

**Рецензия на книгу М. Haschke “Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and Applications”, Springer. Cham-Heidelberg-New York-Dordrecht-London. 2013, 356 pp. ISBN 978-3-319-04863-5**

**\*А.Г. Ревенко**

*Институт земной коры СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128*

*\*Адрес для переписки: Ревенко Анатолий Григорьевич, E-mail: xray@crust.irk.ru*

Поступила в редакцию 8 ноября 2017 г., после исправления 9 ноября 2017 г.

Вариант рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с использованием капиллярной оптики (“**микро-РФА**”) в настоящее время занимает важное место среди таких конкурентоспособных методов локального анализа, как электроннозондовый микроанализ и вариант рентгеноспектрального анализа с возбуждением протонами (аббревиация в англоязычной литературе – **PIXE**). В работе представлена информация о монографии М. Haschke “Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and Applications”. Книга опубликована в серии издательства Шпрингер: “Springer Series in Surface Sciences”, том 55. Материал книги в рецензии обсуждается по главам. Изложению технических аспектов выполнения измерений (особенности выбора элементов первичной и вторичной рентгеновской оптики, позиционирование образца в приборе, регистрация спектров) посвящены две главы книги (Глава 2 “Основные компоненты рентгеновских спектрометров” и глава 3 “Основные требования к микро-РФА спектрометрам”). Представляет интерес обзор современных коммерчески доступных микро-РФА спектрометров. Важно отметить, что автор принимал участие в разработке моделей ряда спектрометров, представленных в книге. Подробно обсуждены критерии выбора оптимальных рентгеновских трубок и условий возбуждения для микро-РФА спектрометров. Основные приёмы перевода измеренных интенсивностей в концентрации исследуемых элементов и соответствующие модели количественной оценки обсуждены в четвёртой главе. Представлены общие соображения об аналитических ошибках и вариантах их снижения. В самой объёмной седьмой главе обсуждены варианты решения разнообразных аналитических задач. Особо подчёркивается, что микро-РФА позволяет получать надёжную информацию как для неоднородных образцов, так и для образцов с искривлённой поверхностью (в диапазоне неровностей порядка микрометров). Возможные направления улучшения аналитических характеристик микро-РФА – увеличение эффективности трансмиссии поликапиллярных линз, улучшение позиционирования образцов и определение более точных значений фундаментальных параметров (глава 8). Книга насыщена свежей информацией, опубликованной в работах последних лет. Автор подготовил добротное справочное руководство, полезное как для начинающих, так и для квалифицированных специалистов. Представляется, что книга будет востребована в лабораториях научно-исследовательских институтов, университетов, а также в лабораториях промышленных предприятий.

**Ключевые слова:** микро-рентгенофлуоресцентный анализ, рецензия на книгу.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 4, pp. 336-340

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.4.003

**Book review for a book by M. Haschke “Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and Applications”. Springer. Cham-Heidelberg-New York-Dordrecht-London. 2013, 356 pp. ISBN 978-3-319-04863-5**

**\*А.Г. Ревенко**

*Institute of the Earth's Crust, SB RAS, ul. Lermontova, 128, Irkutsk, 664033, Russian Federation*

