

ОБЗОРЫ

УДК 543.427.4

**МЕТОД РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ: ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ****В.А. Трунова, В.В. Зверева***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: valna-t@mail.ru

*Статья поступила 12 января 2016 г.**С доработки — 25 мая 2016 г.*

Представлен КРАТКИЙ ОБЗОР о применении метода рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (СЦСТИ, ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН) при определении элементного состава образцов различной природы — биологических, геологических, объектов окружающей среды, археологических объектов, а также новых материалов. Особенностью представленных работ является использование уникальных свойств синхротронного излучения, которые позволяют проводить анализ образцов малой массы (порядка нескольких миллиграмм), а также сканировать керны донных осадков с высоким разрешением (1 мм и менее), что практически невозможно осуществить традиционными методами анализа.

DOI: 10.15372/JSC20160705

Ключевые слова: синхротронное излучение, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеновская микроскопия, биоткани, донные осадки.

ВВЕДЕНИЕ

Мощными источниками синхротронного излучения (СИ) служат ускорители элементарных частиц (как правило, электронов или позитронов), работающие в стационарном режиме накопительного кольца. В таких установках ультрарелятивистские электроны, двигаясь по замкнутой орбите в вакуумной камере накопительного кольца диаметром в несколько десятков метров, испускают исключительно интенсивное электромагнитное излучение с непрерывным спектром от дальнего инфракрасного до жесткого рентгеновского. Синхротронное излучение применяют для развития различных прикладных методов (например, таких как рентгеновская литография), широко используют в медицине для ранней диагностики и радиотерапии различных заболеваний (в том числе онкологических); методы с использованием СИ применяют в исследованиях, связанных с охраной окружающей среды (определение следовых количеств тяжелых металлов), для исследования биологических объектов (растений, живых тканей и организмов). К наиболее важным для химических исследований инструментальным рентгеновским методам относят методы рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгеновской дифракции, а также рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии. Источники СИ имеют ряд значительных преимуществ перед традиционными методами [1].

Использование синхротронного излучения для возбуждения рентгеновской флюоресценции позволяет радикально улучшить возможности метода РФА: 1) малая угловая расходимость и непрерывный спектр СИ позволяют с высокой эффективностью осуществлять перестраиваемое в широком диапазоне энергий монохроматическое возбуждение с применением фокусирующей рентгеновской оптики, при этом становится возможным избирательное возбуждение

элементов в образцах сложного состава и выбор оптимальных условий для регистрации заданного элемента; 2) естественная поляризованность СИ создает возможность на один-два порядка уменьшить фон от рассеяния возбуждающего излучения на образце при оптимальном выборе угла детектирования; 3) высокая интенсивность пучков СИ позволяет проводить локальный анализ с высоким пространственным разрешением, а также работать с очень тонкими образцами, что во многих случаях дополнительно улучшает отношение сигнал/фон [2]. Одним из достоинств СИ является сравнительно малое поперечное сечение и высокая степень параллельности рентгеновских пучков, а также возможность дополнительно коллимировать и фокусировать их с помощью рентгеновской оптики, что успешно используют в рентгеновском микроанализе [1].

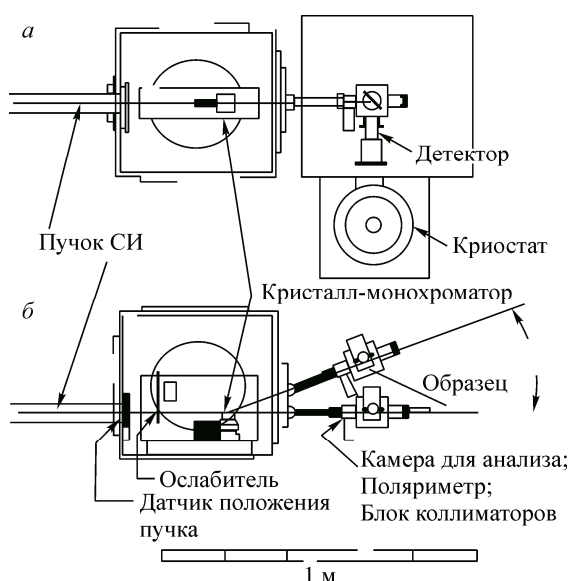
Вокруг современных специализированных источников СИ формируются научные центры коллективного пользования, в которых может размещаться до нескольких десятков исследовательских установок—станций [1]. В настоящее время в мире работают более 50 специализированных источников СИ. В России с конца 70-х годов постоянно действует СЦСТИ на базе накопительного кольца ВЭПП-3 (2 ГэВ) в ИЯФ СО РАН, а также работает "Сибирь-2" (2,5 ГэВ) в НИЦ "Курчатовский институт".

