

# X射线光谱分析的现状与趋势

——参加国际NAMALS 8、IRRMA 6、TXRF 2005会议有感

罗立强

国家地质实验测试中心, 北京 100037

## 1 会议概况

2005年, 有三个与X射线光谱分析紧密相关的国际会议召开, 他们分别是国际NAMALS 8、IRRMA 6和TXRF 2005会议。笔者有幸参加了这三个会议, 从中也了解到目前国际X射线光谱分析领域的研究现状和发展趋势。

第八届国际生命科学与核分析技术大会(NAMALS 8)于2005年4月17~22日在巴西里约热内卢举行。特邀大会报告10篇。会议收录论文摘要300余篇, 有来自29个国家的193人参会, 规模较大。我国有数人参加了本次会议。

第六届国际工业辐射和放射性同位素分析技术与应用大会(IRRMA 6)于2005年6月20~24日在加拿大McMaster大学校园举行, 特邀报告10篇, 参会人数约130余人。

第十一届国际全反射X射线荧光光谱会议(TXRF 2005)于2005年9月18~23日在匈牙利首都Budapest多瑙河畔的Eötvös Loránd大学举行, 特邀报告7人, 提交会议摘要80篇, 参会人数约70人。

## 2 研究现状与趋势

### 2.1 NAMALS 8会议

作为探讨核辐射与核分析方法在生命科学中应用的国际会议, NAMALS 8所包含的内容十分丰富, 主要包括环境、食物链、动植物、农产品、人体组织细胞及器官、生物医学材料等研究, 活体分析也占有相当比重。其突出特点是核分析专家们已普遍走出了单纯进行分析测试研究的范畴, 广泛开展了分析数据与所包含信息的相关性研究, 试图揭示出分析结果与疾病及环境变化等的内在联系, 为疾病诊断与预防、环境预测与治理等提供科学依据。所应用的方法主要有中子活化、X射线荧光与衍射、粒子探针、放射性同位素示踪和计算机断层扫描等, 几乎包含了所有的核分析技术。

在环境方面, 全球气候变化、大气飘尘、水资源、沉积物等是重点研究对象。例如通过分析树木年轮与元素分布及迁移特性可了解和预测全球环境变化。现在关于地球气候变化的记录时间较短, 为100~150年, 而利用树环间的离子吸入与迁移相关性研究, 则可能获得过去数千年的气候变迁记

录。关于全球气候变化, 亦可通过对沉积物古剂量和环境辐射剂量率的测量, 获得大规模矿物浮尘迁移与古代气候变化间的关系。而利用检测宇宙射线产生的短半衰期核素的活性和同位素比则可获得关于雨滴形成高度、保留时间、气载颗粒物及污染物清除等的有用信息。

农作物、饮用水、食品与食物链等与人类生命直接相关, 而土壤是农作物生长的基础, 土壤污染是全球化环境问题之一。其中一个原因就是磷肥的过度使用。由于磷酸盐溶解度低, 植物吸收率不高, 仅有10%~25%被植物吸收, 大部分在土壤中积累。目前的解决办法之一是破坏有机氯化物, 溶解难溶性磷酸盐。有作者利用氙标记物检测土壤中细菌与磷酸盐的相互作用, 探索了微生物的利用途径。这种同位素标记法也被应用在了昆虫、动物、食品等的研究中, 以了解磷化物在食品和动物链中的作用机理及代谢过程。中亚地区的运河与地下水中的钠浓度超出了WHO规定的饮用水标准, 而磷肥的副产品之一就是钠。因此, 使用磷肥也是造成下排水中钠浓度较高的原因之一。研究还表明土壤、植物、饲料中的痕量元素及其形态、蛋白质结合方式等与动物生存也存在着普遍的相关性。这表明工业排污的监控与治理应受到严格监控。另外也有作者利用离子辐射来减少肉类加工中的细菌污染, 增加保存期, 或用之改善蛇毒的毒性, 增强免疫性。

痕量元素与人体健康的关系是目前最受关注的研究领域之一。有观点认为, 目前已形成了一门新的科学分支——医药元素学或元素医学(Medical elementology), 其主要任务是研究人体器官、组织、体液中的化学元素含量、结构、作用过程与作用机理, 探索其与疾病和健康等的内在联系。

总体而言, 痕量元素的实际摄入量与其生物有效性是制约痕量元素利用与代谢的两个关键因素。人体中的痕量元素与年龄、性别、多种疾病及元素生物活性等密切相关。在发展中国家, 由于人口爆炸、贫穷、饥荒和疾病, 以及大规模、大范围、不计后果和代价的环境污染, 人的健康和营养条件受到了极大影响。在发达国家, 某些微量营养成分, 例如维生素B, Zn, Se, Fe, I等的摄入量也低于推荐标准。由这些营养元素缺乏所产生的病状, 在初期阶段不易被发觉, 同时也因缺乏简单有效的灵敏诊断分析技术, 使得人们难以及时发现, 从而延误了最佳防治时期。例如已发现并获得广泛证实

