© Академия Государственной противопожарной службы МЧС России, 2015

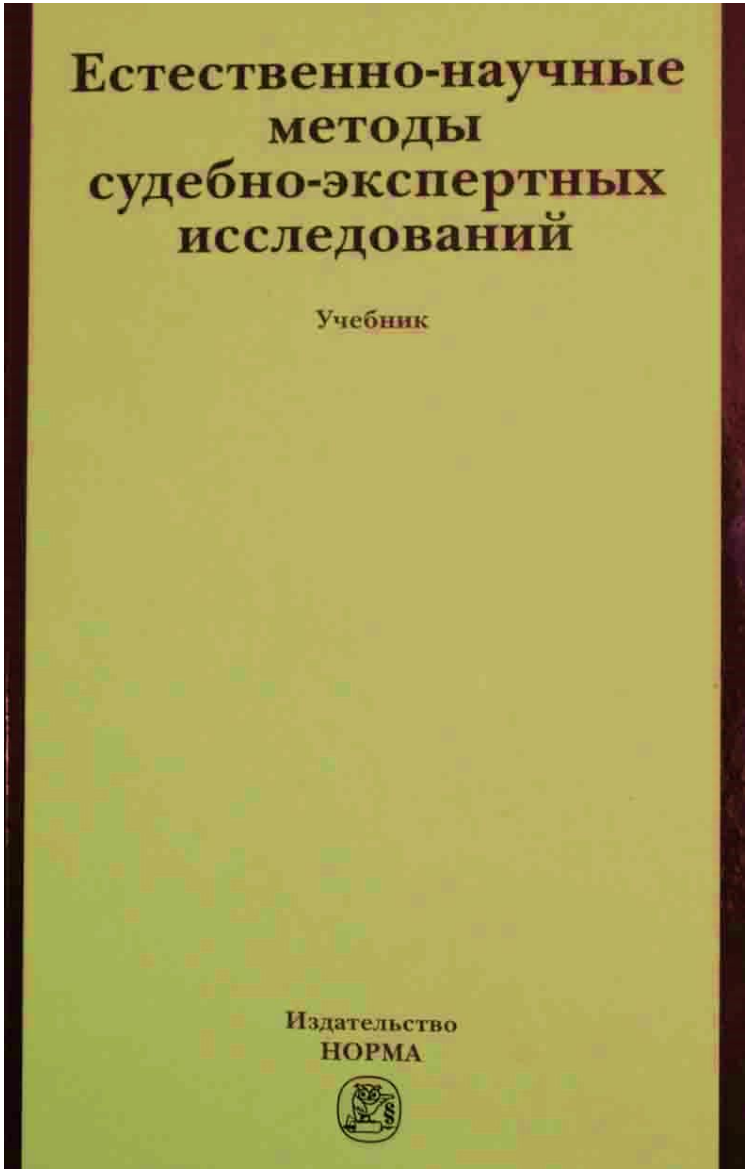
Мультимедийная презентация

к лекции по дисциплине «Физико-химические методы исследования вещественных доказательств»

Методы определения элементного состава

Автор разработки:
доцент, к.т.н.
Владимир Геннадьевич БУЛГАКОВ

Рекомендуемая литература:

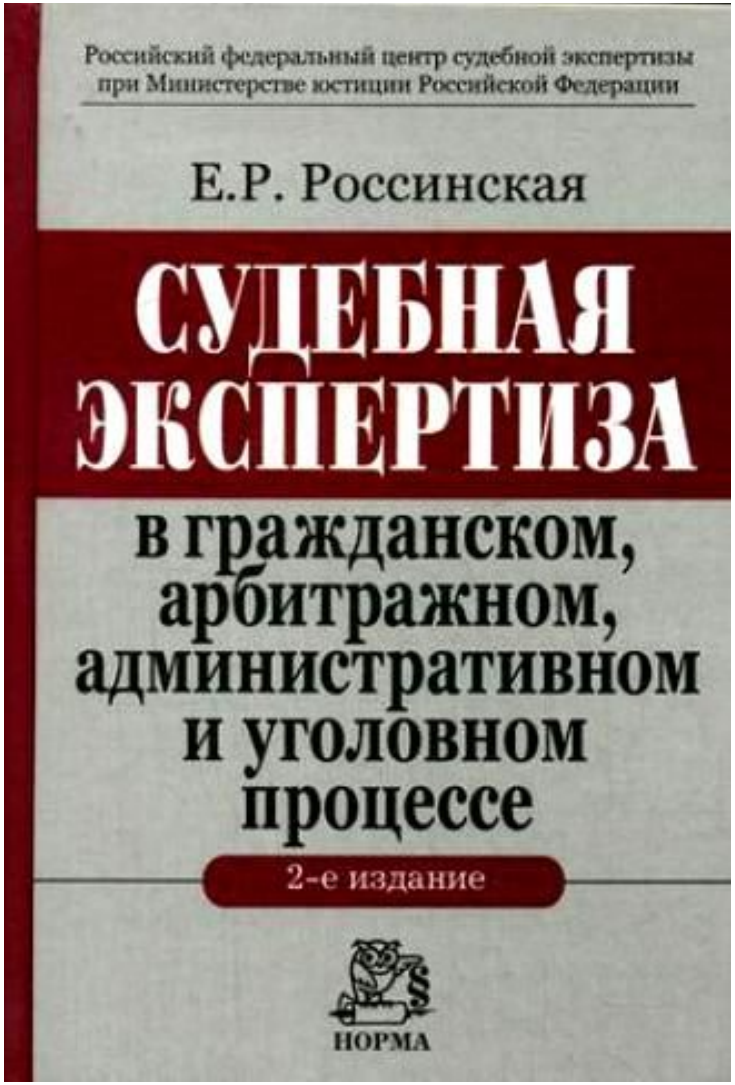


- 1. Естественно-научные методы судебно-экспертных исследований: учебник / под ред. Е.Р. Россинской. – М.: Норма: ИНФРА-М, 2015. – 304 с.

Рекомендуемая литература:

- 2. *Виноградова Н.И., Матвиенко Е.И.* Естественнонаучные методы судебно-экспертных исследований: учебное пособие. – М.: Щит-М, 2013. – 416 с.

Рекомендуемая литература:



- *3. Россинская Е.Р.* Судебная экспертиза в гражданском, арбитражном, административном и уголовном процессе: учебник. – 3-е изд., – М.: Норма-Инфра, 2011. – 736 с.

Рекомендуемая литература:

- 4. *Моисеева Т.Ф.* Методы и средства экспертных исследований: учебник. – М.: Московский психолого-социальный институт, 2006. – 216 с.