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СТАНЦИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА НА БАЗЕ НАКОПИТЕЛЬНОГО КОЛЬЦА ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН)

Накопительное кольцо ВЭПП-3 имеет периметр 74,4 м и работает в области энергий от 350 МэВ (инжекция) до 2000 МэВ (эксперимент). Ток электронов, ускоренных до максимальной энергии, может достигать 160 мА. Синхротронное излучение, принимаемое каналом станции рентгенофлуоресцентного анализа, исходит от вигглера (специализированного магнитного устройства) с магнитным полем 2 Т. На рис. 1 представлена схема станции.

В качестве первичного источника возбуждения используется монохроматический пучок СИ. Для монохроматизации первичного "белого" пучка СИ применяется монохроматор типа "бабочка" (channel cut) с рабочими плоскостями Si(111), который обеспечивает получение монохроматического излучения в диапазоне энергий 8—42 кэВ. Для проведения рентгенофлуоресцентного анализа из спектра СИ вырезается участок шириной $\Delta E/E = 3\div 4 \times 10^{-4}$. Монохроматизация осуществляется за счет дифракции узконаправленного пучка рентгеновского излучения, что убирает сплошной фон, образующийся за счет упруго рассеянного первичного излучения в области регистрируемых флуоресцентных линий исследуемых элементов.

Механизмы перемещения образца и поворота кристалла обеспечивают при сохранении положения точки фокуса на образце плавную перестройку энергии. Выбор энергии возбуждения



определяется, исходя из края поглощения определяемого элемента с наибольшим атомным номером. Регистрация характеристического флуоресцентного излучения от образца осуществляется при помощи полупроводникового детектора Si (Li) PentaFET (Oxford Instruments), который обеспечивает регистрацию флуоресцентного излучения с энергетическим разрешением ~ 145 эВ (на линии 5,9 кэВ). Толщина бериллиевой фольги составляет 7,62 мкм. Располагая детектор в плоскости поляризации монохроматизированного пучка СИ под углом 90° к этому пучку, можно уменьшить интенсивность упруго рассеянного

Рис. 1. Схема станции элементного рентгенофлуоресцентного анализа: вид сверху (а), вид сбоку (б)

и комптоновского пиков, а, соответственно, и высоту фонового плато [3]. Для разложения спектра по энергиям флуоресцентных квантов используется многоканальный анализатор OXFORD (номер 03.80.26-102061, Oxford Instruments Inc., USA).

Камера для анализа образцов и коллиматоры изготовлены из композиционного материала эльконайта. Максимальный размер монохроматизированного пучка СИ составляет 2×5 мм. Время измерения образцов 10—10³ с, рабочая среда — воздух, диапазон энергии возбуждения от 12 до 42 кэВ. При этом могут быть определены следующие химические элементы (по *K*-линиям): S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd.

Для всех источников синхротронного излучения свойственны циклическая работа ускорительного кольца (4—6 ч). В настоящее время существует система стабилизации пучка СИ.

ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Уникальные свойства СИ электронных накопителей — высокая яркость, малая расходимость пучка, наличие сплошного спектра излучения, линейная поляризация — позволили создать и модифицировать в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) (ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН, Новосибирск) метод рентгеновской флуоресценции (РФА—СИ). Этот метод успешно используется для исследования сложных биологических объектов в разных агрегатных состояниях: растворы, гели, ориентированные волокна и ткани. Особенность используемого метода РФА—СИ состоит в возможности многоэлементного неразрушающего исследования объектов малой массы (пределы обнаружения могут составлять до 0,01 мкг/г), проводить определение содержания химических элементов в широком диапазоне концентраций (от 0,01 до 10 000 мкг/г).

На станции рентгенофлуоресцентного элементного анализа с применением СИ проводились исследования образцов различной природы — биологических [4, 5], геологических образцов [6, 7], объектов окружающей среды [8, 9], археологических объектов [10, 11], а также новых материалов [12, 13].