的硒缺乏与癌症等多种疾病相关, 但与高发病率癌症相关的 Se 的浓度变化却较小, 这就要求分析技术的准确度和灵敏度都要很高。另一方面, 注意人体组织与肿瘤和癌细胞的取样部位, 获取元素在人体组织内的微分布图是有益的, 目前的空间分辨率是  $20 \mu\text{m}$ 。同时, 我们也不应只是考虑浓度, 还需要我们加倍努力开展元素形态、相关蛋白质结构、酶和生物活性、分布模式等研究。会上也有关于用 X 射线衍射技术区分生物组织及将核分析技术应用于药品、各种草药中重金属和毒性元素测定的研究报道。

活体分析、毒性学研究、辐射剂量在本次会议期间也受到了关注。将 XRF 和中子活化技术应用于 Pb、Cd、Sr、Al、Mg 的测定, 可以揭示毒性元素与人体健康的关系; 利用同位素示踪技术将  $^{14}\text{C}$  和  $^3\text{H}$  等标记物注入运动员体内可以研究运动对心血管功能和代谢过程的影响; 纳米材料技术目前受到普遍关注, 而在其广受欢迎和应用之时开展有关的毒性研究, 则是一项具有预见性的工作; 核技术的应用不可避免地要涉及到对辐射的防护, 因此有诸多的作者报告了他们在放射剂量学领域的研究发现和成果。

关于生命科学中的采样理论、不确定度计算, 会议期间有作者进行了评述, 目前这两点似不同程度地被忽视。采样理论、不确定度计算等处理起来有时较为复杂, 故有些方法目前在国际学术界也还存在一些争议。但不确定度计算是重要而不能忽视的领域, 否则难以保证我们数据的可信度和可用性, 因此应该引起我们的关注。

## 2.2 IRRMA 6 会议

核技术在工业领域已得到广泛应用, 特别是在无损检测方面, 具有其他分析技术无法比拟的优点; 同位素在医学领域作为示踪与治疗手段也表现出了强大生命力。同时核技术应用与核材料安全由于与人类生存环境密切相关, 目前更是引人关注。“9.11”以后, 人们十分重视利用核辐射与放射性同位素测量技术查禁危险品和走私品。例如, 用  $450 \text{ keV} \sim 176 \text{ meV}$  的快中子和  $\gamma$  射线成像技术对飞机货柜进行扫描, 并对柜内物品进行成分分析和物品分类, 可查禁走私毒品和爆炸品; 利用  $14 \text{ meV}$  中子束可检测爆炸物和脏弹、TNT 炸药和贫铀物质; 利用自然  $\beta$  发射法可检测邮包中烟草等走私物品。而利用 X 射线技术进行行李检测则已见于日常机场安检中。核辐射与放射性同位素测量技术具有无损检测的独特性, 其他方法无以替代, 目前仍需解决的问题是如何进一步提高物品的识别率和图像分辨能力。

在工业辐射和放射性同位素测量技术中, 探测器和相关技术的进步是该学科的重要支撑条件, 新型探测器材料和技术的研究无疑是该领域的发展重点之一。例如耐腐蚀 CVD 钻石探测器和耐高温 SiC 半导体检测器的研究。尤为值得注意的是一种可检测污染物来源方向的探测器, 该型探测器由 NaI(Tl)、CsI(Tl) 和 BGO 三种不同的闪烁体及一个光电倍增管组成, 每一闪烁体呈  $120^\circ$  排列。入射线直接穿过各闪烁体, 其路径长度取决于入射方向, 各闪烁体光电效应随入射方向而改变, 由多道分析器获得的三个谱峰计数取决于入射线路径, 从而可判明辐射来源方向。这种可识别辐射源方向的能量探测器在辐射防护与安全、迅速判明核事故方面具有

重要意义。

利用 X 射线扫描方法探测材料表层下面的缺陷是 X 射线无损检测技术的一个重要应用领域。该技术在探测飞机机翼下的裂纹、金属表面涂层下的缺陷、分层结构物的腐蚀等方面均有成功应用。例如采用一经过准直的 X 射线源和两个探测器, 结合 Monte Carlo 模拟, 可以检测小至  $10 \mu\text{m}$  的裂纹。在 IRRMA 6 上, Monte Carlo 模拟有较多的研究报道, 这与放射性产生的过程及与物质的相互作用难以准确用公式计算有关。事实上, Monte Carlo 模拟在整个放射科学领域占有重要地位, 每年都有大量文章发表。

