

УДК 543.427.4

© В. И. Николаев, Е. В. Чинова

РАЗВИТИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ТРЕХМЕРНОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МИКРОАНАЛИЗА (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

На основе анализа публикаций рассмотрены этапы развития трехмерного рентгенофлуоресцентного микроанализа (3D-микро РФА). Отмечен прогресс развития этого направления за последнее десятилетие, включающий разработку конфокальных схем метода, реализацию 3D-микро РФА методом "края ножа", разработку основ количественного 3D-микро РФА с применением метода фундаментальных параметров, проведение исследований возможностей метода и расширение областей его применения. Оценена возможность создания хорошо обоснованного аналитического метода принципиально нового уровня.

Кл. сл.: трехмерный рентгенофлуоресцентный микроанализ, капиллярная рентгеновская оптика, конфокальная схема, конфокальный объем, метод "края ножа"

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день аналитическое приборостроение представлено широким рядом методов, позволяющих определять химический состав объектов. Однако лишь некоторые из них позволяют избирательно анализировать небольшие участки объектов, а также объекты с малыми размерами.

К одному из наиболее перспективных и активно применяемых направлений можно отнести рентгенофлуоресцентный микроанализ (микро-РФА), получивший развитие с появлением рентгеновской оптики в практике традиционного метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Микро-РФА применяется для исследования микрообъектов, микрообластей образцов с неоднородным распределением элементов по поверхности. Метод позволяет проводить качественный и количественный элементные анализы, а также элементное картирование поверхности объектов различной природы [1–4]. Микро-РФА реализуется с помощью коллимирования или фокусировки первичного излучения различными рентгено-оптическими элементами.

Наиболее удобным способом фокусировки первичного рентгеновского излучения на сегодняшний день является использование поликапиллярной рентгеновской оптики. В сочетании с микрофокусными рентгеновскими трубками и полупроводниковыми энергодисперсионными детекторами высокого разрешения капиллярные линзы позволяют создавать компактные приборы для высокопроизводительного элементного анализа микрообъектов. Применение координатно-сканирующих устройств дает возможность двумерного микро-

картирования поверхности и получения изображений заданных областей в химических элементах.

Одной из ситуаций, с которой может столкнуться современный исследователь, является необходимость проведения анализа объектов с неоднородным распределением элементов не только по поверхности, но и по глубине, в частном случае — объектов со слоистой структурой. Если чередование слоев неизвестно, то традиционный метод микро-РФА не может дать корректных результатов. Однако эту проблему можно решить, применяя новый метод трехмерного рентгенофлуоресцентного микроанализа (3D-микро РФА) с возможностью разрешения по глубине [5–10].

Традиционными методами РФА и микро-РФА определяют концентрации исследуемых элементов. С помощью 3D-микро РФА можно проводить оценку локальной плотности распределения элементов в объеме исследуемого объекта.

Современное оборудование, реализующее метод микро-РФА, позволяет проводить двумерное элементное картирование (2D-микро РФА) или линейное сканирование поверхности объекта. В перспективе реализация 3D-элементного картирования с возможностью анализа по глубине является весьма интересным направлением исследований в аналитическом приборостроении.

КОНФОКАЛЬНАЯ СХЕМА 3D-МИКРО РФА

Развитие технологии производства капиллярных структур в последнее время позволило значительно расширить перечень прикладных задач, применение в которых новых оптических элемен-

тов существенно влияет на качество экспериментов с использованием рентгеновского излучения.

Одним из таких направлений стал метод конфокального 3D-микро РФА, появление и дальнейшее развитие которого связано с попытками улучшить разрешение метода микро-РФА путем уменьшения фонового излучения за счет ограничения области анализа. В 3D-микро РФА помимо оптики, фокусирующей первичное излучение, также используется дополнительный оптический элемент, установленный между образцом и детектором, обеспечивающий локальность отбора флуоресцентного излучения из объема образца. При этом в идеале предполагается, что излучение флуоресценции и рассеянное излучение регистрируются только из объема, определяемого областью перекрытия оптических фокусов элементов рентгеновской оптики — так называемого конфокального объема. Впервые такая схема была предложена в начале 1990-х годов Гибсоном и Кумаховым [11, 12].

На рис. 1 схематично представлен принцип конфокального 3D-микро РФА.