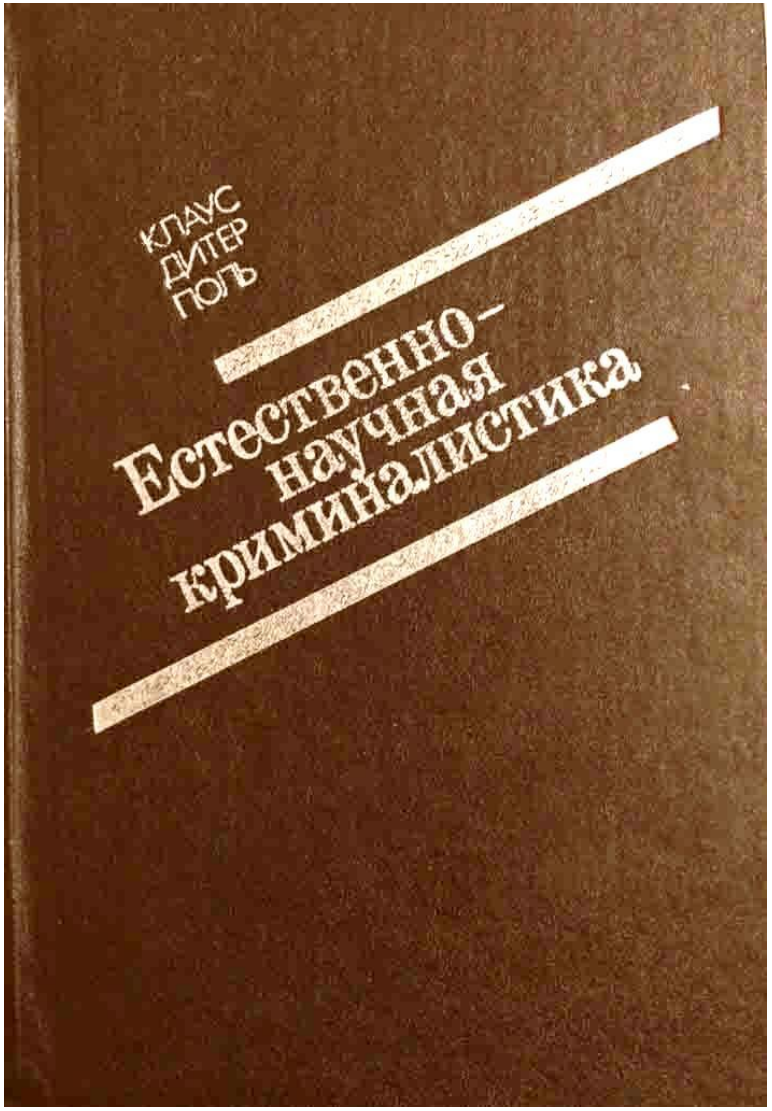
Рекомендуемая литература:

- 5. *Зинин А.М., Майлис Н.П.* Судебная экспертиза: учебное пособие. М.: Юрайт: Право и закон, 2002. – 320 с.

Рекомендуемая литература:

- 6. *Россинская Е.Р.* Основы естественно-научных знаний для юристов. – М., 1999. – 600 с.

Рекомендуемая литература:



- 7. *Поль К.Д.* Естественно-научная криминалистика: (Опыт применения научно-технических средств при расследовании отдельных видов преступлений): Пер. с нем. – М.: Юрид. лит., 1985. – 304 с.

Вопросы, рассматриваемые на лекции

1. Основные теоретические положения спектроскопии.
2. Понятие спектра. Виды спектров. Классификация спектров.
3. Спектральные приборы. Принцип их работы, классификация.
4. Атомно-эмиссионная спектроскопия.
5. Атомно-абсорбционная спектроскопия.
6. Атомно-флуоресцентная спектроскопия.
7. Рентгеноспектральная спектроскопия.

- **Элементный состав** - это качественное и количественное содержание химических элементов в виде атомов или ионов в образце.

- Для определения элементного состава объектов судебной экспертизы используют методы атомной спектроскопии, рентгеноспектральный анализ.

- Выбор метода зависит от задач, поставленных перед экспертом. Эти методы не являются взаимозаменяемыми, т.к. они отличаются по чувствительности на отдельные элементы, по воздействию на объект, по скорости проведения анализа.
- В связи с этим не исключена возможность одновременного использования данных методов при исследовании одного объекта экспертизы.

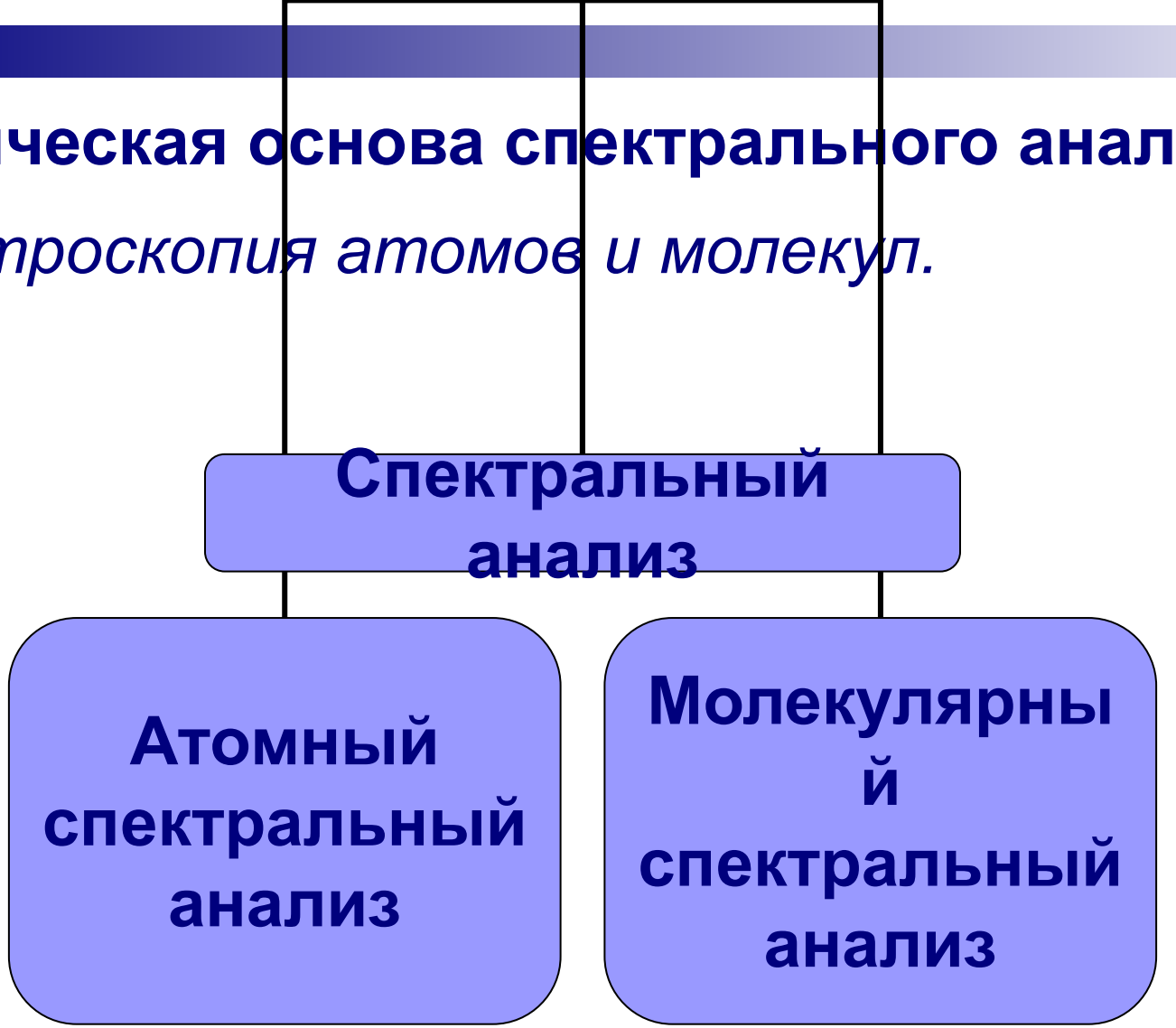
- **Спектроскопия** –

  это раздел оптики, в котором исследуется зависимость интенсивности (или энергии) поглощения, испускания и рассеяния или иного преобразования света (излучаемого или поглощаемого возбужденными электронами, целыми молекулами или ее частями) от длины волны.

- **Спектральный анализ** –

  физический метод качественного и количественного определения атомного и молекулярного состава вещества, основанный на исследовании его спектров.

Физическая основа спектрального анализа - *спектроскопия атомов и молекул.*



- **Атомный спектральный анализ анализ** определяет элементный состав образца по атомным (ионным) спектрам ***испускания*** *и* ***поглощения.***

- **Молекулярный спектральный анализ -** молекулярный состав вещества по молекулярным спектрам поглощения, люминесценции и комбинационного рассеяния света.

- **Эмиссионный спектральный анализ** производят по спектрам испускания атомов, ионов и молекул (оптические и рентгеновские спектры), возбужденным различными источниками электромагнитного излучения в диапазоне от γ-излучения до микроволнового.
- **Абсорбционный спектральный анализ** осуществляют по спектрам поглощения электромагнитного излучения анализируемыми объектами (атомами, молекулами, ионами вещества, находящегося в различных агрегатных состояниях).

