

同步辐射微束荧光 CT 及其应用新进展*

邓彪 余笑寒[†] 徐洪杰

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 同步辐射微束 X 射线荧光 CT(SR-XFCMT)是将传统的 X 射线荧光分析法和计算机断层成像(CT)技术有机结合发展起来的一种先进的分析技术. SR-XFCMT 可以给出元素在样品内部的分布而不需要对样品进行破坏性的处理,现已成为很多研究领域的有力工具. 文章简要介绍了同步辐射微束荧光 CT 技术及其应用的最新进展,阐述了同步辐射微束 X 射线荧光 CT 的关键问题及其发展的前景.

关键词 荧光 CT,同步辐射微束,荧光 CT 应用

Fluorescence micro-tomography with synchrotron radiation and its applications

DENG Biao YU Xiao-Han[†] XU Hong-Jie

(Shanghai Institute of Applied physics, Chinese Academy of sciences, Shanghai 201800)

Abstract A novel form of microanalysis, X-ray fluorescence computed micro-tomography with synchrotron radiation is being developed. By combining x-ray fluorescence with tomographic techniques, the element distribution inside a sample in an arbitrary virtual section can be obtained without the need of invasive sample preparation. This technique, which is playing an increasing role in microanalysis, its applications and future prospects will be reviewed.

Keywords fluorescence computed tomography, synchrotron radiation micro-beam, applications

1 引言

计算机断层成像(computed tomography, CT)技术是指通过从物体外部检测到的数据重构物体内部(横截面)信息的技术,也叫计算机辅助断层成像技术,它能提供三维的吸收系数分布的图像. X 射线荧光光谱作为常规的分析手段,始于 20 世纪 50 年代初,经历了 50 多年的发展,现在已经成为物质组成分析的必备方法之一. 同步辐射微束 X 射线荧光分析(Micro-SRXRF)是在传统的 X 射线荧光分析法(XRF)基础上发展起来的,由于同步辐射光源具有高亮度、高极化、高准直等特点,所以与传统的 X 射线荧光分析相比,以同步辐射 X 射线为激发源的荧光分析法具有较高的灵敏度(绝对探测限可达 1fg)和良好的空间分辨率^[1]. 但是这种分析方法得到的

只是样品表面或表层的元素分布,为了得到元素在样品内部的分布,必须对样品进行切片处理,这样就会对样品有一定程度的破坏. 如果将 CT 和 Micro-SRXRF 这两种技术有机结合为一种新技术,即同步辐射微束 X 射线荧光 CT(X-ray fluorescence computed micro-tomography with synchrotron radiation, 简称 SR-XFCMT),我们就可以得到元素在样品内部的分布而不需要对样品进行破坏性的处理. 这种思想在 1989 年首先由 Cesareo 和 Mascarenhas^[2]提出并得到了长足的发展.

SR-XFCM 是一种无损检测技术,通过测量特征 X 射线荧光,重构出非放射性元素(如钙、铁等)在样品内部的三维分布图像,可同时测量样品中多种

* 上海光源工程支持项目

2006-05-30 收到初稿 2006-08-02 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: yuxh@sinap.ac.cn

痕量元素的分布且具有微米级空间分辨率.能无损的得到样品内部元素分布的能力使 SR-XFCM 有很多实际和潜在应用,其中包括分析甲状腺中的碘分布^[3]、重金属在植物体内的分布^[4]、星际尘埃物质中元素分布^[5]等已经实现的应用研究,还可能包括分析古生物化石的三维元素分布、分析陶瓷、生物样品和细胞等一些潜在的应用研究,有望解决生命科学、地球和环境科学、考古、材料科学和医学等学科领域的一些重要科学问题.本文就简要回顾了有关 SR-XFCMT 技术及其应用的最新进展.

