

УДК 546.422.8

ЭФФЕКТ СТАРЕНИЯ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ПРЯМОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.Н.Гуничева, Е.В.Чупарина
Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1А
tng@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 13 мая 2002 г.

Приводятся результаты изучения влияния старения излучателей стандартных образцов растительных материалов на точность прямого рентгенофлуоресцентного определения Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe и S в растительных материалах и предлагается способ снижения этого влияния. Изучение выполнено с привлечением архивного материала, собранного в течение семи лет (1995-2001).

Гуничева Татьяна Николаевна - доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: прямой многоэлементный РФА компонентов окружающей среды, качество экогеоаналитических данных.

Автор более 160 научных работ.

Чупарина Елена Владимировна - технолог лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

Область научных интересов: прямой многоэлементный РФА растительных материалов.

Автор 10 публикаций.

Введение

Влияние метрологических характеристик используемых стандартных образцов состава (СО) на качество результатов многокомпонентного анализа природных сред в настоящее время является аксиомой аналитики. Для инструментальных методов анализа это влияние возрастает, так как, кроме традиционного контроля правильности, по стандартным образцам (при их наличии) выполняется и градуировка методик. Однако, когда из-за малой доступности материала отсутствует возможность заменить длительно используемые излучатели СО на новые, неизбежно добавляется ещё одна, связанная со стандартными образцами проблема: влияние на точ-

ность анализа действия/различия эффектов старения излучателей, обусловленных химическими превращениями в веществе под воздействием ионизирующего излучения и вследствие взаимодействия с окружающей средой при измерении и продолжительном использовании.

При прямом РФА растительных материалов случайная погрешность анализа определяется прежде всего воспроизводимостью измерения аналитического сигнала [1-2]. По этой причине для поддержания последней на предопределённом уровне в качестве образца сравнения (ОС) используются излучатели из материалов, априори отличных по природе от растительных. Их состав подбирается таким образом, чтобы за выб-

ранний интервал измерения для всех аналитических линий обеспечить удовлетворительное среднеквадратичное отклонение зарегистрированных интенсивностей. Поправка на различие природы ОС и анализируемых материалов вво-

дится на этапе градуировки по СО растительных материалов (СО_{рм}).

В табл. 1 приведены данные о формах нахождения и некоторых установленных функциях рассматриваемых элементов в растении.

Таблица 1

Формы нахождения и некоторые установленные функции элементов в растении [3-5]

Элемент	Протекающие с участием элемента процессы	Формы нахождения элемента
P	Синтез клеточных протеинов, углеродный метаболизм, образование крахмала и полисахаридов	Органические фосфаты (фитин 40-80 % от общего количества, нуклеотиды, коферменты, липоиды 13-20 %); кислые и средние соли фосфорной кислоты (2-3 %): NaH_2PO_4 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, KH_2PO_4 , K_3PO_4 , K_2HPO_4
S	Энзиматические реакции клетки; поддержание определенного уровня red-ox потенциала клетки; стабилизация молекулы белка посредством дисульфидных мостиков	В окисленной (сульфаты) и восстановленной формах; в органических соединениях: аминокислотах - цистеина и метионина (как в свободном виде, так и в составе белков), коэнзима А и витаминов (липовой кислоты, биотина, тиамина) и летучих сульфоксидах, тиоцианатах, роданидах
Cl	Интенсифицирует процессы с участием аскорбиновой кислоты; ингибирует активность окислительных ферментов и повышает активность каталазы и аскорбиноксидазы; знания о поведении далеки от совершенства	В основном в ионной форме; в небольшом количестве в непрочной адсорбционной связи с протоплазмой клетки
K	Углеводный обмен; гидролиз крахмала; фотосинтез; синтез белков; ферментативные реакции; повышение оводненности клетки	Минеральные соли (KCl , KHCO_3 , K_2HPO_4); органо-минеральные соединения: соли пировиноградной, лимонной, щавелевой кислот и белки, с которыми он образует и лабильные (адсорбированный калий), и прочные химические связи
Mg	Каталитические процессы, в том числе активация углеводного, азотного и фосфорного обмена; процессы деления клеток; стабилизирует структуру нуклеиновых кислот	Неорганические соли (MgCl_2 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) в клеточном соке; в связанной форме в протоплазме, в молекуле хлорофилла, фитина, в рибосомах; составная часть Са-Mg-пектина
Ca	Окислительное и фотосинтетическое фосфорилирование, обеспечение кислотно-щелочного равновесия в клетке; синтез белковых веществ; нейтрализация вредной для растений щавелевой кислоты; формирование мембранных структур; регулирует процессы поглощения других ионов и активность ряда ферментов	Водорастворимая, адсорбированная и кислоторастворимая (одно- и двухзамещенные фосфаты, гидрокарбонаты); щавелевокислый кальций; связан с кислотными группами белковых молекул
Mn	Red-ox реакции, фотосинтез; восстановление нитратов в нитриты; ферментативные реакции (синтез нуклеиновых кислот и белков)	В составе многих энзиматических систем, белков; в комплексы связан отчасти
Fe	Red-ox реакции; фиксация азота; каталитические - активирует синтез углеводов, жирных и нуклеиновых кислот, гликогена, витаминов; образование хлорофилла	Комплексные органо-минеральные соединения; гемопротеины и другие Fe-протеины, дегидрогеназы, ферредоксин
Si	Играет роль носителя железа и микроэлементов; усиливает фосфорилирование и синтез сахаров; требуется дальнейшее изучение	Коллоидные комплексы; компоненты несущего скелета; растительный опал
Al	Контролирует коллоидные свойства в клетке; активирует некоторые дегидрогеназы и оксидазы; требуются тщательные исследования	Органические комплексы