Спектроскопию, как и спектры, можно классифицировать по ряду признаков:

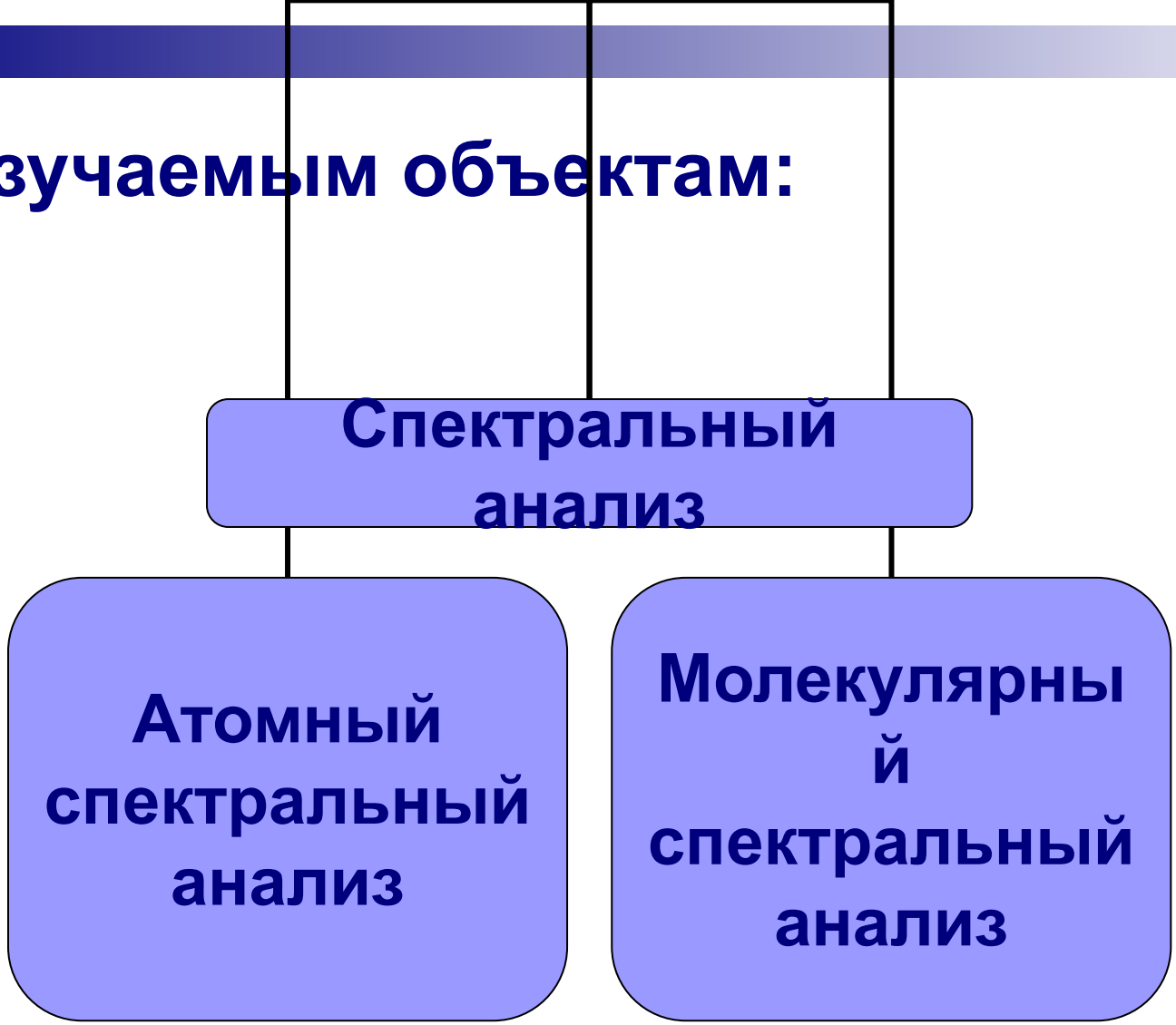
По областям электромагнитного излучения:

- **ультрафиолетовая**
- **видимая**
- **инфракрасная**

По характеру взаимодействия с веществом

- Спектроскопия поглощения (абсорбционная)
- Спектроскопия излучения (эмиссионная)
- Спектроскопия рассеивания (комбинационного рассеивания)
- Спектроскопия отражения

По изучаемым объектам:



1. Основные теоретические положения спектроскопии.

- Поскольку между электроном и ядром атома действует сила электрического притяжения, каждой определенной орбите электрона при его движении вокруг ядра должно соответствовать определенное значение энергии атома, равное сумме кинетической и потенциальной энергий электрона, движущегося в электрическом поле ядра.

- По классической физике орбита электрона может быть любой. Если какое-либо внешнее воздействие изменит скорость движения планеты по орбите, то соответствующим образом изменится и сама орбита, причем это изменение будет определяться только внешним воздействием, т.е. может быть любым.

- По идее Бора ***энергия атома не может иметь произвольного значения*.**
- Для каждого атома имеется ряд строго определенных, как говорят, дискретных значений энергии, которыми он может обладать.
- Когда энергия атома соответствует одному из этих значений, он находится в более или менее устойчивом состоянии.
- *Никаких промежуточных значений энергии между этими дозволенными у атома никогда не может быть.*
- В дальнейшем дозволенные значения энергии атома мы будем называть ***энергетическими уровнями атома.***

- Из этой идеи следует, что из всех возможных по *классической физике* орбит электрона в атоме *допустимы только такие, которые соответствуют одному из дозволенных энергетических уровней атома.*
- Такой набор дозволенных орбит электрона получил название ***квантования орбит.***
- Таким образом, Бор не отказался от применения законов классической физики к атому, а лишь наложил на них ограничения, заключающиеся в квантовании орбит и трактовке устойчивости атома.
- Из постулатов Бора следует, что **величина кванта в есть разность двух дозволенных значений энергии атома.**
- Согласно идее Бора, когда электрон движется по ближайшей к ядру дозволенной орбите, атом *находится в нормальном состоянии, являющемся наиболее устойчивым.*

- Нормальное состояние соответствует ***наинизшему возможному энергетическому уровню атома.***
- Это означает, что в таком состоянии атом может находиться неопределенно долгое время, так как еще меньших значений у атома быть не может, а следовательно, и электрон не может упасть на ядро.
- Когда атом движется по какой-либо другой из дозволенных орбит, состояние атома называется ***возбужденным*** и является ***менее устойчивым, чем в предыдущем случае.***
- Через некоторое время (порядка 10^{-8}сек) атом самопроизвольно переходит из возбужденного состояния в нормальное, излучая при этом квант энергии.

$$\Delta E = h\nu = E_{возб} - E_{осн}$$

- где h = 6,626 10^{-34} Дж×с (квант действия Планка или ***постоянная Планка***).

- **Частота *ν* –**

  число колебаний в секунду, когда электрическое (или магнитное) поле достигает своего максимального положительного значения.
- В системе СИ [ν] = 1 Гц (Герц) = 1 $с^{-1}$
- 1МГц = 10^{6} Гц (Мегагерц)
- гигагерц 1ГГц = 10^{9} Гц

- **Длина волны λ** - расстояние, проходимое за время одного полного колебания.
- В системе СИ [λ] = 1м
- 1нм = 10^{-9} м,
- 1мкм = 10^{-6} м
- 1Å = 10^{-10} м

$$\lambda = c / v,$$

- **Тогда** $\Delta E = h*v = h*c / \lambda$
- Следовательно, чем меньше частота и, соответственно, разность энергий, тем больше длина волны.
- Общая характеристика различных спектроскопических методов приведена в табл. 1.

