

文章编号: 0254 - 5357(2011)03 - 0375 - 09

## 原位微区 X 射线荧光光谱分析装置与技术研究进展

许涛, 罗立强\*

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 原位微区 X 射线荧光(Micro-XRF)光谱分析技术是 X 射线光谱学领域一重要分支。近年来 X 射线毛细管光学透镜聚焦技术不断进步,以实验室 X 光源为基础的原位微区 X 射线光谱分析装置与应用技术快速发展,已成功应用于多领域样品的原位、多维、动态和非破坏性微区分析。文章介绍了近年来 X 射线毛细管光学透镜技术发展和原位微区 X 射线光谱分析装置研制进展,对近年来 micro-XRF 光谱分析技术在大气气溶胶颗粒物分析与来源识别、考古样品产地和真伪鉴别、古气候古环境重建研究中沉积纹层样品元素分析,以及刑侦科学中指纹样品的鉴定等应用领域进行了系统介绍,阐述了 micro-XRF 光谱分析技术性能的影响因素(空间分辨率和强度增益)。micro-XRF 光谱分析技术不仅可以获取样品表面的信息,还能够获取样品内部的信息,成为目前国际上迅速发展的竞争技术。我国在毛细管透镜制造技术与性能研究,以及 micro-XRF 应用领域取得了重要进展。由于 X 射线焦斑尺寸对能量的依赖性以及样品基质对 X 射线的吸收效应,在微区定量分析中易引入较大误差,利用 X 射线毛细管透镜获取更小光斑尺寸与高稳定性的 X 射线光束,提高 micro-XRF 分析技术的空间高分辨率性能和对基体效应进行校正实验将是今后一个重要的研究目标和分析研究难点。

**关键词:** 聚毛细管透镜; X 射线荧光光谱仪; 微区分析技术; X 射线聚焦

## Developments of Micro-X-ray Fluorescence Spectrometer and Applications

XU Tao, LUO Li-qiang\*

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Advances of X-ray capillary optics systems have led to rapid developments of micro-X-ray spectrometry in recent years. Developments of micro-X-ray fluorescence spectrometry (Micro-XRF) with X-ray capillary optics were reviewed here, and the factors affecting micro-XRF spectrometer performance discussed. The applications of micro-X-ray fluorescence spectrometry to environments, geology, biology, paleoenvironmental reconstruction and forensic investigations of fingerprint were introduced.

**Key words:** phthalate esters; X-ray fluorescence spectrometer; micro analytical technique; X-ray focusing

原位微区 X 射线荧光光谱分析(micro-XRF)是 X 射线光谱分析领域的一个重要分支。自 20 世纪 90 年代以来,以 XRF 分析理论为基础,尤其伴随同步辐射光源和 X 射线聚焦技术的发展与应用,原位微区 XRF 分析技术迅速发展,成为目前国际上竞相发展的一门应

用技术,应用范围已涉及环境、考古、地学、生物医学、刑侦、材料、以及工业质量控制等研究领域<sup>[1-3]</sup>。我国紧跟国际前沿,在聚焦透镜制造、性能测定、原位微区 X 射线装置研制等领域取得重要进展<sup>[1,4-6]</sup>,成功用于考古、环境等领域样品 micro-XRF 分析。

收稿日期: 2011-03-18; 修订日期: 2011-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助(20775018); 国家高技术研究发展计划项目(“863”计划)资助(2007AA06Z124)

作者简介: 许涛,博士研究生,研究方向为生物地球化学。E-mail: ct\_tf2005@yahoo.com.cn。

通讯作者: 罗立强,研究员,从事分析化学研究。E-mail: luoliqiang@cags.ac.cn。

依据光源特点,原位微区 XRF 分析主要分为同步辐射原位微区 XRF 光谱分析和以实验室普通 X 射线光管作激发源的聚毛细管微束 XRF 光谱分析。同步辐射 XRF 分析光强高、检测限低;但需在同步辐射工作站开展,实验机时有限,难以用于大量样品的分析,对不易移动和体积较大的地质和考古样品使用受到限制。随着毛细管光学透镜聚焦技术水平的提高,使用微束 X 射线激发源,即可获得稳定、十几至几十微米分辨率的 X 射线聚焦微束。应用高计数性能硅漂移探测器<sup>[7]</sup>,可构建体积小、分析效率高的实验室原位微区 XRF 分析装置,成为获取样品微区结构元素空间分布及时序性信息的有力工具。micro - XRF 可实现无损分析,不仅能获取样品表面信息,还可获取样品内部元素的分布信息。国内外均设计了不同类型的 micro - XRF 装置用于实际工作,专用商用仪器也已出现。优化关键部件几何设计,开发高灵敏度、高空间分辨率、分析快速快、有多维分析特征的原位微区 XRF 分析装置成为目前国内外研究的热点。

本文重点总结近年来与实验室 micro - XRF 相关的 X 射线毛细管透镜技术及其性能研究进展,以及实验室原位微区 XRF 光谱分析装置设计开发与应用现状,旨在为开展该领域研究提供基本信息。

## 1 X 射线毛细管透镜与技术现状

X 射线波长短,在物体表面折射率比 1 略小,可在毛细管光滑内表面发生全反射,改变方向实现聚焦。用于 X 射线聚焦的毛细管透镜主要分为两类,一类是 X 射线导管,另一类是聚毛细管透镜,包括聚焦透镜、半聚焦透镜和准直透镜,均是以全反射理论为基础<sup>[8]</sup>。X 射线在毛细管内表面的全反射临界角  $\theta_c$  (单位 mrad),由菲涅尔公式计算得出<sup>[9]</sup> ( $\rho$  为毛细管材料密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $E$  为入射 X 射线能量, keV)。小于全反射临界角条件,入射 X 射线发生全反射。对于硼硅酸盐玻璃,  $\theta_c$  由入射 X 射线的能量  $E$  决定<sup>[10]</sup>。

$$\theta_c = 30/E \quad (1)$$

### 1.1 X 射线导管

X 射线导管较早用于 X 射线传导和聚焦<sup>[11-12]</sup>,有直线形、锥形、抛物线形和椭圆形等类型<sup>[12]</sup>。X 射线在导管内表面经单次或多次全反射,聚焦成 X 射线微束<sup>[12]</sup>。X 射线经直线形导管传输,在透镜末端发散性较大。锥形 X 射线导管用于宽能量和单色 ( $> 5$  keV) X 射线的聚焦,已用于蛋白质晶体学、硬 X 射线成像以及衍射分析<sup>[13]</sup>。抛物线形和椭圆形 X 射线导