2 X 射线 CT 概述^[6]

X 射线成像的基本原理在于物质对 X 射线的衰减作用,而衰减是因为物质对射线的吸收和散射的结果.按射线在物质中的衰减规律 X 射线通过厚度为 L 的均匀物质后,其强度按指数规律衰减:

$$I = I_0 e^{-\mu \times L}$$

其中 I 为 X 射线通过物质后的强度, I_0 为入射的 X 射线强度, μ 为物质的线性衰减系数或者吸收系数.上式就是 X 射线穿过物质后的衰减方程,亦是 CT 的基本方程. CT 与普通的 X 线摄影术之间有着非常重要的区别,在 CT 技术中,样品对 X 射线的局部衰减特性被用于离散成像,而在通常的 X 射线摄影术中,这种衰减信息则重叠在 X 射线底片上.所以 CT 技术具有很高的密度分辨率,能得到样品横断面清晰度很高的图像.自 1972 年英国豪斯菲尔德研制成功第一台用于临床的 X 射线 CT 机以来, X 射线 CT 装置很快得到了推广,并在技术上获得了极大的发展.从第一台 X 射线 CT 机问世至今, X 射线 CT 设备已从第 1 代发展至第 5 代,其各项性能和速度都有了很大提高,已成为很多领域不可或缺的检查装备.

3 同步辐射 X 射线微束荧光 CT

SR-XFCMT 技术是 Micro-SRXRF 和 CT 有机结合的产物,采用第一代 X 射线 CT 的工作原理,通过测量特征 X 射线荧光,重构出元素在样品内部的分布,具有可同时测量多种元素分布、灵敏度较高等优点.下面介绍一下 SR-XFCMT 技术的实验原理和进展情况.

3.1 主要实验设备和实验过程

典型的微束荧光 CT 的实验装置和实验过程如图 1 所示.主要实验设备包括两个 X 射线强度探测器、荧光探测器、样品台(可转动可平动)以及数据处理系统.实验过程如下:首先,同步光经单色器和微束装置后得到单色的 X 射线微束,然后样品被 X 射线微束沿某个方向平移扫描,一次扫描过程结束后,样品将沿圆弧旋转一个角度(如每旋转 1°),然后再重复平移扫描过程,直至在整个 180° 圆周上扫描一遍.扫描过程中样品被激发出的 X 射线荧光为荧光探测器所记录,这样我们就得到一组 XRF 能谱,通过解 XRF 谱得到一组某元素的荧光强度数据即荧光 CT 的投影数据,样品前后的两个 X 射线强度探测器,用于测量透射 CT 的投影数据(用于 X 射线吸收修正).最后把全部投影数据输入计算机,计算机就可以按照设计好的图像重构程序,来重构出关于探测平面的二维元素分布图像(图像的灰度值与元素浓度分布相对应).

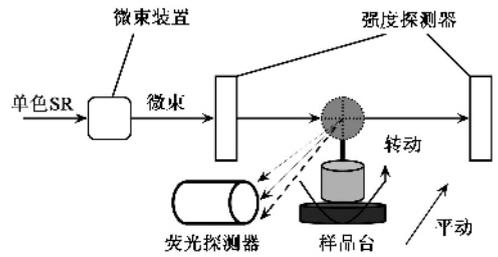


图 1 同步辐射微束荧光 CT 实验装置示意图

3.2 物理模型

为推导荧光 CT 的理论公式建立两个如图 2 所示的直角坐标系 (x, y) 为固定在样品上的坐标系, (r, s) 为实验坐标系,可由 (x, y) 旋转得到,它们之间的关系可以表示为

$$\begin{pmatrix} r \\ s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\Phi & -\sin\Phi \\ \sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

X 射线微束与样品发生相互作用时,会激发样品内部一些元素的特征 X 射线荧光,假设用 I_{iv} 表示测得的元素 i 的 v 线的荧光强度, I_{iv} 即为与元素在物质内分布 p_{iv} 有关的投影数据. I_{iv} 可以表示为^[7]

$$I_{iv}(r, \Phi) = C_{det} I_0 \times \int \mathcal{K}(\Phi, s, r, \mu_0) p_{iv}[\mathcal{X}(s, r)] \mathcal{D}(s, r) g_{iv}(\Phi, s, r, \mu_{iv}) ds,$$