Были разработаны методики определения химических элементов в образцах малой массы (единицы миллиграмма), в частности, в таких уникальных образцах, как образцы лунного грунта (базальт) [14], фрагменты тела лугового мотылька [15], фрагменты биопсийного материала тканей миокарда человека [16, 17].

В методе РФА—СИ для определения концентраций химических элементов в образце применяется внешний стандарт, поэтому необходимым этапом исследования является адекватный подбор круга стандартных образцов для построения градуировочного графика (на основании содержания химического элемента в образце и стандарте, близости химического состава и физико-химических свойств их матриц). Пробоподготовка образцов достаточно проста и, как правило, не требует сложной химической обработки. С другой стороны, метод РФА—СИ требует соблюдения в определенных пределах стабильности плотности и однородности (в случае с порошками) образцов и стандартов.

Метод РФА—СИ является эффективным методом для элементного анализа биологических тканей. Важным достоинством метода является отсутствие необходимости растворения, разложения, концентрирования пробы, что снижает риски загрязнения и потерь анализируемых элементов, а также существенно сокращает время анализа. Использование синхротронного излучения в качестве источника возбуждения, благодаря высокой интенсивности и поляризации пучка СИ, позволяет снизить пределы обнаружения и использовать на порядок величины меньшее количество материала по сравнению с традиционным методом РФА. Прямой анализ цельных образцов биологической ткани с минимальной пробоподготовкой является перспективной возможностью и неоспоримым достоинством метода РФА—СИ [18]. Такой способ пробоподготовки может быть единственно доступным при необходимости количественного анализа образцов биотканей малой массы (< 5 мг), в особенности материала биопсии (рис. 2).

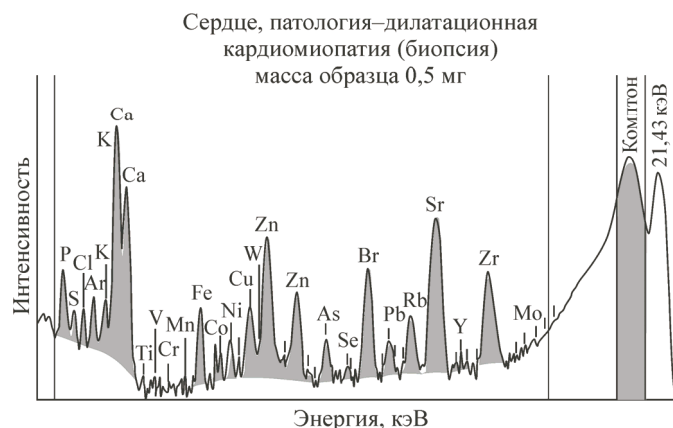


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентный спектр фрагмента миокарда (биопсия),
 $E_{\text{возб}} = 21,43 \text{ кэВ}$, время экспозиции 600 с

Станция элементного РФА—СИ анализа дополнительно оборудована специальным сканирующим устройством. Сканер позволяет перемещать прободержатель с керном на длину до 400 мм, перпендикулярно плоскости падающего монохроматического излучения. Минимальный шаг сканирования составляет 0,1 мм. Данная установка позволяет проводить сканирование кернов донных осадков по длине, что дает уникальную возможность получения информации при реконструкции изменения климата за разные периоды времени — от 100 до 1000 лет. Такого рода исследования в настоящее время проводятся только методом РФА с использованием СИ.

Были проведены измерения влажных и ненарушенных фрагментов кернов донных отложений озера Байкал и прогляциальных озер Прибайкалья с высоким разрешением. Определяли концентрации породообразующих и следовых элементов К, Са, Тi, Мn, Fe, а также редких и рассеянных элементов Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Pb, Th, U. Использование РФА—СИ метода с разрешением в 1 мм гораздо эффективнее по сравнению с традиционным ИСП—МС анализом с разрешением в 1 см. Использование данной методики показано на примере исследования ледника Перетолчина (Восточная Сибирь) для изучения изменения климата за последние 110 лет с временным разрешением год—сезон на основе исследования элементного состава керна донных отложений прогляциального озера Эхой (ледник Перетолчина) [7, 19, 20].

