探针技术, 其能量范围为 5~30 keV, 光束尺寸小于 10 nm)和 BALDER[用于扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)、近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)和 XRF 的硬 X 射线光谱光束线, 用于催化剂研究、环境研究和生物材料]进行了介绍。

Edwards 等^[26]介绍了斯坦福同步辐射光源(SSRL)开发的一个能实现大范围连续快速扫描的 XRF 成像站。该站扫描面积为 1 000 mm \times 600 mm, 负载容量达 25 kg, 空间分辨率为 25~100 μm , 能对材料进行 X 射线荧光元素成像和 XAS 分析。该设备的目标是将空间分辨率提升至 10 μm 以下。

光源亮度和 X 射线荧光检测方法的进步, 激发了人们对全息 X 射线荧光(XFH)研究的兴趣, 利用这项技术可确定原子结构。Hayashi 和 Korecki^[27]介绍了这种原子分辨技术及 XFH 的最新进展。Bortel 等^[28]的研究表明, 通过所谓的“内部源”概念, 可以从单个激发能量硬 XRF 全息图中再现高保真的原子位置, 其中原子(该研究中为 Ni)作为 XRF 发射的内部源, 在 ESRF 的 ID18 线站上, 当入射能量为 14.4 keV 时, 可以在 1 s 内获得 XFH 图像, 光子强度约为 10¹² 个光子 $\cdot\text{s}^{-1}$ 。

Boenberg 等^[29]介绍了硬 X 射线微探针终端站 P06, PETRA III, 德国电子同步辐射加速器(DESY)的重要升级, 升级后的终端站能实现快速荧光模式 XANES 成像, 该方法使用 Maia 探测器, 结合 XANES 和聚焦光束对样品进行快速光栅扫描。在 Ta/Ta₂O₅ 结构测试和含 As 磷灰石的地质薄片样品上进行的 XANES 绘图实验表明, 使用单色仪和波荡器进行 2D-XRF 扫描可以获得清晰的光谱图像。在荧光模式下, 获得 XANES 谱仅需 0.2~30 s。在单像素水平上, 静

态样品与快速 mapping 模式下记录的 XANES 光谱具有一致性。

2.2 应用

同步辐射 X 射线荧光技术相较于传统荧光技术具有大通量、宽频谱、优良的偏振性等优点,同时其灵敏度高,分析速度快,在生物医学、环境材料、地学等领域中具有广泛的应用。Terzano 等^[30]介绍了同步辐射技术研究环境样品中痕量元素的原理,包括 XRF 显微技术,空间分辨 XAS、XRF 断层成像和共聚焦检测技术,文章还介绍了加速器相关仪器的最新发展。

下文将对同步辐射 XRF 近年的一些典型应用进行介绍。

2.2.1 环境

元素和化学态成像是环境科学研究中的重要技术。Castillo-Michel 等^[31]综述了利用同步加速器进行的 μ -XRF、纳米 XRF 以及 XAS 研究工程纳米材料对植物的影响,以及 SR-XRF 和 XAS 的样品制备、数据采集和数据分析等重要方法学问题。Chen 等^[32]研究了基于 XRF、XAS 和 XRD 技术在福岛核电站放射性微粒分析中的应用,总结了分离和测量技术,并介绍了同步辐射技术在微粒表征中的应用。

Mera 等^[33]在巴西同步辐射实验室 D09B 束线采用 μ -XRF 技术,研究了甘蓝型油菜和高羊茅对铅污染土壤的植物修复作用,铅在活体植物根和叶中的空间分布证实,甘蓝型油菜从土壤中吸收铅并储存在叶片中。这表明其确有修复污染土壤的潜在价值。

Chen 等^[34]研究根瘤菌以提高植物对镉污染的耐受性,利用 μ -XRF 光谱法在 Spring-8 的 BL37XU 研究了日本莲花对 Cd 的吸收及其在菌根中的分布,这一结果为丛枝菌根真菌在自由基内固定 Cd 的作用提供了直接证据。