管以 X 射线单次全反射为基础,聚焦光斑位置和传输效率对能量依赖较小。

抛物线形 X 射线导管仅有一个焦点,适合聚焦准平行光束,尤其是同步辐射 X 射线束,其最大优势是在原位微区分析中可提供较长的 X 射线出射焦距,对几何形状要求高,制造困难。使用同步辐射准平行光源 (10 ~ 15 keV),新一代抛物线形 X 射线导管焦斑尺寸首次达到小于  $2 \mu\text{m}$ <sup>[14]</sup>。使用实验室普通光源,已获得  $10 \mu\text{m}$  高光强的 X 射线聚焦光束<sup>[15]</sup>。大于 20 keV 能量,由于 X 射线穿透效应,其性能降低,不能用于实际分析。

椭圆形 X 射线导管在同步辐射微区 X 射线吸收谱学 ( $\mu - \text{XAS}$ )<sup>[16]</sup> 和  $\mu - \text{XRF}$ <sup>[17]</sup> 研究中应用广泛。为获得更小的聚焦光斑,Snigirev 等<sup>[18]</sup> 将椭圆形 X 射线导管与波带片联用,组成两步聚焦系统,获得了 250 nm 的同步辐射 X 射线 (15 keV) 聚焦光斑。两步聚焦系统在同步辐射微区  $\mu - \text{XRD}$ 、 $\mu - \text{XRF}$ 、 $\mu - \text{EXAFS}$  等纳米级光斑聚焦中将得到快速发展与应用。

### 1.2 聚毛细管透镜

聚毛细管透镜由 Kumakhov 等<sup>[19]</sup> 于 1990 年提出,采用整体透镜方式<sup>[20]</sup>,将成千上万根中空毛细管以一定曲率半径排列熔结在一起放入保护体内<sup>[21-22]</sup>。决定聚焦透镜性能的参数主要包括入射焦距 ( $f_1$ , mm)、出射焦距 ( $f_2$ , mm)、镜长 ( $L$ , mm) 以及透镜直径 ( $D$ , mm) 等,如图 1 所示。入射/出射焦距 ( $f$ , mm) 由 X 射线光管靶尺寸/聚焦光斑大小 ( $S$ ,  $\mu\text{m}$ ) 决定。对于硼硅酸盐玻璃透镜,透镜焦距由公式 (2) 估计得出<sup>[10]</sup>:

$$S = \frac{60f}{E} \quad (2)$$

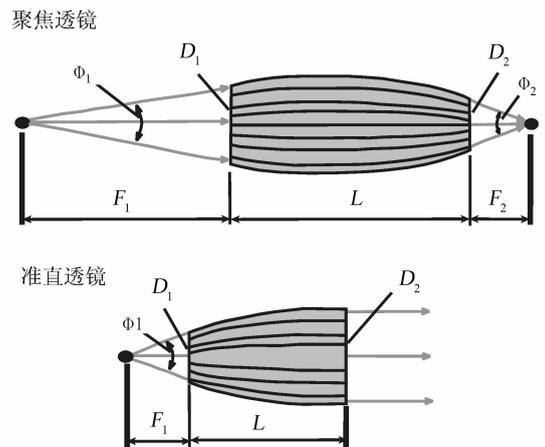


图 1 两种类型聚毛细管透镜示意图<sup>[25]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of two polycapillary lens types  $\Phi_1$ —捕获角;  $\Phi_2$ —出射角;  $f_1$ —入射焦距;  $f_2$ —出射焦距;  $L$ —镜长;  $D_1$ —入射直径;  $D_2$ —出射直径。

减小入射焦距( $f_1$ ),固定接收角 $\Phi$ 变大,设计合适尺寸 X 射线靶源与透镜入射焦距( $f_1$ )组合可获得最佳透镜性能<sup>[23]</sup>。近年来,以提高较宽能量范围 X 射线传输效率和降低聚焦光斑尺寸为主要目标<sup>[24]</sup>,人们对聚毛细管透镜的基本性能,如强度增益、传输效率、焦斑尺寸以及稳定性等进行了深入研究,对其结构和材料进行改进,取得了重要进展。(1) X 射线最大传输效率由毛细管曲率半径和通道管管径大小决定。Bjeoumikhov 等<sup>[24]</sup>首次在透镜中心和外围使用不同管径(分别为 3.2  $\mu\text{m}$  和 24  $\mu\text{m}$ )的毛细管组成新一代复合结构聚毛细管透镜,与相似几何参数的常规聚毛细管透镜相比,对低能 X 射线的传输效率显著提高。选用轻掺杂玻璃材料作为传输工作面,用高铅玻璃材料分隔毛细管,吸收穿透的高能 X 射线辐射,减小“光晕效应”对透镜空间分辨率的影响。该透镜焦斑尺寸是常规透镜的 2 倍,但随入射 X 射线能量变化很小。

(2) 以往聚毛细管透镜由均一曲率半径的毛细管组成,Gao 等<sup>[10]</sup>将聚焦透镜的准直和聚焦部分采用不同的曲率半径设计,低能 X 射线(8 keV)的传输效率增加至原来的 1.69 倍,光斑尺寸减小 20%;高能 X 射线(17.4 keV)束流密度和光斑尺寸(28.0  $\mu\text{m}$ )随能量变化也很小。两类透镜在原位微区 XRF 轻元素分析和微区定量分析中具有实际应用意义。

X 射线在聚毛细管透镜中传输呈不均匀分布特征<sup>[26-27]</sup>,光斑大小<sup>[28]</sup>和出射焦距<sup>[29]</sup>对入射 X 射线具有能量依赖性。原位微区 XRF 分析对高光强、小光斑尺寸、低发散性和均一性微束 X 射线的要求,将推动透镜制造向优化聚毛细管性能参数、改善出射 X 射线不均匀性等方面重点发展。聚焦透镜的几何外形、毛细管通道大小及 X 射线靶源尺寸等对获取较宽能量范围的 X 射线且稳定的聚焦光斑尺寸具有决定性作用,需要深入研究。