В качестве излучателя в первых экспериментах с конфокальной схемой для 3D-микро РФА использовались синхротронные источники возбуждения, характеризующиеся высокой мощностью, линейной поляризацией, монохроматичностью и малой расходимостью излучения [9, 10].

К настоящему времени доказана успешность применения лабораторных рентгеновских трубок в качестве источников первичного излучения для реализации метода 3D-микро РФА. Первая установка с рентгеновским источником и капиллярной рентгеновской оптикой описана в [13].

КАПИЛЛЯРНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ОПТИКА

Впервые физические и технологические принципы капиллярной оптики были предложены и развиты М.А. Кумаховым в середине 80-х годов

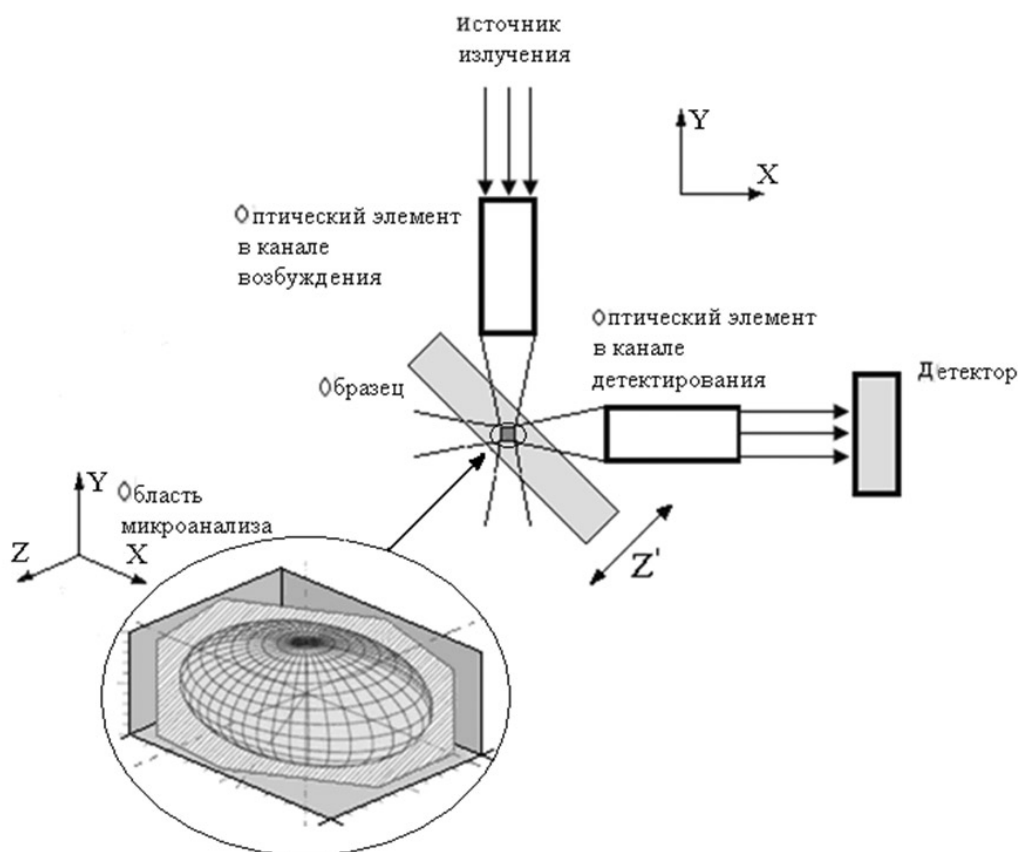


Рис. 1. Конфокальная схема 3D-микро РФА. Конфокальный микрообъем

[14–16]. В России в настоящее время интенсивные исследования ведутся в Институте рентгеновской оптики (ИРО) [17–20]. Ряд исследований в этом направлении представлен зарубежными научными коллективами [21–25]. Серийно рентгено-оптические элементы производят в Германии (IfG, Institute for Scientific Instruments GmbH) и США (XOS Inc.).

В рентгеновских поликапиллярных оптических элементах рентгеновское излучение проходит через полые трубки — монокапилляры, собранные в пучки различных конфигураций. Прохождение излучения через монокапилляры происходит благодаря полному внешнему отражению от стенок.