Rico 等^[35]研究了氧化铈 NPs 在土壤中的转化及其在植物吸收中的作用,他们在每千克土壤中添加 250 mg CeO₂ 纳米颗粒,研究的土壤中 CeO₂ 纳米颗粒的还原和形态形成,采用 μ -XRF 光谱测定土壤根界面 CeO₂ 的空间分布, μ -XAS 研究 CeO₂ 在土壤-根界面的形态。大多数 Ce(84%~90%)以纳米颗粒形式存在于土壤和根表面。在根表面的几个“点”中,Ce^{IV} 对 Ce^{III} 吸收显著减少(56%~98%),这表明需要将 CeO₂ NP 降低到 Ce^{III} 促进根系吸收 Ce。Servin 等^[36]研究了 CeO₂ 纳米粒子与生物炭和土壤成分之间的相互作用,这些成分可能会显著影响对生物的毒性。蚯蚓在不同条件下暴露于被 CeO₂ NPs(0~2 000 mg kg⁻¹)和生物炭污染的住宅或农业土壤中 28 d。在 ESRF ID21 线站中,利用 μ -XRF 和 μ -XANES 观察了蚯蚓净化 12, 48 和 72 h 后 Ce 的定位、形态和持久性。

2.2.2 生物医学

将 XRF 光谱和 XAS 与其他同步辐射方法[如 FTIR、拉曼光谱、扫描透射显微成像(STXM)、磁圆二色(XMCD)、XRD 和 X 射线全息成像]互补使用,可以得到更为全面的样品信息,该方法已在生物医学研究中广泛应用。

Surowka 等^[37]介绍了一种在定量 XRF 元素成像中校正人体黑质(SN)基质效应的方法。作者指出冷冻干燥后薄样品的密度差异和厚度的变化会显著影响 XRF 定量结果,将不同厚度的 SN 组织样品安装在氮化硅薄膜上,可以使用半

定量和完全定量的方法校正质量-厚度效应,而对干燥样品形态的研究表明,伴随着干燥过程,样品厚度会减少大约 80%。Ortega 等^[38]认为铁的含量和分布可以在 α -突触核蛋白过度表达的细胞中改变。利用质子激发 X 射线发射分析(PIXE)和纳米 XRF 成像技术研究表明,暴露于过量铁的神经元中,人类 α -突触核蛋白的过度表达会导致细胞内铁水平的增加,并导致铁在富 α -突触核蛋白的内含物中从细胞质中重新分布到核周围的区域。作者认为,他们的研究结果与帕金森氏症中发现的两个特征性分子特征(α -突触核蛋白的积累和 SN 中铁含量的增加)有关。Surowka 等^[39]使用原位成像研究了老年人 SN 神经元结构和元素组成。他们分析了 SN 的两个不同区域(神经黑素神经元和神经鞘膜中)的结构组织和金属积累。使用 PETRA III 的纳米聚焦光谱仪,以亚神经空间分辨率扫描脑切片组织。采用 XRF 光谱分析和 X 射线相位衬度成像(XPCI)对样品密度和厚度的固有像差进行校正。根据原始 XRF 谱,作者观察到 Ca, Cl, Cu, Fe, K, P, S 和 Zn 主要在神经元中积累,经过质量-厚度修正后,Cl 的分布变得更加均匀,远场像素探测器记录下小角 X 射线散射(SAXS)信号,从而能够快速计算暗场和差分相位对比度。数据显示,SN 神经元和神经纤维产生了明显的差异,这是由于它们的质量密度和散射强度不同,表明它们在局部结构上存在差异。

另外一项研究表明,人类细胞高尔基体纳米囊中 Mn 的积累与特定细胞的突变(SLC30A10)存在一定关联,当 Mn 增加时,该突变可导致帕金森综合征^[40]。实验结果表明,在功能表达蛋白 SLC30A10 的细胞中检测到极少量的 Mn,可以认定 Mn 已从细胞中排出。在突变的 SLC30A10 蛋白中,过量的 Mn 仍然存在于高尔基小泡中,因此很可能干扰高尔基体的功能。