核技术在医学研究与应用中占有重要地位, 当应用于与人类生命直接相关的医疗领域时, 一方面它可用于治疗和诊断, 另一方面也可能损伤健康的细胞。尽管核技术在医学界已被广泛应用, 但其负面效应也愈来愈受到更深切的关注。这一点在 IRRMA 6 上有充分的反应, 是本次会议上的重点报告内容之一。众所周知, 计算机断层扫描 (CT) 是一个有用的医学诊断手段, 但放射剂量很高。例如做一个胸和肺 CT 的平均剂量分别为  $14.4 \text{ mGy}$  和  $37.9 \text{ mGy}$ , 而常规胸透大约为  $5 \text{ mGy}$ 。有作者开展了如何减少放射剂量的方法学研究, 例如可采用不同的屏蔽材料和几何设计。另外制定允许放射剂量标准和了解不同放射剂量对人体健康的影响也是目前的研究重点。

在 X 射线无损检测中, 样品形态对分析结果的影响始终不能很好解决。本次会议期间, 有作者利用  $\text{K}\alpha/\text{K}\beta$  或  $\text{I}\alpha/\text{I}\beta$  及样品的倾斜度对 XRF 中的样品形态问题进行了一些研究。研究表明, 若样品中的元素分布不均匀, 则测量和计算的  $\text{K}\alpha/\text{K}\beta$  比值出现变化, 这种不均匀分布和样品倾斜度与谱峰高度和元素分布深度呈一定相关性。关于文物样品的形态校正也一直是有待解决的问题, 目前似很难用 XRF 获得令人信服的形态校正结果, 这方面仍有待深入研究。

本次会议中, 除工业、环境、探测技术、文物等应用外, 在放射医学物理和剂量学等方面的报道也比较多。这表明人们十分关注和担心它的副面效应。核技术犹如一把双刃剑, 在有效、合理应用的同时, 人们应该尽力去避免它对人类可能带来的危害。

## 2.3 TXRF 2005 会议

TXRF 的研究与应用主要集中在工业、生命与环境三个方面。尤其是半导体晶片的污染物测定是目前 TXRF 的主要应用研究领域。这是由于 TXRF 的无损、原位及低检测限所决定的。特别是作为无损、原位分析技术, 没有其他方法可以替代。

将全反射 X 射线荧光光谱与图像技术相结合是本次会议的一个亮点。通过该方法可以获得晶片污染物的分布, 有助于改进制作工艺, 提高晶片质量。用 TXRF 获得晶片污染物的分布图使单点或多点测量向图像技术发展, 是未来一段时间的发展方向。但该技术还有很大的发展空间, 例如如何准确获取定量或半定量数据应是今后一段时间的研究重点, 结合微束扫描和阵列探测器也是要解决的关键技术之一。

作为一种微量和痕量分析技术, TXRF 已取得较大进展。例如结合同步辐射或聚束毛细管微区激发方式, TXRF 的最

小检出限目前可达到 fg 量级, 或  $10^7$  atoms  $\cdot$  cm $^{-2}$ , 最小取样量仅为  $\mu$ l 或  $\mu$ g。应用于表面或薄层分析时可达 nm 级。与相关技术结合, TXRF 可用于研究化合物分子结构(EXAFS)和原子的电子结构(XANES)。

在生命科学和医学研究领域, TYRF 广泛应用于组织细胞、医学试剂、动植物器官、代谢产物中的无机元素测定。总体感觉是在 TXRF 中, 偏重分析方法与测定技术的研究, 而在数据结果与疾病的关系研究上不够深入。在为为什么要使用 TXRF 技术上, 多数成果没有显示出其优于其他痕量分析技术的独特性。但值得关注的是, TXRF 在生物膜分析上的应用。生物膜与细菌、海藻、真菌等有复杂联系。在水环境中黏液表面覆盖有一层分泌物, 含多种有机化合物, 结合有多种微量元素, 是水生物循环系统中多种有机体的营养物质, 故它们会一同进入食品。尽管常规 AAS/ICP-MS 等方法可测定这些痕量元素的浓度, 但常常难以收集足够量的生物样品以满足此类技术对最小样品量的需求。TXRF 仅需不到 50  $\mu$ g 的样品, 且除痕量元素外, 还可测定生物体中的 C、N、P、S、Cl 等主要生物体构成元素。这种独特性正是我们尤其值得关注且需要大力拓展的。需要指出的是, 尽管从 XRF 技术上, 已可以分析 C、N 等轻元素, 但其可靠性、准确性, 特别是实用性等方面还有待深入研究。

在环境方面, 研究工作主要集中在水、土壤、沉积物、食品、农产品、植物细胞、毒性物质、大气颗粒等的分析应用上。将 TXRF 与近边 X 射线吸收精细结构相结合可以用来研究大气低 Z 元素(C、N、O)的形态, 并获取时间与空间分布信息, 了解漂尘内部与表面的分布差异, 获得关于 N 的存在形式及颗粒中硝酸盐与氨盐的存在比例。采样量极低( $10^{-9}$  g), 且保持颗粒形态分布不变, 这对监控环境中氮化物的存在形式、追溯颗粒起源非常有用, 也是常规破坏性分析技术难以做到的。