## 2 原位微区 X 射线荧光光谱分析装置

近十年来原位微区 XRF 分析装置研制与应用飞速发展,国内外均有报道,总体趋势是针对实际应用,设计不同的实验装置。北京师范大学低能核物理研究所较早开展了相关研究,设计了不同类型的原位微区 XRF 分析装置<sup>[2, 30]</sup>。

一类是将 X 射线微束激发源和聚毛细管透镜组合,获得 X 射线聚焦微束,使用高性能探测器直接采集样品中元素特征谱线信号;另一类是在探测光路中使用准直聚焦透镜组建原位微区 XRF 分析装置,仅接

收来自 X 射线激发位置的元素特征谱线信号<sup>[31]</sup>。两类装置用于样品单点、线扫描分析和面扫描成像分析。

目前令人瞩目的是设计共聚焦 XRF 原位微区分析装置<sup>[30,32]</sup>,如图 2 所示。该装置以共聚焦模式为基础,在 X 射线激发光路和探测光路中分别安装聚焦透镜和准直透镜,将激发位置和探测位置调至共聚焦点,探测器只接收共聚焦点位置元素的特征 X 射线,减少来自测试点周围物质的散射本底,降低元素探测限<sup>[31]</sup>。共聚焦装置深度选择灵敏,不仅可获取二维信息,还可分析样品内部,用于元素的三维分布成像研究<sup>[30,32-33]</sup>。

使用聚毛细管透镜获取 X 射线聚焦微束,还开发出具有深度分辨率的掠出射原位微区 XRF 光谱分析(GE-micro-XRF)装置<sup>[34]</sup>,改变掠出射角可分析样品内部元素。与全反射 XRF 光谱分析(TXRF)相比,GE-micro-XRF 可获取样品微区表面元素信息。在 TXRF 装置的样品与探测器之间安装聚焦透镜或使用小孔狭缝组件可构建 micro-TXRF 分析仪<sup>[35]</sup>,聚焦透镜的焦斑尺寸决定了 micro-TXRF 的横向分辨率,micro-TXRF 已成为获取样品中痕量元素含量与微区分布信息的又一技术手段。

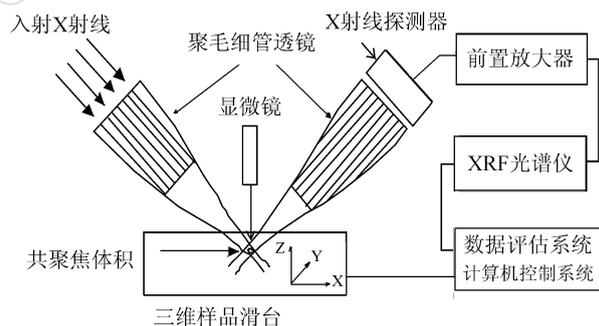


图 2 共聚焦原位微区 XRF 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of the experimental arrangement for confocal micro-XRF

## 3 原位微区 X 射线荧光光谱装置性能评估

### 3.1 横向分辨率

micro-XRF 分析的横向分辨率尺寸决定于 X 射线光斑大小,是入射 X 射线能量的函数<sup>[36]</sup>,通常用线扫描法<sup>[5]</sup>或刀边扫描法<sup>[37]</sup>测量。Bjeoumikhov 等<sup>[38]</sup>利用同步辐射光源测试半聚焦透镜(出射焦距 $f=7.4$  mm,镜长 $L=26.5$  mm,入射孔径 $D=5.3$  mm)的聚焦性能,在 8~30 keV 能量范围内,焦斑尺寸为 35~18  $\mu\text{m}$ 。微型聚毛细管透镜(出射焦距 $f=4.0$  mm,镜长

$L = 12.8 \text{ mm}$ , 入射孔径  $D = 3.5 \text{ mm}$ ) 的焦斑尺寸为  $20 \sim 6 \mu\text{m}$ 。两种透镜的焦斑尺寸随 X 射线能量的增加均逐渐减小。

靠近聚毛细管透镜外部, 单根毛细管弯曲度增加。由于低能 X 射线发生全反射的临界角较大, 在透镜内层和外层毛细管中均能传输。经透镜外层传输的低能 X 射线反射角大, 比靠近透镜中心传输的 X 射线更靠近透镜出口发生聚焦, 出射焦距小, 聚焦光斑尺寸较大。高能 X 射线发生全反射的临界角较小, 主要通过透镜内层进行传输, 产生的聚焦光斑距离透镜出口较远, 焦斑尺寸比低能 X 射线更小。宽能量范围的 X 射线经透镜聚焦, 利用金属薄片过滤低能 X 射线, 可提高 micro-XRF 扫描分析的空间分辨率<sup>[36]</sup>。

相比于聚毛细管透镜, X 射线导管对 X 射线的捕获角小, 聚焦时 X 射线发散性小, 聚焦光斑尺寸更小。Wegrzynek 等<sup>[39]</sup>在线扫描分析中使用直径为  $4 \mu\text{m}$  的钨丝, 发现锥形 X 射线导管(出射焦距  $f = 2.0 \text{ mm}$ , 镜长  $L = 140 \text{ mm}$ ) 与聚毛细管透镜(出射焦距  $f = 4.0 \text{ mm}$ , 镜长  $L = 12.8 \text{ mm}$ ) 的焦斑尺寸分别为  $14.8 \mu\text{m} \times 13.2 \mu\text{m}$  和  $35.7 \mu\text{m} \times 35.0 \mu\text{m}$ 。与 X 射线导管比较, 聚毛细管透镜横向分辨率尺寸较大, 通常为几十微米, 但具有更高的 X 射线强度增益。

### 3.2 强度增益

强度增益是 X 射线在聚焦光斑处的束流密度与使用圆柱形准直器测得的单位面积 X 射线束流密度的比值。X 射线强度增益与透镜种类和入射 X 射线能量有关。聚毛细管透镜固定接收角大, X 射线的强度增益大。文献[39]利用 X 射线光管微束激发源对聚焦透镜强度增益性能进行实验评定, 入射 X 射线能量为  $6 \text{ keV}$  时, 聚毛细管透镜和 X 射线导管的强度增益最大, 分别为 2500 和 25 (聚毛细管透镜强度增益为 X 射线导管的 100 倍)。入射 X 射线能量为约  $25 \text{ keV}$  时, 聚毛细管透镜增益最小, 约 100, 而 X 射线导管透镜最小增益出现在  $29 \text{ keV}$  处, 增益小于 1。Bjeoumikhov 等<sup>[38]</sup>利用同步辐射光源 ( $8 \sim 30 \text{ keV}$ ) 测试半聚焦透镜强度增益性能, 最大 X 射线强度增益出现在  $15 \text{ keV}$  处, 为 650; X 射线能量增加, 强度增益逐渐降低; 在  $30 \text{ keV}$  能量时强度增益降低至 440。表明聚焦透镜对高能 X 射线均有明显的过滤效应。使用小尺寸的 X 射线发射源<sup>[4]</sup>, 聚焦透镜透射效率更高, 强度增益增加明显。