Pushie 等^[41]介绍了利用同步加速器 XRF、XAS 和 FTIR 成像技术研究正常和异常脑功能的化学机制。同步加速器微纳探针可以进行神经科学研究,也适用于更广泛的健康和生物科学研究。在一项关于中风的相关研究中,Pushie 等^[42]使用 XRF 成像来观察未受损半暗带(中风病灶核心周围的细胞)和梗死脑组织中元素分臣的变化,在 SSRL 10-2 束线对小鼠脑组织切片进行 X 射线荧光成像。结果表明,受影响区域的 Ca 和 Cl 浓度增加,但大多数其他元素(包括 Cu, Fe, K, Mn, P, S 和 Zn)的浓度显著降低。Sanchez-Cano 等^[43]在钻石光源 I18 线站借助微聚焦 XRF 成像和光谱技术,通过 Os L-lines 检测和 L_{III} 边缘激发,证实了 Os 能有效穿透 A2780 人卵巢癌细胞。

Vigani 等^[44]在 ESRF ID16A 进行纳米 XRF 分析,研究缺铁黄瓜叶片细胞中锌的分布以及锌与铁稳态的相互作用,在缺铁条件下,锌不仅在叶绿体中积累,也会在线粒体中积累,但在线粒体中积累程度较小。这些发现为进一步在亚细胞水平上研究铁和锌相互作用提供了理论指导。

Gherase^[45]等综述了空间分辨同步辐射 X 射线荧光光谱法和 XAS 技术探测人体组织中微量元素的原理,研究了微量元素在人体组织中的分布及其生物化学结构特点,尤其是生物样品中的辐射损伤,包括大脑和神经系统、骨骼、牙齿、

头发、皮肤和内脏器官组织。

2.2.3 地质与考古

Siebecker 等^[46]利用 μ -XRF, μ -XAS 和 μ -XRD 技术识别天然富镍土壤(例如蛇纹石土壤和超镁铁质红土)。许多矿物会影响镍在溶液中的释放和在环境中的流动性,作者利用同步辐射研究了蛇纹石土壤、镍微量金属的迁移率和相关环境风险之间的联系。

Heyden^[47]对多种光谱和成像技术在矿石分析中的原理和应用进行了详细综述。讨论了在矿石地质学领域中常用的同步辐射技术,包括 X 射线荧光光谱法和 X 射线荧光成像法、XANES、EXAFS、X 射线光电子能谱(XPS)和 XAS-CT,能为从业人员研究地矿相关课题时,选取合适的同步辐射技术、光束大小、光束能量和元素探测范围提供一定参考。

Christiansen^[48]等研究了一名古埃及士兵的信件和图书馆的莎草纸碎片,借助 ESRF-ID21 束线的 μ -XRF 和 μ -XANES 技术分析纸和墨水的组成,发现样品中存在大量的铜,且两者的墨水具有相似的特性。研究结果表明黑色墨水和纤维结构中发现的铜化合物的来源是冶金、釉料和玻璃生产的副产品,这些产业为古地中海的“精制”碳墨水提供了原料(炭黑)。

Lorentz^[49]等研究了金属工艺对人类健康的影响,探索古人类头发中金属的生物和环境吸收。在一座距今约 5 000 年的城市遗址中,考古学家发现不同骨骼个体之间铜含量存在明显差异,他们将古人的头发切片(10 μ m)与现代人头发进行对比,发现其中一位年轻女性的皮质内铜的含量异常高,有证据表明该城在古代有密集的金属加工和其他工艺加工活动。作者认为,铜吸收的来源主要是生物因素。

2.2.4 材料与催化

Das 等^[50]介绍了 GI-XRF 探测纳米结构材料的情况。掠入射 XRF 是一种非破坏性探针,能提供有关 NPs 在基板表面积(几平方厘米)上的物理和化学性质等信息。文章介绍了 GI-XRF 光谱法对分散在平面上的金属纳米粒子的表面形貌进行精确测量的能力,并分析了多种纳米结构材料,如石墨烯膜的结构和硅表面沉积的金纳米粒子。

钙钛矿电池作为第三代太阳能电池,其性能优异、成本低廉,具备极大的商业前景,一直是新能源的一个重要研究方向。此外,质子交换膜燃料电池(PEMFC)常在电动汽车中作为储能装置使用,也是极具应用前景。目前钙钛矿电池的一个热门研究领域是纳米 XRF 与其他技术联用研究其元素异质性,以及它在太阳能电池性能中的作用。

Luo 等^[51]介绍了混合钙钛矿材料中纳米尺度下元素分布和电荷收集,并介绍了基于同步加速器的无损 X 射线纳米探针的一些发展成果。

Hidalgo 等^[52]介绍了用于研究卤化铅钙钛矿特性的成像技术。他们使用空间分辨率约为 50 nm 的 X 射线荧光光谱法研究卤化铅 PSCs 中 Cl, Fe 和 I 杂质的分布及对铁污染的耐受性。