Преимущества применения капиллярной оптики в микро-РФА в настоящее время общепризнаны. Капиллярную рентгеновскую оптику применяют практически все ведущие в области РФА фирмы-производители: Bruker, Stoe, EDAX, Oxford Instruments, FEI Company, Princeton Gamma-Tech, HORIBA, iXRF Systems, Kratos Analytical и др. В России опытные образцы рентгенофлуоресцентных приборов с использованием капиллярной оптики впервые созданы в ИРО [26].

Выбор оптических устройств для канала детектирования ограничен необходимостью обеспечения достаточно большого угла сбора рентгенофлуоресцентного излучения и широкого энергетического диапазона пропускания. Поэтому для этой цели используют поликапиллярные полулинзы или конические коллиматоры [27, 28], которые позволяют "собирать" флуоресцентное излучение с малой площади объекта на входное окно детектора.

3D-МИКРО РФА И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ ТОМОГРАФИЯ

Схожим методом, который также позволяет получать 3D-информацию об элементном распределении, является метод рентгенофлуоресцентной компьютерной томографии [29]. Метод характеризуется малой скоростью сканирования объекта и необходимостью его вращения. В 3D-микро РФА для получения информации о глубине образец необходимо перемещать вдоль оси, перпендикулярной к его поверхности (рис. 1, направление Z'). Это снижает время сканирования по сравнению с томографией, особенно при исследовании слоистых структур. 3D-рентгенофлуоресцентная микротомография позволяет реализовать пространственное разрешение до 50 нм.

Необходимость вращения образца ограничивает максимально допустимые размеры исследуемого объекта. Реальные значения пространственного разрешения для 3D-микро РФА составляют порядка нескольких десятков микрон [5, 6]. Тем не ме-

нее повышенный интерес к методу 3D-микро РФА в течение последнего десятилетия способствовал как общему развитию теории метода, так и разностороннему его применению.

МОДИФИКАЦИИ КОНФОКАЛЬНОЙ СХЕМЫ 3D-МИКРО РФА

К настоящему времени реализовано немало попыток создания конфокальных схем 3D-микро РФА, в основном заключающихся в применении различных комбинаций рентгеновских оптических элементов в каналах возбуждения и детектирования и геометрии схем измерений.

Известны методы оптимизации 3D-микро РФА легких элементов, основанные на использовании дополнительного источника возбуждения для повышения интенсивности первичного излучения [30, 31] и вакуумировании [6] области анализа.

Конфокальные схемы, включающие две независимые микрофокусные рентгеновские трубки с Cr- и Mo-анодами [30], рентгеновские трубки с Mo-анодами [31], поликапиллярные линзы в каналах возбуждения и полулинзу в канале детектирования, позволили зарегистрировать флуоресцентное излучение легких элементов при атмосферных условиях. Аналогичный результат получен в [6], где возбуждение анализируемых элементов излучением рентгеновской трубки с Mo-анодом осуществлялось в вакуумируемой камере.

Методом 3D-микро РФА, реализованным в [32], исследовались процессы на границе раздела сред "твердое вещество—жидкость". Объект исследования помещался в пластиковую кювету, наполненную раствором.

Оригинальный подход для реализации метода 3D-микро РФА на основе сочетания принципов рентгеновской томографии и техники конфокального 3D-микро РФА [33] позволил провести исследования микроскопических включений в натуральном бриллианте с пространственным разрешением порядка 0.5–5 мкм. Отличительной особенностью данной схемы является применение вращения образца по аналогии с техникой получения томографических изображений.

Схема 3D-микро РФА, предложенная в [34], основана на применении системы зеркал Киркпатрика—Бозе в канале возбуждения и поликапиллярной рентгеновской оптики в канале детектирования. Система Киркпатрика—Бозе представляет собой пару цилиндрических или сферических зеркал, позволяющих получать пучок излучения диаметром около 10 мкм. Применение в системе эллиптических зеркал дает фокусное пятно диаметром порядка 1 мкм. В данной работе установка позволила авторам достигнуть пространственного разрешения 50–70 мкм.

