

# ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ФИТОСЫРЬЕ

Беляцкий В.Н. (БГМУ)

**Актуальность.** Учитывая возрастающую антропогенную нагрузку на окружающую среду, определение минеральных компонентов в фитосырье является актуальным. Особую значимость данный вопрос приобрел в связи с выбросами токсичных металлов в ряде производств и при работе автомобильного транспорта.

Одним из наиболее предпочтительных методов для таких применений является метод рентгеновской флуоресценции

## Описание метода рентгеновской флуоресценции.

Как известно из курса физики, рентгеновские лучи коротких длин волн называют жесткими, а длинноволновые — мягкими. Мягкое рентгеновское излучение чаще всего получается в рентгеновских трубках и является тормозным, т. е. бесструктурным. При дальнейшем увеличении энергии излучения оно становится характеристическим, и его появление не может быть объяснено тормозными эффектами при взаимодействии потока электронов с веществом. Такой процесс более вероятен при энергии связи электрона с ядром, превышающей 1 кэВ.

Характеристическое рентгеновское излучение является жестким. Оно выбивает электроны на внутренних оболочках атомов, что приводит к образованию вакансии на внутреннем электронном уровне. При появлении такой вакансии на ближайшей к ядру оболочке (например, 1s) на нее начнут переходить электроны с более удаленных уровней (например, 2p, 3p). При этом будут испускаться кванты энергии с  $h\nu_{1,2} = E_1 - E_2$ , которая равна разности энергий электрона на исходной и конечной оболочке. Энергия этих квантов велика и соответствует рентгеновскому диапазону. Спектр возникающего таким образом характеристического рентгеновского излучения состоит из групп отдельных линий, соответствующих переходам электронов между внутренними оболочками атомов. Поскольку состояние всех электронов в атоме определяется зарядом ядра, такие энергии достаточно характеристичны и позволяют надежно проводить качественный анализ, а также с точностью до 30 % количественный анализ.

Таким образом, метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии основан на анализе спектра излучения, возникающего после облучения образца потоком электронов или жестким рентгеновским излучением (потоком  $\gamma$ -квантов).

Энергия рентгеновского кванта может расходоваться на выбивание электрона с еще более высоколежащей орбитали (Оже-процесс) и сопровождаться выбросом так называемого Оже-электрона. Оже-электронная спектроскопия является самостоятельным методом исследования, широко применяемом в микро- и нанoeлектронике, поскольку вылет электрона без энергетических потерь происходит максимум из 10 верхних атомных слоев материала.

Следует отметить, что в методе рентгенофлуоресцентного анализа при наличии подходящего источника излучения можно определять содержание практически всех химических элементов без дополнительной пробоподготовки.