Следует отметить, что весьма малый перечень использованных для составления таблицы источников свидетельствует о сложности затронутой проблемы, противоречивости существующих представлений и недостаточности знаний для сколько-нибудь корректной количественной интерпретации имеющейся информации. Однако уже эти данные указывают на множественность возможных взаимных превращений органических веществ и изменений каталитической активности ферментов растительных материалов под воздействием рентгеновского излучения и вследствие взаимодействия с окружающей средой [6], что неизбежно должно приводить к качественному изменению материала со временем. Для удобства изложения использовано обобщающее понятие - эффект старения, ибо на данный момент представляется возможным говорить только о суммарном проявлении множества взаимодействий и преимущественно на приближенно количественном уровне.

В единичных работах, посвященных РФА, есть указание на изменение материала образца под воздействием рентгеновского излучения. Так, в [7] отмечается, что хелаты Pb/Bg (изучаемые полутанты) в экологических образцах вследствие нестабильности диссоциируют с последующей потерей Bg. В [8] наблюдали потери интенсивности S K α -линии при облучении таблеток, спрессованных из смесей элементной серы и дибензил дисульфида с органическими связками: целлюлозой и поливиниловым спиртом. Авторы последней публикации приписывают уменьшение интенсивности потерям серы вследствие реакции с атомарным водородом, созданным в результате радиолитической разрывки органической связи. В настоящей работе мы пытаемся показать, что старение излучателей СОрм, используемых для градуировки, под воздействием рентгеновского излучения и обусловленное взаимодействиями материала с окружающей средой способно существенно повлиять на точность РФА растительных материалов. Приводятся результаты изучения влияния старения на точность прямого рентгенофлуоресцентного определения Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe, S и зависимости величины эффекта от природы образцов сравнения (ОС); предлагается способ снижения этого влияния.

1. Архивные данные

Изучение выполнено с привлечением архивного материала, собранного в течение семи лет (1995-2001). Использовали интенсивности для всех излучателей имеющихся стандартных об-

разцов растительных материалов и аналитические данные, полученные при прямом РФА [9] реальных проб растительных материалов. Интенсивности аналитических линий измеряли на рентгеновском спектрометре СРМ-25 (трубка РХВ-2 с Rh-анодом, V = 30 кВ, I = 40 мА, суммарное время набора импульсов 60 с) с 16 фиксированными каналами, один из которых измерял интенсивность некогерентно рассеянной Rh K α -линии. В обработку были включены интенсивности, измеренные в следующее время (месяц, год): 05.95 (1), 05.96 (2), 12.96 (3), 01.98 (4), 12.98 (5), 06.99 (6), 05.00 (7), 01.01 (8) и 09.01 (9). В скобках указаны цифры, использованные далее на шкале абсцисс графиков при представлении временных изменений данных. За это время дважды (в 1996 и 2001 гг.) заменяли рентгеновскую трубку. В качестве образцов сравнения использовали излучатели из материалов разной природы: стандартного образца горной породы СГД-2 (далее именуемый как репер) и смеси двух СОрм (СН1), в которой содержание большинства аналитов близко к верхнему краю диапазона содержаний, охваченного имеющимися стандартными образцами. В табл. 2 приведены относительные среднеквадратичные отклонения интенсивностей аналитических линий и рассеянной линии анода (Rh K α (sc)) для репера, СН1 и излучателя из материала травосмеси, типичного для Восточно-Сибирского региона страны.