入射光路 X 射线强度是影响 micro-XRF 元素检出能力的重要因素。Wegrzynek 等<sup>[39]</sup>将实验室光源与不同类型透镜组合测试标准基质样品 (NIST SRM

610), 元素 Si、Ca、Mn、Fe、Rb、Sr、Ag、Pb 的检出限与聚焦透镜类型和元素原子序数有关。对于所有测试元素, 聚焦毛细管透镜的检出限远低于锥形单毛细管透镜的检出限。

### 3.3 深度分辨率

对于三维共聚焦分析装置, 空间分辨率是最重要的性能参数, 影响其应用领域。以共聚焦模式对样品内部元素分析, 调节样品位置, 测定与样品深度相关的共聚焦体积可评估共聚焦分析的深度分辨率<sup>[40]</sup>。样品测试部位的共聚焦体积受 X 射线激发能量等因素的影响<sup>[28, 41]</sup>。

北京师范大学 Lin 等<sup>[30]</sup>利用聚焦透镜和微聚焦 X 射线光管构建三维共聚焦装置, 在 X 射线激发光路中使用聚焦透镜聚焦入射 X 射线, 在探测光路中使用准直透镜接收样品中元素的特征 X 射线。聚焦透镜焦距长  $17.1 \text{ mm}$ , 焦斑大小为  $39 \mu\text{m}$  ( $17.4 \text{ keV}$ ); 准直透镜焦斑大小为  $30.9 \mu\text{m}$  ( $17.4 \text{ keV}$ ), 工作距离为  $10.7 \text{ mm}$ 。使用二维高斯函数评估了共聚焦体积 X 射线束流密度, 共聚焦体积表面为椭圆形, 中心 X 射线束流密度最大, 在三维各方向上呈高斯分布。在光管电压为  $30 \text{ keV}$ , 电流为  $350 \mu\text{A}$  的条件下, 使用  $0.5 \mu\text{m}$  的 Ni 金属薄片进行“刀边”扫描分析, 获得 X、Y、Z 轴向 X 射线的空间分辨率分别为  $56 \mu\text{m}$ 、 $79 \mu\text{m}$ 、 $87 \mu\text{m}$ 。深度扫描分析采用  $10 \mu\text{m}$  厚的 Ti、Fe、Ni、Cu 金属薄片, 共聚焦深度分辨率从  $4.5 \text{ keV}$  时的  $120 \mu\text{m}$ , 降至  $8.9 \text{ keV}$  时的  $75 \mu\text{m}$ 。深度分辨率的变化可能与探测光路准直透镜对元素特征 X 射线能量的依赖有关, X 射线能量增加, 其在透镜中的全反射临界角减小, 焦斑尺寸变小。

深度分辨率还受到共聚焦装置几何设计的影响。常规共聚焦装置中探测器与 X 射线光管的几何角常以  $90^\circ$  设计。Tsuji 等<sup>[33]</sup>使用 Cr 靶和 Mo 靶 X 射线光管构建共聚焦装置, 探测器与两个独立 X 射线光管夹角均以  $45^\circ$  设计, 测得深度分辨率为  $90 \mu\text{m}$ , 比常规共聚焦装置偏大。利用  $10 \mu\text{m}$  厚的 Au 薄片分别对共聚焦装置的深度分辨率进行测定, 在 Au  $L\alpha$  能量处测得深度分辨率均为  $90 \mu\text{m}$ , 很可能与高能条件下来自两个 X 射线光管相似强度分布的连续 X 射线参与 Au  $L\alpha$  谱线的激发有关。

与入射 X 射线能量变化和共聚焦装置几何设计等相关的共聚焦体积变化, 在微区定量分析中会引入很大误差。如何采用技术和数学的方法减小误差需要进行实验探索和研究。

## 4 原位微区 X 射线荧光光谱分析技术应用

### 4.1 单点测试与二维扫描成像分析

常规 micro - XRF 分析装置中使用聚毛细管透镜,入射 X 射线强度高、空间分辨率好,广泛应用于环境、考古、植物组织、地质等样品单点测试和二维扫描分析,获取样品微区元素组分和分布特征。在生物的环境指示效应、考古样品真伪与产地鉴别、沉积纹层样品与古气候重建研究中,实现了多元素同时测量与无损分析。对样品较大面积进行高分辨的元素微区扫描分析耗时长,改进装置的几何设计、提高探测器的探测效率和探测方式是今后研究的重要内容。

#### 4.1.1 单颗粒样品分析

大气气溶胶颗粒是环境污染与传播的重要媒介,颗粒物中元素含量和微区分布特征记录了其形成、环境暴露等丰富信息,对其进行 micro - XRF 分析可获取其物质来源,揭示在环境中的可能演化途径与过程<sup>[42]</sup>。Sun 等<sup>[1]</sup>在微区 XRF 分析装置 X 射线发生光路中使用聚焦透镜,获得光斑直径为 65  $\mu\text{m}$  的 X 射线束,用于北京市大气颗粒物分析,Fe  $K\alpha$  的检出限达到 15  $\mu\text{g/g}$ 。与已知来源大气颗粒物 XRF 特征谱线和峰强数据比对,开展了大气颗粒物的物源识别研究。利用该方法评估了北京市大气颗粒物中污染来自汽车排放的贡献率。提高 micro - XRF 空间分辨率,同时联合其他技术手段,如  $\mu$ -XAS、 $\mu$ -XRD 等,有望获取详细的气溶胶颗粒物理与元素化学形态转化相关信息,对揭示其在生态系统中的释放机制及长期行为具有重要的现实意义。