Таблица 1. ***Взаимосвязь между видом возбуждения, длиной волны и энергией для некоторых спектроскопических методов.***

Длина волны	Энергия, кДж	Название метода	Вид возбуждения
200—350 нм	600—340	Ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия	Возбуждение валентных электронов
350—800 нм	340—150	Спектроскопия видимого света	То же
1—300 мкм	150—0,4	Инфракрасная (ИК) спектроскопия	Колебания молекул
см — м	$1 \cdot 10^{-6}$	Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонансы (ЯМР и ЭПР)	Взаимодействие спинов ядер и электронов с внешним магнитным полем

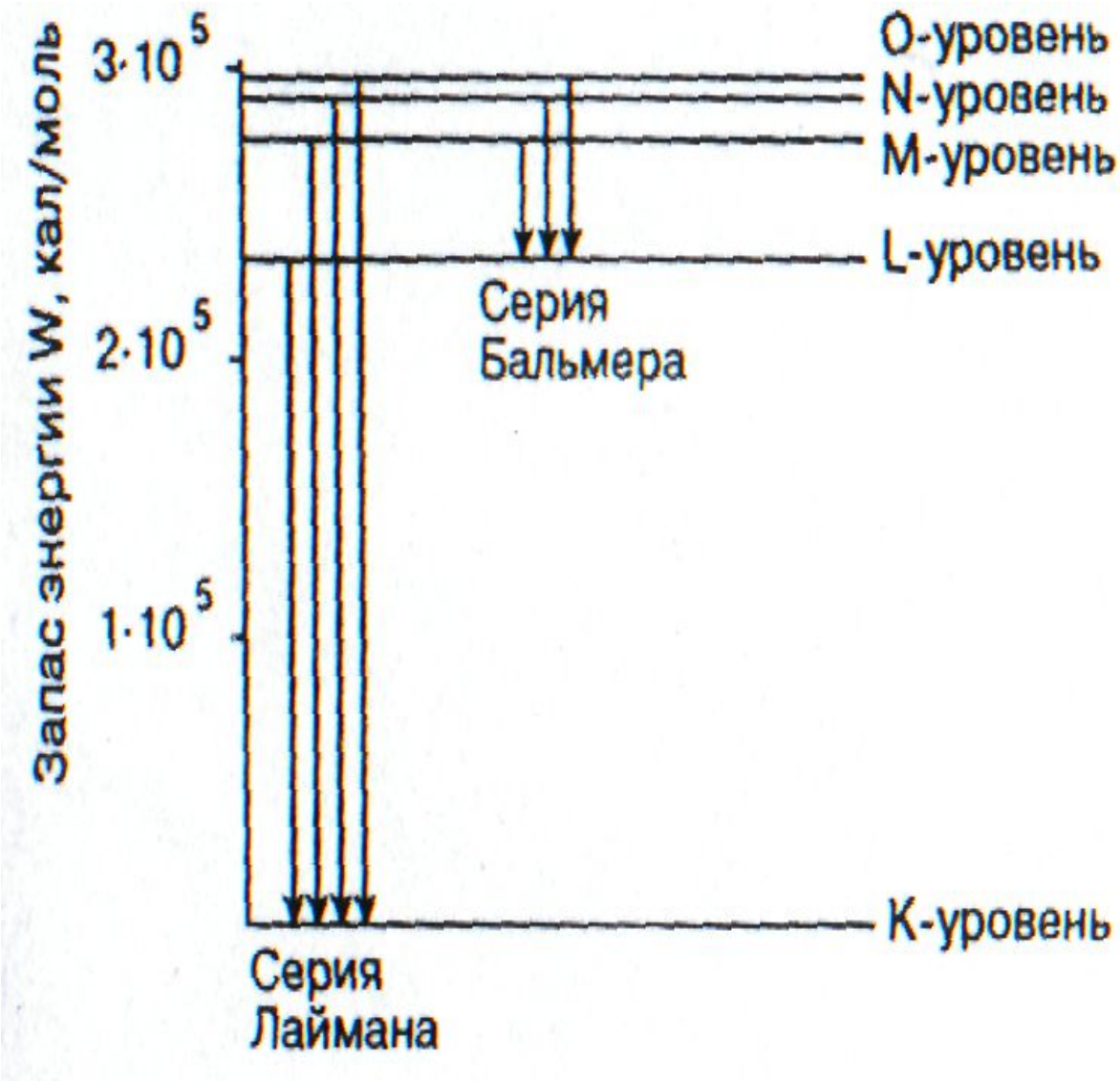
- Возбуждаясь, электрон может переходить на любой из уровней и, в предельном случае, может вообще оторваться от атома.

- При обратном переходе в нормальное состояние электрон может сразу переходить на нормальный ближайший уровень, или этот переход происходит постепенно - скачками с одного уровня на другой.

- Когда электрон с более ***высоких энергетически уровней*** переходит ***на более низкий***, например, на первый, получаем ряд спектральных линий определенной длины волны и определенной частоты колебаний.

- Спектральные линии, возникающие при переходе электрон на один и тот же энергетический уровень, составляют ***серии спектральных линий.*** Спектр данной серии изображен на рис.1 (серия Лаймана).

Рис.1. Схема перехода электрона.



- Серия начинается наиболее интенсивными спектральными линиями, соответствующими переходу электрона на данный уровень с наиболее близких уровней.

- Дальше линии становятся все ближе друг к другу и сливаются в конце концов в широкую полосу с резким окончанием, соответствующим переходу электрона на данный уровень из бесконечности.

- Рассмотренная серия спектральных линий водорода, ***называемая серией Лаймана***, лежит в далекой ультрафиолетовой области спектра и обнаруживается только на фотопластинках.

- *Переход из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием кванта, или, иначе говоря, излучением света определенной длины.*

- Каждому возможному переходу между уровнями энергии соответствует определенная спектральная линия, характеризующаяся в спектре определенной частотой v или длиной волны *X* перехода.

- Число спектральных линий в спектре определяется числом возможных электронных переходов в атоме.

- Каждый электрон в *молекуле*, как и в атоме, занимает самый нижний энергетический уровень, при этом молекула находится в основном состоянии.

- Приобретая энергию, электрон переходит на более высокий энергетический уровень, другими словами, переходит в возбужденное состояние.