*\*Corresponding author: Anatoly G. Revenko, E-mail: xray@crust.irk.ru*

Submitted 08 November 2017, received in revised form 09 November 2017

A version of X-ray fluorescence analysis with the use of capillary optics - "micro-XRF" currently occupies an important place among competitive methods of local analysis such as electron probe microanalysis and X-ray spectral analysis with excitation by protons (abbreviation in the English language literature - PIXE). The current review presents the information about M. Haschke's "Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and Applications" monograph. The book is published in the Springer series: "Springer Series in Surface Sciences", Volume 55. The book's material in the review is discussed sequentially by chapters. Two chapters of the book (Chapter 2 "Basic components of X-ray spectrometers" and Chapter 3 "Basic requirements for micro-X-ray spectrometers") are devoted to the technical aspects of the measurement (the choice features of the primary and secondary elements of X-ray optics, the positioning of the sample in the instrument, and the recording of spectra). A review of modern commercially available micro-XRF spectrometers is of the interest. It is important to note that the author took part in the development of a number of spectrometers models presented in the book. The criteria for selecting the optimal X-ray tubes and excitation conditions for micro-XRF spectrometers are discussed in detail. The main methods of transferring the measured intensities in the concentration of the analyzing elements and the corresponding quantitative assessment models are discussed in the Chapter 4. General considerations on analytical errors and options of their reduction are presented. Chapter 5 is devoted to the problem of the sample preparation for the analysis, and Chapter 6 presents the data on the comparison of the micro-XRF analytical characteristics and other microanalytical methods. In the most voluminous Chapter 7, authors discussed the options for solving the various analytical problems. It is emphasized that micro-XRF allows reliable information to be obtained both for the heterogeneous samples and for the samples with a curved surface (in the range of irregularities on the order of micrometers). Possible directions for improving the analytical characteristics of micro-XRF - increasing the efficiency of the polycapillary lenses transmission, improving the positioning of the samples and determining more accurate values of the fundamental parameters are considered in Chapter 8. The book is full of fresh information published in the recent years. M. Haschke has prepared a good textbook, useful, both for the beginners and for the qualified specialists. It seems that the book will be in demand in the laboratories of scientific research institutes, universities, as well as in laboratories of industrial enterprise

**Key words:** micro X-ray fluorescence spectroscopy, review of book.

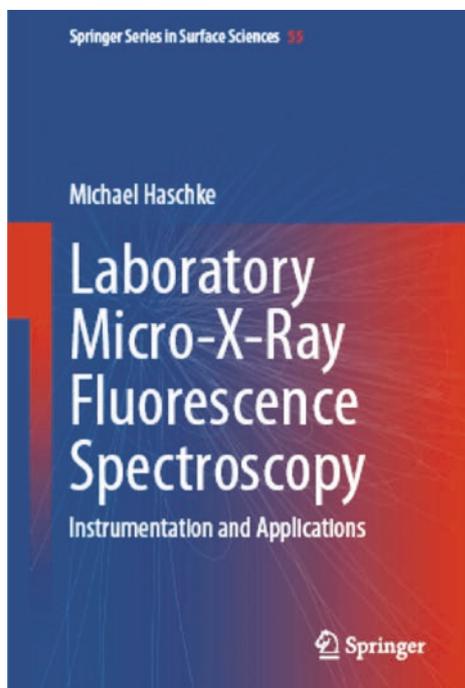


Рис. 1. Обложка монографии "Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and Applications"

Fig. 1. Cover of the "Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and Applications" monograph

Вариант рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с использованием капиллярной оптики (**микро-РФА**) характеризует размеры исследуемой области образца: от нескольких микрометров до сотни микрометров. Этот вариант дополнил применяемые ранее для целей исследования объектов малых размеров электроннозондовый микроанализ (**ЭЗМА**, диафрагмирование первичного пучка электронов) и вариант рентгеноспектрального анализа с возбуждением протонами (**РСА ВП**, аббревиатура в англоязычной литературе – **PIXE**, диафрагмирование пучка протонов). До появления капиллярных рентгеновских линз для исследования подобных образцов исследователи иногда применяли диафрагмирование возбуждающего потока рентгеновских фотонов. Вследствие существенного уменьшения интенсивности испускаемого атомами исследуемого образца рентгеновского излучения такой вариант в случае РФА был неэффективным.

Разработка рентгеновских спектрометров, основанных на использовании специальных оптических элементов – капиллярных линз М.А. Кумахова, позволяющих фокусировать рентгеновское излучение на относительно небольшие участки исследуемых образцов, существенно расширило возможности РФА и повысило его привлекательность для исследования различных объектов. Несколько исследовательских групп и коммерческих фирм, выпускающих аналитическое оборудование, использовали комбинации маломощных рентгенов-

ских трубок и фокусирующих капиллярных линз и предложили конструкции рентгеновских спектрометров различного назначения. Для последнего десятилетия характерно бурное развитие рентгеновской оптики, детекторов и источников возбуждения [1]. Всё это и позволило обеспечить прорыв в рассматриваемой области исследований. В лабораторных микро-РФА спектрометрах предусмотрено два режима измерения: пошаговое сканирование образца относительно пучка с регистрацией спектра в каждой точке и непрерывное сканирование (динамичный режим). Исследуемый участок выбирается с помощью оптического микроскопа, образец может перемещаться в трех направлениях, минимальное расстояние между пробой и детектором уменьшено до 10 мкм.

