

## Рентгеновская флуоресценция – Базовая теория

Хотя рентгеновская флуоресцентная спектроскопия больше не рассматривается в качестве новой инструментальной техники для элементного анализа, роль этого важного аналитического инструмента в последнее время сильно возросла. После демонстрации основных принципов в 1960-х годах и появления первых коммерческих инструментов в 1970-е года, повышение доступности вычислительных мощностей в дальнейшем сыграло важную роль в вопросе о целесообразности и принятии технологии и инновационном дизайне оборудования. С широким распространением и использованием в качестве базы 32-разрядного микропроцессора персонального компьютера, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия стала полезным и недорогим лабораторным инструментом.

### Возникновение (генерация) рентгеновских лучей

Электромагнитное излучение возникает, когда электроны теряют кинетическую энергию. Это может произойти, например, при торможении, изменении направления движения или переходе на более низкий энергетический уровень в электронной оболочке атома. В генерации рентгеновского излучения в диапазоне рентгеновской аналитики важную роль играют процессы торможения электронов и их переходы с некоторого энергетического уровня в электронной оболочке атома на более низкий уровень. Для понимания процессов, происходящих в электронной оболочке атома, удобно воспользоваться моделью Бора.

Модель атома Бора описывает строение атома в виде атомного ядра, окруженного электронными оболочками (Рис. 1). Положительно заряженное ядро

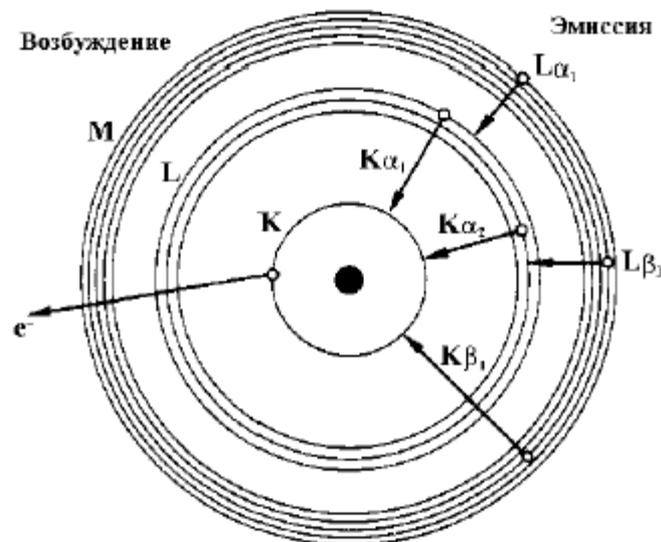


Рис. 1 Модель атома Бора, модель электронных оболочек

окружено электронами, которые вращаются в определенных областях пространства (оболочках). Электроны различных оболочек или уровней резко различаются по энергии связи с атомным ядром. При этом говорят об **энергетических уровнях** или **энергетических оболочках**. Это означает, что для того, чтобы удалить электрон самой внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия. Чтобы

удалить электрон со второй внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия, меньшая чем та, которая требуется для удаления самых внутренних электронов. Связь электронов в атоме тем слабее, чем дальше они удалены от атомного ядра. Минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, и, таким образом, энергия, с которой электрон связан с атомом, называется также **энергией связи** электрона в атоме. Энергия связи электрона в атоме устанавливается, в основном, в результате определения поглощенной энергии, при которой происходит процесс поглощения атомом излучения. Поэтому в литературе очень часто встречается понятие **край поглощения**: энергетический уровень = энергия связи = край поглощения. Отдельные оболочки обозначаются буквами **K, L, M, N, ...**, причем самая внутренняя оболочка называется **K- оболочкой**, следующая за ней - **L- оболочкой** и т.д. K-оболочка занята 2 электронами, L-оболочка имеет три подуровня и может в совокупности содержать до 8 электронов. M-оболочка имеет пять подуровней и может содержать до 18 электронов.

## Характеристическое излучение

Каждый элемент однозначно определяется его атомным номером  $Z$  в Периодической системе элементов или по числу его электронов в нейтральном состоянии. Благодаря различному числу электронов (носителей отрицательного заряда) или числу  $Z$  положительных зарядов в атомном ядре (= атомный номер) энергии связи или энергетические уровни в каждом элементе различны и характеристичны для каждого элемента. Пусть один из электронов внутренней оболочки удален из атома в результате облучения. Образовавшаяся таким образом вакансия заполняется электроном с более высокой оболочки. При этом высвобождается энергия, соответствующая разности участвующих в этом процессе энергетических уровней. Высвободившаяся энергия или эмитируется в виде рентгеновских квантов, или передается другому электрону оболочки (эффект Оже). Вероятность образования рентгеновского кванта в этом процессе называется выходом флуоресценции  $\omega$ . Она зависит от атомного номера элемента и оболочки, в которой образовалась вакансия. Для легких элементов  $\omega$  очень мала (примерно  $10^{-4}$  для бора) и достигает значения 1 для K-оболочки более тяжелых элементов (например, урана). Однако решающим фактом является то, что энергия или длина волны рентгеновского кванта является характеристической для элемента, из которого он был эмитирован. Это излучение называется **характеристическим рентгеновским излучением**. Такова основа определения химических элементов с помощью **рентген флуоресцентного анализа**.

Для отдельно взятой длины волны излучаемого элементом флуоресцентного излучения количество фотонов в единицу времени (регистрирующееся как интенсивность пика или скорость счёта) зависит от количества аналита в образце. Для всех детектируемых элементов в образце определяется скорость счёта в единицу времени для установления количества фотонов с характеристическими для каждого элемента энергетическими рентгеновскими линиями. Вследствие несовершенства современного оборудования такие линии наблюдаются как пики полу- Гауссовского распределения. Таким образом, с помощью определения энергии рентгеновских пиков в спектре образца и расчитывания значений суммарной энергии отдельных элементарных пиков, возможно качественно определять элементарный состав образца и количественно определять концентрации этих элементов в пробе.