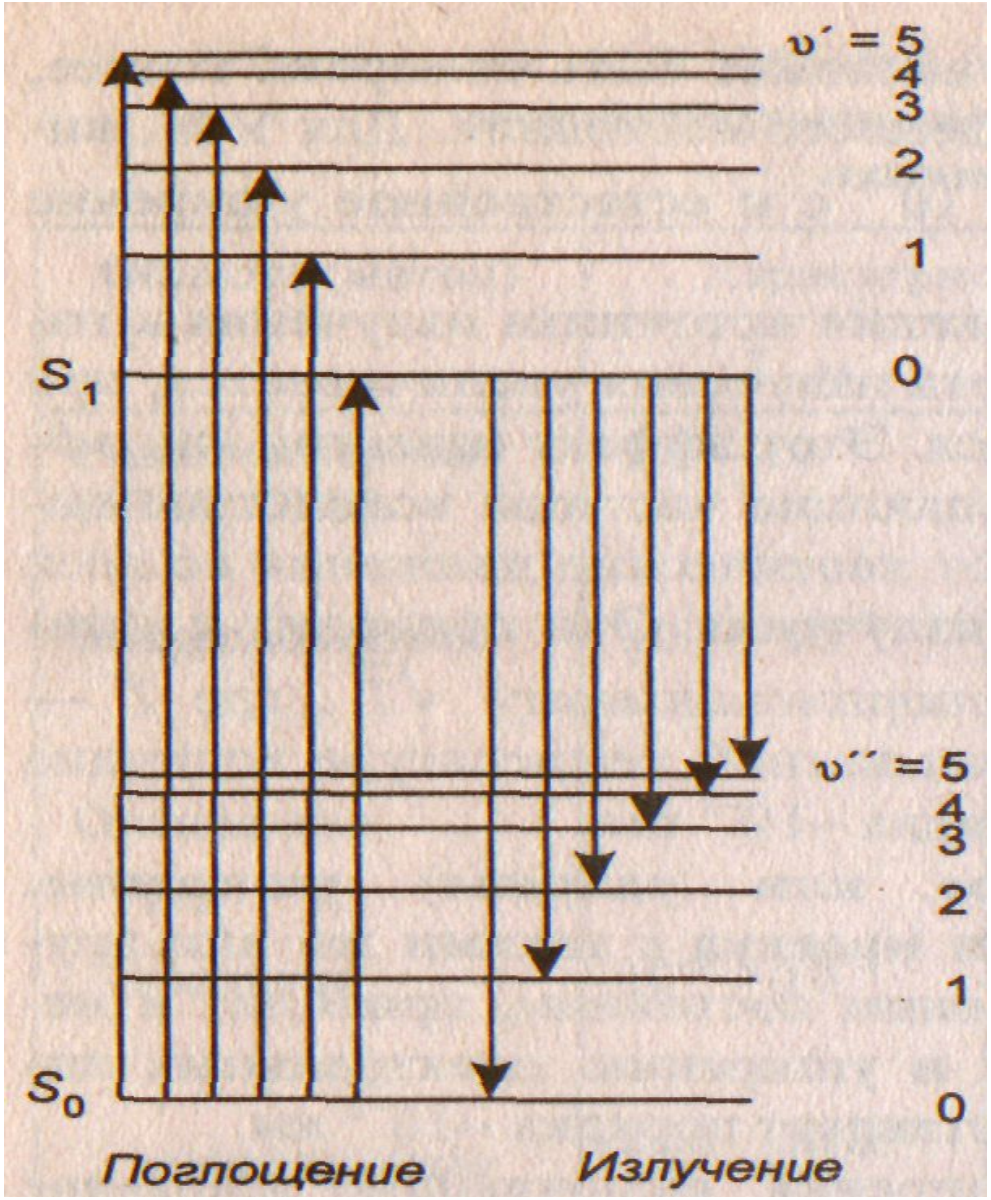


Рис.2. Двухуровневая схема электронно-колебательных состояний и переходов между ними в гипотетической молекуле:

S_0 и S_1 - основное и возбужденное состояния соответственно;

0, 1, 2 и т.д. колебательные подуровни.

- **Спектр поглощения получают путем графического изображения зависимости степени поглощения от частоты, волнового числа или длины волны излучения.**

- Таким образом,

  возбуждаясь, атомы излучают энергию, которая может быть зафиксирована в виде спектра линий, причем для каждого элемента (*например, металла*) характерен свой, только ему одному присущий спектр.

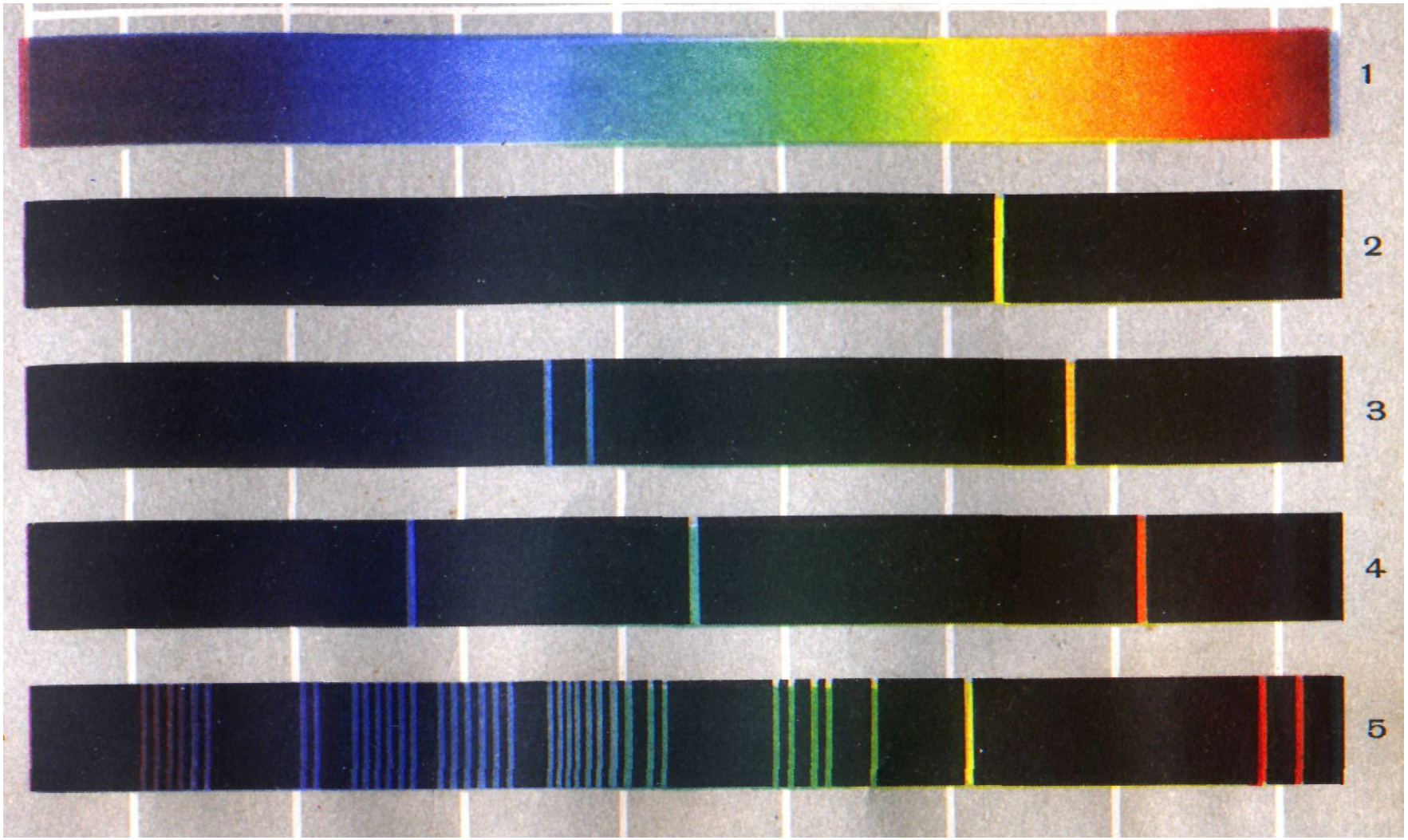
2. Понятие спектра. Виды спектров. Классификация.

- **Спектр** - зависимость интенсивности (или энергии) поглощения, испускания и рассеяния или иного преобразования света (излучаемого или поглощаемого возбужденными электронами, целыми молекулами или ее частями) от длины волны.
- Спектры получаются в результате взаимодействия электромагнитных волн с веществом.
- Спектры бывают ***сплошные*** (непрерывные) и ***линейчатые*** (полосатые).