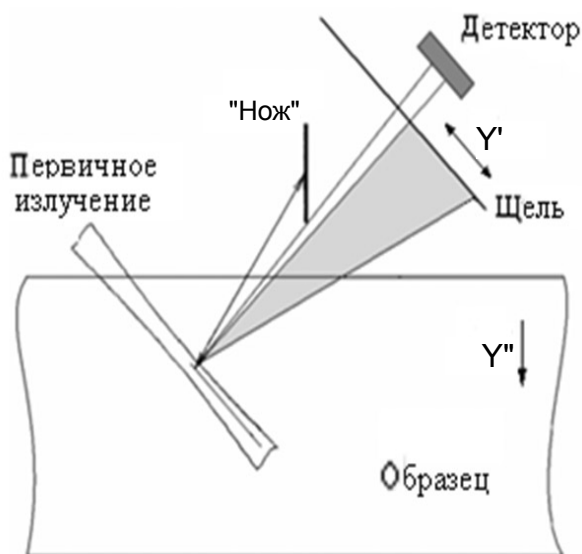


Рис. 2. Метод "края ножа"

В работе [35] продемонстрирована возможность реализации метода 3D-микроскопии РФА в условиях геометрии полного внешнего отражения флуоресцентного излучения. Изменение значений углов регистрации в малом диапазоне позволило провести ряд селективных по глубине измерений на примере образца японского лака, имеющего слоистую структуру в приповерхностной области.

Наряду с конфокальной схемой 3D-микроскопии РФА может быть также реализован методом "края ножа".

3D-МИКРО РФА МЕТОДОМ "КРАЯ НОЖА"

В 2006 г. А.А. Бжеумихов запатентовал другой способ реализации метода 3D-микроскопии РФА [36]. Суть его изобретения состоит в том, что для измерения распределения элементов по поверхности применяется метод "края ножа": между образцом и детектором располагается острый край сильно поглощающего материала. Дополнительным элементом в этой схеме является узкая щель, расположенная перед детектором, при этом сканирование по глубине может быть реализовано перемещением объекта вдоль вертикальной оси Y'' (рис. 2) [37].

Переход "свет—тень" содержит информацию о распределении элементов в приповерхностном слое образца. Для измерения этого распределения на детекторе установлена щель, которая вместе с детектором перемещается в направлении Y' , перпендикулярном к оси регистрируемого флуоресцентного излучения.

Этот метод не требует точной юстировки, как в случае применения фокусирующей оптики в канале детектирования. Кроме анализа распределения элементов по глубине объекта можно получать информацию о поверхностной структуре объекта.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ 3D-МИКРО РФА

Несмотря на активное развитие метода в последние годы, обоснование количественного 3D-микроскопии РФА находится еще на ранней стадии.

Традиционный количественный РФА основан на построении калибровочных зависимостей с использованием стандартных образцов. Для проведения количественного 3D-микроскопии РФА могут применяться специально изготовленные стандартные образцы со слоистой структурой [38, 39]. Однако к таким стандартным образцам предъявляются высокие требования по микрооднородности. Необходимо соблюдать соответствие последовательности слоев стандартного образца исследуемому и учитывать эффекты, связанные с поглощением и возбуждением флуоресценции в верхних слоях, особенно для легких элементов.

Наибольшее внимания заслуживает количественный 3D-микроскопии РФА методом фундаментальных параметров (МФП) [7]. Применение МФП определяет необходимость разработки наиболее точных физических моделей возбуждения и детектирования аналитического сигнала, а также частных решений для конкретных областей применения [40].

Для количественной оценки метода применяются понятия разрешения и чувствительности, в основе которых лежит учет самопоглощения внутри конфокального объема. В [7, 41] показано, что пространственное разрешение метода 3D-микроскопии РФА характеризуется конфокальным объемом, имеющим форму эллипсоида. Сама величина пространственного разрешения характеризуется тремя значениями, измеренными вдоль осей X , Y , Z конфокального объема (рис. 1).

На практике эти значения измеряются сканированием диафрагмой в фокальной плоскости рентгенооптических элементов или с помощью тонкой металлической фольги [6, 8, 32] и проволок [31]. Однако точные значения параметров конфокального объема определить затруднительно из-за сильной энергетической зависимости передачи излучения поликапиллярной линзой [21]. Как сообщается в [7], самым подходящим приближением для описания конфокального объема, представляющего собой распределение интенсивности в области перекрытия фокусов, принято считать двумерную функцию Гаусса.

Для корректного количественного анализа необходима разработка адекватной модели описания

интенсивности рентгеновской флуоресценции, возбуждаемой в конфокальном объеме и претерпевающей поглощение на пути к системе детектирования. Первичная флуоресценция зависит не только от массовой доли элементов в образце, но и от их объемной плотности. Это объясняется тем, что число регистрируемых фотонов зависит от числа атомов вещества, находящихся внутри анализируемого объема [41].

