

G01N 27/62 (2021.01)
G01Q 30/02 (2010.01)
H01J 49/26 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

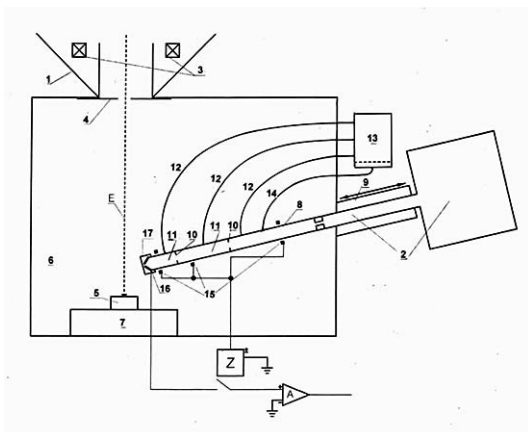
(21) Číslo přihlášky: **2022-405**
(22) Přihlášeno: **26.09.2022**
(40) Zveřejněno: **03.04.2024**
(Věstník č. 14/2024)
(47) Uděleno: **22.05.2024**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **03.07.2024**
(Věstník č. 27/2024)

(56) Relevantní dokumenty:
WO 2006/081 240 A1; WO 2004/068 131 A1; WO 2004/017 019 A1.

(73) Majitel patentu:
Ústav přístrojové techniky AV ČR, v.v.i., Brno,
Královo Pole, CZ
(72) Původce:
doc. Ing. Vilém Neděla, Ph.D., Kuřim, CZ
(74) Zástupce:
Ing. Libor Markes, patentový zástupce, Grohova
145/54, 602 00 Brno, Veveří

(54) Název vynálezu:
**Zařízení pro obrazovou a chemickou
spektroskopickou analýzu**

(57) Anotace:
Předmětem řešení je zařízení pro obrazovou a chemickou spektroskopickou analýzu organických a syntetických vzorků, které je tvořeno klasickým elektronovým mikroskopem nebo environmentálním rastrovacím elektronovým mikroskopem zaměřeným na vzorek umístěný na držáku v komoře vzorku zaplněné inertním plynem a dále je tvořeno hmotnostním spektrometrem, který nasává molekuly a ionty uvolněné ze vzorku elektronovým paprskem mikroskopu. Vstup iontů do spektrometru (2) je tvořen vstupní trubicí (8), kterou je spektrometr (2) suvně uložen ve stěně komory (6) vzorku mikroskopu a která je po délce rozdělena tlak omezujícími clonami (10) na řadu diferenciallyně čerpaných komor (11) s různými stupni vakua.



Zařízení pro obrazovou a chemickou spektroskopickou analýzu

Oblast techniky

5

Vynález se týká zařízení, které umožňuje simultánní obrazovou analýzu vzorku elektronovým mikroskopem a chemickou analýzu integrovaným hmotnostním spektrometrem.

10 Dosavadní stav techniky

V rastrovacím elektronovém mikroskopu dopadá na zkoumaný vzorek úzký paprsek primárních elektronů o energiích od jednotek do desítek kV. Primární elektrony uvolňují z povrchové vrstvy vzorku signální elektrony, které nesou informaci o jemné struktuře povrchu i materiálovém složení vzorku a v mikroskopu se detekují. Uvolňují se rovněž elektricky neutrální molekuly i nabitě částice hmoty vzorku – ionty, které rovněž nesou informaci, avšak jiného druhu než elektrony, o chemickém složení vzorku.

V běžných elektronových mikroskopech je vzorek umístěn a prohlížen v komoře vzorku v podmínkách hlubokého vakua. Ve vakuu se nachází také celá dráha primárních elektronů od zdroje až do komory vzorku, i kompletní dráha signálních elektronů od vzorku k senzoru – detektoru. Při zkoumání vzorků obsahujících látky, které se ve vakuu odpařují, jejichž struktura se po odparu hroutí, nebo u elektricky izolačních vzorků, nastávají u běžných mikroskopů problémy. To se týká např. biologických vzorků. Ke změně nebo ke zničení vzorku ve vakuu v důsledku vypařování může dojít dříve, než je zachycen jeho obraz. Proto byly vyvinuty tzv. environmentální rastrovací elektronové mikroskopy, které mají v komoře vzorku tlak blízký atmosférickému tlaku v jednotkách až tisících Pa, a tak umožňují zkoumat vzorky v plynném prostředí.