Таблица 2

Относительные среднеквадратичные отклонения интенсивностей аналитических линий и рассеянной линии анода (%) для излучателей разного состава

Линия	Излучатель			
	Репер	СН1	Трава	C $_p$ /C $_1^{СН1}$
Na K α	1,12	1,46	5,06	1,4
Mg K α	0,22	1,75	3,05	10,2
Al K α	0,21	1,28	5,19	36
Si K α	0,07	0,57	1,81	35
P K α	0,48	0,87	0,48	6,4
K K α	0,17	0,18	0,23	2,8
Ca K α	0,09	0,12	0,55	4
Mn K α	0,58	2,42	2,10	29
Fe K α	0,08	0,35	0,64	86
SK α	0,21	0,23	0,39	1
Rh K α (sc)	0,18	0,24	0,22	

Величины отношений содержаний элементов в репере и СН1 (C $_p$ /C $_1^{СН1}$) дают представление о том, какие изменения в концентрациях приводят к наблюдаемым изменениям величин обсуждаемых характеристик. Видно, что выбор репера в

качестве ОС позволяет надежно следить за работой спектрометра и для всех аналитических линий гарантировать получение результатов измерения с predetermined точностными показателями. Использование *СНІ* для слежения за работой спектрометра для большинства элементов менее эффективно, хотя по сравнению с реальными материалами почти все аналитические сигналы характеризуются существенно меньшими значениями среднеквадратичных отклонений.

2. Используемые СО. Перечень и состояние излучателей

До сих пор перечень СО растительных сред, аттестованных на все изучаемые компоненты, весьма ограничен [10], а доступных нам - очень мал. Мы располагаем тремя ГСО биологических материалов [11] (СБМК-02 - клубни картофеля, СБМП-02 - зерно пшеницы и СБМТ-02 - злаковая травосмесь) и тремя китайскими СО серии GSV[12] (GSV-1 - ветки кустарника, GSV-2 - листья кустарника и GSV-4 - веточки и листья чая). Наша оценка совместимости и согласованности ГСО и СО серии GSV представлена в [13].

Для приготовления излучателя анализируемый материал смешивали с борной кислотой классификации ОСЧ 13-4 в соотношении 9:1 и из 8 г смеси при усилии 18 Н прессовали таблетку, которая, исключая время измерения аналитического сигнала, постоянно хранилась в эксикаторе. Для каждого ГСО и СО серии GSV были приготовлены три излучателя, из которых два использовали для градуировки.

Перечисленные СО в грубом приближении представляют две группы растительных материалов: богатые крахмалом (СБМК и СБМП) и с преобладающим содержанием сырой клетчатки (все остальные). Различия в биохимическом и гранулометрическом составе исходного материала обусловили разное состояние излучателей после семилетнего использования. Таблетки из порошкообразных материалов СБМП и СБМК до сих пор имеют гладкие поверхности, хотя их края частично нарушены. Состояние излучателей остальных СО существенно зависит от исходной степени помола. Материал стандартных образцов серии GSV очень тонко измельчен, поэтому среди всех излучателей таблетки этих СО визуально повреждены в наименьшей степени. По сравнению с ними излучатели из гранулированного, требующего предварительного разрушения и достигания материала СБМТ существенно пострадали. Присутствие в исходном порошке частиц большого размера, вплоть до прожилок длиной в

миллиметр, привело к разрыхлению их поверхности в процессе откачивания/напуска воздуха из камеры образца спектрометра. В табл.3 для *СНІ* и СБМТ даны поэлементные значения коэффициента $V = (R_{01} - R_{96})/R_{96}$, %, характеризующего расхождение между интенсивностями, измеренными в крайних точках рассматриваемого временного интервала, где R_{96} и R_{01} - значения относительных интенсивностей, полученные в 1996 и 2001 гг., соответственно. Очевидно, что почти для всех аналитов значения V для травосмеси заметно выше.

Таблица 3

Значения коэффициентов V , характеризующих временные изменения интенсивностей аналитических линий определяемых элементов (%) для разных стандартных образцов

Линия	СО		Линия	СО	
	СНІ	СБМТ		СНІ	СБМТ
Na	0,2	23,0	K	1,6	4,3
Mg	2,1	6,8	Ca	2,2	6,1
Al	17,1	24,3	Mn	14,2	10,2
Si	2,0	4,1	Fe	3,9	4,1
P	2,0	9,7	S	6,4	6,8

3. Результаты и обсуждение

В табл. 4 для излучателей СБМТ, СБМП, СБМК и *СНІ* приведены характеристики изменений во времени относительных интенсивностей аналитических линий определяемых элементов и некогерентно рассеянной линии анода. Здесь S_r характеризует рассеяние относительно среднего, R^2 - величина достоверности аппроксимации временного изменения интенсивностей приведенным уравнением линии тренда. Характеристики даны при использовании в качестве ОС репера и растительного материала *СНІ*. Из табл. 4 можно сделать несколько выводов. Во-первых, для всех аналитов в разной степени при использовании в качестве ОС репера значения S_r больше, чем при использовании *СНІ*-стандарта с содержаниями аналитов, меньшими по сравнению с таковыми в репере, но с природой, адекватной анализируемым материалам. Такое соотношение между значениями S_r наблюдается для всех СО_{орм}, безотносительно их биохимического состава. Следует отметить, что в пределах имеющейся выборки стандартных образцов растительных материалов содержания только P, Mg, K и S изменяются не более чем в 5 раз. Для других аналитов изменения существенно больше (так, содержания Si, Al, Ca, Mn, Fe изменяются в 67, 107, 41, 18 и 19 раз соответственно). Поэтому установленный факт едва ли является случайным.