Распределение элементов вдоль керна, полученное в результате РФА—СИ анализа, кластерного анализа и метода главных компонент позволило выявить три различные группы химических элементов (рис. 3, А) — мобильные элементы (Са, К, Ti, Fe и Мn); элементы, которые образуют комплексные соединения с растворенным органическим веществом и могут интенсивно накапливаться в процессе жизненного цикла аквальной биоты (Ni, Cu, Br и U), и элементы, за счет поступления которых увеличивается мутность воды в озере и снижается его биопродуктивность (Rb, Sr, Zr, Nb, Y и Th). Полученные данные позволяют выявить годовую ритмику слоев в интервалах, где она литологически плохо проявлена (см. рис. 3, Б). Использование РФА—СИ метода позволяет получить гораздо более подробную картину протекающего процесса за счет более высокого разрешения по сравнению с традиционно используемым методом ИСП—МС [7, 19, 20].

За последнее время было также проведено комплексное исследование уникальных археологических объектов органического происхождения (волосы, кости, зубная эмаль, текстиль) из древних захоронений народности хунну (Северная Монголия) рядом спектральных методов анализа, которые реализованы в СЦСТИ — методом РФА—СИ, методом рентгеновской микротомографии, рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES и EXAFS), а также методом электронной микроскопии [11]. Проведенное исследование позволило ответить на важный

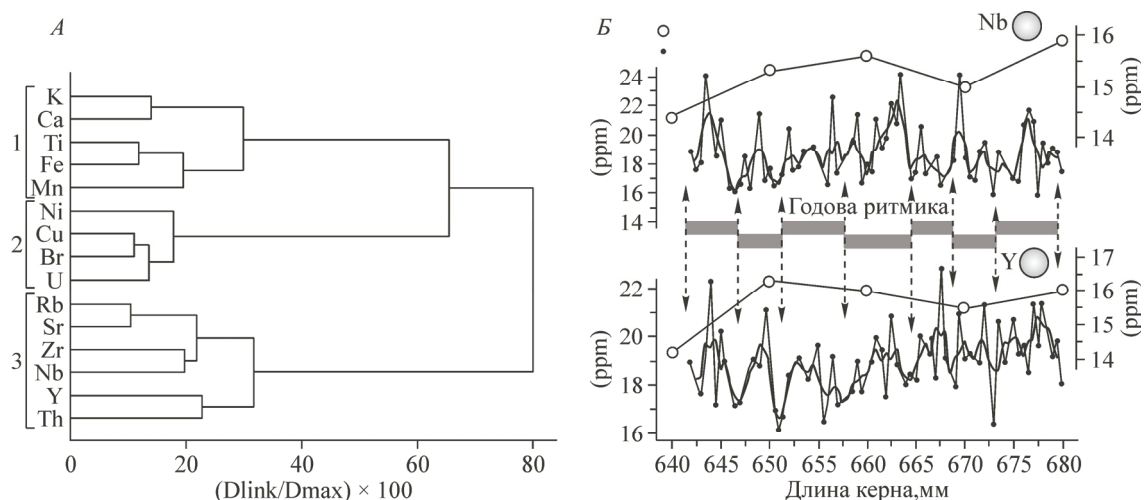


Рис. 3. Выделение групп элементов в керне Eh-01/13 на основе кластерного анализа (А). Сопоставление данных, полученных РФА—СИ методом при сканировании с шагом в 0,5 мм (черная жирная линия — усреднение по трем точкам) и ИСП—МС методом (Б). Применение РФА—СИ метода позволяет обнаруживать годовую ритмику в поступлении элементов третьей группы, серый прямоугольник соответствует одному году

вопрос о причине крайне высоких уровней содержания Cu в волосах из древнего погребения (I в. до н. э. — I в. н. э.). Было установлено, что источник поступления Cu в волос является внешним и связан с влиянием среды захоронения, а именно с присутствием в погребении медных и бронзовых предметов и не является следствием прижизненного отравления [11], как, например, в случае с культурой Пазырык, изученной ранее [10]. Таким образом, использование различных спектральных методик, реализованных в СЦСТИ, позволяет проводить всестороннее исследование уникальных археологических объектов, используя неразрушающие методы, которые позволяют определять концентрации различных химических элементов (от Al до U) в образцах малой массы в широком диапазоне концентраций (от сотых долей микрограмм/грамм до десятков тысяч долей).

РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ

На существующих источниках СИ, как правило, имеется также возможность исследования объектов методом рентгеновского микроанализа. Для использования рентгеновского излучения практически всегда требуется преобразование первичного пучка СИ: коллимирование (преобразование расходящегося пучка в параллельный) и фокусировка (преобразование расходящегося или параллельного пучка в сходящийся). Возможности современной рентгеновской оптики позволяют получать как двумерные картины распределения химических элементов в образце, так и в объеме, используя конфокальную геометрию [21—23] с разрешением < 10 мкм.

В настоящее время на экспериментальной станции РФА—СИ в СЦСТИ развивается новый неразрушающий метод конфокальной рентгеновской микроскопии (КРМ) для исследования микрообъектов и визуализации распределения химических элементов в протяженных объектах. Разработанный и установленный на экспериментальной станции прибор основан на применении двух поликапиллярных линз в конфокальной геометрии, имеющих фокусные размеры ~ 10 — 15 мкм в зависимости от энергии регистрируемых квантов [24]. Волосы как протяженный объект, имеющий диаметр в сечении порядка 80 — 100 мкм, являются практически идеальным образцом для развития методики анализа с применением КРМ. Были получены первые данные по распределению химических элементов (в частности, меди) в поперечном сечении отдельно взятого волоса (рис. 4).

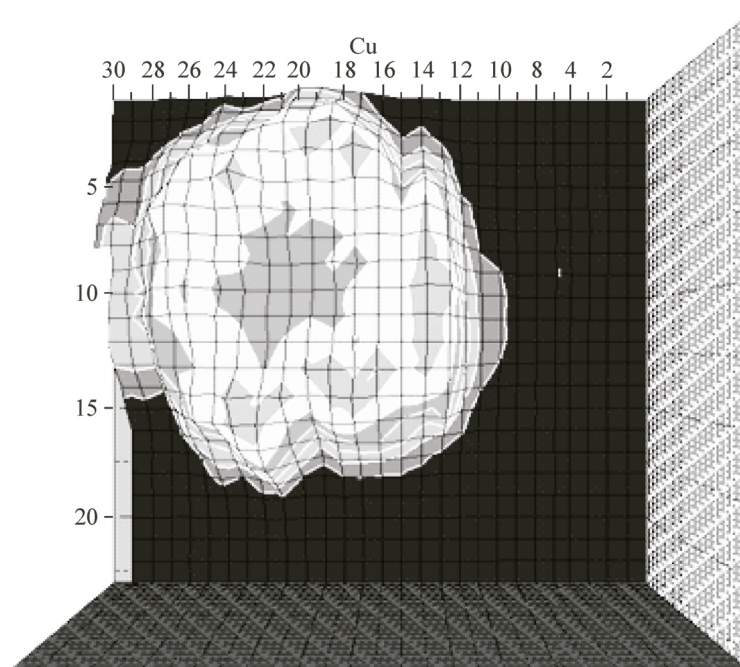


Рис. 4. Распределение Cu в поперечном сечении отдельно взятого волоса (диаметр ~100 мкм) из древнего захоронения, полученное методом КРМ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование уникальных свойств синхротронного излучения в РФА позволяет проводить прямой многоэлементный анализ уникальных материалов: образцов миллиграммовой массы (биопсия, образцы лунного грунта), археологических объектов без их разрушения, протяженных объектов — посредством сканирующего анализа с высоким разрешением (керна донных осадков), что лежит практически за гранью возможностей традиционных методов рентгенофлуоресцентного и целого ряда других спектрометрических методов анализа.