Существующий теоретический подход для вычисления интенсивности первичной рентгеновской флуоресценции [7, 41] основывается на описании пространственных параметров конфокального объема и допускает, что возбуждение осуществляется монохроматическим излучением.

Подход, применяемый для описания канала детектирования, предполагает, что конфокальный объем представляет собой точечный источник рентгенофлуоресцентного излучения. Однако это предположение является весьма условным. Распределение потока излучения в приближении, что излучающий объем является точечным источником, на входе конического коллиматора изучено недостаточно. Тем не менее считают, что распределение плотности потока излучения на входе коллиматора также гауссово.

Предельную глубину регистрации в 3D-микро РФА определяют нижние пределы обнаружения и матричные коэффициенты поглощения. Предельная глубина регистрации флуоресцентного излучения существенно зависит от энергии регистрируемой флуоресценции, энергии первичного излучения, полихроматичности первичного спектра, углов падения и отражения, элементного состава образца. Все это может привести к некорректным результатам при проведении 3D-микро РФА гетерогенных объектов, поэтому вопрос о коррекции эффектов поглощения пока остается открытым [42].

По данным исследований простейших двухслойных структур, в случае тяжелой матрицы информация от нижнего слоя может быть зарегистрирована, если толщина верхнего слоя составляет порядка нескольких десятков микрон. Для легких матриц, например при исследовании биологических объектов, эта величина достигает порядка миллиметра [42–45].

Возбуждение синхротронным излучением позволяет реализовать предельную глубину регистрации на порядок выше, чем при использовании рентгеновских трубок [9, 10]. Однако на базе громоздких источников синхротронного излучения создание настольных лабораторных устройств для проведения 3D-микро РФА затруднительно.

На сегодняшний день уровень развития метода 3D-микро РФА, реализованного по конфокальной схеме с рентгеновской трубкой, позволяет достигать успешных результатов в исследованиях с разрешением по глубине.

ПРИМЕНЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ 3D-МИКРО РФА

Метод 3D-микро РФА нашел применение в различных областях исследований. Первым и самым популярным применением метода является исследование археологических и культурных объектов [5, 6]. Метод 3D-микро РФА позволяет неразрушающим способом изучать индивидуальные характеристики объекта.

Возможности метода позволяют исследовать особенности используемых материалов (покрытия, краски, пигменты), их происхождение, элементный состав, толщину, продукты коррозии и ее причину [45–49]. Исследование древних фресок позволило получить информацию о технике изобразительного искусства, палитре красок, о датировании объектов культурного наследия.

С помощью 3D-микро РФА проводились исследования геологических объектов, например анализ микровключений в природном алмазе [50, 51]. В биологии метод также нашел применение [42–45].

В работе [42] продемонстрирована возможность проведения топологических исследований тканей зубов. Конфокальный микроанализ использовался для исследования распределения элементов в теле дафнии магна как индикатора состояния экосистемы [52]. В [31] опубликованы результаты 3D-элементного картирования семян.

Возможность получения трехмерных распределений нашла успешное применение также в пищевой химии [53]. Исследование образцов риса в процессе экстрагирования из него тяжелых металлов позволило авторам показать, что наиболее богат различными элементами приповерхностный слой зерен.

В [32] показано, что метод может применяться для изучения химических реакций на электродах, коррозии металлов, границ раздела "газ—твердое вещество", "жидкость—твердое вещество", поглощения молекул, роста тонких пленок, химических реакций окисления и катализа. Эти химические реакции важны для создания новых материалов и развития технологий производства полупроводниковых устройств.

Трехмерный микроанализ может использоваться для определения элементного состава, структуры многокомпонентных систем (многослойных покрытий, полупроводниковых структур), а также для определения толщин исследуемых слоев [54]. Возможность точного определения микроскопических характеристик позволяет быстро анализировать и идентифицировать вещества или обнаруживать дефекты.

Методом 3D-микро РФА проведен ряд экологических исследований. Так, в [34, 55] показана возможность проведения трехмерного анализа аз-

розольных частиц для проверки качества воздуха. Исследование разреза веточки микрофилы [34] позволило авторам оценить уровень загрязнения окружающей среды, исследовать процесс транспортировки элементов растением.