其中 I_0 为入射 X 射线的强度, $p_{iv}(x, y)$ 为元素 i 在样品内部的浓度分布, C_{det} 为探测器的探测参数, μ_0 为样品对入射 X 射线的衰减系数, μ_{iv} 为样品对特征

X 射线荧光的衰减系数 $f(\Phi, s, r, \mu_0)$ 为入射 X 射线被样品吸收而衰减的部分 $g_{iv}(\Phi, s, r, \mu_{iv})$ 为 X 射线荧光在样品内部被吸收的部分, 即自吸收。

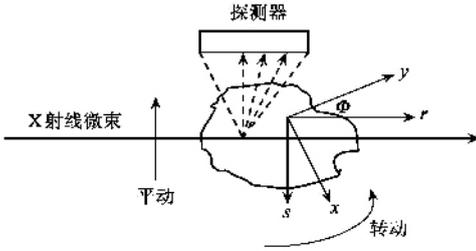


图2 微束荧光 CT 实验的几何示意图

3.3 图像重构和吸收修正

根据投影数据描绘出元素分布图像就是图像重构。对于 SR-XFCMT, 如果样品对 X 射线的吸收很少, 可以忽略不计, 即当 $\mu_0 \approx 0$ 和 $\mu_{iv} \approx 0$ 时, 则 I_{iv} 可以近似表示为

$$I_{iv}(r, \Phi) \approx \int p_{iv}(x, y) ds,$$

即荧光强度正比于元素分布 $p_{iv}(x, y)$ 的 Radon 变换, 和透射 CT 的原理一样, 那么透射 CT 的重构算法就可以应用到荧光 CT 中像滤波反投影法和迭代法^[6]。如果样品对 X 射线吸收较大不可忽略时, 必须在图像重构的过程中加入样品对 X 射线吸收的修正, 以获得较好的重构结果。关于吸收修正已经提出了很多的方法, 如 Hogan^[8] 等提出的改进滤波反投影算法 (filtered back projection, FBP), Yuasa^[9] 等提出的奇异值分解的迭代算法 (singular - value decomposition, SVD), Rust^[10] 等提出的代数重建算法 (algebraic reconstruction techniques, ART) 和最大似然法 (maximum likelihood expectation maximization, MLEM), 这几种修正方法假定所有的衰减系数 (入射能量时的和荧光能量时的) 已知。Schroer^[11] 等于 2001 年、Goloso^[12] 等于 2003 年分别提出了更为复杂的迭代算法修正吸收, 他们的方法假定只有入射能量时衰减系数已知。图 3 为 Schroer 采用吸收修正方法以后重构的实验结果, 通过比较可以看出, 经过自吸收修正的重构结果有了明显的改善。

3.4 实验方法的改进

同步辐射微束荧光 CT 虽然具有很多的优点, 但是这种实验方法还有一些缺点急需解决, 比如: 重构和修正算法复杂且不完善, 三维实验耗时太多等^[13]。首先是算法问题, 图像重构和吸收修正算法