原位纳米分析技术能为同步辐射提供亚 μ m 级和纳米级的 XRF 能力,Correa Baena 等^[53]将纳米 XRF 光谱数据和 X 射线感应电流测量相结合,研究了卤化物钙钛矿太阳能电池

中碱金属阳离子的作用,该实验在 Argonne 国家实验室的 2-ID-D 束线进行。

West 等^[54]提出了一种基于同步辐射的纳米 XRF 和 X 射线感应电流的纳米级原位方法,在工作状态下的 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}^{2-}$ 太阳能电池中收集晶粒核心和晶界面积的数据。与晶核相比,低 Ga 浓度细胞的晶界表现优异,高 Ga 浓度细胞的晶界表现不佳。结果表明,纳米级相关 X 射线显微术可以为晶粒研究提供信息,实现以较低成本制造高效太阳能电池。

Schöppe 等^[55]利用同步加速器纳米 XRF 光谱法研究了 Rb 在高效薄膜 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 太阳能电池中的分布。这种太阳能电池的转换效率(22%)可通过使用重碱性元素(如 Cs, K 或 Rb)对吸收器进行碱性氟化沉积处理提高。

质子交换膜燃料电池是电动汽车上最具应用前景的电力能源之一。Cai^[56]等在 APS 的 2-ID-D 束线使用亚 μ m-XRF 实时监测运行中的质子交换膜中的 Co 阳离子迁移率,Co 的 $\text{K}\alpha$ -XRF 图谱揭示了由电池电位和电流密度驱动的平面瞬态 Co 输运。同时,膜电极组件的结构对 Co 分布也有很大的影响。

Ho 等^[57]在 ESRF ID16B 束线使用了结合纳米 XRF 和 XRD 的断层成像技术,以证明电沉积用于快速原位合成 Rh/Mg/Al 水滑石型合成气催化剂前驱体的可行性,该催化剂具有可控的成分、形貌和厚度(5~20 μ m),该实验为 80 nm \times 70 nm 的单色能量(29.6 keV)纳米束,并辅以 SEM-EDX(能量色散 X 射线)光谱、HR-TEM 和 μ -Raman 光谱对样品进行表征。

2.2.5 物理

同步辐射光源具有强度高、单色性好和能量可调谐等优点,为研究原子的基本信息(如 X 射线物质相互作用截面、荧光产率和 XRF 跃迁几率)提供了理想的激发源。Guerra 等^[58]在 BESSY-II 对 Ni 的 K 层和 L 层的荧光和 Coster-Kronig(CK)产率的实验和理论数据进行了详细的比较。采用 Dirac-Fock 方法,包括相对论修正和 QED 修正,得到了结合能、K 和 L 壳层荧光和 CK 产率。K 壳层理论和实验结果很好地吻合,但 L 壳层荧光和 CK 产率的理论值和实验值之间存在较大差异,这些差异可能是由于在理论计算时未考虑大块金属样品中的凝聚物结合效应。原子基本参数(如质量衰减系数截面和荧光产率)的不确定性在使用 XRF 技术进行元素定量,尤其是高精度 XRF 光谱分析中具有决定性影响。

Méneguen 等^[59]在 SOLEIL 的 Metrology 束线研究 Bi 的实验和理论 L 荧光产率。当 X 射线能量大于 1 keV 时,实验值与理论数据之间偏差小,仅在 L 吸收边附近发现了较大的差异,部分 L 荧光产率的测量值与理论计算结果非常吻合。

Hiremath 等^[60]研究了晶体结构对 Bi、Hg 和 Pb 化合物从 L_3 到 M_i 、 N_i 和 O_i 亚壳层的空穴转移概率的影响,研究结果表明辐射空位转移几率 $\eta_{L_3-X_i}$ ($X=M, N, O; i=1, 4, 5$)与晶体结构密切相关,但与氧化态和化学键无关。