Таблица 4

Характеристики изменений во времени относительных интенсивностей аналитических линий определяемых элементов

Аналит	Для клубней картофеля СБМК				Для зерна пшеницы СБМП			
	ОС	S _н , %	Уравнение линии тренда	R ²	S _н , %	Уравнение линии тренда	R ²	
Na	Репер	17,7	$y=0,0703 - 0,0001x$	0,0013	20,3	$y=0,0471 + 0,0014x$	0,1300	
	СНІ	17,3	$y=0,0830 - 0,0004x$	0,0066	20,6	$y=0,0560 + 0,0013x$	0,0886	
Mg	Репер	12,5	$y=0,0658 - 0,0009x$	0,1377	11,0	$y=0,0639 + 0,0006x$	0,0752	
	СНІ	9,7	$y=0,3500 - 0,0054x$	0,2741	8,1	$y=0,3385 + 0,0030x$	0,1209	
Al	Репер	23,8	$y=0,0020 - 5E-05x$	0,1528	28,0	$y=0,0033 - 0,0002x$	0,6244	
	СНІ	18,6	$y=0,0513 - 0,0011x$	0,1695	16,4	$y=0,0830 - 0,0027x$	0,5532	
Si	Репер	21,9	$y=0,0025 + 8E-05x$	0,1605	11,8	$y=0,0044 - 5E-05x$	0,0808	
	СНІ	19,5	$y=0,0601 + 0,0016x$	0,1351	6,4	$y=0,1057 - 0,0006x$	0,0724	
P	Репер	7,8	$y=0,8228 - 0,0157x$	0,6854	2,8	$y=1,0936 + 0,0037x$	0,1398	
	СНІ	7,8	$y=2,5473 - 0,0454x$	0,5940	1,7	$y=3,3587 + 0,0045x$	0,0587	
K	Репер	5,5	$y=2,1161 - 0,0301x$	0,7215	2,0	$y=0,5489 - 0,0019x$	0,2752	
	СНІ	6,2	$y=2,2634 - 0,0345x$	0,6656	1,5	$y=0,5855 - 0,0020x$	0,4883	
Ca	Репер	4,4	$y=0,0365 - 0,0003x$	0,2479	5,9	$y=0,0271 + 3E-05x$	0,0039	
	СНІ	4,0	$y=0,0525 - 0,0004x$	0,3855	2,4	$y=0,0387 + 0,0001x$	0,2090	
Mn	Репер	14,1	$y=0,2247 + 0,0037x$	0,1046	10,4	$y=0,3450 + 0,0066x$	0,2553	
	СНІ	4,7	$y=0,7846 + 0,0091x$	0,4907	5,7	$y=1,2045 + 0,0189x$	0,5899	
Fe	Репер	8,8	$y=0,0100 + 9E-05x$	0,0921	8,0	$y=0,0142 + 2E-05x$	0,0031	
	СНІ	9,4	$y=0,2021 + 0,0042x$	0,3625	6,9	$y=0,2861 + 0,0030x$	0,1930	
S	Репер	5,3	$y=1,3687 - 0,0179x$	0,6395	2,4	$y=1,2429 + 0,0065x$	0,4068	
	СНІ	8,2	$y=0,4135 - 0,0068x$	0,4425	5,7	$y=0,3772 - 0,0003x$	0,0014	
RhK _α - (sc)	Репер	18,2	$y=4,0108 - 0,1599x$	0,7199	17,4	$y=3,9518 - 0,1431x$	0,6226	
	СНІ	3,0	$y=1,3307 - 0,0098x$	0,6124	2,2	$y=1,2936 - 0,0063x$	0,4946	
	Для злаковой травосмеси СБМТ				Для СНІ			
Аналит	ОС	S _н , %	Уравнение линии тренда	R ²	S _н , %	Уравнение линии тренда	R ²	
Na	Репер	10,7	$y=0,1050 - 0,0003x$	0,0092	2,0	$y=0,8484 - 0,0001x$	0,0166	
	СНІ	11,2	$y=0,1243 - 6E-05x$	0,0003				
Mg	Репер	7,7	$y=0,1623 - 0,0006x$	0,0204	12,1	$y=0,1839 + 0,0020x$	0,0668	
	СНІ	4,0	$y=0,8993 - 0,0064x$	0,3346				
Al	Репер	31,2	$y=0,0048 - 0,0003x$	0,6480	9,2	$y=0,0394 - 0,0004x$	0,1597	
	СНІ	30,2	$y=0,1261 - 0,0068x$	0,5337				
Si	Репер	10,3	$y=0,0200 - 0,0004x$	0,4419	2,1	$y=0,0412 + 0,0002x$	0,4293	
	СНІ	9,5	$y=0,4853 - 0,0117x$	0,5335				
P	Репер	4,7	$y=1,3299 - 0,0138x$	0,5134	2,2	$y=0,3229 - 0,0003x$	0,0181	
	СНІ	4,5	$y=4,1129 - 0,0357x$	0,3726				
K	Репер	4,5	$y=3,0565 - 0,0272x$	0,4849	0,9	$y=0,9335 + 0,0018x$	0,3787	
	СНІ	5,0	$y=3,2688 - 0,0323x$	0,4618				
Ca	Репер	4,5	$y=0,3296 - 0,0025x$	0,2823	1,6	$y=0,6917 + 0,0019x$	0,2745	
	СНІ	4,5	$y=0,4757 - 0,0045x$	0,4543				
Mn	Репер	8,0	$y=0,4173 + 0,0011x$	0,0092	9,8	$y=0,2889 + 0,0005x$	0,0033	
	СНІ	4,1	$y=1,4395 - 0,0050x$	0,1334				
Fe	Репер	6,2	$y=0,0145 + 6E-05x$	0,0480	2,3	$y=0,0490 - 0,0003x$	0,7419	
	СНІ	5,5	$y=0,2947 + 0,0011x$	0,0371				
S	Репер	4,8	$y=2,6997 + 0,0103x$	0,0596	6,8	$y=3,2617 + 0,0298x$	0,1517	
	СНІ	5,9	$y=0,8219 - 0,0082x$	0,2927				
RhK _α - (sc)	Репер	19,1	$y=3,3074 - 0,1355x$	0,7062	16,4	$y=3,0367 - 0,1066x$	0,6477	
	СНІ	2,8	$y=1,0900 - 0,0092x$	0,9069				