微粒陨石是一类重要的地外微粒物质,携带有丰富的宇宙信息。微粒陨石中磁性杂质的含量与特性,在很大程度上影响电子自旋共振谱(ESR)的响应。Marfaing 等<sup>[43]</sup>采用 ESR 和常规磁学方法研究南极地表微粒陨石特征,利用 micro - XRF 获得南极地表微粒陨石中 Ni/Cr 的含量比,评估了不同磁性粒子对 ESR 信号的影响,将元素化学组分特征与详细的磁性特征数据结合,对微粒陨石实现可靠分类。

#### 4.1.2 生物样品分析

原位微区 XRF 分析技术无损、可在空气环境中工作,与电子微探针(EPMA)技术相比,尤其适用于活体生物样品中元素的微区及动态分析。大米、小麦等种植作物是人体微量元素的重要来源。Tsujii 等<sup>[44]</sup>使用 X 射线光管(Mo 靶)与聚焦透镜组成原位微区 XRF 分析装置,对黑麦和荞麦种子中微量元素进行二维扫描分析,图像分辨率为 100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ,每个测试点测量时

间 10s。实验结果表明,黑麦种皮组织富含 K 和 Ca,胚芽组织富集 Ca、Mn 和 Zn;荞麦种皮中分布有 K、Ca 和 Fe,而 Ca 主要存在于胚芽组织。Emoto 等<sup>[34]</sup>利用聚毛细管透镜组建实验室掠入射 micro - XRF 分析装置,实现生长中莧菜种子的二维活体扫描分析,发现 Ca 和 K 元素具有从胚芽组织向茎部组织迁移的特征。micro - XRF 已成为获取样品元素时序性信息的重要研究手段。

利用生物对环境污染的指示效应,初学莲等<sup>[45]</sup>使用 50  $\mu\text{m}$  微束 X 射线光管(Mo 靶)和聚焦透镜开发小型原位微区 XRF 分析光谱仪,激发和探测光路夹角为 90°,对北京首都钢厂附近生长正常的小叶黄杨叶片中部进行二维微区扫描分析,根据获得的 Mn、Zn、Fe 和 Ca 元素在叶脉和叶肉细胞中的分布信息,分析了小叶黄杨叶片对上述金属元素的抗污染能力,在方法学上验证了原位微区 XRF 分析技术可为环境污染评价、污染治理提供科学依据。

#### 4.1.3 考古和指纹样品分析

micro - XRF 的无损分析特性,在考古研究中优势独特。程琳等<sup>[2]</sup>将聚焦透镜和旋转阳极 X 射线发生器组成微区 XRF 光谱仪,对明代青花瓷残片青花部位进行二维扫描分析,得到 K、Ca、Mn、Fe、Co、Ni 等元素分布图;青花部位 Mn 和 Co 元素的含量与青花颜色的深浅相一致,Mn 和 Co 呈现非常好的线性相关性,证明 Mn 和 Co 来自同一种钴料。使用 micro - XRF 分析古瓷釉彩中 Mn 和 Co 的含量或比值对辨别青花瓷产地和真伪具有实际意义。对珍贵油画样品的 micro - XRF 分析,同样可获取颜料的组分信息,判别油画的来源。Mantler 等<sup>[46]</sup>设计了特殊的原位微区 XRF 分析装置用于较大油画样品分析,专用商用仪器也已出现。X 射线荧光具有较深的穿透性能,改变 X 射线能量,还可获得油画表层深部元素的分布信息。

对于形状不规则、体积或质量偏大、难以移动的考古样品,可构建体积小、能耗小的便携式 XRF 微区分析装置,扩大了 micro - XRF 的使用范围。Uhlir 等<sup>[47]</sup>将聚焦透镜和硅漂移探测器前端置入真空室,构建便携式 micro - XRF 分析设备,减少了低能量元素特征荧光谱线受空气吸收的影响,成功用于文物样品中轻元素的辨别分析。Buzanich 等<sup>[48]</sup>利用低能阳极 Mo 靶和 Cr 靶 X 射线管作激发源,与聚焦透镜组成新型便携式 XRF 微区分析装置,聚焦光斑大小为 150  $\mu\text{m}$ ,使用 2 个可视激光光源对样品表面分析位置准确定位。该装置配备有康普顿窗口的真空室,真空室中 X 射线束经康普顿窗口射出激发样品,减小了空气对元素特征荧

光谱线的吸收,检测元素范围扩大至元素周期表中 Na 以上的元素,检测限范围达到 7.7% (Na) 至 6 mg/kg (Cu 和 Zn)。

micro - XRF 在指纹样品分析中同样受到重视。Christopher 等<sup>[49]</sup>在商用 XRF 分析仪中安装聚焦透镜,获得 X 射线聚焦微束,对指纹样品进行二维扫描分析,获得来自汗液和洗手液中残留的 K、Cl、Si、Ca 和 Al 等元素的二维分布信息,成功用于指纹成像研究。与化学显色法相比,micro - XRF 只针对指纹中残留金属元素分析,不受指纹基底颜色的影响,对可见或潜伏的指纹均可进行成像,有望成为刑侦科学中的一门重要应用技术。

#### 4.1.4 地质样品分析

商业化专用原位微区 XRF 分析仪在地质沉积物样品高分辨元素扫描分析研究中已得到广泛应用<sup>[3]</sup>。Ca、Fe、Sr、K、Ti 是海洋沉积物中的重要元素,通常用作古气候、古环境重建的示踪元素。Boning 等<sup>[3]</sup>使用商用 micro - XRF 分析装置对陆缘沉积物钻取岩芯湿样薄片进行微区扫描分析,获得 100  $\mu\text{m}$  分辨率尺寸的 Ca、Fe、Sr、K、Ti 和 S 元素分布信息。micro - XRF 入射 X 射线焦斑小,能够分析沉积物单点位置或金属矿物颗粒,获取元素含量变化和结构相变信息,来揭示化学、矿物和沉积学时变特征,作者利用 Fe/Ti 和 S 的分布特征数据,成功区分了沉积物质来源和成岩演化作用对 Fe 分布的影响,表明 micro - XRF 在与古环境变化相关的元素迁移研究中具有重要应用前景。沉积物样品 micro - XRF 分析面临样品空隙多,微区元素分布不均一,含水量、粒度差异以及与此相关的基体效应等多种局限,样品孔隙水和表面含水薄膜尤其对轻元素如 Al、Si、K 等产生基体效应,定量分析变得困难,实际应用时还需进行实验校正。