Kaur 等^[61]在 ELETTRA 同步辐射装置的 XRF 光束线(10.1 L)上,研究了化学环境对 Dy 化合物的 L_i ($i=1\sim 3$)亚壳层 XRF 强度比和 L_3 吸收边能量的影响,测量的 L 层强度比与光离子化横截面、X 射线发射率以及两组荧光和 CK 产

率计算的值进行比较, 最终实验值和理论值之间的差异高达 36%, 作者认为这是由于化学效应和多体物的综合影响。

3 展 望

同步辐射 X 射线荧光光谱分析由于采用来自高亮度同步辐射光源, 相比传统电感耦合等离子体(ICP)或电感耦合等离子质谱(ICPMS)等微量或痕量元素分析技术, 使其具有可从事无损、原位分析微区微量或痕量元素含量及空间分布优势, 结合微区 X 射线吸收、衍射和成像技术, 可以同时获取微量物质化学成分、形态、结构和影像信息。这正是当前或不久的将来国内外同步辐射 X 射线荧光光谱技术发展的最新趋势。

随着第三代同步辐射光源技术的不断完善和发展, 以及第四代衍射极限同步辐射环的建设, 国际上美国 NSLSII 新

光源第一个已经建成一条纳米探针光束线站, 可以从事几十纳米 X 射线荧光光谱分析, 随后瑞典 MAXIV 衍射极限环光源也建设一条纳米探针光束线站, 这些陆续建成的先进微束和纳束 X 射线荧光分析线站极大推动了国际同步辐射 X 射线荧光光谱技术迈向新的更高层次的科学发展和应用。

正在建设的上海光源二期工程, 除了上海光源一期建设运行的 BL15U 主要应用于 XRF 分析以外, 两年后将有新建成的中能谱学和纳米探针等光束线站, 可应用于低 Z 元素分析, 以及几十纳米空间分辨的元素含量与价态分析。将满足我国在环境科学、生物医学, 材料科学等微量元素方面分析的前沿科研和重大产业方面的需求。另外我国将在北京建设的北京先进高能光源, 也将建设先进的中能谱学和纳米探针等光束线站, 届时将更加满足我国在该领域的重要科研和研发需求, 必将极大促进我国同步辐射 X 射线荧光光谱技术及相关应用的巨大发展。