3D-микро РФА, реализованный как на источниках синхротронного излучения, так и в лабораторных условиях, позволил достигнуть новых успешных результатов при исследовании объектов с возможностью разрешения по глубине. Развитие математической модели метода, а также появление новых стандартных образцов позволяют говорить о новом этапе в развитии методической базы методов РФА.

Растущий интерес к трехмерному микроанализу обуславливает потребность разработки новых подходов для приборной реализации метода. Оптимизация параметров рентгенооптической схемы и методов 3D-микро РФА способствует преодолению ограничений, накладываемых на метрологические характеристики метода.

Методы реализации 3D-микро РФА являются перспективной базой для создания прибора, сочетающего в себе преимущества традиционного метода РФА и при этом обладающего новыми аналитическими возможностями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scruggs B., Haschke M., Herczeg L., Nicolosi J.* XRF mapping: new tools for distribution analysis // *Advances in X-ray Analysis*. 2000. V. 42. P. 19–25.
2. *Sugihara K., Satoh M., Hayakawa Y., Saito A., Sasaki T.* Applications of micro XRF for the analysis of traditional Japanese "ainu" glass beads and other artifacts // *Advances in X-ray Analysis*. 2000. V. 42. P. 161–170.
3. *Fitzgerald S.* Non-destructive micro-analysis of art and archaeological objects using micro-XRF // *Archeometriai Műhely*. 2008. V. 3. P. 73–78.
4. *Fukumoto N., Kobayashi Y., Kurahashi M., Kojima I.* X-ray fluorescent spectroscopy with a focused X-ray beam collimated by a glass capillary guide tube and element mapping of biological samples // *Spectrochimica Acta*. B. 1999. V. 54. P. 91–98.
5. *Kanngießer B., Malzer W., Reiche I.* A new 3D micro X-ray fluorescence analysis setup — first archaeometric applications // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2003. V. 211. P. 259–264.
6. *Kanngießer B., Malzer W., Rodriguez A.F., Reiche I.* Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup // *Spectrochim. Acta*. B. 2005. V. 60. P. 41–47.
7. *Malzer W.* 3D micro X-ray fluorescence analysis // *The Rigaku Journal*. 2006. V. 23. P. 40–47.
8. *Lin X., Wang Z., Sun T., Pan Q., Ding X.* Characterization and applications of a new tabletop confocal micro X-ray fluorescence setup // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2008. V. 266. P. 2638–2642.
9. *Woll A.R., Mass J., Bisulca C., et al.* Development of confocal X-ray fluorescence (XRF) microscopy at the Cornell high energy synchrotron source // *Appl. Phys. A*. 2006. V. 83. P. 235–238.
10. *Janssens K., Proost K., Falkenberg G.* Confocal microscopic X-ray fluorescence at the HASYLAB microfocus beamline: characteristics and possibilities // *Spectrochim. Acta*. B. 2004. V. 59. P. 1637–1645.
11. *Gibson W.M., Kumakhov M.A.* Applications of X-ray and neutron capillary optics // *Proc. SPIE*. 1993. V. 1736. P. 172–189.
12. *Kumakhov M.A.* Capillary optics and their use in X-ray analysis // *X-ray Spectrometry*. 2000. V. 29. P. 343–348.
13. *Havrilla G.J., Gao N.* Dual-polycapillary micro X-ray fluorescence instrument // 51st Annual Denver X-ray Conference, Colorado Springs, USA. Book of abstracts. 2002.
14. *Кумахов М.А.* Авт. свид. СССР № 1322888 (1984).
15. Патент России N 02096353, 20.11.97.
16. *Аркадьев В.А., Кумахов М.А.* Многократное отражение рентгеновского излучения на изогнутой поверхности // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1986. № 10. С. 25–32.
17. *Романов А.Ю., Дмитриев И.В., Акулов А.Ю.* Экспериментальное исследование оптических свойств поликапиллярной оптики Кумахова в энергетическом диапазоне рентгеновского излучения 5–70 кэВ // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2005. № 2. С. 17–22.
18. *Romanov A.Yu.* Polycapillary X-ray microbeams // *Proc. SPIE*. 2008. V. 7077. 70770V. URL: (http://x-ray-tubes.ru/articles/2008_ProceedingsofSPIE_7077_32.pdf).
19. *Золотов Ю.А.* Рентгеновская оптика М.А. Кумахова // *Журнал аналитической химии*. 2008. Т. 63, № 3. С. 229–230.
20. *Ревенко А.Г., Дабагов С.Б.* Развитие рентгенофлуоресцентного анализа в России в 1999–2000 гг. (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2002. Т. 68, № 5. С. 3–14.
21. *Matsuda A., Nodera Y., Nakano K., Tsuji K.* X-ray energy dependence of the properties of the focused beams produced by polycapillary X-ray lens // *Analytical Sciences*. 2008. V. 24. P. 843–846.
22. *Haschke M., Theis U.* Examination of the excitation performance of different capillary optics // *Mikrochimica Acta*. 2000. V. 133. P. 59–63.
23. *Gao N., Ponomarev I.* Polycapillary X-ray optics: manufacturing status characterization and the future of the technology // *X-Ray Spectrom.* 2003. V. 32. P. 186–194.
24. *Haschke M., Haller M.* Examination of polycapillary lenses for their use in micro-XRF spectrometers // *X-Ray Spectrom.* 2003. V. 32. P. 239–247.
25. *Sun T., Liu Z., Li Y., et al.* Performances of capillary X-ray optics for confocal three-dimensional micro-X-ray fluorescence technology // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2009. V. 606. P. 829–832.
26. URL: (<http://www.xrayoptic.ru/focus2.htm>).
27. *Bjeoumikhov A.A., Langhoff N., Schmalz J., et al.* Polycapillary conic collimator for micro-XRF // *Proc. SPIE*. 1998. V. 3444. P. 430–435.
28. *Fiorini C., Longoni A., Bjeoumikhov A.* A new detection system with polycapillary conic collimator for