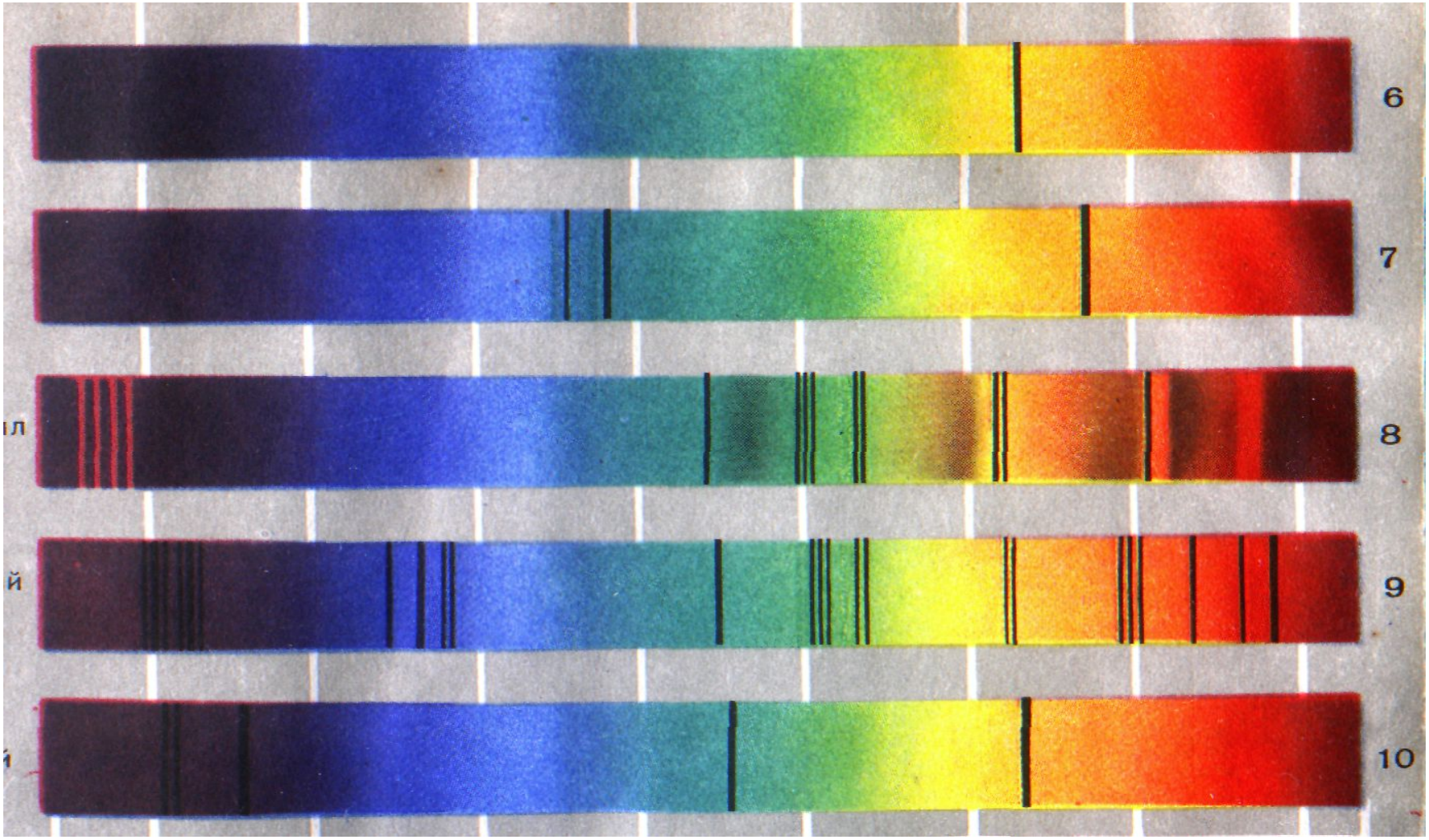
- Исследование показало, что ***тип спектра определяется характером светящегося объекта*.**
- **Сплошные спектры** получаются в результате свечения твердых или жидких тел.
- В пламени свечи светятся раскаленные частицы угля, в электрической лампочке - накаленная металлическая нить.
- Такие же спектры дают и *расплавленные металлы, а также светящиеся газы или пары*, если они обладают значительной плотностью, т. е. находятся под очень высоким давлением. В частности, сплошной спектр Солнца представляет собой, по-видимому, свечение паров высокой плотности.

- **Линейчатые** и **полосатые спектры** характерны для свечения газов или паров малой плотности.
- **Линейчатые спектры** испускаются светящимися атомами. Многие газы состоят из отдельных атомов, например пары металлов и так называемые инертные газы - гелий, неон, аргон и др. Газы, состоящие из молекул, например водород, кислород, пары иода и др., могут при возбуждении распадаться на атомы (диссоциировать). Такие атомарные газы дают линейчатые спектры.
- Но можно вызвать свечение и целых **молекул**, не разбивая их на атомы. В таком случае испускаются **полосатые** спектры.
- При возбуждении таких многоатомных газов или паров нередко происходит частичная диссоциация и наблюдается одновременно и линейчатый и полосатый спектры.

СПЕКТРЫ ИСПУСКАНИЯ (1- 5).



СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ (6-10)



- 1-сплошной,
- 2-натрий,
- 3-цезий,
- 4-водород,
- 5-кислород,
- 6-натрий,
- 7-цезий,
- 8-хлорофилл,
- 9-солнечный,
- 10-звездный.

- Таким образом,

  возбуждаясь, атомы излучают (поглощают) энергию, которая может быть зафиксирована в виде спектра линий, причем для каждого элемента характерен свой, только ему одному присущий спектр.

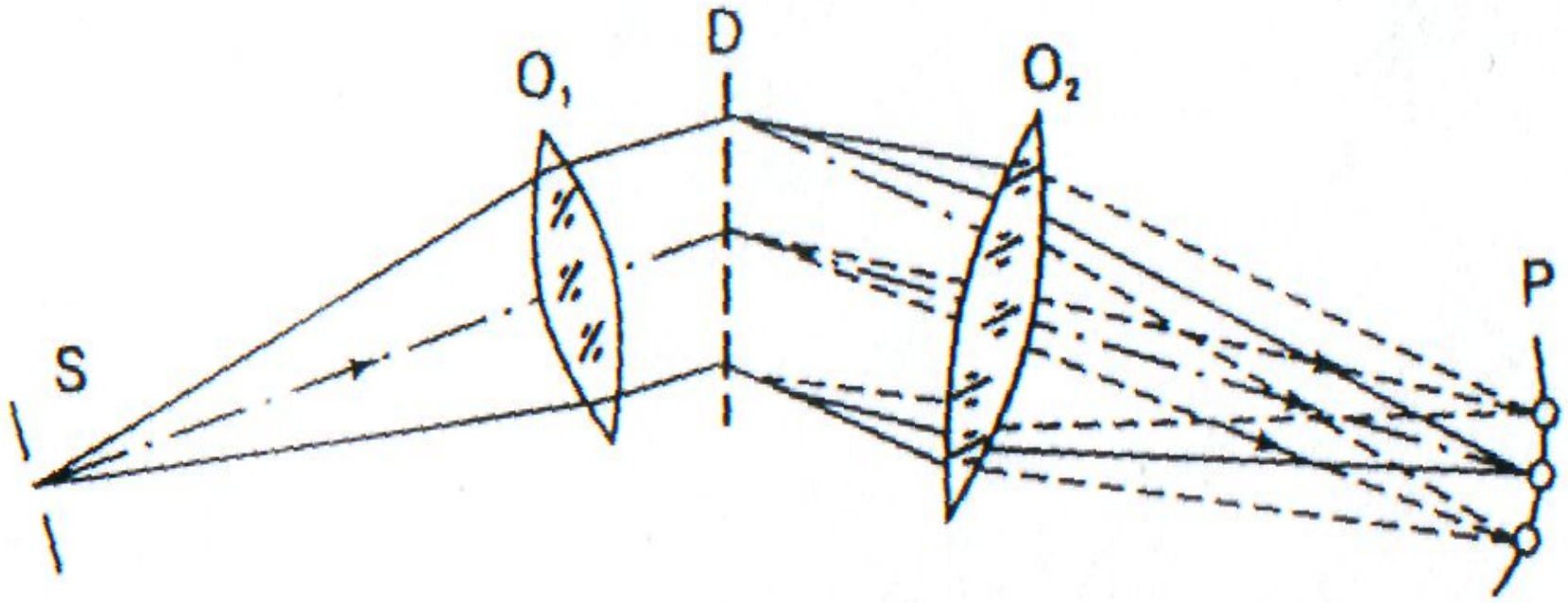
3. Спектральные приборы

- ***Спектры*** поглощения и испускания ***регистрируются*** **спектральными приборами.**
- Основными частями спектрального прибора (рис.3) являются:

- входная щель S, освещаемая исследуемым излучением;
- объектив коллиматора O_1(в фокальной плоскости которого расположена щель S;
- диспергирующее устройство D, работающее в параллельных пучках лучей;
- фокусирующий объектив O_2, создающий в своей фокальной поверхности P монохроматические изображения входной щели, совокупность которых и образует спектр.

- В качестве диспергирующего элемента используют, как правило, ***либо призмы, либо дифракционные решетки.***

Рис. 3. Принципиальная оптическая схема спектрального прибора .



