РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ: ВЫСОКОТОЧНЫЙ ЭКСПРЕССНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ДЛЯ НАУКИ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УДК 543.427.4
БАК 02.00.02

Нехин М.Ю., АО "Найтек Инструментс", mnehin@nytek.ru, Мамедов С.Б., HORIBA Instruments Inc.

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия – метод элементного анализа, широко востребованный в науке и промышленности. В числе его инструментальных реализаций – электронные микроскопы, укомплектованные соответствующими дополнительными модулями, а также спектрометрические приборы, например, новая разработка компании HORIBA Scientific – рентгенофлуоресцентный микроскоп XGT-9000. Удобство в использовании, неразрушающий принцип анализа, возможность обходиться без сложной пробоподготовки делают приборы класса XGT-9000 оптимальными инструментами для широкого круга исследовательских задач и контроля качества.

Рентгеноспектральный анализ основан на изучении спектра прошедших сквозь образец или испущенных им рентгеновских лучей. Этот метод обеспечивает неразрушающее определение элементного состава материалов. Рентгеновский спектрометр позволяет решать обширный круг задач – от контроля качества в промышленности до исследования и датировки произведений искусства.

Наиболее широкое практическое применение среди методов рентгеновской спектрометрии в настоящее время нашел рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), основанный на изучении спектра характеристического рентгеновского излучения, возникающего при облучении исследуемого материала. Приборные реализации РФА для целей

элементного анализа можно разделить на две группы: рентгенофлуоресцентные спектрометры и системы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) для электронных микроскопов. В англоязычной литературе для обозначения соответствующих методов используются термины X-ray fluorescence spectrometry (XRF) и Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

Следует заметить, что ЭДС является частным случаем РФА, базирующимся на анализе энергии эмиссии рентгеновского спектра, причем в большинстве представленных на рынке рентгенофлуоресцентных спектрометров используется именно этот принцип, а не альтернативная ему дисперсионная рентгеновская спектроскопия по длине волны. Но на практике термин ЭДС широко применяют для обозначения особой группы приборов – модулей, позволяющих выполнять элементный анализ в электронных микроскопах. Рассмотрим особенности и отличия приборов ЭДС для растровых электронных микроскопов (РЭМ) и современных настольных спектрометров РФА.

СИСТЕМЫ РЭМ-ЭДС И СПЕКТРОМЕТРЫ РФА

Высокоэнергетические пучки электронов, как и рентгеновское излучение, могут возбуждать рентгеновскую флуоресценцию, поэтому для элементного анализа методом ЭДС электронный микроскоп не требуется оснащать дополнительным источником излучения.

Хотя пространственное разрешение сканирования поверхности в электронных микроскопах может составлять менее 1 нм, при измерении элементного состава разрешение увеличивается до порядка 1 мкм. Область взаимодействия пучка электронов и материала, как правило, имеет грушевидную форму (рис.1). Глубина проникновения электронов в образец зависит от интенсивности пучка и характеристик материала.

Рис.1. Взаимодействие пучка электронов и материала образца

Рис.2. В системах РЭМ-ЭДС при исследовании многослойных материалов необходимо анализировать поверхность поперечного среза

При обычном значении ускоряющего напряжения около 15 кВ она, как правило, не превышает 1 мкм. Фотоны вторичного рентгеновского излучения регистрируются энергодисперсионным детектором на всем рентгеновском спектре, что позволяет одновременно анализировать все определяемые методом ЭДС элементы.

В РЭМ образцы должны иметь небольшой размер, причем анализ выполняется в условиях высокого вакуума, и, как правило, необходима специальная сложная подготовка проб. Например, поверхность диэлектриков предварительно должна быть покрыта тонкой пленкой проводника – обычно используются модификации углерода или золото. Трудоемкая пробоподготовка требуется и при анализе порошков. Поскольку глубина проникновения электронов в образец мала, у многослойных материалов со слоями толщиной более 1 мкм анализируется поверхность поперечного среза (рис.2), которую также необходимо специально подготовить к проведению измерений.

Рис.3. Рентгенофлуоресцентный микроскоп XGT-9000

Современные настольные спектрометры РФА комплектуются мощными источниками рентгеновского излучения, обеспечивающими глубину области анализа до нескольких миллиметров – в зависимости от типа материала образца. При этом такие приборы значительно удобнее и проще в использовании, чем РЭМ с модулями ЭДС. В частности, можно отметить следующие их преимущества:

- значительно больший размер камеры для образцов, куда может целиком поместиться, например, электронная плата или проба горной породы;
- как правило, не требуется сложной пробоподготовки, в том числе многослойных материалов. Порошки анализируются в пластиковых пакетах, жидкости – в капсулах;
- анализ выполняется под небольшим вакуумом или в обычной атмосфере.