Его можно интерпретировать как следствие проявления эффекта старения: разного для ре-

пера и стандартных образцов растительных материалов и подобного для СНІ и других СОрм. В

частности, априори причиной старения излучателей является их загрязнение в процессе измерения в спектрометре СРМ-25, который в лаборатории используется и для прямого РФА почв, и для РФА горных пород в виде литых дисков. В перечисленных средах Si, Al, Fe, Ca, Mg и Mn являются элементами с высокими и относительно высокими содержаниями. Увеличение разброса интенсивностей аналитических линий этих элементов для всех СОрм и возрастание S_p в направлении СБМТ < СБМП, * СБМК при использовании в качестве ОС *репера* можно объяснить прежде всего как следствие этого эффекта, поскольку для самого *репера* зафиксировать загрязнение весьма проблематично. При использовании *СН* в качестве ОС влияние загрязнения несколько нивелируется, так как в этом случае относительные интенсивности рассчитываются по отношению к "загрязненному подобным образом" *СН*. Причем для *СН* степень загрязнения будет наименьшей, так как для большинства аналитов он держит верхнюю точку диапазона градуировки. Во-вторых, для всех аналитов в разной степени можно говорить о тенденции временного изменения интенсивностей (положительной или отрицательной). Имеются элементы, для которых с хорошей достоверностью ($R^2 > 0.2$) временные изменения интенсивностей аппроксимируются

линейной регрессией. При замене образца сравнения тенденция временного изменения сохраняется, её направление (знак тангенса угла наклона) не меняется, но для некоторых элементов она становится статистически незначимой. Можно видеть, что для разных СОрм перечень аналитов с выраженной тенденцией временного изменения интенсивностей несколько меняется. При использовании в качестве ОС *репера* это Al, Si, P, K, Ca в СБМТ; Al, K, Mn, S в СБМП; P, K, Ca, S в СБМК; Si, K, Ca, Fe в *СН*. При использовании *СН* в качестве ОС к ним добавляются Mg, S в СБМТ; Ca в СБМП; Mg, Mn, Fe в СБМК. Этот факт мы рассматриваем как свидетельство, хотя и очень примитивное, качественного изменения материалов излучателей СОрм под воздействием рентгеновского излучения и вследствие взаимодействия с окружающей средой. На данный момент биохимические представления о поведении изучаемых элементов весьма несовершенны, поэтому комментировать изложенное иначе как "старение вещества излучателя имеет место, и оно индивидуально для каждого элемента" пока не представляется возможным.