Philippe 等<sup>[50]</sup>利用商用原位微区 XRF 扫描仪对中亚地区威海沉积钻探岩芯样品进行扫描分析,光斑大小为 40  $\mu\text{m}$ 。样品中 Ca、Ti 的计数很好地反映了岩芯组分和特征变化。高含量 Ca 与岩芯沉积样品中盐度的增加一致,认为 Ca 可作为与表面水蒸发强弱相关的水化学特征变化的指示元素。岩芯中 Ti 含量的高低是陆相岩屑输入的可靠标志,作者根据岩芯中 Ti 的含量变化和沉积微相分析数据,重建了全新世后期中亚西部地区风力与风频率变化特征。

#### 4.2 三维信息获取

依据共聚焦原理,使用聚毛细管透镜组建三维共聚焦装置最早是由 Gibson 等<sup>[51]</sup>和 Kumakhov<sup>[52]</sup>提出的。

与电子激发 X 射线分析相比较,micro - XRF 的 X 射线强度高,穿透性强,可获得多层样品元素组分与结构信息。Kannigebner 等<sup>[32]</sup>和 Smit 等<sup>[53]</sup>较早研究了如何使用共聚焦装置对层状颜料样品进行深度扫描分析。

北京师范大学低能核物理研究所 Lin 等<sup>[30]</sup>利用 micro - XRF 三维共聚焦装置对故宫棕色壁画进行深度扫描分析,纵向分析步长为 20  $\mu\text{m}$ ,管压 30 keV,电流 350  $\mu\text{A}$ ,每个测试点测试时间为 120 s,获得壁画不同深度 Ca、Fe、Pb、As 的分布信息。元素的深度分布特征揭示出壁画主要有 3 个分层,最表层颜料以 Ca 和 Fe 为主,深度约 100  $\mu\text{m}$ ,这与壁画的棕色颜料一致;第二层元素以 As、Pb 为主,为铅白层;第三层以 Fe 为主,为含土层,受基质吸收效应的影响,没有检测出 Ca 元素。

为弥补单束 X 射线源光通量小的缺陷,Tsuji 等<sup>[54]</sup>使用 2 个 X 射线管(阳极 Cr 靶和 Mo 靶)分别与聚焦透镜组成独立微束 X 射线源,硅漂移探测器前端配置准直透镜,3 个透镜焦点调至同一位置,构建新型共聚焦 X 射线微区分析装置,共聚焦装置的深度分辨率为 90  $\mu\text{m}$ (Au  $L\alpha$  线)。2 个独立的 X 射线光管同时作共聚焦激发光源,X 射线激发强度为 2 个 X 射线光管单独工作时的强度之和。使用 Cr 靶 X 射线管显著提高了轻元素 Ca 的激发效率。在空气环境中对单颗粒莧菜种子进行三维层扫描分析,成功获取不同深度组织 K、Ca、Fe 元素分布特征。受样品基质对入射 X 射线和元素特征 X 射线吸收的影响,深部组织轻元素的 X 射线强度小,探测效果不够理想,因此在微区定量分析中需要考虑对基体效应进行校正。

#### 4.3 联合装置

将聚毛细管透镜用于 X 射线衍射(XRD)和拉曼(Raman)光谱分析,可构建 micro - XRD<sup>[6]</sup>和 micro - Raman<sup>[55]</sup>分析装置。micro - XRF 与 micro - XAFS<sup>[56]</sup>、micro - Raman<sup>[57]</sup>、EPMA<sup>[58]</sup>、原子力显微镜<sup>[59]</sup>等分析技术联用,不仅可进行元素分析,还可获得微区元素形态、化学结构和样品形貌信息。Castro 等<sup>[55]</sup>利用 micro - XRF 和 micro - Raman 组合成可移动装置,两种独立分析技术互相补充,成功用于油画作品颜料组分分析,获取样品材料的综合信息。Bjeoumikhov 等<sup>[60]</sup>在电子探针装置中组合微聚焦 X 射线光管和聚焦透镜,获得聚焦尺寸为 30 ~ 100  $\mu\text{m}$  的出射 X 射线,对样品进行 XRF 微区分析,克服了电子探针分析中韧致辐射对谱峰强度的影响,提高了元素的检出性能,成功地将样品中元素 XRF 信息与形貌特征结合起来。

## 5 结语

近年来,X 射线毛细管透镜制造与应用技术取得重要进展,实验室原位微区 X 射线荧光光谱分析的元素检出性能和分析效率进一步得到提高,已用于多领域样品的空间高分辨率分析。micro - XRF 具有原位、多维、动态和非破坏性特征。以共聚焦原理为基础的 micro - XRF 在生物样品活体分析、艺术品真伪识别领域得到重要应用,新的装置不断出现,成为目前国际上 X 射线光谱学领域研究的热点。我国在毛细管透镜制造技术与性能研究,以及 micro - XRF 应用领域也取得了重要进展。

聚毛细管透镜对高能 X 射线的过滤效应,以及 X 射线焦斑尺寸对能量的依赖性,在微区定量分析中易引入较大误差。利用 X 射线毛细管透镜获取更小光斑尺寸与高稳定性的 X 射线光束,提高 micro - XRF 空间高分辨率性能将是一个重要的研究目标。三维共聚焦 micro - XRF 装置最重要的应用是获取样品深部元素多维分布信息;但受样品基质吸收效应的影响,深部组织元素的 X 射线强度小,探测困难,在微区定量分析中需对基体效应进行校正实验。如何进行三维空间元素定量分析是微区 XRF 分析研究难点之一。