Рецензируемая книга (рис. 1) написана М. Haschke (рис. 2) – специалистом с большим опытом работы в области микро-РФА. Он начал свои исследования по проблеме применения энергодисперсионного рентгеновского анализа с поляризацией [2]. В дальнейшем М. Haschke сосредоточился на реализации возможностей капиллярной рентгеновской оптики для изучения микрообъектов [3-9]. Он продолжает аналогичные исследования и в настоящее время [10-13].

Традиционно в первой главе кратко приведены физические основы РФА (76 ссылок, 15 стр.). В главе описываются основные процессы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом и особенности их использования при исследовании материалов. Рассмотрены такие варианты взаимодействия как поглощение, флуоресценция, преломление, рассеяние и дифракция. Материал изложен очень кратко, так как доступны обзорные статьи и монографии, в которых очень подробно описываются эти взаимодействия. Обзор основных компонентов рентгеновских спектрометров сделан в заключительном параграфе главы. Перечислены основные источники возбуждения: рентгеновские трубки (лабораторные и переносные спектрометры), радиоактивные источники (в портативных приборах), синхротроны (для сложных исследований) и возбуждение электронами (в электронных микроскопах). Автор выделяет первичную оптику, которая используется для изменения спектрального распределения первичного излучения или для формирования луча. Изменение спектрального распределения возможно также при помощи фильтров, вторичных мишеней или монохроматоров. Форму возбуждающего пучка можно изменять коллиматорами или применением капиллярной рентгеновской оптики. Отмечается также, что с помощью рентгеновской оптики изменяется и распределение энергии рентгеновского пучка.

Система позиционирования образца для микро-РФА предусматривает ручное или автоматическое позиционирование образца. Вторичная оптика применяется для улучшения разрешения или кон-



Рис. 2. Michael Haschke

трастности, для монохроматизации излучения и в некоторых случаях она может быть очень сложной.

Детектор для микро-РФА спектрометров разделяет излучение в спектр (дисперсия по энергиям) и выполняет регистрацию числа импульсов. Дополнительно к указанным компонентам необходимы система для обеспечения вакуума, система защиты персонала от рентгеновского излучения и компьютер для управления работой спектрометра и обработки результатов измерения.

Более подробно основные компоненты рентгеновских спектрометров представлены в главе 2 (116 ссылок, 97 стр.). Следует отметить, что автор подробно рассматривает критерии выбора оптимальных рентгеновских трубок и условий возбуждения для микро-РФА спектрометров. Главное: максимальная интенсивность доступна для рентгеновских трубок малой мощности с наименьшим фокусным пятном, то есть для острофокусных рентгеновских трубок. М. Haschke отдельно обсуждает первичную (фильтры, вторичные излучатели, монохроматоры, капиллярные линзы) и вторичную рентгеновскую оптику. В заключительном разделе главы приведены характеристики детекторов излучения.

В третьей главе рассмотрены особенности спектрометров для микро-РФА и требования к их характеристикам (78 ссылок, 35 стр.). Рассмотрены схемы устройства таких спектрометров, их классификация и варианты выполнения исследований.

Основные приёмы перевода измеренных интенсивностей в концентрации исследуемых элементов обсуждены в четвёртой главе (56 ссылок, 41 стр.). Отмечается, что методики количественной оценки и интерпретация результатов для небольших участков могут отличаться от стандартного подхода, применяемого при РФА больших площадей. Важным применением микро-РФА является экспертиза слоистых систем. Очень часто как толщина, так и химический состав представля-

ют интерес. Автор детально описывает варианты определения толщины тонких плёнок и покрытий. Соответствующие модели количественной оценки обсуждаются совместно с общими соображениями об аналитических ошибках.

Важной проблеме приготовления образца к анализу посвящена глава 5 (4 ссылки, 9 стр.). Краткость изложения в данном случае объясняется спецификой данного варианта РФА и, возможно тем, что эта проблема не входит в круг интересов автора.

В шестой главе представлены данные о сравнении аналитических характеристик микро-РФА и других микроаналитических методов (32 ссылки, 16 стр.).