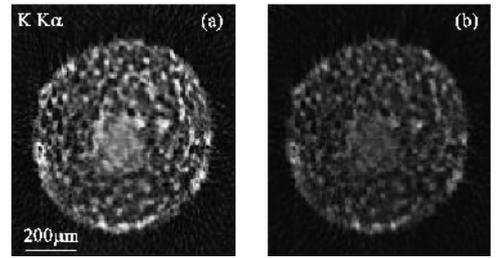


图3 桃花心木根部钾元素(K)分布的重构图像 (a) 有衰减修正 (b) 没有衰减修正

是 SR-XFMCT 中的核心技术之一, 也是众多科技人员研究的热门课题, 它是确保获得高质量图像的关键, 已有很多学者提出了很多不同的算法, 但是现在还没有一个的公认最好的方法。关于图像重构和吸收修正算法的发展已在 3.3 节中介绍了, 此处不再赘述。另一个棘手问题就是实验耗时问题, 由于在数据采集时采用第一代的 X 射线 CT 面 - 面扫描的方式扫描, 要获得三维的图像中就要花费很多的实验时间, 这就限制了它在获取三维图像中的应用。最近 ESRF^[14, 15] 中的研究人员对这种实验方法进行了改进, 把微束荧光 CT 技术与微束螺旋 CT 技术相结合, 即组合螺旋 CT (如图 4 所示), 这种技术可以大大减少三维实验时间。SR-XFMCT 从提出到现在不过短短十几年的时间, 实验方法上还存在一定的问题, 但是它已经在很多领域取得了不错的结果, 可以相信, 经过广大学者的悉心努力, SR-XFMCT 实验方法定会大为改进, 应用领域会越来越广。

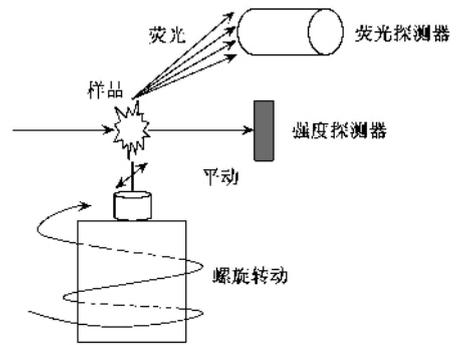


图4 组合螺旋 CT 装置和工作示意图

4 SR-XFCMT 应用研究工作新进展

自 SR-XFCMT 方法提出以来, 随着同步辐射光源和微束技术的发展, 它已经应用到很多领域, 并取得了很大的成果。仅以近年来开展的研究工作为例, 就涉及到地球科学、环境科学、材料科学和医学等学

科领域. 随着空间分辨本领的提高及实验方法的改进, 微束荧光 CT 正在开辟更为广泛的应用研究领域. 下面举例加以说明.

4.1 在环境科学上的应用

近年来随着工业的迅速发展, 土壤中重金属的污染已成为一个严重的问题, 研究表明, 有些特殊的植物(超富集植物)在生理代谢过程中能吸收、富集、积累重金属, 可以用这些植物修复被重金属污染的土壤, 这种技术叫做植物修复技术^[16]. 利用荧光 CT 方法可以得到超富集植物中的重金属分布, 这对于进一步研究植物富集重金属的机理具有重要意义. Schroer^[4]等利用这种方法研究了在重金属污染土壤中生长的番茄根部, 得到了一些金属元素在番茄根部的分布图像(如图 5 所示). 此外, 还有 Vincze^[17]利用 SR-XFCMT 分析了单个沉淀物颗粒中的元素分布等.

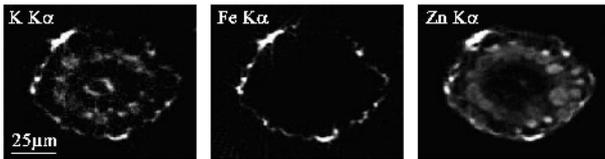


图 5 生长在重金属污染土壤中的番茄根部金属元素的二维分布图像

4.2 在医学上的应用

同步辐射荧光 CT 技术还可应用到了医学诊断上, 例如 Takeda^[3]等人利用此方法得到了碘在甲状腺组织中的分布图像, 图 6 为正常甲状腺和甲状腺机能亢进组织中的碘分布荧光 CT 图像和光学显微图像. 还有 Zeniya^[18]等利用 SR-XFCMT 分析了人脑中痕量元素的分布, Carvalho^[19]等利用 SR-XFCMT 分析了肝硬化病人组织中的痕量元素的分布, Cholewa^[20]分析了癌细胞中 Pt 分布等.