## 6 参考文献

- [1] Sun T, Liu Z, Zhu G, Liu H, Ma Y, Xu Q, Li Y. Source apportionment of aerosol particles using polycapillary slightly focusing X-ray lens [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2009, 604(3):755 - 759.
- [2] 程琳,丁训良,刘志国,潘秋丽,初学莲,冯松林. 一种新型的微束 X 射线荧光谱仪及其在考古学中的应用 [J]. *物理学报*, 2007, 56(12):6894 - 6898.
- [3] Boning P, Bard E, Rose J. Toward direct, micron-scale XRF elemental maps and quantitative profiles of wet marine sediments [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2007, 8(5):Q05004.
- [4] Yan Y, Ding X. Calculation of the transmission efficiency of a monolithic polycapillary X-ray lens for an X-ray source of any shape [J]. *X-ray Spectrometry*, 2005, 34(3):235 - 239.
- [5] 孙天希,丁训良,刘志国,王大春. 测量整体 X 光透镜性能的一种新方法 [J]. *高能物理与核物理*, 2005, 29(10):1017 - 1022.
- [6] Sun T, Liu Z, Ding X. An energy dispersive micro X-ray diffractometer based on a combined system of polycapillary optics [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2007, 262(1):153 - 156.
- [7] Lechner P, Fiorini C, Hartmann R, Ke mmer J, Krause N, Leutenegger P, Longoni A, Soltau H, Sttter D, Sttter R. Silicon drift detectors for high count rate X-ray spectroscopy at room temperature [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2001, 458(1 - 2):281 - 287.
- [8] Parratt L G. Surface studies of solids by total reflection of X-rays [J]. *Physical Review*, 1954, 95(2):359 - 369.
- [9] Haschke M, Haller M. Examination of polycapillary lenses for their use in micro-XRF spectrometers [J]. *X-ray Spectrometry*, 2003, 32(3):239 - 247.
- [10] Gao N, Ponomarev I. Polycapillary X - ray optics: Manufacturing status, characterization and the future of the technology [J]. *X-ray Spectrometry*, 2003, 32(3):186 - 194.
- [11] Nozaki H, Nakazawa H. A conical-type X-ray guide tube for diffraction experiments with small crystals [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 1986, 19(6):453 - 455.
- [12] Yamamoto N. A micro-fluorescent/diffracted X-ray spectrometer with a micro-X-ray beam formed by a fine glass capillary [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1996, 67(9):3051 - 3064.
- [13] Hoffman S A, Thiel D J, Bilderback D H. Developments in tapered monocapillary and polycapillary glass X-ray concentrators [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1994, 347(1 - 3):384 - 389.
- [14] Bjeoumikhov A, Erko M, Bjeoumikhova S, Erko A, Snigireva I, Snigirev A, Wolff T, Mantouvalou I, Malzer W, Kanngiesser B. Capillary  $\mu$ -focus X-ray lenses with parabolic and elliptic profile [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2008, 587(2 - 3):458 - 463.
- [15] Ohzawa S, Komatani S, Obori K. High intensity monocapillary X-ray guide tube with 10 micrometer spatial resolution for analytical X-ray microscope [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(8):1295 - 1299.
- [16] Pinakidou F, Katsikini M, Paloura E C, Kavouras P, Komminou P, Karakostas T, Erko A. Study of annealing induced devitrification of stabilized industrial waste glasses

- by means of micro-X-ray fluorescence mapping and absorption fine structure spectroscopy [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351 (30 - 32) : 2474 - 2480.
- [17] Erko A, Schafers F, Firsov A, Peatman W B, Eberhardt W, Signorato R. The BESSY X-ray microfocuss beamline project [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59 (10 - 11) : 1543 - 1548.
- [18] Snigirev A, Bjeoumikhov A, Erko A, Snigireva I, Grigoriev M, Yunkin V, Erko M, Bjeoumikhova S. Two-step hard X-ray focusing combining Fresnel zone plate and single-bounce ellipsoidal capillary [J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2007, 14 (4) : 326 - 330.
- [19] Kumakhov M A, Komarov F F. Multiple reflection from surface X-ray optics [J]. *Physics Reports*, 1990, 191 (5) : 289 - 350.
- [20] Kumakhov M A. Channeling of photons and new X-ray optics [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1990, 48 (1 - 4) : 283 - 286.
- [21] Gao N, Ponomarev I Y, Xiao Q F, Gibson W M, Carpenter D A. Monolithic polycapillary focusing optics and their applications in microbeam X-ray fluorescence [J]. *Applied physics letters*, 1996, 69 : 1529.
- [22] Ding X, He Y, Yan Y. X-ray source for X-ray microfluorescence using a monolithic X-ray focusing lens combined with aperture optics [J]. *X-ray Spectrometry*, 1997, 26 (6) : 374 - 379.
- [23] Bjeoumikhov A, Langhoff N, Rabe J, Wedell R. A modular system for XRF and XRD applications consisting of a microfocuss X-ray source and different capillary optics [J]. *X-ray Spectrometry*, 2004, 33 (4) : 312 - 316.
- [24] Bjeoumikhov A, Langhoff N, Wedell R, Beloglazov V, Lebedev N, Skibina N. New generation of polycapillary lenses: Manufacture and applications [J]. *X-ray Spectrometry*, 2003, 32 (3) : 172 - 178.
- [25] Bjeoumikhov A, Bjeoumikhova S, Wedell R. New developments and applications of X-ray capillary optics [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2009, 26 (3) : 97 - 106.
- [26] Proost K, Vincze L, Janssens K, Gao N, Bulska E, Schreiner M, Falkenberg G. Characterization of a polycapillary lens for use in micro-XANES experiments [J]. *X-ray Spectrometry*, 2003, 32 (3) : 215 - 222.
- [27] Lin X, Li Y, Tan G, Sun T. Evaluation of transmitting performance of cylindrical polycapillary [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2007, 572 (2) : 729 - 733.
- [28] Matsuda A, Nodera Y, Nakano K, Tsuji K. X-ray energy dependence of the properties of the focused beams produced by polycapillary X-ray lens [J]. *Analytical Sciences*, 2008, 24 (7) : 843 - 846.
- [29] Sun T, Ding X. Measurements of energy dependence of properties of polycapillary X-ray lens by using organic glass as a scatterer [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97 (12) : 4904.
- [30] Lin X, Wang Z, Sun T, Pan Q, Ding X. Characterization and applications of a new tabletop confocal micro X-ray fluorescence setup [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008, 266 (11) : 2638 - 2642.
- [31] Ding X, Gao N, Havrilla G J. Monolithic polycapillary X-ray optics engineered to meet a wide range of applications [C]// The International Society for Optical Engineering, 2000, 4144 : 174 - 182.
- [32] Kanngießer B, Malzer W, Reiche I. A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up first archaeometric applications [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2003, 211 (2) : 259.
- [33] Tsuji K, Nakano K. Development of confocal 3D micro-XRF spectrometer with dual Cr-Mo excitation [J]. *X-ray Spectrometry*, 2007, 36 (3) : 145 - 149.
- [34] Emoto T, Sato Y, Konishi Y, Ding X, Tsuji K. Development and applications of grazing exit micro X-ray fluorescence instrument using a polycapillary X-ray lens [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59 (8) : 1291 - 1294.
- [35] Tsuji K, Kawamata M, Nishida Y, Nakano K, Sasaki K. Micro total reflection X-ray fluorescence ( $\mu$ -TXRF) analysis [J]. *X-ray Spectrometry*, 2006, 35 (6) : 375 - 378.
- [36] Nakano K, Matsuda A, Nodera Y, Tsuji K. Improvement of spatial resolution of  $\mu$ -XRF by using a thin metal filter [J]. *X-ray Spectrometry*, 2008, 37 (6) : 642 - 645.
- [37] Tsuji K, Injuk J, Grieken R. X-ray spectrometry: Recent technological advances [M]. England: John Wiley & Sons Inc, 2004 : 89 - 110.
- [38] Bjeoumikhov A, Erko M, Bjeoumikhova S, Erko A, Snigireva I, Snigirev A, Wolff T, Mantouvalou I, Malzer W, Kanngiesser B. Capillary  $\mu$ -focus X-ray lenses with parabolic and elliptic profile [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2008, 587 (2 - 3) : 458 - 463.