В самой объёмной главе 7 (177 ссылок, 108 стр.) обсуждены варианты решения разнообразных аналитических задач. Особо подчёркивается, что микро-РФА позволяет получать надёжную информацию как для неоднородных образцов, так и для образцов с искривлённой поверхностью (в диапазоне неровностей порядка микрометров). В частности, в книге отдельно рассмотрена специфика точечного анализа, сканирование участков образца, одномерного, двумерного и трехмерного распределений, применение конфокальной геометрии, послойное исследование структуры сложных объектов и др. Возможности микро-РФА проиллюстрированы на многочисленных примерах: анализ сплавов драгоценных металлов, драгоценных камней, фармацевтических препаратов, катализаторов, геологических образцов (урановые руды, марганцевые конкреции, элементы с малым атомным номером), биологических объектов (дафния, обнаружение злокачественных опухолевых клеток), изучение предметов искусства (реконструкция старых фотографий, исследование скрытых картин, фресок, структура ножа из дамасской стали), применение в криминалистике (анализ выхлопов выстрелов из огнестрельного оружия, оценка расстояния от огнестрельного оружия до цели, выявление поддельных монет и банкнот, состав пигментов на документах), промышленности и др. Из всего многообразия примеров практического применения можно выделить следующие два: анализ толщины покрытия и исследование подшипников качения. Рассмотрим последнюю проблему более подробно.

**Проверка подшипников качения.** Для роликов в роликовых подшипниках после продолжительной эксплуатации часто отмечается изменение окраски. Специалистам важно было понять причину этого изменения цветов и причины отличия их оттенков. Для этого один ролик был измерен вдоль линии поверхности. Размер шага составлял 25 мкм и время измерения на пиксель 10 с. Было обнаружено, что с окраской коррелирует распределение фосфора. Оказалось, что причиной этого является диффузия Р из смазки в материал ролика. Ролики нагреваются во время работы, а при тепловом расширении более высокая температу-

ра вызывает лучшую диффузию фосфора из смазки в ролики. Результаты исследования позволили дать рекомендации по изменению формы ролика для устранения нежелательных процессов.

Перспективы дальнейшего развития микро-РФА обрисованы в главе 8 (1 ссылка, 6 стр.). М. Haschke отмечает, что для многих инструментальных параметров достигнуты предельно возможные значения. Возможные направления улучшения характеристик микро-РФА – увеличение эффективности трансмиссии поликапиллярных линз, улучшение позиционирования образцов и определение более точных значений фундаментальных параметров.

Таким образом, автором подготовлено справочное руководство высокого качества, полезное, как для начинающих, так и для квалифицированных специалистов. Представляется, что книга будет востребована в лабораториях научно-исследовательских институтов, университетов, а также в лабораториях промышленных предприятий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2007. V. 62, № 7. P. 567-576.
2. Principle and applications of energy-dispersive X-ray fluorescence analysis / J. Heckel [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 1992. V. 7, № 2. P. 281-286.
3. Haschke M., Theis U. Examination of the Excitation Performance of Different Capillary Optics // *Mikrochim. Acta.* 2000. V. 133. P. 59-63.
4. Haschke M., Pfannekuch P., Scruggs B. Ultra-trace analysis by micro X-ray fluorescence spectroscopy // *Adv. X-Ray Anal.* 2000. V. 43. P. 435-441.
5. Roedel T.C., Bronk H., Haschke M. Investigation of the influence of particle size on the quantitative analysis of glasses by energy-dispersive micro x-ray fluorescence spectrometry analysis // *X-Ray Spectrom.* 2002. V. 31, № 1. P. 16-26.
6. Haschke M., Haller M. Examination of poly-capillary lenses for their use in micro-XRF spectrometers // *X-Ray Spectrom.* 2003. V. 32, № 3. P. 239-247.
7. Kanngießner B., Haschke M. Chapter 7. Methodological Developments and Applications (7.1. Micro X-Ray Fluorescence Spectroscopy) // *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis* / Eds.: B. Beckhoff, B. Kanngießner, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. Springer: Berlin, 2006. P. 433-474.
8. Haschke M., Eggert F., Elam W.T. Micro-XRF excitation in an SEM // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36, № 4. P. 254-259.
9. A compact 3D micro X-ray fluorescence spectrometer with X-ray tube excitation for archaeometric applications / I. Mantouvalou [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. V. 25, № 4. P. 554-561.
10. A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings / M. Alfred [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2013. V. 28, № 5. P. 760-767.
11. Haschke M. Multidimensionale Analysedaten. Teil 1: Datengewinnung und räumliche Auflösung // *Optik&Photonik.* 2013. V. 8, № 3. P. 60-63.
12. Haschke M., Kanngießner B. Multidimensionale Analysedaten. Teil 2: Darstellung, Auswertung und Extraktion der Daten am Beispiel der Mikro-Röntgenfluoreszenz // *Optik&Photonik.* 2014. V. 9, № 1. P. 48-51.

