

微束微区 X 荧光矿物探针分析仪的研制

葛良全, 孙传敏, 谷 懿, 杨 健, 曾国强, 赖万昌

(成都理工大学核技术与自动化工程学院, 四川 成都 610059)

【摘 要】 一种新的矿物微区成分分析技术与矿物探针分析仪主要针对显晶或隐晶矿物的成分分析。该分析仪是以能量色散 X 射线荧光分析原理为物理基础, 采用 X 光管和 X 聚焦透镜组成微束 X 射线激发源、以电致冷 Si-PIN 半导体探测器为 X 射线探测器和数字 X 射线谱采集器组成能量色散射线 X 荧光分析系统; 采用 40 倍光学放大和 CCD 相机相合实现微区的显微放大, 通过程控三轴微控台实现微区的定位。该探针分析仪能够实现对样品表面 $\Phi 35\ \mu\text{m}$ 范围内多元素定性与定量分析, 快速鉴定矿石的物质成分, 精确度好于 10%(RSD)。测定对象可以是天然岩石、矿石及其光片、薄片样品等; 可应用于野外条件下的现场和驻地的岩矿石矿物的微区快速成分分析。

【关键词】 微束微区分析; 矿物; X 荧光分析

中图分类号: O785⁺.6 文献标识码: A

文章编号: 1001-6872(2010)03-0105-04

0 概 述

在地质研究与矿产勘查工作中, 对显晶或隐晶矿物的成分分析一般采用分析型电子扫描探针和分析型透射电镜来实现, 该类显微成分分析技术对岩石样品制样的要求, 需要将岩石磨成薄片或镀导电膜。自 20 世纪 90 年代以来, 随着导管 X 光学和 X 光聚束系统的发展, 使微束微区 X 射线荧光分析技术成为可能。采用该分析技术可以对光片样品, 甚至于天然块状岩石实现微区的多元素定性与定量分析, 为岩石、矿物学研究提供一种价廉、方便、快速的工具。

从 19 世纪 70 年代开始, 能量色散型 X 荧光分

析越来越广泛的应用于无损检测分析领域, 但在以往分析微小区域时是采用加装准直器的方式, 控制照射面的大小。因为准直器会对照射孔外射线的吸收, 极大地降低了照射面 X 射线强度, 分析灵敏度相应变差; 而且准直孔最小孔径也只能达到零点几个毫米级别^[1,2]。近年, 毛细管技术 X 光聚束系统(X 聚焦透镜)的使用将 X 射线激发射线在更少损失的基础上(照射面 X 射线强度达到准直器方式的 100~1000 倍)提高了微区分析的空间分辨率。国外已经成功开发使用该技术的能量色散 X 荧光分析仪, 比如德国布鲁克 AXS 公司推出的 ARTAX 系列微区 X 射线荧光光谱仪照射面达到 $\Phi 70\ \mu\text{m}$; 日本岛津公司开发的 μEDX 微区能量色散 X 荧光光谱系列仪器单点照射面达到 $\Phi 50\ \mu\text{m}$ 。但这些仪

收稿日期: 2010-01-05; 改回日期: 2010-07-25

基金项目: 国家自然科学基金(40774063); 中国地质大调查(1212010706501)

作者简介: 葛良全, 男, 48 岁, 教授(博士生导师), 放射性地质学专业, 研究方向: 核技术应用。

器由于对样品处理和测量环境条件要求仍然较高,仅局限在室内工作^[3,4]。此次研制以低功率 X 射线管和 X 聚焦透镜组成微束 X 射线源,以室温电致冷 Si-PIN 半导体探测器为 X 射线探测器和数字 X 射线谱采集器组成的微束微区 X 荧光矿物探针仪,具有体积小重量轻,不需样品加工等显著优势,能在野外条件下实现为块状岩、矿石显微矿物的成分分析,在地质学研究和矿产资源勘探中具有很大的推广价值。