## **ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ**

### **Методы определения низких и сверхнизких концентраций металлов в объектах окружающей среды.**

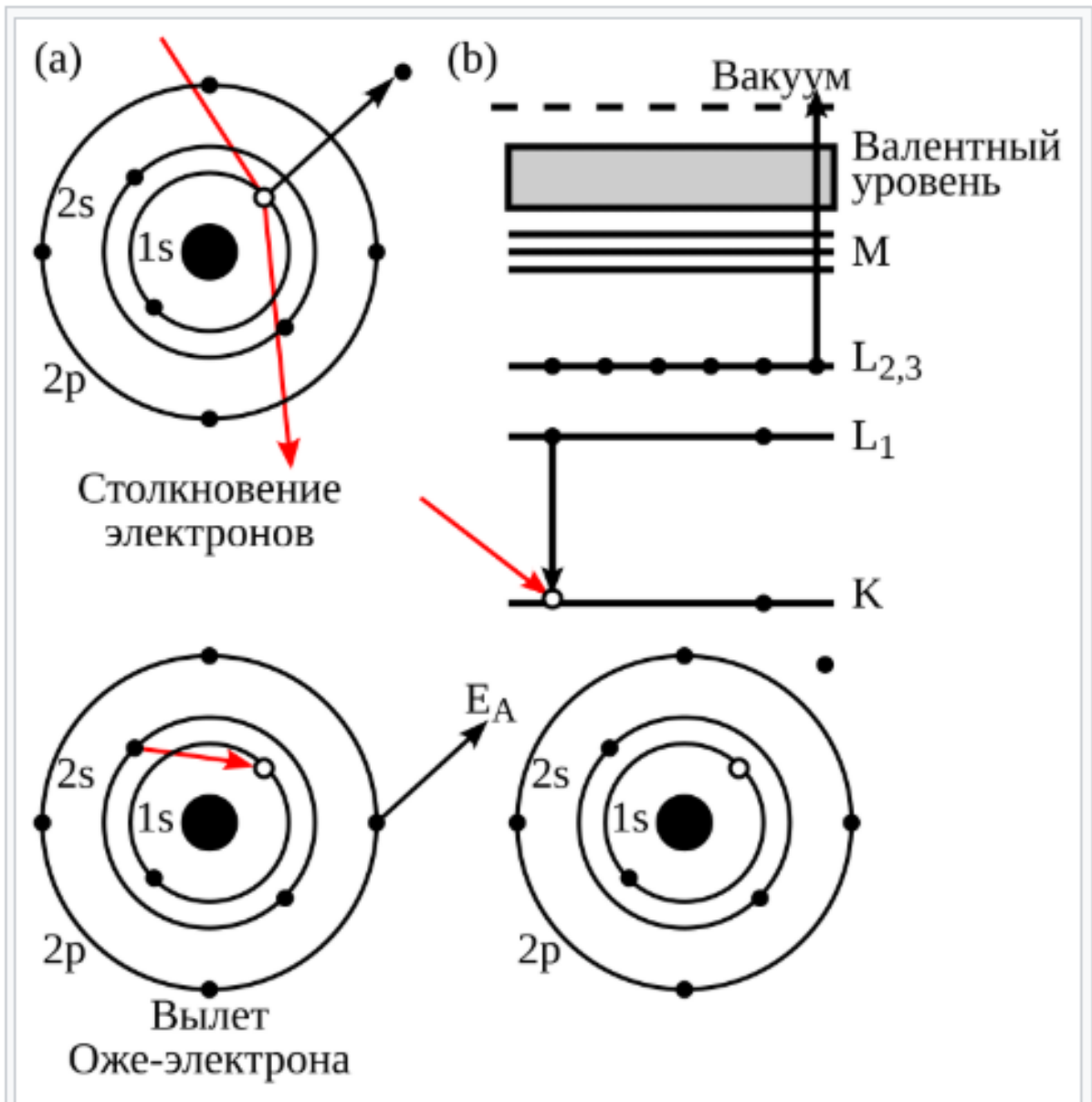
- Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС);
  - Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС);
  - Рентгеновская флуоресценция (РФЛС) или (РФС).
- и другие.

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С АТОМАМИ МЕТАЛЛОВ**

1) Первичное рентгеновское излучение достаточно высокой энергии (порядка 1000 эВ) проникает в атом и выбивает электрон с *внутренней оболочки*. По уравнению фото эффекта Эйнштейна-Столетова, можно рассчитать энергию связи –электрон-ядро. При наличии очень точного оборудования, этот фотоэлектрон несет информацию не только о природе металла, но и о его валентном состоянии. (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия -РФЭС), что особенно важно для микро- и нанoeлектроники

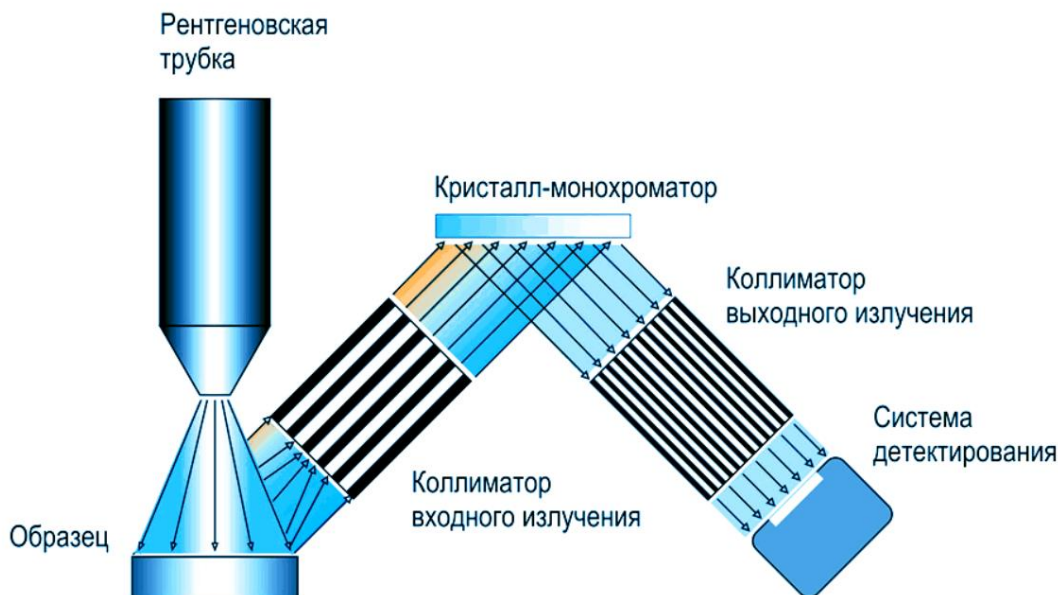
2) Возникающая вакансия заполняется электроном с вышележащей оболочки, при этом выделяется энергия в виде рентгеновского кванта (РФЛС), энергия которого может быть измерена, но с меньшей точностью. Это приводит к тому, что в данном методе возможно только определение природы элемента, что, однако, в ряде применений, в частности, в фармакогнозии, вполне достаточно.