- high-localized analysis of X-ray fluorescence emission // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001. V. 48. P. 268–271.
29. Simionovici A.S., Chukalina M., Schroer C.G., et al. High-resolution X-ray fluorescence microtomography of homogeneous samples // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2000. V. 47. P. 2736–2740.
 30. Tsuji K., Nakano K. Development of confocal 3D micro-XRF spectrometer with dual Cr–Mo excitation // X-Ray Spectrom. 2007. V. 36. P. 145–149.
 31. Tsuji K., Nakano K., Ding X. Development of confocal micro X-ray fluorescence instrument using two X-ray beams // Spectrochim. Acta. B. 2007. V. 62. P. 549–553.
 32. Tsuji K., Yonehara T., Nakano K. Application of confocal 3D micro-XRF for solid/liquid interface analysis // Analytical Sciences. 2008. V. 24. P. 99–103.
 33. Vincze L. Confocal X-ray fluorescence imaging and XRF tomography for three-dimensional trace element microanalysis // Microsc. Microanal. 2005. V. 11, Suppl. S02. P. 682–683.
 34. Sun T., Ding X., Liu Z., et al. Characterization of a confocal three-dimensional micro X-ray fluorescence facility based on polycapillary X-ray optics and Kirkpatrick-Baez mirrors // Spectrochim. Acta. B. 2008. V. 63. P. 76–80.
 35. Tsuji K., Delalieux F. Feasibility study of three-dimensional XRF spectrometry using μ -X-ray beams under grazing-exit conditions // Spectrochimica Acta. B. 2003. V. 58. P. 2233–2238.
 36. Патент России N 02300756, 2007.
 37. Bjeoumikhov A., Bjeoumikhova S., Wedell R., et al. A new method of depth sensitive micro-X-ray fluorescence analysis // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2006. V. 248. P. 142–149.
 38. Schaumann I., Malzer W., Mantouvalou I., et al. Preparation and characterization of polymer layer systems for validation of 3D Micro X-ray fluorescence spectroscopy // Spectrochimica Acta. B. 2009. V. 64. P. 334–340.
 39. Mans C., Hanning S., Simons C., et al. Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis // Spectrochim. Acta. B. 2007. V. 62. P. 116–122.
 40. Janssens K., Wout De Nolf, Geert Van Der Snickt, et al. Recent trends in quantitative aspects of microscopic X-ray fluorescence analysis // Trends in Analytical Chemistry. 2010. V. 29, N 6. P. 464–478.
 41. Malzer W., Kamngießer B. A model for the confocal volume of 3D micro X-ray fluorescence spectrometer // Spectrochimica Acta. B. 2005. V. 60. P. 1334–1341.
 42. Perez R.D., Sanchez H.J., Perez C.A., Rubio M. Latest developments and opportunities for 3D analysis of biological samples by confocal μ -XRF // Radiation Physics and Chemistry. 2010. V. 79. P. 195–200.
 43. Perez R.D., Rodriguez S.M., Sanchez H.J., Rubio M., Perez C.A. 3D analysis of biological samples by confocal μ XRF // LNLS Activity report 2007. Brazilian Synchrotron Light Laboratory. P. 1–2.
 44. Nakano K., Tsuji K. Development of confocal 3D micro XRF spectrometer and its application to rice grain // Bunseki Kagaku. 2006. V. 55, № 6. P. 427–432.
 45. Bulska E., Wysocka L.A., Wierzbicka M.H., et al. In vivo investigation of the distribution and the local speciation of Selenium in *Allium cepa* L. by means of microscopic X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and confocal microscopic X-ray fluorescence analysis // Anal. Chem. 2006. V. 78. P. 7616–7624.