- [39] Wegrzynek D, Mroczka R, Markowicz A, Chineacano E, Bamford S. Experimental evaluation of X-ray optics applied for microanalysis [J]. *X-ray Spectrometry*, 2008, 37(6):635-641.
- [40] Malzer W. A model for the confocal volume of 3D micro X-ray fluorescence spectrometer [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(9-10):1334-1341.
- [41] Vincze L, Vekemans B, Brenker F E, Falkenberg G, Rickers K, Somogyi A, Kersten M, Adams F. Three-dimensional trace element analysis by confocal X-ray microfluorescence imaging [J]. *Analytical chemistry*, 2004, 76(22):6786-6791.
- [42] Li X, Yue W, Iida A, Li Y, Zhang G. A study of the origin of individual PM 2.5 particles in Shanghai air with synchrotron X-ray fluorescence microprobe [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2007, 260(1):336-342.
- [43] Marfaing J, Rochette P, Pellerey J, Chaurand P, Suavet C, Folco L. Study of a set of micrometeorites from Antarctica using magnetic and ESR methods coupled with micro-XRF [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(10):1687-1695.
- [44] Tsuji K, Tsutsumimoto K, Nakano K, Tanaka K, Okhrimovskyy A, Konishi Y, Ding X. Time-resolved  $\mu$ -XRF and elemental mapping of biological materials [J]. *Advances in X-Ray Analysis*, 2006, 49:296-301.
- [45] 初学莲, 林晓燕, 程琳, 孙洪波, 杜晓光, 丁训良. 应用 MXRF 分析技术测定植物叶片中环境元素 [J]. *原子核物理评论*, 2008, 25(1):61-66.
- [46] Mantler M, Schreiner M. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology [J]. *X-ray Spectrometry*, 2000, 29(1):3-17.
- [47] Uhlir K, Griesser M, Buzanich G, Wobrauschek P, Strelci C, Wegrzynek D, Markowicz A, China-Cano E. Applications of a new portable (micro) XRF instrument having low-Z elements determination capability in the field of works of art [J]. *X-ray Spectrometry*, 2008, 37(4):450-457.
- [48] Buzanich G, Wobrauschek P, Strelci C, Markowicz A, Wegrzynek D, China-Cano E, Griesser M, Uhlir K. PART II (Portable ART analyzer)—Development of a XRF spectrometer adapted for the study of artworks in the Kunsthistorisches Museum, Vienna [J]. *X-ray Spectrometry*, 2010, 39(2):98-102.
- [49] Worley C G, Wiltshire S S, Miller T C, Havrilla G J, Majidi V. Detection of visible and latent fingerprints using micro-X-ray fluorescence elemental imaging [J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2006, 51(1):57-63.
- [50] Sorrel P, Oberhansli H, Boroffka N, Nourgaliev D, Dulski P, Rohl U. Control of wind strength and frequency in the Aral Sea basin during the late Holocene [J]. *Quaternary Research*, 2007, 67(3):371-382.
- [51] Gibson W M, Kumakhov M A. Applications of X-ray and neutron capillary optics [C]//The International Society for Optical Engineering, 1993, 1736:172.
- [52] Kumakhov M A. Capillary optics and their use in X-ray analysis [J]. *X-ray Spectrometry*, 2000, 29(5):343-348.
- [53] Smit Z, Janssens K, Proost K, Langus I. Confocal  $\mu$ -XRF depth analysis of paint layers [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004, 219-220:35-40.
- [54] Tsuji K, Nakano K. Development of confocal 3D micro-XRF spectrometer with dual Cr-Mo excitation [J]. *X-ray Spectrometry*, 2007, 36(3):145-149.
- [55] Castro K, Perez-Alonso M, Rodriguez-Laso M D, Etxebarria N, Madariaga J M. Non-invasive and non-destructive micro-XRF and micro-Raman analysis of a decorative wallpaper from the beginning of the 19th century [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(3):847-860.
- [56] Voegelin A, Weber F A, Kretzschmar R. Distribution and speciation of arsenic around roots in a contaminated riparian floodplain soil: Micro-XRF element mapping and EXAFS spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(23):5804-5820.
- [57] Andrikopoulos K S, Daniilia S, Roussel B, Janssens K. In vitro validation of a mobile Raman-XRF micro-analytical instrument's capabilities on the diagnosis of Byzantine icons [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37(10):1026-1034.
- [58] Procop M, Hodoroaba V D. X-ray fluorescence as an additional analytical method for a scanning electron microscope [J]. *Microchimica Acta*, 2008, 161(3):413-419.
- [59] Tsuji K, Emoto T, Matsuoka Y, Miyatake Y, Nagamura T, Ding X. Micro X-ray fluorescence instrument developed in combination with atomic force microscope [J]. *Powder Diffraction*, 2005, 20:137-140.
- [60] Bjeoumikhov A, Arkadiev V, Eggert F, Hodoroaba V D, Langhoff N, Procop M, Rabe J, Wedell R. A new microfocus X-ray source, iMOXS, for highly sensitive XRF analysis in scanning electron microscopes [J]. *X-ray Spectrometry*, 2005, 34(6):493-497.