4.3 在地球科学上的应用

流体包裹体^[21]是在主矿物形成过程中被捕获和并密封于晶体内, 并与主矿物之间具有相界限的成矿流体, 包裹体中的物质成分是探索、了解相关地质过程(如成矿作用机制、流体运移通道、流体迁移过程中的演化等)的重要信息. 流体包裹体的分析已经广泛用于矿床学、构造地质学、壳幔演化、石油勘探等地学领域. 流体包裹体的分析研究是目前地球科学研究中最活跃的领域之一. 2001 年 Menez^[22]

等利用同步辐射微束荧光 CT 开展了单个流体包裹体的研究, 得到了单个流体包裹体中元素分布图像(如图 7 所示). 还有 Flynn^[5]等利用 SR-XFCMT 分析了星际尘埃物质中的元素分布.

4.4 在材料科学上的应用

除了以上介绍的一些学科应用以外, SR-XFCMT 还用到了材料科学上. Chukalina^[23]等利用 SR-XFCMT 分析了激光消融树脂样品得到了 As 的分布图像, Naghedolfeizi^[24]利用 SR-XFCMT 分析了包装核燃料的 SiC 壳层中的元素分布, 此外还有 Meng 等^[25]用 SR-XFCMT 分析人造金刚石, 得到了人造金刚石中的 Fe 和 Ni 杂质分布.

SR-XFCMT 是一种新兴的无损分析技术, 已经在很多的领域得到了不错的研究结果, 除了以上所说的几个领域的应用以外, 还有不少已经实现和潜在的应用领域, 读者可以查找有关资料, 此处不再详述.

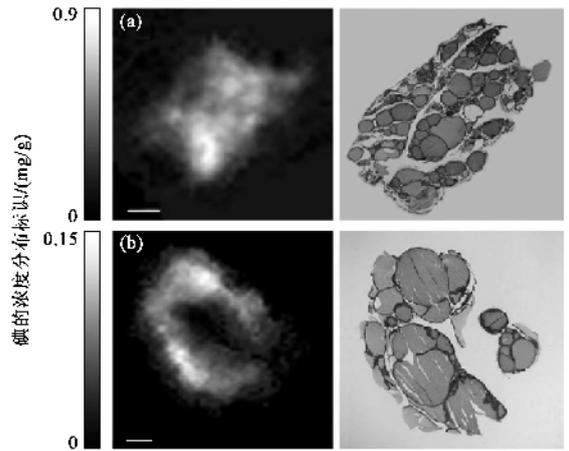


图 6 甲状腺组织中碘分布图像和光学显微图像 (a)正常甲状腺(0.9mg/g) (b)甲状腺机能亢进(0.15mg/g)

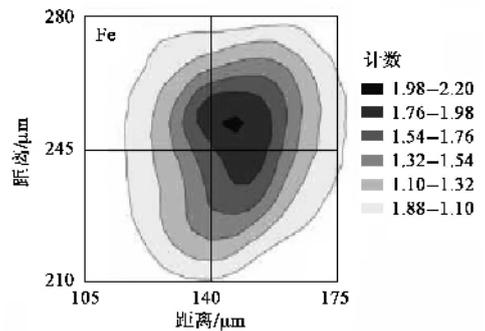


图 7 单个流体包裹体中 Fe 元素分布图像

5 总结及展望

同步辐射微束荧光 CT 具有二个突出的优点:一是它利用了硬 X 射线穿透深度大这一特性,因此荧光 CT 得到的是整个样品的信息而不仅仅是表面的信息;二是简化了样品准备工作,它既不需要对样品进行切片处理,也不需要进行真空准备。同时它也有一些不足之处,第一就是自吸收即荧光 X 射线在出射过程中被样品内部吸收,在自吸收比较严重的情况下,会使重构的图像变得模糊不清。这个问题一直是这种实验方法面临的最大的问题,虽然有不少人就这个问题提出了一些解决方案,但是还不能完全解决这个问题;其次就是空间分辨率和灵敏度还有待提高;第三是实验的耗时相对较长。

综合以上的优缺点,作者认为,将来首先应该重点解决以下几个问题:第一,加快实验设施的建造,利用这种实验方法开展多方面的应用研究;第二,提高样品台的平移和旋转的精确度(在 $0.1\mu\text{m}$ 量级),以提高实验的空间分辨水平;第三,改进实验方法,缩短实验时间,使数据采集更高效;第四,改进图像重构算法,以求得到更能反映真实情况的重构图像。