1 基本原理

X 射线荧光法定性分析的基本原理是基于近代原子物理学中的莫塞莱定律^[5]:

$$E_x = RhC(Z - A_n)^2 (n_1^{-2} - n_2^{-2})$$

式中: E_x 、特征 X 射线能量/keV;R. 里德伯常数($1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$);h. 普朗克常数($6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$);C. 光速($3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$);Z. 目标元素的原子序数; n_1, n_2 . 分别为壳层电子跃迁前后所处壳层的主量子数; A_n . 正数,与内壳层的电子数目有关。

当矿物颗粒受到初级 X 射线照射时与目标元素发生光电效应,目标元素的原子受激,并放出特征 X 射线,该特征 X 射线的能量与目标元素的原子序数平方成正比;而特征 X 射线的强度与目标元素在矿物颗粒中的含量成比例。因此,在给定初级 X 射线强度条件,测定特征 X 射线的能量与强度即可实现矿产颗粒中目标元素的定性分析与定量分析。

2 仪器设计与关键性技术问题

2.1 仪器组成

微束微区 X 荧光矿物探针分析系统主要由微束 X 射线激发源、X 射线探测器、数字核信号处理系统、程控微动样平台、CCD 相机定位装置等组成,系统结构如图 1 所示。图 1 中箭头指示了各部件导轨的运动方向,在进行微区分析时,CCD 相机与微束 X 射线激发源、X 射线探测器三个部件采用分时控制。CCD 相机定位装置先运行到 Z 轴固定位置对样品完成微区定位后,CCD 相机随导轨退出;随后,微束 X 射线激发源和 X 射线探测器受控跟进。上述各部件的运动控制,以及微动样品台的运动都是在上位机软件控制下操作,以避免相互间的干扰。

2.2 微束 X 射线源与微区光斑大小

微束 X 射线源采用 X 射线光管和 X 聚焦透镜组合以产生微束 X 射线,其结构如图 2 所示。X 光

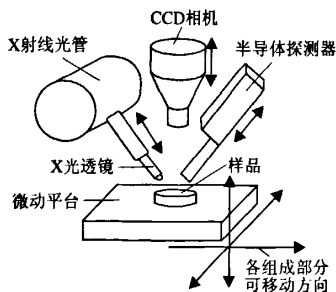


图 1 微束微区 X 射线荧光矿物探针分析系统结构

Fig. 1 Figure showing the system texture of X-ray mineral probe analysis of microbeam and microdomain

管为英国牛津仪器公司生产的 W 靶光管,光管的工作电压是 20 kV。X 光透镜是一种聚合 X 射线毛细管光学元件,由多根空心玻璃毛细管密排成六角形的单管重新拉制而成。X 光透镜是用来聚焦 X 光管发出的 X 射线束,其聚焦能力可达到微米级。

微束 X 射线源在靶物体上的光斑大小主要受目距 d_1 和物距 d_2 的影响。光斑大小由实验方法确定。微区光斑大小由实验方法测定,在 CCD 显微照像系统监控下,将铜片从光斑外逐步移入,测量铜 K_α X 射线特征峰面积计数,直至铜 K_α X 射线峰面积计数不再增加,达到饱和状态。将铜 K_α X 射线特征峰面积计数对铜片移动距离求导,可得铜 K_α X 射线特征峰面积计数随铜片移动距离的微分分布曲线。由条件实测为 $d_1 = 1.7 \text{ cm}$, $d_2 = 2.6 \text{ cm}$ 的微区光斑微分曲线图(图 3)可以看出光斑微分曲线呈正态分布,可得出标准差 $\sigma = 17 \mu\text{m}$ 。光斑尺寸若取 2σ ($34 \mu\text{m}$),则目标元素 K_α X 射线特征峰面积计数占 68.26%。