Исследования выполнены при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 16-33-00548 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л. // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 5. – С. 429 – 463.
2. Аношин Г.Н., Кулипанов Г.Н. Синхротронное излучение в геохимии. Сб. научных трудов. – Новосибирск: Наука, 1989.
3. Трунова В.А. Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997.
4. Трунова В.А., Brenner N.V., Zvereva V.V. // Toxicol. Mec. Meth. – 2009. – **19**, N 1. – P. 1 – 18.
5. Трунова В.А., Zvereva V.V. // Nucl. Instr. Meth. A. – 2005. – **543**, N 1. – P. 266 – 270.
6. Fedotov A.P., Trunova V.A., Enushchenko I.V., Vorobyeva S.S., Stepanova O.G., Petrovskii S.K., Melgunov M.S., Zvereva V.V., Krapivina S.M., Zheleznyakova T.O. // Environ. Earth. Sci. – 2015. – **73**. – P. 7297 – 7314.
7. Stepanova O.G., Trunova V.A., Zvereva V.V., Melgunov M.S., Fedotov A.P. // Environ. Earth Sci. – 2015. – **74**, N 3. – P. 2029 – 2040.
8. Khvostova V.P., Malina V.P., Trunova V.A., Baryshev V.B., Zolotarev K.V. // Nucl. Instr. Meth. A. – 1989. – **282**. – P. 516 – 518.
9. Sokolovskaya I.P., Trounova V.A., Kiprianova L.M. // Nucl. Instr. Meth. A. – 2000. – **448**. – P. 449 – 452.
10. Полосмак Н.В., Трунова В.А. // Археол. этногр. антроп. Евр. – 2004. – № 1 (13). – С. 73 – 81.
11. Трунова В., Zvereva V., Polosmak N., Kochubey D., Kriventsov V., Kuper K. // Archaeometry. – 2015. – **57**, N 6. – P. 1060 – 1077.

12. *Trunova V.A., Danilovich V.S., Baryshev V.B., Zolotarev K.V.* // Nucl. Instr. Meth. A. – 1991. – **308**. – P. 321 – 324.
13. *Trounova V.A., Danilovich V.S., Zolotarev K.V., Predtechensii M.R., Bobrinok O.F.* // X-ray Spectr. – 1994. – **23**. – P. 187 – 189.
14. *Tarasov L.S., Kudryashova A.F., Ivanov A.V., Ulyanov A.A., Baryshev V.B., Kulipanov G.N., Skrinisky A.N.* // Nucl. Instr. Meth. A. – 1989. – **261**. – P. 673 – 676.
15. *Knorr I.B., Naumova E.N., Trounova V.A., Zolotarev K.V.* // Nucl. Instr. Meth. A. – 1997. – **392**. – P. 274 – 275.
16. *Okuneva G.N., Karaskov A.M., Trunova V.A., Zvereva V.V., Kliever Ye.E., Volkov A.M.* // Congenital Heart Disease – Selected Aspects. – 2012. – Chapter 15. – P. 331 – 348.
17. *Окунева Г.Н., Караськов А.М., Чернявский А.М., Волков А.М., Трунова В.А., Зверева В.В.* // Кардиол. сердечно-сосудистая хир. – 2011. – **4**, № 5. – С. 50 – 53.
18. *Трунова В.А., Сидорина А.В., Зверева В.В.* // Аналитика и контроль. – 2015. – **19**, № 2. – С. 146 – 153.
19. *Trunova V.A., Stepanova O.G., Zvereva V.V., Sidorina A.V., Melgunov M.S., Petrovskii S.K., Rakshun Ya.V., Fedotov A.P.* // X-ray Spectr. – 2015. – **44**, N 4. – P. 255 – 262.
20. *Fedotov A.P., Trunova V.A., Enushchenko I.V., Vorobyeva S.S., Stepanova O.G., Petrovskii S.K., Melgunov M.S., Zvereva V.V., Krapivina S.M., Zheleznyakova T.O.* // Environ Earth Sci. – 2015. – **73**. – P. 297 – 7314.
21. *Kanngießer B., Malzer W., Reiche I.* // Nucl. Instr. Meth. B. – 2003. – **211**, N 2. – P. 259 – 264.
22. *Woll A.R., Mass J., Bisulca C., Huang R., Bilderback D.H., Gruner S., Gao N.* // Appl. Phys. A. – 2006. – **83**, N 2. – P. 235 – 238.
23. *De Samber B., Silversmit G., Evens R., De Schamphelaere K., Janssen B., Masschaele C., Van Hoorebeke L., Balcaen L., Vanhaecke F.* // Anal. Bioanal. Chem. – 2008. – **390**. – N 1. – P. 267 – 271.
24. *Сороколетов Д.С., Ракиун Я.В., Дарьин Ф.А.* // Автометрия. – 2015. – № 3. – С. 94 – 103.