Одной из новинок в области приборов для РФА является рентгенофлуоресцентный микроскоп XGT-9000 (рис.3) японской компании HORIBA Scientific. Рассмотрим на его примере возможности аналитического оборудования такого типа.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МИКРОСКОП XGT-9000

XGT-9000 – полнофункциональный спектрометр РФА, оснащенный рентгеновской трубкой с родиевым анодом, в которой создается ускоряющее напряжение 15, 30 или 50 кВ. Прибор позволяет определять элементы от натрия до америция, причем в случае только качественного анализа диапазон в области легких элементов расширяется до фтора.

Флуоресцентное рентгеновское излучение регистрируется энергодисперсионным кремниевым дрейфовым детектором (рис.4), который не требует охлаждения жидким

Рис.4. Оптическая схема рентгенофлуоресцентного микроскопа

Рис.5. Детектирование проходящего излучения приносит дополнительную информацию об объекте исследования

азотом. Также регистрируются прошедшие через образец рентгеновские лучи – для этого используется сцинтилляционный детектор на основе монокристаллического йодистого натрия, активированного таллием. Детектирование проходящего излучения приносит дополнительную информацию об объекте (рис.5), тем более что часть возбуждаемого в анализируемой области флуоресцентного рентгеновского излучения может поглощаться в толще материала. В некоторых случаях, например при исследовании примесей и инородных включений в тонких пленках, проходящее излучение бывает даже более информативным, чем вторичное (рис.6).

На выходе рентгеновской трубки могут устанавливаться фильтры, подавляющие фон в спектрах и позволяющие определять очень низкие концентрации элементов.

Излучение направляется от трубки на образец с помощью капиллярной оптики. Инновационные разработки HORIBA Scientific позволили создать капилляры, в которых обеспечивается полное отражение рентгеновских лучей от внутренних поверхностей стенок. Образец размером до 300×250×40 мм крепится на подвижном XY-столике. Перемещая столик, можно выполнять картирование интересующей исследователей области образца размером до 100×100 мм. Комплектация прибора двумя или тремя капиллярами разных диаметров позволяет варьировать разрешение и сочетать быстрое картирование с последующим подробным наблюдением отдельных участков – инородных включений, дефектов структуры т. д. Минимальное пространственное разрешение составляет 10 мкм.

XGT-9000 – комбинированный прибор, объединяющий возможности оптической микроскопии и РФА. Важная особенность его конструкции – совмещение оптических осей световых и рентгеновских лучей, благодаря чему области микроскопического исследования и элементного анализа всегда точно совпадают. В оптическом блоке могут быть ре-

Рис.6. При исследовании тонких пленок проходящее излучение позволяет обнаруживать частицы, которые не выявил РФА

ализованы режимы получения изображений в проходящем свете, в отраженном свете, а также темнопольной. Оптическое разрешение прибора – менее 10 мкм.

Высокое ускоряющее напряжение в XGT-9000 более эффективно возбуждает флуоресценцию тяжелых элементов, что обуславливает лучшую чувствительность прибора к ним по сравнению с РЭМ-ЭДС. Мощное рентгеновское излучение проникает на несколько десятков микрометров вглубь металлов и на миллиметры – в образцы из полимерных материалов, поэтому сигнал собирается из большей по объему и глубине области, чем это возможно в электронных микроскопах. Таким образом, прибор позволяет без пробоподготовки изучать строение и состав разнообразных объектов. Например, можно установить причины неисправности электронного компонента, не нарушая герметичность его корпуса, или определить химический состав и толщину слоев в многослойном материале. Во втором случае для получения корректных результатов слои, на которые воздействует излучение, не должны содержать одинаковых элементов.

Измерения в XGT-9000 могут выполняться при полном или частичном вакууме, а также в обычной атмосфере. Использование вакуума повышает чувствительность при-

Sharing Light and Passion

200 Years of Optical Innovation

1819 - 2019

XGT-9000

аналитический рентгеновский микроскоп

Количественный ЭД РФА

- Быстрый и неразрушающий
- Все элементы от Na
- Высокая интенсивность для быстрого картирования (поликапиллярные трубки)
- Высокое разрешение (до 10 мкм)
- Кремниевый дрейфовый детектор (SDD) для формирования и передачи изображений

Сканирование, картирование и измерение

- Детектирование и идентификация:
 - Посторонних примесей
 - Скрытых дефектов
 - Повреждений
- Картирование крупных образцов с определением структуры и толщины

XGT-9000

Загляни под поверхность

УЗНАЙТЕ БОЛЬШЕ:

Генеральный партнер компании HORIBA Scientific в России

АО "Найтек Инструментс"

www.nytek.ru

Рис.7. В.Ван Гог, "Сад Добины": а – оптическое изображение области картины, в которой находится закрашенное изображение кошки; б – карта распределения хрома; в – карта распределения железа; г – совмещение карт распределения хрома и железа

бора в области легких элементов, таких как фтор, натрий, магний, алюминий и кремний, и, соответственно, точность результатов анализа для этих элементов.