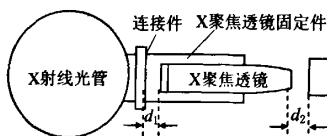


图 2 微束 X 射线源结构

Fig. 2 Texture of origin of X-ray of microbeam

2.3 探测器、激发源与靶物体间的几何布置

在 X 射线荧光分析中,当 X(γ)射线与物质相互作用的时候,不仅会产生 X 射线,同时还会发生相干散射(瑞利散射)和非相干散射(康普顿散射),形成 X 射线仪器谱的本底,本底计数的大小与探测器与激发源中垂线夹角 α 大小有关;另一方面,探测器的有效探测效率不仅与探测器本身材料有关,也与夹角 α 和探测器与目标物体的距离 d 有关(图 4)。选择探测器、激发源与靶物体间的最佳几何布置是提高微束微区 X 荧光矿物探针分析灵敏度的

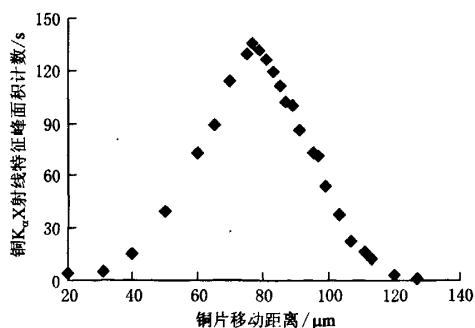


图3 铜 K_{α} X射线特征峰面积计数随铜片移动距离的微分布曲线

Fig. 3 Distribution curves of copper K_{α} X-ray

关键措施之一。 CuK_{α} 特征X射线峰背比随探测器与激发源中垂线夹角 α 变化的实验曲线(图5)与探测角为 35° 条件下 CuK_{α} 峰净计数与探测器与物体之间距离 d 的实验曲线(图6)可以确定最佳激发探测角为 35° 、最佳探测器与目标物体的距离为8 mm。

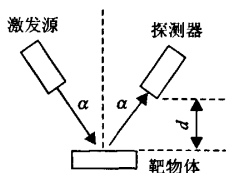


图4 探测器、激发源与靶物体间的几何布置

Fig. 4 Space configuration of the testing instrument

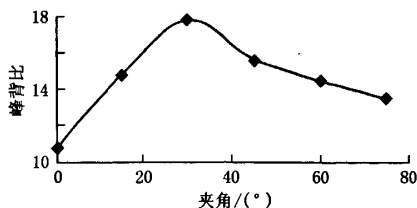


图5 CuK_{α} 峰的峰背比随探测器与激发源中垂线夹角变化实验曲线

Fig. 5 Experimental curves of $Cu K_{\alpha}$ peak

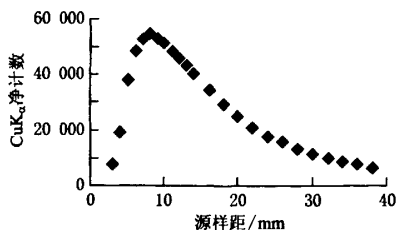


图6 CuK_{α} 峰的净计数与源样距关系曲线

Fig. 6 Correlation curves of $Cu K_{\alpha}$ peak

2.4 数字核信号采集器

s 数字和信号采集器承担将探测器转化的电脉冲信号进行放大、调整、数字信号的转化和输出处理过程,其主要的功能部件和核信号采集转换过程如万方数据

图7所示。通过信号处理步骤将不同能量的X特征射线区分,最终转换成数字信号输出,供上位机软件数据处理。

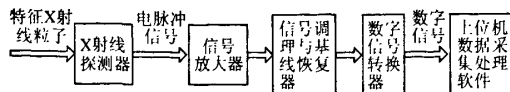


图7 X特征射线信号处理采集电子线路框图

Fig. 7 Flow chart showing the signal processing of X-ray

2.5 CCD相机定位装置

CCD相机定位装置用于矿物样品表面的显微放大、图像的采集,将被测样品表面结构清晰的呈现在显示屏上。CCD相机定位装置由300万像素CCD图像采集器和40倍光学放大镜组成。根据实际测试,当实物移动 $778 \mu m$ 时,图像移动 $203\,000 \mu m$,得出CCD高倍放大系统放大倍数为260倍,可清晰直观的确定测量位置。