References

- [1] Zhang L L, Yan S, Jiang S, et al. Nucl. Sci. Tech., 2015, 26(6): 060101.
- [2] PAN Yao-lin, MAO Cheng-wen, SHU De-ming, et al(潘要霖, 毛成文, 舒德明, 等). Nuclear Techniques(核技术), 2017, 40(9): 15.
- [3] Zeng Leyong, Pan Yuanwei, Zou Ruifen, et al. Biomaterials, 2016, 103: 116.
- [4] Xia Yuanzhi, Wu Xiaoxia, Zhao Jingtai, et al. Nanoscale, 2016, 8: 18682.
- [5] Kong Huating, Xia Kai, Pan Liang, et al. Carbon, 2017, 111: 322.
- [6] Sun Fusheng, Matthew L Polizzotto, Guan Dongxing, et al. J. Hazard. Mater., 2017, 326: 18.
- [7] LIU Zhen(刘震). The Study of Micro-structure of Purple-gold Glaze and Yellow Glaze Excavated from the Forbidden City(故宫南大库出土紫金釉和黄釉的微观结构研究). Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences(中国科学院上海应用物理研究所), 2018, 35.
- [8] Xing Lida, Ryan C McKellar, Xu Xing, et al. Current Biology, 2016, 26(24): 3352.
- [9] Peng Cheng, Xu Chen, Liu Qinglin, et al. Environ. Sci. Technol., 2017, 51(9): 4907.
- [10] Yan Huili, Xu Wenxiu, Xie Jianyin, et al. Nat. Commun., 2019, 10: 2562.
- [11] Li Jianhong, Wang Shanli, Zheng Lirong, et al. Geoderma, 2019, 350: 52.
- [12] Liu Mengyao, Feng Sheng, Ma Yuhui, et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11: 16905.
- [13] Li Y, Ge Y, Wang R, et al. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 169: 128.
- [14] Zhou Tingting, Fan Wenhong, Liu Yingying, et al. Environ. Sci.: Nano, 2018, 5: 708.
- [15] Hafizh I, Bellotti G, Carminati M, et al. X-Ray Spectrom., 2019, 48(5): 382.
- [16] Hafizh I, Bellotti G, Carminati M, et al. J. Instrum., 2019, 14: 06027.
- [17] Bufon J, Gianoncelli A, Ahangarianabhari M, et al. X-Ray Spectrom., 2017, 46(5): 313.
- [18] Karydas A G, Czyzycki M, Leani J J, et al. J. Synchrotron Radiat., 2018, 25: 189.
- [19] Marguá E, Hidalgo M, Migliori A, et al. Spectrochim. Acta, Part B, 2018, 145: 8.
- [20] Diaz-Moreno S, Amboage M, Basham M, et al. J. Synchrotron Radiat., 2018, 25: 998.
- [21] Rauwolf M, Turyanskaya A, Ingerle D, et al. J. Synchrotron Radiat., 2018, 25: 1189.
- [22] Martinez-Criado G, Villanova J, Tucoulou R, et al. J. Synchrotron Radiat., 2016, 23: 344.
- [23] Somogyi A, Medjoubi K, Baranton G, et al. J. Synchrotron Radiat., 2015, 22: 1118.
- [24] Menesguen Y, Boyer B, Rotella H, et al. X-Ray Spectrom., 2017, 46(5): 303.
- [25] Cerenius Y, Hennies F, Tavares P F. Synchrotron Radiation News, 2016, 29: 34.
- [26] Edwards N P, Webb S M, Krest C M, et al. J. Synchrotron Radiat., 2018, 25: 1565.
- [27] Hayashi K, Korecki P. J. Phys. Soc. Jpn., 2018, 87(6): 061003.
- [28] Bortel G, Faigel G, Tegze M, et al. J. Synchrotron Radiat., 2019, 26: 170.
- [29] Boesenberg U, Ryan C G, Kirkham R, et al. J. Synchrotron Radiat., 2018, 25: 892.
- [30] Terzano R, Denecke M A, Falkenberg G, et al. Pure Appl. Chem., 2019, 91(6): 1029.
- [31] Castillo-Michel H A, Larue C, del Real A E P, et al. Plant Physiol. Biochem., 2017, 110: 13.
- [32] Chen F, Hu J, Takahashi Y, et al. J. Environ. Radioact., 2019, 196: 29.
- [33] Mera M F, Rubio M, Perez C A, et al. Radiat. Phys. Chem., 2019, 154: 69.

- [34] Chen B D, Nayuki K, Kuga Y, et al. *Microbes Environ.*, 2018, 33(3): 257.
- [35] Rico C M, Johnson M G, Marcus M A. *Environ. Sci. : Nano*, 2018, 5(8): 1807.
- [36] Servin A D, Castillo-Michel H, Hernandez-Viezas J A, et al. *J. Agric. Food Chem.*, 2018, 66(26): 6609.
- [37] Surowka A D, Wrobel P, Marzec M M, et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2016, 123: 47.
- [38] Ortega R, Carmona A, Roudeau S, et al. *Mol. Neurobiol.*, 2016, 53(3): 1925.
- [39] Surowka A D, Topperwien M, Bernhardt M, et al. *Talanta*, 2016, 161: 368.
- [40] Carmona A, Zogzas C E, Roudeau S, et al. *ACS Chem. Neurosci.*, 2019, 10(1): 599.
- [41] Pushie M J, Kelly M E, Hackett M J. *Analyst*, 2018, 143(16): 3761.
- [42] Pushie M J, Crawford A M, Sylvain N J, et al. *ACS Chem. Neurosci.*, 2018, 9(5): 886.
- [43] Sanchez-Cano C, Romero-Canelon I, Geraki K, et al. *J. Inorg. Biochem.*, 2018, 185: 26.
- [44] Vigani G, Bohic S, Faoro F, et al. *Front. Plant Sci.*, 2018, 9: 1112.
- [45] Gherase M R, Fleming D E B. *Crystals*, 2020, 10(1): 12.
- [46] Siebecker M G, Chaney R L, Sparks D L. *Geochem. Trans.*, 2018, 19: 14.
- [47] von der Heyden B P. *Ore Geol. Rev.*, 2020, 117: 103328.
- [48] Christiansen T, Cotte M, Loredó-Portales R, et al. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 15346.
- [49] Lorentz K O, de Nolf W, Cotte M, et al. *Journal of Archaeological Science*, 2020, 120: 105193.
- [50] Das G, Khooha A, Singh A K, et al. *X-Ray Spectrom.*, 2017, 46(5): 448.
- [51] Luo Y Q, Aharon S, Stuckelberger M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(18): 1706995.
- [52] Hidalgo J, Castro-Mendez A F, Correa-Baena J P. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(30): 1900444.
- [53] Correa-Baena J P, Luo Y Q, Brenner T M, et al. *Science*, 2019, 363(6427): 627.
- [54] West B M, Stuckelberger M, Guthrey H, et al. *Nano Energy*, 2017, 32: 488.
- [55] Schöppe P, Schönherr S, Jackson P, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(47): 40592.
- [56] Cai Y, Ziegelbauer J M, Baker A M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, 165(6): F3132.
- [57] Ho P H, de Nolf W, Ospitali F, et al. *Appl. Catal., A*, 2018, 560: 12.
- [58] Guerra M, Sampaio J M, Parente F, et al. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2018, 97(4): 042501.
- [59] Ménesguen Y, Lepy M C, Sampaio J M, et al. *Metrologia*, 2018, 55(5): 621.
- [60] Hiremath G B, Mirji S, Hosamani M M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2019, 715: 317.
- [61] Kaur R, Kumar A, Czyzycki M, et al. *X-Ray Spectrom.*, 2019, 48(2): 129.

