

Количественная интерпретация результатов измерения интенсивности линий характеристического спектра биологических образцов

Г. А. КОВАЛЬСКАЯ

*Институт химической кинетики и горения СО РАН
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3*

АННОТАЦИЯ

Предложена и обоснована методика количественной интерпретации результатов измерения интенсивности линий характеристического спектра биологических образцов при использовании единого стандарта. Вклад вторичных эффектов в образце учитывался с помощью фундаментальных параметров. В качестве экспериментального подтверждения предлагаемой методики приводятся результаты измерения элементного состава образцов, имеющих разную поверхностную плотность (толщину) при одинаковом химическом составе образцов, и сравнения их с тонкими образцами того же состава.

Задача определения многоэлементного состава биологических объектов (в частности, пыльцы растений и объектов растительного происхождения) рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) непосредственно связана с задачей определения многоэлементного состава атмосферных аэрозолей (АА). В состав атмосферных аэрозолей входит значительное количество частиц биологического происхождения. Это пыльца растений в период цветения и растительные остатки в почве, влияющие на состав АА почвенно-эрозионного происхождения. Знание элементного состава пыльцы и других частей растений важно при идентификации источников АА. В связи с тем, что в АА присутствует большое количество химических элементов, в биологических образцах также необходимо одновременно измерять концентрацию большого набора элементов, что вызывает определенные трудности при количественной интерпретации результатов измерений.

Рентгенофлуоресцентный анализ основан на зависимости интенсивности линий характе-

ристического спектра определяемых элементов от их содержания в исследуемом образце. Взаимодействие первичного (возбуждающего) и вторичного (флуоресцентного) излучений с веществом образца приводит к зависимости интенсивности линий характеристического излучения элементов не только от содержания данного элемента, но и от полного химического состава анализируемого образца.

Если толщина (масса единицы площади) образца настолько мала, что можно пренебречь поглощением в нем первичного и вторичного излучений, мы имеем линейную зависимость интенсивности линии от содержания элемента в образце. В этом случае в качестве образца сравнения используется тонкий стандарт с известной концентрацией нескольких элементов, по которому рассчитывается калибровочная кривая (зависимость чувствительности от номера элемента). Такая методика используется при элементном анализе тонких образцов АА [1]. Для определения элементного состава образцов растительного происхождения (толстые образцы в виде таблеток) в качестве стандарта

Т а б л и ц а 1

Масса образца, мг/см ²	Коэффициент ослабления							
	Для кальция				Для железа			
	С	О	N	Полный коэффициент ослабления	С	О	N	Полный коэффициент ослабления
10	0,87	0,80	0,99	0,69	0,97	0,96	1,0	0,93
50	0,52	0,39	0,97	0,20	0,88	0,81	0,99	0,71
100	0,32	0,21	0,94	0,06	0,78	0,67	0,99	0,52

применяется образец, идентичный по макросоставу измеряемому образцу с известным содержанием исследуемого элемента 2. Этот метод весьма трудоемок и требует большого количества стандартов при необходимости одновременного определения большого количества элементов с широким разбросом по концентрациям между ними.

В работе рассматривается возможность применения методики количественной интерпретации результатов измерения интенсивности характеристических спектров образцов АА к определению элементного состава растительных образцов различного происхождения. Методика основана на использовании единого стандарта для любых растительных образцов различной толщины с дальнейшим введением поправок на поглощение характеристического излучения в образце.

Расчет поправок производился при следующих упрощающих расчет предположениях:

1) диаметр образца гораздо больше его линейной толщины;

2) ширина первичного пучка больше линейной толщины образца (излучатель слабодифрагмирован).

Эти условия выполняются для растительных образцов до 100–150 мг/см². Диаметр образцов – 1 или 0,8 см.

Введение этих условий, как показали оценочные расчеты, позволяет пренебречь влияни-

ем геометрического фактора (образованием так называемой треугольной излучающей зоны).

Исходя из вышеперечисленных ограничений, ослабление интенсивности аналитической линии *i*-го элемента есть

$$A_i = \frac{1}{i \sin 45^\circ} \left(1 - \exp -\frac{i m}{\sin 45^\circ} \right), \quad (1)$$

где μ_i – массовый коэффициент поглощения *i*-й характеристической линии в образце; *m* – масса единицы площади образца.

Угол 45° соответствует положению образца относительно детектора при проводимых нами измерениях.

Растительные образцы, при всем многообразии элементного состава, имеют устойчивое соотношение между элементами, содержащимися в них в количестве более 1–2 %. Так, для сухих растительных образцов характерен следующий состав 3 : С – 45–49, N – 3,2, О – 44, Н – 5,5. Массовый коэффициент поглощения рассчитывался исходя из базового химического состава образца. Исходные массовые коэффициенты поглощения взяты из [1].

Измерение элементного состава образцов производилось при энергии первичного излучения 22–25 кэВ. Для такой энергии поглощением первичного излучения в растительном образце можно пренебречь (растительный образец тол-

Т а б л и ц а 2

Масса таблетки, мг/см ²	Коэффициент ослабления для железа				
	Состав, %				
	С-40 О-50	С-42,75 О-47,25	С-45 О-45	С-47,25 О-42,75	С-50 О-40
10	0,926	0,928	0,929	0,931	0,932
50	0,694	0,700	0,705	0,710	0,717
100	0,506	0,513	0,520	0,527	0,535

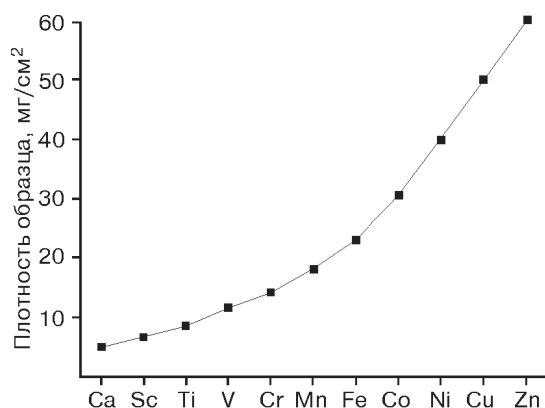


Рис. 1. Максимальная плотность растительного образца для определения концентрации химических элементов с точностью 20 % (отклонение от линейной зависимости 20 %).