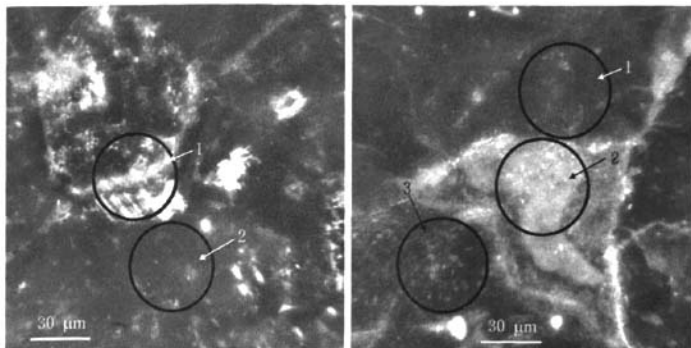
2.6 程控微动样品台

程控微动样品台可实现X、Y、Z三轴方向的微动,根据触发电脉冲幅度调节平台移动距离。微动幅度分为九档调节,用千分表实测其最小移动距离为 $1/3 \mu m$ 。

3 实验及效果

应用微束微区X荧光矿物探针分析系统分别对块状铁矿石(黄铁矿)和锌矿石(闪锌矿)光片样品进行了试验。在同一矿石分析时,根据CCD显微放大图像,选取不同矿物颗粒区域取点进行微束微区X荧光分析,以检验系统对矿物成分变化的定性判别和定量分析的准确度。不同矿石样品测量点(照片1),多元素定量分析结果见表1。

铁矿石光片1号测点区域颜色呈黄色,为黄铁矿颗粒,含有大量的C和Cu,其质量分数分别为32.08%与10.64%;铁矿石光片2号测点区域呈灰白,半透明状,为石英(基本为 SiO_2),其中含有少量的金属元素, $w(Fe)$ 仅为0.94%。在锌矿石光片的闪锌矿颗粒及其相邻区域选取了3个测点,1号测点区域呈浅黄色,为较纯的闪锌矿晶体,其 $w(Zn)$ 高达69.83%;在其相邻的2号测点区域为红褐色,(锌)较1号测点低,为46.66%,但 $w(Fe)$ 明显增加,为6.40%,表明闪锌矿晶体中较多的铁原子以类质同象形式代替了Zn原子;在3号测点区域,闪锌矿呈黑色, $w(Zn)$ 为39.04%, $w(Fe)$ 也仅为0.60%,但 $w(Pb)$ 较1号测点和2号测点区域则明显增高, PbL_{α} X射线特征峰面积计数是1



照片1 铁矿石及锌矿石光片显微图像与测量点位置图
Photo 1 Image and testing spot of the iron ore and the zinc ore

表1 微束微区X荧光探针分析仪对矿石样品测量结果

Table 1 Results of testing for the ore samples by X-ray probe of microbeam and microdomain

元素 w(B)/%	铁矿石 1号点	铁矿石 2号点	锌矿石 1号点	锌矿石 2号点	锌矿石 3号点
Ti	0.47	0.00	0.04	0.52	0.50
Cr	0.31	0.00	0.02	0.55	0.60
Mn	1.01	0.27	0.03	0.62	0.47
Fe	32.08	0.94	1.38	6.40	0.60
Ni	1.11	0.08	0.16	0.29	0.26
Cu	10.64	0.10	1.59	0.74	0.84
Zn	0.00	0.85	69.83	46.66	39.04
Pb(计数 /秒)*	128		134		532