Environmentální mikroskopy jsou konstruovány tak, že svazek primárních elektronů převážnou část své dráhy od zdroje ke vzorku prochází tubusem ve vakuu při tlaku alespoň 10^{-2} Pa. Před vstupem do komory vzorku je zařazena jedna, nebo více clonami oddělených diferenciallyně čerpaných komor s postupně se zvyšujícím tlakem v řádu desetin až stovek Pa, zatímco v komoře vzorku je tlak v rozmezí 10^{-6} až 10^3 Pa, při kterém se vzorek nepoškodí. Svazek primárních elektronů prochází clonami mezi tubusem mikroskopu, diferenciallyně čerpanými komorami a komorou vzorku.

Ukazuje se jako užitečné zároveň s obrazovou analýzou prostřednictvím mikroskopu analyzovat chemické složení vzorku reprezentované neutrálními molekulami a nabitými ionty uvolněnými elektronovým paprskem za snížené nebo pokojové teploty, anebo po zahřátí vzorku aktivním ohřevem až na několik set °C, a to spektroskopickou metodou prostřednictvím hmotnostního spektrometru. To umožňuje získat o vzorku komplexnější informace. Zatím co hmotnostní spektrometr obvykle zjišťuje složení vzorku z relativně velké plochy nebo objemu, v kombinaci s elektronovou mikroskopií je možno lokálním ohřevem elektronovým svazkem selektovat oblast zájmu o velikosti jednotek mikrometrů až desítek nanometrů.

Hmotnostní spektrometr pracuje s dělením podle poměru m/Q , kde m je hmotnost a Q náboj fragmentu. Používá se pro určení hmotnosti částic, nebo stanovení elementárního složení vzorku nebo molekuly, a pro objasnění chemické struktury molekul. Princip hmotnostní spektrometrie je založen na ionizaci chemických sloučenin, tvorbě nabitých molekul nebo fragmentů molekul a měření jejich poměru hmotnosti k náboji.

Hmotnostní spektrometr je tvořen zdrojem iontů, hmotnostním analyzátozem, např. kvadrupólovým, který proud iontů rozčlení do drah podle hmotnostního poměru, a detektorem, na který navazuje zpracování sejmutých dat. Ve spojení spektrometru s klasickým elektronovým

nebo environmentálním elektronovým mikroskopem je zdrojem molekul a iontů komora vzorku, resp. oblast obklopující vzorek, na nějž působí paprsek elektronů. Hmotnostní analyzátor spektrometru funguje v prostředí velmi vysokého vakua 10^{-6} až 10^{-9} Pa. Ionty „nasávané“ v komoře vzorku mikroskopu je tedy třeba převést do prostoru spektrometru, jehož tlak se od tlaku v komoře vzorku může lišit o několik řádů. Jsou známa zařízení zaměřená na řešení tohoto problému.

GB 861409 popisuje přístroj pro rentgenovou spektrometrii, ve kterém elektronový paprsek mikroskopu prochází z vakuového prostředí tubusu diferenciálně čerpanou komorou, dopadá na vzorek umístěný ve vnější atmosféře a při tom vyvolává rentgenové záření. Rentgenové paprsky procházejí ve směru odkloněném od elektronového paprsku sérií diferenciálně čerpaných komor do komory, v níž je v hlubokém vakuu umístěn spektrometr.

US 2010/0229263 uvádí systém určený k zobrazení a analýze hmotnostního složení vzorku. Systém je tvořen ionizační oblastí o tlaku blízkém atmosférickému, držákem vzorku v ní umístěným, laserem zaměřeným na vzorek, hmotnostním spektrometrem v hlubokém vakuu, rozhraním propojujícím atmosférické a vakuované prostředí a optickým rastrovacím mikroskopem skenujícím vzorek. Částice, které ze vzorku uvolňuje laser, jsou nasávány kapilárou a vedeny na vstup spektrometru. Rozdíl tlaků mezi atmosférou a vakuem překlenuje ztráta tlaku v kapiláře.

Systém pro analýzu a zobrazování vzorku v ionizační oblasti za atmosférického tlaku nebo blízkého atmosférického tlaku podle WO 2006081240 A1 obsahuje držák vzorku, laser pro osvětlení vzorku, hmotnostní spektrometr, který má alespoň jednu vakuovou komoru, rozhraní atmosférického tlaku mezi ionizační oblastí a hmotnostním spektrometrem, skenovací mikroskop pro skenování vzorku s měnitelným odstupem od vzorku a vakuovou kapilární trysku pro nasávání částic, které jsou desorbovány laserem. Součástí systému je i ovládací, záznamové a zobrazovací zařízení. Neuvádí se možnost změny polohy spektrometru vzhledem ke vzorku, případně jeho vysunutí z komory vzorku.