Регистрация спектров.

- Измерения интенсивности спектральных линий в атомном спектральном анализе могут осуществляться
- визуальным,
- фотографическим,
- фотоэлектрическим способами.

- В первом случае приемником излучения служит глаз,
- во втором - фотоэмульсия,
- в третьем - фотоэлемент или фотоэлектрический умножитель (ФЭУ).

Однако первые два способа имеют скорее историческое значение.

- Все возрастающие требования к точности и скорости анализа обусловили внедрение в практику атомно-спектрального анализа **фотоэлектрических способов регистрации** и **фотометрии** спектров.
- Сущность этих методов заключается в том, что световой поток *нужной аналитической линии отделяют от остального спектра* пробы с помощью монохроматора и преобразуют в электрический сигнал.
- Мерой интенсивности линии служит значение этого сигнала (сила тока или напряжение).

- **Атомная спектроскопия основана** на атомной эмиссии, когда происходит испускание энергии, и **атомной абсорбции**, когда происходит поглощение энергии.

- На основании этого выделяют методы атомной спектроскопии:
  - ***Эмиссионные*** - основанные на измерении излученной возбужденными атомами энергии;
  - ***Абсорбционные*** методы, в которых регистрируется поглощенная атомами энергия.

- Таким образом,

  возбуждаясь, атомы излучают энергию, которая может быть зафиксирована в виде спектра линий, причем для каждого элемента характерен свой, только ему одному присущий спектр.

- Благодаря этому можно различить элементы между собой, что является основой ***качественного спектрального анализа.***

4. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ (АЭС).

- В атомно-эмиссионном спектральном анализе (АЭС) для получения спектров исследуемого вещества отбирают пробу и вводят ее в источник излучения (атомизатор).
- Здесь твердые и жидкие пробы испаряются, соединения диссоциируют и свободные атомы (ионы) переходят в возбужденное состояние.
- Испускаемое ими излучение раскладывается в спектр и регистрируется (или наблюдается визуально) с помощью спектрального прибора.

- **Каждый химический элемент имеет свой характерный спектр испускания**, распознаваемый по заранее изученным аналитическим линиям.

- Выявив такие линии в спектре исследуемого вещества и, измерив, их интенсивность, определяют ***качественный состав и количественное содержание компонентов в пробе.***

Источники возбуждения спектра.

- Как было сказано выше, для получения спектра следует «возбудить» атомы, т.е. исследуемые пробы переводят в атомы.
- Основные типы атомизаторов в АЭС представлены в табл. 2.

Тип источника атомизации	T, °C	Состояние пробы	C_{min}, % масс.	S_r
Пламя	1500—3000	Раствор	10^{-7}—10^{-2}	0,01—0,05
Электрическая дуга	3000—7000	Твердая	10^{-4}—10^{-2}	0,1—0,2
Электрическая искра	~10000—12000	Твердая	10^{-3}—10^{-1}	0,05—0,10
Индуктивно связанная плазма (ИСП)	6000—10000	Раствор	10^{-8}—10^{-2}	0,01—0,05

В зависимости от источника возбуждения выделяют следующие методы атомно-эмиссионной спектроскопии:

Атомно-эмиссионная спектроскопия

- **эмиссионный спектральный анализ в дуге постоянного или переменного тока (ЭСА)**
- **эмиссионный лазерный микроспектральный анализ (ЛМСА)**
- **эмиссионная фотометрия пламени**
- **спектроскопия с ндуктивно-связанной плазмой (ИСП)**

- **ЭСА** является одним из наиболее распространенных **методов качественного и количественного элементного анализа минерального состава** объектов и используется для изучения элементного состава самых различных веществ, материалов и изделий.

- ***ЭСА позволяет выявить***, например, *ничтожные следы металла*, стершегося с поверхности пули при ее прохождении через преграду, *следы пороховой копоти* и другие *следы*, не обнаруживаемые иными низкочувствительными способами.

- Данные абсолютного количественного содержания элементов позволяют установить *марку сплава*, из которого изготовлены самодельные боеприпасы, а также на основании имеющихся справочных данных *определить завод-изготовитель дроби*.
- ЭСА *лакокрасочных материалов* и покрытий по относительному количественному содержанию элементов позволяет *различать отдельные марки лакокрасочных материалов.*
- Качественный ЭСА изделий из стекла позволяет *дифференцировать стекла различной марки*.
- ЭСА объектов почвенного происхождения по относительному количественному содержанию микроэлементов позволяет *идентифицировать отдельные участки местности.*

- Для большинства элементов **предел обнаружения ЭСА без предварительного концентрирования** составляет **10^{-3}-10^{-4}** % (в отдельных случаях до **10^{-7}**%), абсолютная чувствительность **10^{-11}-10^{-12}** г.

- Производительность ЭСА выше производительности многих аналитических методов, так как на единичное определение затрачивается минимальное время - при использовании фотоэлектрического метода обработка спектра происходит за 1 - 2 минуты с помощью ЭВМ.

- ЭСА является высокоинформативным методом, так как одновременно можно определять 10-20 и более элементов.

- ***К числу*** несомненных ***достоинств ЭСА*** следует также отнести чрезвычайно ***малое количество вещества***, необходимого для проведения анализа, исчисляемого иногда ***сотыми долями грамма***.

5. АТОМНЫЙ АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

- ***Атомный абсорбционный спектральный анализ*** **(ААА),** в отличие от эмиссионного, позволяет исследовать атомный состав вещества **по спектрам поглощения**.
- Данный метод применяется для установления ***качественного и количественного элементного состава вещества.***

- В атомном абсорбционном спектральном анализе пробу также испаряют в атомизаторе. Роль атомизатора только в ***переводе*** пробы в атомарное состояние, но ***не в возбуждении*** атомов. Поэтому рабочий диапазон температур в ААС в целом существенно ниже, чем в АЭС.

- Основные типы источников атомизации, применяемые в АЭС, - это пламенна и электротермические (непламенные) атомизаторы.

- При этом свет от источника дискретного излучения, проходя через пар вещества, ослабляется, и по степени ослабления интенсивностей линий определяемого элемента судят о его концентрации в пробе.
- Измерения в атомно-абсорбционном методе основаны на законе ***Ламберта-Бера:***

$$I = a \times C,$$

- где С –концентрация, I- интенсивность поглощения, а - коэффициент пропорциональности.

- Здесь необходимо предварительно построение градуировочной кривой для ***каждого*** определяемого элемента.

- ***Погрешность*** определения составляет около 2 %, ***чувствительность*** (предел обнаружения) не менее 1 мкг/мл, в отдельных случаях до 0,005 мкг/мл.

- Атомно-абсорбционным методом можно определять и некоторые неметаллы (B, Si, As, Se, Te).

- Исследуемое вещество атомизируют, распыляя его раствор в пламя газовой горелки (разновидность фотометрии пламени) или испаряя сухой остаток раствора в электрической трубчатой печи при температурах до 3000^{0}С.

- Обычно через атомный пар пропускают линейчатое излучение, соответствующее атомному спектру определяемого элемента.

- В качестве **источников** в атомной абсорбции применяют **специальные лампы с полым катодом**, изготовленным из определяемого металла. Напряжение питания таких ламп достигает 400 В, сила тока до 100 мА.
- Лампы с полым катодом достаточно дороги, однако при их использовании достигается абсолютная селективность.
- Атомный абсорбционный спектральный анализ проводят на ***специальных спектрофотометрах***.
- Методика его проведения по сравнению с другими методами значительно проще, для него характерна высокая точность определения не только малых, но и больших концентраций элементов в пробах.

- Атомный абсорбционный спектральный анализ целесообразно использовать для целей количественного анализа особенно в тех случаях, когда анализируемые образцы сами по себе представляют жидкости или легко могут быть переведены в раствор.

- Данный анализ обладает высокой чувствительностью, которая достигает 10^{-11} - 10^{-13} г. Эти столь малые концентрации вещества обнаруживаются в очень малых пробах, что открывает значительные возможности исследования малых количеств веществ и материалов.