3) Выделяющийся рентгеновский квант может расходоваться на выбивание еще одного электрона с того же атома, Это Оже-процесс, в спектроскопия, основанная на определении энергии Оже лектронов, называется Оже –электронной спектроскопией. Получаемая информация близка к той, которая получается в методе РФЭС.



(a) Налетающий электрон (или фотон) создаёт вакансию на уровне  $1s$ , и электрон из уровня  $2s$  заполняет вакансию, при этом энергия передаётся на электрон  $2p$ , который также покидает атом, в итоге образуются две вакансии на орбиталях  $2s$  и  $2p$ . (b) Показан тот же процесс с помощью спектроскопической нотации,  $KL1L2,3$

Для целей для определения минеральных компонентов в фитосырье удобным и весьма перспективным методом является метод рентгеновской флуоресценции.



Рентгенофлуоресцентный метод обладает рядом значительных преимуществ по сравнению с другими методами определения элементного состава. РФА позволяет проводить экспрессный неразрушающий анализ как твердых веществ, так и жидкостей. Интерпретация рентгеновского спектра однозначна. Для получения наилучших результатов твердые пробы измельчают до состояния порошка и затем прессуют в таблетки. Размер зерна имеет некоторое влияние на итоговый спектр, поскольку есть ограничения на глубину проникновения рентгеновского излучения в образец. Также влияет концентрация исследуемого элемента и его атомное число. Для разных веществ пределы количественного определения

элементов будут разными. Также большую роль играет атомный номер элемента и средний атомный номер материала пробы. При прочих равных условиях, легкие элементы определяются хуже, чем тяжелые, а один и тот же элемент лучше определяется в легкой матрице, нежели в тяжелой. Для жидких проб существуют специальные кюветы.

О перспективности данного метода говорит то, что он включен в фармакопею РФ.

#### ОБЩАЯ ФАРМАКОПЕЙНАЯ СТАТЬЯ

Рентгеновская флуоресцентная **ОФС.1.2.1.1.0010.15**

спектрометрия **Вводится впервые**

Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия – метод анализа, используемый для определения концентраций элементов от бериллия (№ 4) до урана (№ 92) в диапазоне от долей ppm до 100 % в веществах и материалах различного происхождения. Погрешность рентгенофлуоресцентного анализа варьируется в пределах 0,2 – 3 %.

#### Оборудование

Приборы рентгенофлуоресцентного анализа состоят из рентгеновского источника, держателя пробы и спектрометра. Спектрометр измеряет длину волны ( $\lambda$ ) или энергию ( $E$ ) и интенсивность флуоресцентного излучения, испускаемого пробой. В зависимости от параметра, непосредственно измеряемого спектрометром ( $\lambda$  или  $E$ ), различают приборы с волновой и энергетической дисперсией, устройство которых принципиально различно.

Рентгеновские источники, используемые для возбуждения атомов в пробе, как правило, не имеют принципиальных отличий в приборах с волновой и энергетической дисперсией. Наиболее широко используемым источником первичного рентгеновского излучения являются рентгеновские трубки.

#### ПРИМЕРЫ ПРИБОРОВ



#### КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Исходя из физических основ метода, описанного ранее, рентгеновский квант появляется как разность энергий между низшим электронным уровнем и тем уровнем, с которого происходит перескок электрона на образовавшуюся вакансию.

Наиболее интенсивные переходы будут при переходе электрона на К-оболочку (1s уровень) на  $L_1$  или  $L_2$  (2s или 2p) подуровни соответственно. Поэтому рентгеновские кванты от легких элементов будут сравнительно низкоинтенсивными. Кроме того, для таких квантов будет наблюдаться сильное поглощение молекулами воздуха, что требует вакуумирования кюветы или продувки ее гелием.