WO 2004068131 popisuje hmotnostní analyzátor pro provádění analýzy s vysokým rozlišením v mikro-oblasti vzorku, která je vystavena účinku laserového paprsku. Zařízení neumožňuje obrazovou analýzu vzorku.

WO 2004017019 A1 uvádí zařízení rastrovacího mikroskopu s měřicí sondou v kombinaci s hmotnostním spektrometrem s ionizační jednotkou. Měřicí sonda má dutou špicí, která umožňuje, že k tvorbě iontů dochází jen na omezené ploše vzorku.

Vynález si klade za úkol navrhnout kompaktní integrované zařízení, které umožní komplexní simultánní obrazovou analýzu a spektroskopickou analýzu vhodnou zejména pro hodnocení polutantů ohrožujících životní prostředí.

Podstata vynálezu

Uvedený úkol splňuje zařízení pro obrazovou a spektroskopickou analýzu, zejména organických a syntetických vzorků, tvořené klasickým, nebo environmentálním rastrovacím elektronovým mikroskopem zaměřeným na vzorek umístěný na držáku v komoře vzorku ve vakuu, anebo zaplněné inertním plynem, a dále tvořené hmotnostním spektrometrem, který nasává molekuly a ionty uvolněné ze vzorku elektronovým paprskem mikroskopu, případně po zahřátí externím zdrojem tepla.

Podstata zařízení spočívá v tom, že vstup molekul a iontů do spektrometru je tvořen relativně krátkou vstupní trubicí, kterou je spektrometr suvně uložen ve stěně komory vzorku mikroskopu

a která je po délce rozdělena tlak omezujícími clonami na řadu diferenciálně čerpaných komor s různými stupni vakua.

5 Tlak omezující clony oddělujících diferenciálně čerpané komory mohou být vyměnitelné v závislosti na velikosti tlaku plynu v komoře mikroskopu.

Aby se zamezilo kondenzaci plynu v diferenciálně čerpaných komorách, mohou být diferenciálně čerpané komory vyhřívány.

10 Detekční elektrody detektoru signálních elektronů mikroskopu mohou být umístěny na vstupu vstupní trubice spektrometru.

Vstup vstupní trubice může být opatřen odnímatelným těsnicím krytem nasazeným při odstaveném spektrometru nebo jeho kalibraci.

15 Držák vzorku může být ohříván.

Diferenciálně čerpané komory jsou evakuovány soustavou vývěv, která může být integrována s plynovým chromatografem, jehož vstup a výstupní trubice jsou propojeny se vstupní trubicí spektrometru za účelem časové segmentace měřeného signálu ve chromatografu vedoucí k podstatnému zpřesnění chemické analýzy hmotnostním spektrometrem.

25 Objasnění výkresu

Vynález bude dále objasněn pomocí výkresu, na němž je na obr. 1 schéma předmětného zařízení pro obrazovou a chemickou spektroskopickou analýzu, zejména organických a syntetických vzorků.

30 Příklady uskutečnění vynálezu

Zařízení pro obrazovou a chemickou spektrometrickou analýzu, jehož schéma je na obr. 1, je tvořeno klasickým, nebo environmentálním rastrovacím elektronovým mikroskopem a hmotnostním spektrometrem 2. Mikroskop má objektiv 1 opatřený cívkami 3 usměrňujícími elektronový paprsek E, který prochází clonou 4 mikroskopu a skenuje vzorek 5 umístěný v komoře 6 vzorku na držáku 7 vzorku. Komora 6 vzorku je zaplněna inertním plynem o tlaku od 10^{-6} Pa až do 10^3 Pa, tedy až do tlaku blízkému atmosférickému tlaku.