*: Pb元素由于尚未进行含量标定, 故用计数表示。在相同测量时间下, 特征X射线计数越高, 矿物岩石中该元素的含量越高。

号测点和2号测点区域的4倍。

4 结 论

基于能量色散X射线荧光分析原理和X透镜技术开发的微束微区X荧光探针分析系统可以实

现对对显晶或隐晶矿物的成分分析, 该技术具有制样简单、分析快速的显著特点, 为岩石、矿物学研究提供一种新的强有力工具。并且通过实验证明, 微束微区X荧光探针分析系统能够迅速分析岩石矿物的结构和含量, 并且拥有较高的准确度, 其测定对象可以是块状的岩矿石样品、光片和薄片样品。

参考文献

- [1] 王凯歌, 王 雷, 牛慈策. 微束斑X射线源及X射线光学元件[J]. 应用光学, 2008, 29(2): 183-191.
- [2] 于晓林, 岛津 μ EDX 型微区能量色散X荧光光谱分析仪[J]. 现代仪器, 2003(5): 40-41.
- [3] Sasov A, Van Dyck D. Desktop X-ray micro-scopy and microtomography[J]. Journal of Microscopy, 1998, 191 (2): 151-158.
- [4] 杨 健, 葛良全, 张 邦, 等. 微束微区X荧光探针仪的机械系统设计[J]. 机械设计与研究, 2009, 25(2): 90-92.
- [5] 葛良全. 原位X辐射取样技术[M]. 四川科学技术出版社 1997.

DEVELOPMENT OF MICROBEAM AND MICRODOMAIN X-RAY MINERAL PROBE ANALYZER

GE Liang-quan, SUN Chuan-min, GU Yi, YANG Jian
ZENG Guo-qiang, LAI Wang-chang

{The College of Applied Nuclear Technology and Automation Engineering, Chengdu}
University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: This paper introduces the development of microbeam and microdomains X-ray mineral probe analyzer. The instrument can analyze and measure the elements and their content in a small area of mineral sample with non-destructive analyzing. Microbeam and microdomains X-ray mineral probe analyzer is based on the theory of energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. The combination of X-ray tube and lens produce a focal spot with a diameter of 35 μ m to determine mineral. The surface of mineral is amplified and displayed by the CCD camera, so the position of mineral surface can be accurately located. For the advanced design, Microbeam and microdomains X-ray mineral probe analyzer provide qualitative analysis and quantitative analysis to the mineral surface with the diameter of 35 μ m.

Key words: microbeam and microdomain analysis; mineral; X-ray

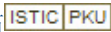
ISSN 1001-6872(2010)03-0105-04; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Ge Liangquan, male, 48 years old, a professor of radiogeology. Now he is engaged in the research of nuclear technology praty.

微束微区X荧光矿物探针分析仪的研制

作者: [葛良全](#), [孙传敏](#), [谷懿](#), [杨健](#), [曾国强](#), [赖万昌](#), [GE Liang-quan](#), [SUN Chuan-min](#), [GU Yi](#), [YANG Jian](#), [ZENG Guo-qiang](#), [LAI Wang-chang](#)

作者单位: [成都理工大学核技术与自动化工程学院, 四川成都, 610059](#)

刊名: [矿物岩石](#) 

英文刊名: [JOURNAL OF MINERALOGY AND PETROLOGY](#)

年, 卷(期): 2010, 30 (3)

参考文献(5条)

1. [葛良全](#) [原位X辐射取样技术](#) 1997
2. [杨健](#); [葛良全](#); [张邦](#) [微束微区x荧光探针仪的机械系统设计](#) [期刊论文]-[机械设计与研究](#) 2009 (02)
3. [SasovA](#); [Van Dyck D](#) [Desktop X-ray micro-scopy and microtomography](#) [外文期刊] 1998 (02)
4. [于晓林](#) [岛津 \$\mu\$ EDX型微区能量色散X荧光光谱分析仪](#) [期刊论文]-[现代仪器](#) 2003 (05)
5. [王凯哥](#); [王雷](#); [牛憨笨](#) [微束斑x射线源及X射线光学元件](#) [期刊论文]-[应用光学](#) 2008 (02)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_kwys201003014.aspx