щиной 100 мг/см^2 поглощает около 2 % первичного излучения).

В табл. 1 приведены доля коэффициента ослабления характеристического излучения для элементов Ca и Fe, обусловленная наличием в образце элементов C, N и O, для различной толщины образца t и полный коэффициент ослабления (поправка на перепоглощение в матрице).

В табл. 2 показана зависимость коэффициента ослабления флуоресцентного излучения железа в зависимости от относительного соотношения в образце углерода и кислорода для различной толщины образца. Видно, что вариация количества базовых элементов в пределах содержания от 40 до 50 % от полной массы образца вносит погрешность от 0,5 % при массе таблетки 10 мг/см^2 до 5 % при массе таблетки 100 мг/см^2 .

Исходя из приведенных расчетов коэффициента ослабления характеристического излучения, определен критерий тонкости образца. Под критерием тонкости понимают максимально возможную толщину образца, при которой линейность зависимости интенсивности аналитической линии от концентрации элемента сохраняется с некоторой заданной точностью. На рис. 1 приведена зависимость максимальной величины толщины образца от номера элемента, при которой линейность зависимости интенсивности линии от концентрации данного элемента сохраняется с точностью 20 % для растительных образцов.

Экспериментальная проверка предлагаемой методики проводилась на станции элементного анализа в ИЯФ СО РАН. Был проведен многоэлементный анализ образцов пылицы, имеющих массовую толщину от 3 до 200 мг/см^2 . Количественная интерпретация проводилась с помощью единого тонкого стандарта, используемого обычно для многоэлементного анализа АА [1]. Тонкие образцы ($3\text{--}10 \text{ мг/см}^2$) изготавливались с помощью напыления на фильтры АФА в Институте гидродинамики СО РАН [5].

На рис. 2 приведены результаты измерения концентрации железа в растительных образцах, приходящейся на единицу площади образца, измеренной с помощью тонкого стандарта. Наблюдается сильное отклонение от линейной зависимости измеренного количества железа при увеличении толщины образца. После введения поправок отклонение от линейной зависимости практически исчезает.

Приведенные примеры показывают возможность применения предлагаемой методики

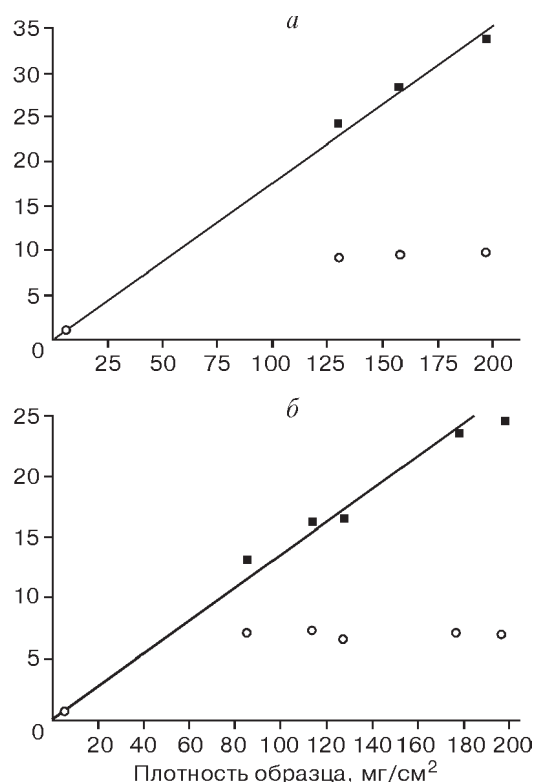


Рис. 2. Концентрация железа в зависимости от плотности образца пылицы тимopheевки луговой (а) и ежи сборной (б).

○ – без учета перепоглощения; ■ – с учетом перепоглощения.

для количественной интерпретации результатов измерения интенсивностей аналитических линий образцов с легкой матрицей с помощью единого тонкого стандарта при условии, что макросостав образца известен.

Автор благодарен К. В. Золотареву, представившему возможность использовать его программу для расчета сечений поглощения рентгеновского излучения материалом сложного химического состава, а также К. П. Куценогому за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. B. Baryshev, N. S. Bufetov, K. P. Koutzenogii et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, 1996, A 359, 297.
2. Н. Ф. Лосев, Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, М., Наука, 1969, 336.
3. А. А. Кист, Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии, Ташкент, ФАН, 1987, 236.
4. Э. Сторм, Х. Израэль, Сечения взаимодействия гамма-излучения, М., Атомиздат, 1973, 256.
5. В. Л. Истомин, К. П. Куценогий, *Теплофизика и аэродинамика*, 1998, **5**: 1, 75–79.

A Quantitative Interpretation of Results of Measuring the Intensity of Characteristic Spectral Bands of Biological Specimens

G. A. KOVALSKAYA

A method of quantitative interpretation of results of measurement of characteristic spectral band intensity of biological samples using a uniform standart is proposed and substantiated. The contribution of secondary effects in the sample was taken into account with the help of basic parameters. As an experimental corroboration of the proposed method, results of measurement of elemental composition of samples having different surface densities (thicknesses) at the same chemical composition and of their comparison with thin samples of the same composition.