Следует отметить, что рентгенофлуоресцентный микроскоп XGT-9000 может органично дополнять возможности рамановского спектрометра. В настоящее время существуют решения, позволяющие объединить эти инструменты, в том числе совместить получение и анализ данных на заданной области образца.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МИКРОСКОПА

Рентгенофлуоресцентные микроскопы находят применение во всех областях, где требуется быстрое и эффективное получение информации об элементном составе, в частности, ценятся возможности картирования и отсутствие сложной пробоподготовки. В их числе медицина, фармацевтика, геология, археология, криминалистика... Рассмотрим несколько примеров.

Одно из важных направлений медицинской науки – изучение влияния химических элементов на процессы, которые происходят в живых тканях. Такие исследования целесообразно проводить в нормальной атмосфере, так как в вакууме образцы тканей быстро обезвоживаются и разрушаются. Рентгенофлуоресцентные микроскопы отвечают этому требованию и обеспечивают необходимый уровень точности при простоте и эффективности использования. В частности, с помощью такого прибора в Медицинском университете префектуры Киото (Япония) была экспериментально установлена положительная роль цинка в процессах заживления язв желудка [1].

Важная проблема на фармацевтических предприятиях – быстрое выявление и устранение ошибок в производственном процессе, например, на операциях смешивания и прессования компонентов лекарственных средств. РФА позволяет контролировать агрегацию и дисперсность частиц, влияющих на эффективность таблеток. К этому следует добавить возможности быстрой одностадийной идентификации материалов и выявления посторонних включений [2].

Рентгенофлуоресцентные микроскопы представляют большой интерес и для исследователей памятников культуры. Так, метод РФА был применен при изучении картины Ван Гога "Сад Добины", хранящейся в художественном музее Хиросимы [3]. На другом экземпляре полотна, который экспонируется в Базельском художественном музее, в композиции присутствует изображение черной кошки. Анализ элементного состава красок – построение карт распределения хрома и железа, чьи соединения использовались в пигментах, показал, что на картине из Хиросимы кошка также была нарисована, но впоследствии ее закрашили (рис.7).

Неразрушающий контроль элементного состава востребован также при экспертизе музейных экспонатов, украшенных жемчугом. Рентгенофлуоресцентный микроскоп позволяет отличить натуральный жемчуг от искусственного и имитаций [3]. В частности, имитацию легко выявить по отсутствию в ее составе кальция, а натуральный и искусственный жемчуг различают по наличию в структуре последнего слоя конхиолина.

Современные рентгенофлуоресцентные микроскопы – мощные, универсальные и вместе с тем простые в использовании приборы, обеспечивающие доступность высокоточного элементного анализа широкому кругу пользователей в науке и промышленности. Если применение РЭМ-ЭДС целесообразно при исследовании наноструктур и других задачах, традиционно решаемых средствами электронной микроскопии, то в остальных случаях оптимальными инструментами РФА следует признать спектрометры, выпускаемые HORIBA Scientific и другими компаниями.

ЛИТЕРАТУРА

1. **FitzGerald S., le Bourdonb G.** Spectroscopic imaging for the life sciences – more than just a pretty picture // Spectroscopy Europe. 2005. Vol. 17. No. 4. P. 24–25.
2. **FitzGerald S.** New dimensions in micro-XRF elemental analysis // G.I.T. Laboratory Journal. 2005. No. 4. P. 47–48.
3. **FitzGerald S.** Non-destructive micro-analysis of art and archaeological objects using micro-XRF // Archeometriai Műhely. 2008. No. 3. P. 73–78.

Two in One!

Duetta™

**Новое решение HORIBA Scientific:
абсорбционный спектрометр и флуориметр в одном приборе**

- Измерение поглощения и флуоресценции в УФ-ВИД-БИК диапазоне 250 – 1000 нм со сверхбыстрым построением матриц возбуждения – излучения
- Получение спектров флуоресценции в мгновение ока < 300 миллисекунд
- Скоростная идентификация веществ < 1 минуты
- Новое программное обеспечение EzSpec™ для сенсорных экранов