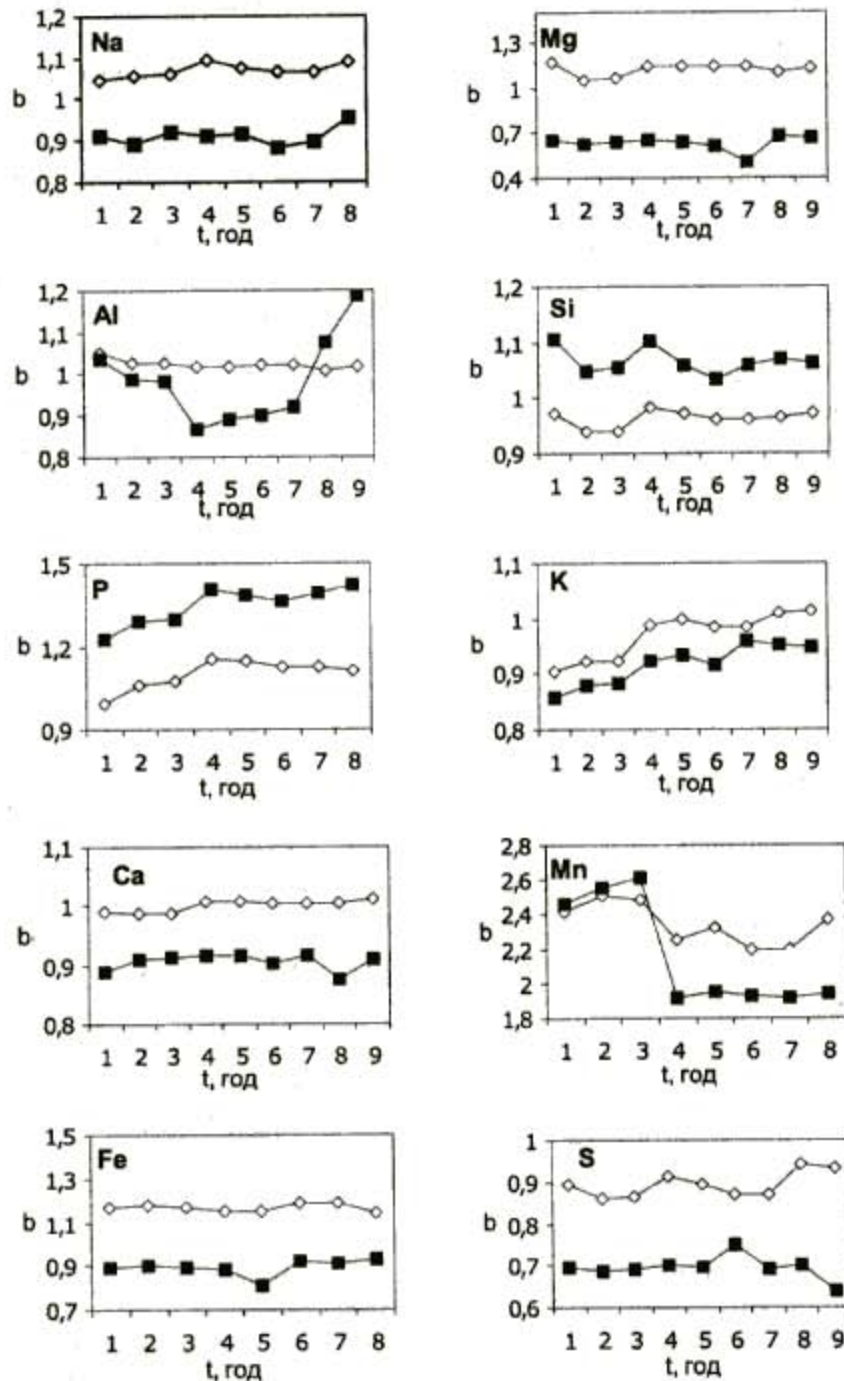
В табл.5 приведены характеристики изменений во времени (t) наклонов градуировочных зависимостей (b) для определяемых элементов.

Таблица 5
Характеристики изменений во времени наклонов градуировочных зависимостей для определяемых элементов

Аналит	ОС	S_p , %	Уравнение линии тренда	R^2
Mg	Репер	8,3	$Y=0,6378 - 0,0015x$	0,0065
	СН	3,6	$Y=1,1008+0,0035x$	0,0574
Al	Репер	10,4	$Y=0,9203+0,0127x$	0,1149
	СН	1,2	$Y=1,0396 - 0,0033x$	0,5598
Si	Репер	2,3	$Y=1,0808 - 0,0029x$	0,1088
	СН	1,5	$Y=0,9550+0,0016x$	0,0865
P	Репер	5,1	$Y=1,2393+0,0243x$	0,7664
	СН	4,8	$Y=1,0286+0,0157x$	0,5162
K	Репер	3,9	$Y=0,8560+0,0122x$	0,8484
	СН	4,3	$Y=0,9019+0,0136x$	0,8127
Ca	Репер	1,5	$Y=0,9060+0,0003x$	0,0037
	СН	0,9	$Y=0,9876+0,0026x$	0,6321
Mn	Репер	14,9	$Y=2,6381 - 0,1061x$	0,6541
	СН	5,2	$Y=2,4846 - 0,0311x$	0,3852
Fe	Репер	4,1	$Y=0,8780+0,0034x$	0,0530
	СН	1,4	$Y=1,1728 - 0,0013x$	0,0379
S	Репер	4,2	$Y=0,7067 - 0,0025x$	0,0546
	СН	3,3	$Y=0,8621+0,0062x$	0,3304