会议期间, 关于材料、考古、时间分辨、波导、多层膜分析技术等也可见应用研究报道。

在仪器研发方面, 除旋转式双阳极靶低功率光管、无窗或超薄窗设计、以及 Si(Li)、Sr-PIN、HPGe 等外, Si 漂移探测器(SDD)由于其分辨率好且无需液氮, 在 TXRF 中得到了较多的关注。

国际科研群体, 通常比较重视新产品、新设备研发和技术进步, 组装、改进设备的较多, 购买成套商用仪器的较少。这点尤其值得国内 XRS 领域的专家学者们重视。

### 3 参会有感

从总体上看, NAMALS 8 参会人数最多, 涉及领域广泛。IRRMA 6 和 TXRF 2005 属专业性学术报告会, 适合于在相关领域开展较具体的学术交流。工业领域较重视 IRRMA 会议, 生命和核技术领域则多关注 NAMALS 大会。而 Denver 会议则为 XRF 和 XRD 相结合的会议。从 XRS 的角度讲, 笔者认为欧洲 X 射线光谱大会(EXRS)更能代表和展示当前国际 XRS 研究现状、前沿技术和 XRS 领域的发展趋势。

NAMALS 8 尽管规模很大, 但也正由于注重了参会人数, 质量却不尽人意。一是所在国参会人数太多, 没有筛选, 淹没了国际学术代表性, 并需要会议代表付出额外精力去甄别内容优劣, 判断其是否代表了当前的一种国际发展趋势, 且占用了代表们可贵的会议交流时间; 二是论文和报告质量把关不严, 诸如选择离心机转速、清洗指甲次数和所用溶液种类等这类实验报告也在这样的国际会议上报告, 无疑是该次大会的一大败笔, 这也正是我们举办类似国际会议时应该避免的。

从几次 XRS 领域的国际会议情况看, 其特点表现在三方面: 一是研究重点多已转至仪器与技术革新, 如新型探测器和聚束毛细管光源的研究; 二是特别关注分析技术的实际应用和可能揭示的因果关系, 如关于生命科学及全球环境变化的相关性研究等; 三是根据现时严峻的全球反恐形势和核分析技术无损检测的特点, 大力开展了爆炸物、毒品等危险物品的分析识别技术研究。而单纯进行分析方法的研究已经较少, 这对于我们选择今后的研究方向是值得借鉴的。

尽管国际上也很看重科学论文的发表数量, 但更重视质量。就普遍而言, 科学家们表现出了良好的科研道德和严谨的学风。其表现一是注重论文内涵和质量, 很看重哪些文章或谁的文章被多次引用。不会将一篇论文的内容拆成多篇, 而降低其分量, 相反希望能在一篇论文中包含尽可能完整的科学信息; 二是注意署名权和署名知晓权。一般要征求每一位署名者的建议, 不同意文中观点者有权拒绝署名。从这一点上也可看出他们对知识产权的重视和认可; 三是倡导科研合作与公平的学术竞争。科学家们都希望首先发表新观点和新发现, 甚至在刊物上公开争辩不同观点, 但绝少抢先使用别人的数据去发表文章。尊重发现人的权利及其知识产权是得到公认的科研基本道德标准。

此外, 在科研方法上, 从学生时期就注重进行深入研究。很多研究生的科研成果即已在国际大会上交流, 这也得益于他们平时注意让学生掌握国际发展趋势、注重创新, 开展频繁与广泛的学术交流。通过了解前人研究, 尽量避免重复性工作, 并预测要开展的项目可能带来何种新发现, 采取这样的选题方式和科研方法, 使得他们的研究成果能很快获得国际认可。当然这对导师的科研水平也就提出了更高要求。

国际 X 射线光谱分析技术的研究目前已在诸多领域取得了显著进展。在技术上, 以高分辨率探测器研发和聚束毛细管的快速发展为代表; 在应用上, 以面对反恐现实、关注环境变化与生命健康、揭示各种关系与规律为其显著特点。国内在某些领域也保持着与国际技术水平的同步发展, 但相比之下, 国内 XRS 的研究在总体上还需倍加努力, 特别是需要在研究深度上下功夫, 在制造工艺和硬件研发上须加大人、财、物的投入, 不至于掉队太远。以期我们在这些方面有所作为, 有所进步, 也有所成就。

致谢: 受《光谱学与光谱分析》主编黄本立院士推荐和委托, 笔者有幸参加了国际 2005 TXRF 会议, 并在黄本立院士和孟广政社长的支持下撰写此文。特此致谢!