- Кроме того, вещество вводится в прибор в растворенном виде, оставшийся раствор сохраняется, что позволяет в случае необходимости повторить анализ.

- Продолжительность абсорбционного анализа меньше, чем эмиссионного.

- По чувствительности и точности метод атомного абсорбционного анализа значительно превосходит атомный эмиссионный спектральный анализ, но производительность его ниже.

- Рассмотрим, какие криминалистические задачи позволяет реализовать данный метод при проведении экспертиз.
- При исследовании лакокрасочных материалов и покрытий данный метод, как и ЭСА, позволяет *дифференцировать отдельные марки лакокрасочных материалов*, а также проводить *идентификацию нестандартного лакокрасочного покрытия по содержанию микропримесей в его частицах.*
- С успехом метод атомного абсорбционного анализа применяется применительно к *продуктам выстрела*. Его использование расширило пределы определения дистанции выстрела до 2 м и более.
- Атомный абсорбционный анализ изделий из стекла позволяет исследовать *микроколичества стекла* (1-2 мг).

Вместе с тем применение данного анализа не лишены **недостатков**:

- необходимость предварительного *выделения* дифференцирующих признаков другими методами, так как *атомный абсорбционный анализ проводится поэлементно и надо заранее знать, какие элементы подлежат определению;*
- необходимость *отбора системы представительных проб от микрообъекта*, так как при высокой чувствительности анализа неоднородности вещества могут существенно сказываться на результатах;
- *исключение из анализа элементов*, которые могут быть связаны с неконтролируемыми примесями - загрязнениями сравниваемых объектов.

6. АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

- **Атомно-флуоресцентный анализ** (атомно-флуоресцентная спектрометрия) - метод количественного элементного анализа по *атомным спектрам флуоресценции*.
- Для получения спектров через атомный пар пробы пропускают излучение, частота которого совпадает с частотой флуоресценции определяемых атомов (резонансная флуоресценция).
- Излучение от внешнего источника поглощается, в результате чего атомы возбуждаются, затем излучают свет, который регистрируется.

- Доля возбужденных атомов определяется в первую очередь ***не температурой*** атомизатора, а ***интенсивностью*** этого источника.

- **Главное достоинство метода АФС –**

  высокая селективность (наивысшая среди методов оптической атомной спектроскопии), обусловленная исключительной простотой спектров атомной флуоресценции и, в связи с этим, отсутствием наложения спектральных линий различных элементов.

- Спектр флуоресцениии ***регистрируют*** с помощью простых светосильных спектрофотометров

- Спектральный диапазон флуоресценции 300-600 нм.

- Интенсивность линий флуоресценции пропорциональна концентрации элементов в пробе. Для градуировки прибора ***применяют стандартные образцы (СО)*** известного химического состава, соответствующего составу пробы.

- Основные ***достоинства*** метода - *высокая селективность и низкие концентрации* (в растворах - 0,001 мг/л, в порошках - до 10^{-6} **-** 10^{-7} % для таких летучих элементов, как кадмий и серебро), большой интервал концентраций, в котором градуировочный график линеен (обычно 1-2 порядка величины концентрации, а с применением лазеров - до 5).

- С помощью атомно-флуоресцентного анализа можно определить около 50 элементов в водах, почвах, растениях, горных породах, лунном грунте, нефтях и пищевых продуктах .

7. РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

- **Рентгеновский спектр** – это распределение интенсивности рентгеновского излучения, испущенного образцом (РЭС, РФА) или прошедшего через образец (РАА), по энергиям (или длинам волн).
- Как правило, рентгеновский спектр содержит небольшое число ***спектральных линий (эмиссионный спектр)*** или ***«скачков» поглощения (абсорбционный спектр).***
- Для ***возбуждения*** спектра в РЭА, РАА и РФА используют рентгеновскую трубку.

- ***Рентгеновский спектральный анализ (РСА)*** является очень чувствительным и точным методом локального анализа.

- Малый диаметр электронного зонда (около 1 мкм) позволяет определять состав вещества в объеме, равном нескольким кубическим микронам, то есть состав практически пылевидных частиц.

- **Метод РСА *основан*** *на изучении рентгеновских лучей,* испускаемых *атомами вещества, возбужденными потоками электронов высокой энергии.*

- Рассматриваемый метод является ***практически неразрушающим***.

- Он всегда применяется совместно с растровым электронно-микроскопическим исследованием и позволяет устанавливать ***качественно и количественно химический состав*** исследуемых объектов с предельной чувствительностью до 0,1 - 0,01% по массе.

Рентгеноспектральный анализ может быть реализован двумя основными способами:

1. На исследуемый объект направляется сфокусированный пучок электронов (электронный зонд диаметром 1-2 мкм (анализ в «точке») или сканирующий электронный пучок - растр - размером от 10х10 до 500 х 500 мкм (анализ участка поверхности), который, попадая на объект, вызывает в нем характеристическое рентгеновское излучение.

- Этот вид анализа получил название ***электронного микрозондирования.***

2. На объект попадает рентгеновский луч, вызывающий вторичное рентгеновское излучение, почему метод и **называется рентгеновским флуоресцентным** анализом.

- Особо следует остановиться на первой разновидности РСА, имеющей наибольшее распространение.
- С помощью микрозонда достигается возможность анализа малых площадей, что имеет особенно важное значение при экспертизе микрообъектов. Свойства различных материалов зависят не только ***от структуры***, но и от ***однородности химического состава***.
- Для определения химического анализа от бора до урана (кроме кислорода и фтора) в микрообъемах (3^{-10} мкм^{3}) различных объектов, как металлических, так и неметаллических, применяются микроанализаторы для микрорентгеноспектрального анализа.

- **Основной принцип работы** этого прибора заключается в том, что поток электронов, созданный электронной пушкой и имеющий определенную длину волны взаимодействия с микрообъемами поверхности объекта, вызывает характеристическое рентгеновское излучение.
- ***Его длина волны свойственна только одному определенному элементу***, входящему в состав того или иного локального участка объекта.
- Измеряя интенсивность характеристического излучения и сравнивая ее с интенсивностью излучения от эталона, имеющего известное содержание этого же элемента, можно рассчитать его концентрацию в изучаемом объекте.
- Рентгеновские спектры анализируются с помощью ***спектрометра***, что и дает возможность определять элементный состав пробы.

- К **достоинствам** рентгеновского спектрального анализа относятся:

- возможность обнаружения и изучения очень малых количеств веществ;
- простота спектров, которые содержат небольшое число линий, вполне определенное для каждого исследуемого объекта;
- возможность успешного анализа редкоземельных элементов, металлов платиновой группы и т. д., с трудом разделяемых химическим путем;
- сохранность веществ при проведении анализа.

- С помощью рентгеновского спектрального анализа можно получить ценные данные о *составе локальных включений и топографии распределения элементов по поверхности объекта*, но использование его в экспертно-криминалистических подразделениях затруднено в связи со сложностью и высокой стоимостью.
- Применение методов рентгеновской спектрометрии, в частности рентгеновского флуоресцентного анализа, дает возможность определять качественный и количественный элементный состав неизвестных веществ и материалов, ***не уничтожая* и *не изменяя*** исходного объекта.
- Последний может быть затем исследован другими методами или использован в качестве эталона сравнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геккелер К. Е., Экштайн Х. Аналитические и препаративные лабораторные методы: Справ, изд.: Перев. с нем. - М.: Химия, 1994. - 416 с.
2. Элементарный учебник физики. т. 3 / под ред. акад. А.С. Лансберг - М., из-во «Наука»,1970, 640 С.
3. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа: учебник для вузов / Под ред. Ю. А. Золотова. - М.: Высшая школа, 2006. - С. 494.
4. Другов Ю, С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия: учебное пособие для вузов, - С.- Петербург, 2002.
5. Митричев В.С., Хрусталев В.Н. Основы криминалистического исследования материалов, веществ и изделий из них. - СПб.: Питер. 2003.- 591 с.