Характеристики подобны таковым в табл. 4. В развернутом виде изменения $b(t)$ представлены на графиках рисунка. Однозначно можно утверждать, что S_r , характеризующие изменения наклонов градуировочных функций с возрастом излучателей, значительно меньше при использовании в качестве образца сравнения СНИ, адекватного по природе используемым для градуировки СО. Соотношения между S_r для двух ОС разной природы ($S_{r, \text{репер}}/S_{r, \text{СНИ}}$) позволяют расположить элементы по степени отклика на старение в сле-

дующей последовательности: $K > P < S < Mg > Ca$, $Si < Fe$, $Mn < Al$. Na не включен в этот ряд, так как в имеющихся СОрм. за исключением СНИ и СБМТ, его содержание находится около нижней границы количественного определения, что не гарантирует надежность количественных оценок. Приведенная последовательность согласуется с выводами табл. 4 относительно индивидуальности эффекта старения для каждого элемента и не противоречит представлениям об их биологических функциях [14].



Временные изменения наклонов аналитических графиков для определяемых элементов при использовании разных образцов сравнения: - \diamond репер; \blacksquare - СНИ

Чтобы продемонстрировать, к каким расхождениям в аналитических данных приводит старение излучателей СОрм и использование в качестве образца сравнения излучателей из материалов разной природы, были проведены следующие расчеты. Измеренные в 1996 г. интенсивности аналитических линий для 56 проб разнообразных растительных материалов (травы: полынь, овес, рогоз, пырей, ромашка; листья березы и ивы, хвоя сосны, разные грибы и мхи), собранных в природных и техногенных зонах, были использованы для получения содержаний аналитов с привлечением параметров градуировочных зависимостей, найденных в 1996, 1999 и 2001 гг. Этот расчет есть математическая модель реального анализа, когда содержания элементов в только что подготовленных к анализу пробах рассчитываются с использованием градуировочных зависимостей, параметры которых находятся по интенсивностям излучателей СОрм, измененных эффектом старения. Содержания элементов варьировали в следующих пределах (мас. %): Mg (0,100-0,900), Al (0,0040-2,300), Si (0,030-1,550), P (0,0900-0,8500), K (0,30-3,74), Ca (0,200-2,300), Mn (0,0020-0,1600), Fe (0,0050-0,0800) и S (0,100-0,170). В каждом случае были получены два ряда аналитических данных: при использовании в качестве образца сравнения

репера и *СНІ*. Отсутствие информации для Na обусловлено непрерывным ухудшением аппаратных условий измерения интенсивности его аналитической линии. Результаты статистической обработки полученных данных приведены в части I табл.6. Значения Т-Теста дают представление о принадлежности рядов одной генеральной совокупности; S_r характеризуют количественно расхождения. В части II табл.6 в столбцах *СНІ* (1996-2001) и РЕПЕР (1996-2001) сравниваются результаты РФА, полученные в указанные годы. Сведения, приведенные в табл. 6, позволяют сделать ряд заключений. Кроме двух случаев, сравниваемые ряды данных не принадлежат одной генеральной совокупности, что подтверждает наличие обсуждаемого в статье эффекта. Увеличение для всех аналитов величин S_r в направлении 1996 → 1999 → 2001 гг. (см. часть I табл.6) указывает на непрерывность его действия во времени и влияние природы материала, используемого в качестве ОС, на величину погрешности, вносимой этим эффектом. Значительно меньшие для многих аналитов значения S_r при расчете содержаний относительно *СНІ* (часть II таблицы) подтверждают, что использование в качестве ОС стандартного образца, адекватного по природе анализируемым материалам, ослабляет влияние старения излучателей СОрм.