 46. Smit Z., Janssens K., Proost K., Langus I. Confocal μ -XRF depth analysis of paint layers // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 219, 220. P. 35–40.
 47. Tsuji K., Nakano K. Nondestructive elemental depth profiling of Japanese lacquerware "Tamamushi-nuri" by confocal 3D-XRF analysis in comparison with micro GE-XRF // X-Ray Spectrom. 2009. V. 38. P. 446–450.
 48. URL: (http://www.eu-artech.org/files/Ext_ab/Reiche.pdf).
 49. Woll A.R., Bilderback D.H., Gruner S., et al. Confocal X-ray fluorescence (XRF) microscopy: a new technique for the nondestructive compositional depth profiling of paintings // Materials Research Society Symp. Proc. 2005. V. 852. OO2.5.1–OO2.5.10.
 50. Vekemans B., Vincze L., Brenker F.E., Adams F. Processing of three-dimensional microscopic X-ray fluorescence data // J. Anal. At. Spectrom. 2004. V. 19. P. 1302–1308.
 51. Vincze L., Vekemans B., Brenker F.E., et al. Three-dimensional trace element analysis by confocal X-ray microfluorescence imaging // Anal. Chem. 2004. V. 76. P. 6786–6791.
 52. De Samber B., Silversmit G., Evens R., et al. Combining confocal SR micro-XRF and absorption microtomography for studying a full factorial Zn exposure experiment on *Daphnia magna*. URL: (http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2007_report/part1/contrib/45/20990.pdf).
 53. Mihucz V.G., Silversmit G., Szalóki I., et al. Removal of some elements from washed and cooked rice studied by inductively coupled plasma mass spectrometry and synchrotron based confocal micro-X-ray fluorescence // Food Chemistry. 2010. V. 121, N 1. P. 290–297.
 54. Mantouvalou I., Malzer W., Schaumann I., et al. Reconstruction of thickness and composition of stratified materials by means of 3D Micro X-ray fluorescence spectroscopy // Anal. Chem. 2008. V. 80. P. 819–826.
 55. Sun T., Liu Z., Lic Y., et al. Quantitative analysis of single aerosol particles with confocal micro-X-ray fluorescence spectrometer // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2010. V. 622, N 1. P. 295–297.

ЗАО "Научные приборы", г. Санкт-Петербург
(Николаев В.И., Чижова Е.В.)

Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург (Чижова Е.В.)

Контакты: Чижова Екатерина Викторовна,
chizhova@sinstr.ru

Материал поступил в редакцию 29.11.2010.

THREE-DIMENSIONAL X-RAY MICROANALYSIS: DEVELOPMENT AND PROSPECTS OF THE METHOD (ANALYTICAL REVIEW)

V. I. Nikolaev¹, E. V. Chizhova^{1,2}

¹*Joint-Stock Company "Scientific Instruments", Saint-Petersburg*

²*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg*

This paper based on the analysis of the publications discusses the development of three-dimensional X-ray microanalysis (3D-micro-XRF). The progress of development for this trend during the last decade is considered. The variety of the confocal setups is shown. The realization of 3D-micro-XRF using knife-edge principle is noted. The foundation of quantification procedures in 3D-micro-XRF is mentioned. The capabilities for the application of the method are summarized. The possibility of a well-founded analytical method of principally new level is presented.

Keywords: 3D-micro X-ray fluorescence analysis, capillary X-ray optics, confocal set-up, confocal volume, "knife edge" method