Progress of Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence Spectrometry in China and Overseas

HUANG Yu-ying^{1, 2, 3}, ZHONG Xin-yu^{2, 3}

1. Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China
2. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Synchrotron radiation source is the radiation emitted along the tangent direction of the orbit when the charged particles move in the storage ring of the accelerator at speed close to the speed of light. Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis (SR-XRF) is an X-ray fluorescence spectrum analysis technique using synchrotron radiation X-ray as the excitation source. Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis includes a variety of methods, synchrotron radiation XRF can be used in the micro area and trace elements analysis, total reflection X-ray fluorescence synchrotron radiation (SR - TXRF) used in the surface and film analysis, synchrotron radiation X-ray fluorescence scanning and imaging methods (such as X-ray fluorescence CT, X-ray fluorescence full-field imaging, confocal X-ray fluorescence and grazing exit X-ray fluorescence, etc.) used for three-dimensional nondestructive analysis. X-ray fluorescence spectrometry provides a means of identifying an element, by measuring its characteristic X-ray emission wavelength or energy. The method allows the quantification of a given element by first measuring the emitted characteristic line intensity and then relating this intensity to elemental concentration. The synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrum has high brightness, tunability, good coherence, collimation and polarization. It can be used to analyze the content and spatial distribution of elements in samples. In recent years, with the application of new technology, the upgrading of analysis software, and the development of quantitative analysis methods, synchronous X-ray fluorescence

spectroscopy technology has been promoted. By adopting new X-ray optical elements and detectors, the resolution and detection efficiency has been greatly improved, and the development of related disciplines has been promoted. The development of synchrotron radiation X-ray fluorescence spectrometry and its application in China and overseas in recent years are introduced. At the same time, the typical beamline technology development and its applications in biomedicine, environmental science, geological science, archaeology, material science, physics and chemistry are described. The review has certain reference significance for experts and scholars in this field and related fields to understand the development status and application research results of synchrotron radiation technology in China and overseas.

Keywords Synchrotron radiation; X-ray optics; X-ray fluorescence spectrometry

(Received Jan. 4, 2021; accepted Apr. 15, 2021)

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

《光谱学与光谱分析》2022年征订启事

国内邮发代码：82-68

国外发行代码：M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN码：GYGFED，国内外公开发行人，大16开本，332页，月刊；是中国科协主管，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学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价95元，全年1140元。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各个领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的CJCR, CNKI, CSCD, SCI, AA, CA, Ei, AJ, PJK, MEDLINE, Scopus等文献机构收录。根据中国科学技术信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子、引文量及综合评价总分《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证：京海市监广登字20170260号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路76号（南院），

《光谱学与光谱分析》期刊社

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070, 62182998

电子信箱：chnghpxygpfx@vip.sina.com

修改稿专用邮箱：gp2008@vip.sina.com

网 址：http://www.gpxygpfx.com