13. Combined 1D, 2D and 3D micro-XRF techniques for the analysis of illuminated manuscripts / T. Lachmann [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. V. 31, № 10. P. 1989-1997.

## REFERENCES

1. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, vol. 62, no. 7, pp. 567-576. doi:10.1016/j.sab.2007.04.019
2. Heckel J., Haschke M., Brumme M., Schindler R. Principle and applications of energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* 1992. vol. 7, no. 2. pp. 281-286. doi: 10.1039/JA9920700281
3. Haschke M., Theis U. Examination of the Excitation Performance of Different Capillary Optics. *Mikrochim. Acta*, 2000, vol. 133, pp. 59-63. doi: 10.1007/s006040070
4. Haschke M., Pfannekuch P., Scruggs B. Ultra-trace analysis by micro X-ray fluorescence spectroscopy. *Adv. X-Ray Anal.*, 2000, vol. 43, pp. 435-441.
5. Roedel T.C., Bronk H., Haschke M. Investigation of the influence of particle size on the quantitative analysis of glasses by energy-dispersive micro x-ray fluorescence spectrometry analysis. *X-Ray Spectrom.*, 2002, vol. 31, no. 1, pp. 16-26. doi: 10.1002/xrs.526
6. Haschke M., Haller M. Examination of poly-capillary lenses for their use in micro-XRF spectrometers. *X-Ray Spectrom.* 2003, vol. 32, no. 3, pp. 239-247. doi: 10.1002/xrs.636
7. Kanngießler B., Haschke M. [Chapter 7. Methodological Developments and Applications (7.1. Micro X-Ray Fluorescence Spectroscopy)] *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis* (Eds: B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, Springer: Berlin. 2006. pp. 433-474.
8. Haschke M., Eggert F., Elam W.T. Micro-XRF excitation in an SEM. *X-Ray Spectrom.* 2007. vol. 36, no. 4. pp. 254-259. doi: 10.1002/xrs.974
9. Mantouvalou I., Lange K., Wolff T., Grotzsch D., Luhl L., Haschke M., Hahn O., Kanngießler B. A compact 3D micro X-ray fluorescence spectrometer with X-ray tube excitation for archaeometric applications. *J. Anal. At. Spectrom.* 2010. vol. 25. no. 4. pp. 554-561. doi: 10.1039/b915912f
10. Alfeld M., Vaz Pedroso J., van Eikema-Hommes M., Van der Snickt G., Tauber G., Blaas J., Haschke M., Erler K., Dik J., Janssens K. A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings. *J. Anal. At. Spectrom.* 2013. vol. 28. no. 5. pp. 760-767. doi: 10.1039/c3ja30341a
11. Haschke M. Multidimensionale Analysedaten. Teil 1: Datengewinnung und räumliche Auflösung. *Optik&Photonik.* 2013. vol. 8. no. 3. pp. 60-63. doi: 10.1002/opph.201300025
12. Haschke M., Kanngießler B. Multidimensionale Analysedaten. Teil 2: Darstellung, Auswertung und Extraktion der Daten am Beispiel der Mikro-Röntgenfluoreszenz. *Optik&Photonik.* 2014. vol. 9. no. 1. pp. 48-51. doi: 10.1002/opph.201300040
13. Lachmann T., van der Snickt G., Haschke M., Mantouvalou I. Combined 1D, 2D and 3D micro-XRF techniques for the analysis of illuminated manuscripts. *J. Anal. At. Spectrom.* 2016. vol. 31. no. 10. pp. 1989-1997. doi: 10.1039/c6ja00220j