40 Hmotnostní spektrometr 2 má na vstupu trubici 8, kterou nasává ionty uvolněné ze vzorku 5 elektronovým paprskem E mikroskopu, případně za asistence aktivního ohřevu vzorku 5. Spektrometr 2 je prostřednictvím vstupní trubice 8 suvně uložen ve stěně komory 6 vzorku mikroskopu. Posuv spektrometru 2 ve směru šipky zajišťuje posuvný mechanismus 9. Posuv je řízen elektronikou a počítačem, což umožňuje zasunout spektrometr 2 do blízkosti vzorku 5 a
45 zvýšit tím jeho detekční účinnost a dynamiku měření. Trubice 8 spektrometru 2 je po délce rozdělena clonami 10, které prostor trubice 8 člení na jednotlivé diferenciálně čerpané komory 11 a vymezují rozdíly tlaku mezi sousedními komorami 11. Komory 11 jsou napojeny prostřednictvím kanálů 12 na soustavu 13 vakuových čerpadel, která v diferenciálně čerpaných komorách 11 udržují různé nízký tlak plynu, až po tlak blížící se vakuu, potřebný pro činnost
50 hmotnostního spektrometru 2. V praktickém provedení budou kanály 12 integrovány do vstupní trubice 8 spektrometru a budou se posunovat spolu se spektrometrem 2.

Komory 11 jsou osazeny tlakoměry pro ochranu analyzátoru spektrometru 2. Soustava 13 vakuových čerpadel je integrována s chromatografem, jehož výstupní trubice 14 ústí do trubice 8 před hmotnostní analyzátor spektrometru 2. V případě, že bude plynový chromatograf připojen,
55

bude jedna ze clon 10 uzavřena tak, aby analyzovaný plyn proudil do hmotnostního spektrometru 2 přes plynový chromatograf. Ve smyslu toku plynu bude tedy plynový chromatograf hmotnostnímu spektrometru 2 předřazen. Pro zajištění požadovaných tlaků plynu pro současnou činnost plynového chromatografu a hmotnostního spektrometru 2 je využita soustava 13 vakuových čerpadel. V případě, že chromatograf použit nebude, clony 10 budou pro analyzovaný plyn průchozí, a ten bude analyzován pouze hmotnostním spektrometrem 2.

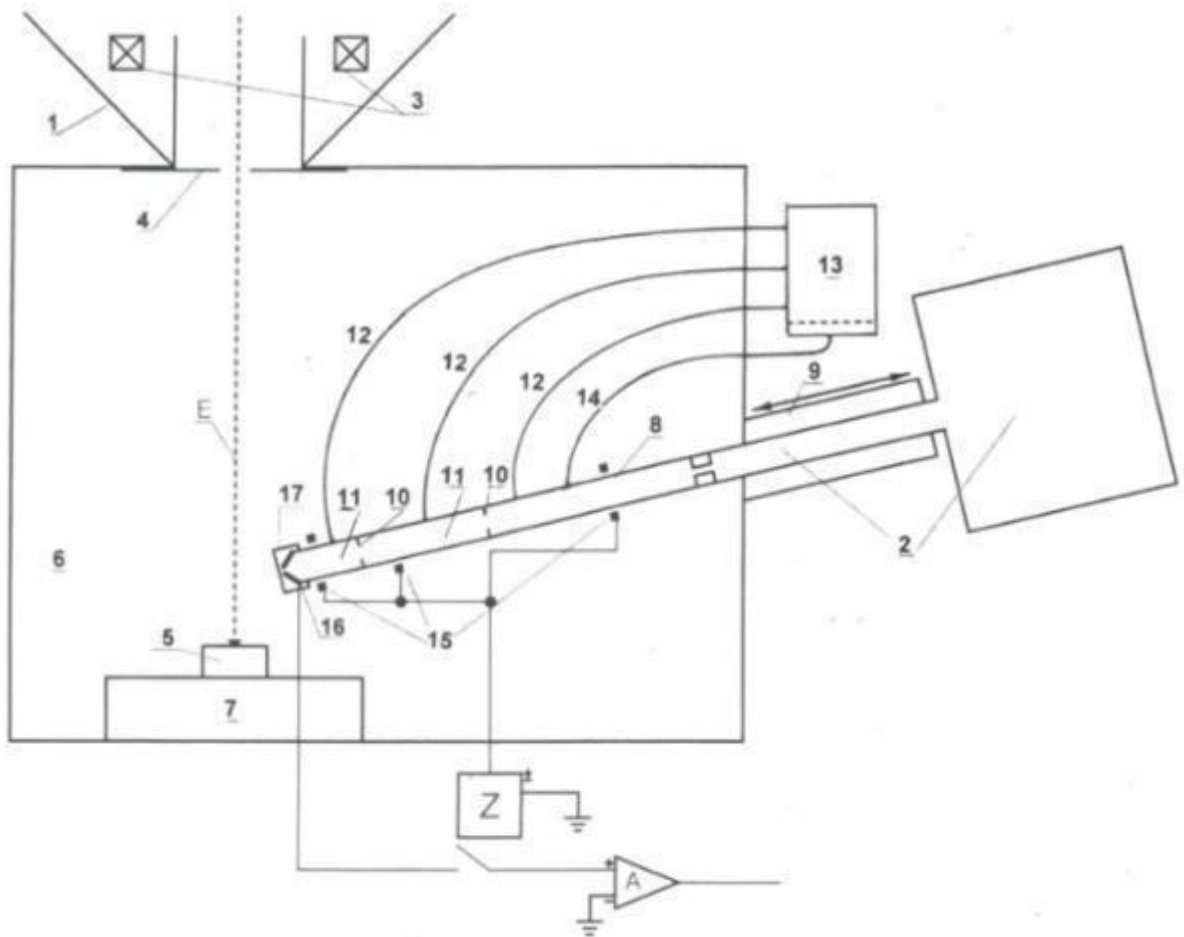
Diferenciálně čerpané komory 11 jsou vyhřívány topnými tělesy 15, která jsou napájena ze zdroje Z, a kterými lze obsah komor ohřívát na teploty řádově stovek °C. Na vstupu do trubice 8 jsou umístěny detekční elektrody 16 mikroskopu napojené na zesilovač A jimi vysílaného signálu. Detekční elektrody 16 umožňují záznam obrazu vzorku mikroskopem při zasunutém hmotnostním spektrometru 2 do různé vzdálenosti od držáku 7 vzorku 5, zejména v jeho blízkosti. Na vstupu trubice 8 může být odnímatelně nasazen těsnicí kryt 17, oddělující prostředí komory 6 vzorku od spektrometru 2, aby při jeho odstávce nebyl obsah trubice 8 čerpán vývěvami mikroskopu a byla umožněna přesná kalibrace spektrometru 2 kalibračními plyny. Držák 7 vzorku může být vyhříván; pak se bude kombinovat ohřev vzorku 5 prostřednictvím držáku 7 s ohřevem paprskem E elektronů. Vzorky 5 mohou být při tomto uspořádání analyzovány ve skupenství pevném, kapalném i plynném.