上海光源硬 X 射线微聚焦及应用光束线站的建设为这种实验方法在中国的发展提供了契机,可以预见在不久的将来,中国一定会在同步辐射微束荧光 CT 领域取得令世人瞩目的成就,大大开拓它的应用领域,为世界科学的发展注入新的活力。

参 考 文 献

- [1] 马礼敦,杨福家. 同步辐射应用概论,上海:复旦大学出版社,2001[Ma L D, Yang F J. Introduction to Synchrotron Radiation Applications, Shanghai: Fudan University Press, 2001 (in Chinese)]
- [2] Cesareo R, Mascarenhas S. Nucl. Instr. Meth. ,1989 ,277 : 669
- [3] Takedaa T, Yua Q, Yashiro T *et al.* Nucl. Instrum. Meth. A , 2001 ,467—468 :1318
- [4] Schroer C G, Benner B, Gunzler T F *et al.* Developments in X - Ray Tomography III, Proceedings of SPIE. 2002 ,4503 230
- [5] Sutton S R, Flynn G J, Rivers M *et al.* 31st Annual Lunar and Planetary Science Conference. 2000 ,13—17 :1857
- [6] 庄天戈. CT 原理与算法. 上海:上海交通大学出版社,1993 [Zhuang T G. The Principle and Algorithm of CT, Shanghai : Shanghai Jiaotong University Press, 1993(in Chinese)]
- [7] Yuasa T, Akiba M, Takeda T *et al.* IEEE Trans. Nucl. Sci. , 1997 ,44 54
- [8] Hogan J P, Gonsalves R A, Krieger A S. IEEE Trans. Nuc. Sci. ,1991 ,38 :1721
- [9] Yuasa T, Akiba M, Takeda T *et al.* IEEE Trans. Nucl. Sci. , 1997 ,44 54
- [10] Rust G F, Weigelt J. IEEE Trans. Nucl. Sci. ,1998 ,45 75
- [11] Schroer C G. Appl. Phys. Lett. ,2001 ,79(12) :1912
- [12] Golosio B, Simionovici A, Somogyi A *et al.* J. Appl. Phys. , 2003 ,94 :145
- [13] Hasegawa Y, Yu Q, Noto D *et al.* Systems and Computers in Japan ,2002 ,33(2) :1
- [14] Golosio B , Somogyi A , Simionovici A *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2004 ,84(12) :2199
- [15] Golosio B, Somogyi A, Simionovici A *et al.* J. Appl. Phys. , 2003 ,94(1) :145
- [16] 桑伟莲,孔繁翔. 环境科学进展,1999,7(3) :40 [Sang W L, Kong F X. Advances in Environmental Science ,1999,7(3) : 40(in Chinese)]
- [17] Vincze L, Vekemans B, Szalóki I *et al.* Proceedings SPIE , 2002 ,4503 240
- [18] Zeniya T, Takeda T , Yuasa T *et al.* Analytical Sciences , 2001 ,17 :1437
- [19] Carvalho M L, Marques A F. X-Ray Spectrometry ,2001 ,30 : 397
- [20] Cholewa M, Dillon C, Lay P *et al.* Nucl. Instrum. Meth. B , 2001 ,181 :715
- [21] 杨春,黄宇营,何伟等. 核技术,2002,25(19) :864 [Yang C, Huang Y Y, He W *et al.* Nucl. Tech. ,2002,25(19) : 864(in Chinese)]
- [22] Menez B, Simionovici A, Philippot P *et al.* Nucl. Instrum. Meth. B ,2001 ,181 :749
- [23] Chukalina M, Simionovici A, Snigirev A *et al.* X-Ray Spectrometry ,2002 ,31 :448
- [24] Naghedolfeizi M, Chung J S, Ice G E *et al.* Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , Materials Research Society ,1998 ,524 233
- [25] Meng Y, Newville M, Sutton S *et al.* American Mineralogist , 2003 88 :1555