Zařízení najde široké uplatnění ve vědě, výzkumu i průmyslové praxi. Příkladem může být využití pro hodnocení environmentálních rizik způsobených znečištěním životního prostředí mikroplasty s možností jejich plošné a následně i lokální identifikace v živých i neživých vzorcích. Zařízení umožňuje obrazovou analýzu vzorků a chemickou analýzu reziduálních plynů vznikajících pyrolýzou na vyhříváném držáku vzorku.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Zařízení pro obrazovou a chemickou spektroskopickou analýzu organických a syntetických vzorků tvořené elektronovým mikroskopem nebo environmentálním rastrovacím elektronovým mikroskopem zaměřeným na vzorek umístěný na držáku (7) v komoře (6) vzorku zaplněné inertním plynem a dále tvořené hmotnostním spektrometrem (2) se vstupem pro molekuly a ionty uvolněné ze vzorku elektronovým paprskem mikroskopu, **vyznačující se tím**, že spektrometr (2) zahrnuje vstupní trubici (8) pro vstup iontů, která je suvně uložena ve stěně komory (6) vzorku mikroskopu a která je po délce rozdělena tlak omezujícími clonami (10) na řadu diferenciálně čerpaných komor (11) s různými stupni vakua.
- 10 2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že tlak omezující clony (10) oddělující diferenciálně čerpané komory (11) jsou vyměnitelné.
3. Zařízení podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že diferenciálně čerpané komory (11) jsou opatřeny ohřevem.
- 15 4. Zařízení podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že na vstupu vstupní trubice (8) spektrometru jsou umístěny detekční elektrody (16) mikroskopu.
5. Zařízení podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že vstup vstupní trubice (8) je opatřen odnímatelným těsnicím krytem (17) k nasazení při odstavení spektrometru (2) nebo jeho kalibraci.
- 20 6. Zařízení podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že držák (7) vzorku je opatřen ohřevem.
- 25 7. Zařízení podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že diferenciálně čerpané komory (11) jsou připojeny k soustavě (13) vývěv, která je integrována s plynovým chromatografem, jehož vstup a výstupní trubice (14) jsou propojeny se vstupní trubicí (8) spektrometru (2).

1 výkres



Obr. 1