Таблица 6

Результаты статистической обработки данных РФА реальных проб растительных материалов при использовании различных ОС и параметров градуировочных зависимостей

Аналит	I						II			
	1996		1999		2001		СНІ (1996-2001)		РЕПЕР (1996-2001)	
	Т-Тест	S_r , %	Т-Тест	S_r , %	Т-Тест	S_r , %	Т-Тест	S_r , %	Т-Тест	S_r , %
K	<0,0001	0,5	<<0,0001	1,9	0,0116	3,1	<<0,0001	4,0	0,0011	3,2
P	<0,0001	0,8	<0,0001	1,0	<0,0001	4,4	0,912	1,6	<<0,0001	4,3
S	<<0,0001	0,4	<<0,0001	5,7	<<0,0001	10,7	<<0,0001	5,9	<<0,0001	6,6
Mg	0,0017	1,2	<<0,0001	8,0	<<0,0001	10,4	<<0,0001	2,3	<<0,0001	4,5
Ca	<<0,0001	0,4	<<0,0001	2,1	<<0,0001	5,1	<<0,0001	3,2	<<0,0001	4,9
Si	<<0,0001	1,4	<<0,0001	2,9	<<0,0001	2,4	<<0,0001	11,7	<<0,0001	12,2
Mn	<<0,0001	3,9	<<0,0001	6,0	<<0,0001	6,2	<<0,0001	9,6	<<0,0001	33,5
Fe	<<0,0001	1,7	<<0,0001	3,6	0,8023	3,5	<<0,0001	2,6	<<0,0001	28,7
Al	<<0,0001	3,2	<<0,0001	4,9	<<0,0001	11,3	<<0,0001	15,5	<<0,001	20,8

Последняя выявленная закономерность была использована для снижения влияния старения излучателей СОрм на точность прямого РФА растительных материалов, основанного на теоретическом способе коррекции на матричные эффекты [9]. Предлагается распределить функции ОС между репером и *СНІ*, который измеряется в каж-

дом цикле для контроля за правильностью анализа. За репером оставить контроль обеспечения predeterminedной воспроизводимости измерений, а расчет содержаний выполнять по отношению к *СНІ*. Реализация такой идеологии позволила снизить составляющую погрешности, обусловленную эффектом старения излучателей СОрм, и

сделала менее острой проблему обновления используемых для градуирования излучателей СО.

Заключение

В настоящей статье обоснована правомерность постановки вопроса об эффекте старения излучателей стандартных образцов растительных материалов и его влиянии на точность прямого рентгенофлуоресцентного определения Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe и S в адекватных им средах. Установлено, что независимо от биохимического состава растительного материала для всех аналитов начальными причинами старения излучателей являются их механическое разруше-

ние и загрязнение в процессе измерения. Показано, что отклик каждого элемента вещества излучателя на его старение индивидуален и растет в направлении $K > P < S < Mg > Ca, Si < Fe, Mn < Al$. Выявлено, что величины относительных среднеквадратичных отклонений, характеризующих изменения наклонов градуировочных зависимостей с возрастом излучателей СО_{рм}, значительно меньше при использовании в качестве образца сравнения стандарта с природой, адекватной анализируемым материалам. Предложен способ снижения влияния старения излучателей СО_{рм}, используемых для градуировки, на точность прямого РФА растительных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чупарина Е.В. Качество вещества растительного материала. Зависимость его от видовых особенностей растения и влияние на точность результатов прямого рентгенофлуоресцентного анализа / Е.В. Чупарина, Т.Н. Гуничева // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 1. С. 50-57.
2. Evans C.C. X-ray fluorescence analysis for light elements in plant and faecal materials // Analyst. 1970. V.95. P.919-929.
3. Цыпленков В.П. Определение химического состава растительных материалов / В.П.Цыпленков, А.С.Федоров, Т.А.Банкина, Н.Н.Федорова. СПб.: СПбГУ, 1997. 152 с.
4. Van Goor B.J. Chemical form of manganese and zinc in phloem exudates / B.J. Van Goor, D. Wiersma. // Physiol. Plant. 1974. V.31. P. 213-217.
5. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. / А.Кабата-Пендиас, Х.Пендиас. М.: Мир, 1989. 439 с.
6. Общая химия: Учебник / Под ред. Е.М.Соколовой и Л.С.Гузеев. 3-е изд. М.: МГУ, 1989. 640 с.
7. O'Connor B.H. The loss of Br from thin-film samples during x-ray fluorescence analysis / B.H. O'Connor, G.C. Kerrigan and P. Hinchliffe // X-Ray Spectrom. 1977. V.6, №2. P.83-85.
8. King R.T. Loss of sulfur during irradiation of x-ray spectrometric standards prepared using cellulose poly-
9. (vinyl alcohol) // X-Ray Spectrom. 1979. V.8, N1. P.9-10.
9. Gunicheva T.N. X-ray fluorescence analysis of vegetation without their decomposition / T.N. Gunicheva, G.A.Belogolova, T.S.Aisueva, E.V.Chuparina // 3rd Inter. Conf. on the Analysis of Geological and Environmental Materials: Book of Abstracts "GEOANALYSIS 97". Colorado, 1997. P.19.
10. Лонцих С.В. Стандартные образцы состава природных сред / С.В.Лонцих, Л.Л.Петров. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1988. 277 с.
11. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Метод. рекомендации/ Сост. Н.В.Арнаутов. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1987. 204 с.
12. Certificate of Certified Reference Material Human Hair, Bush Twigs and Leaves, Poplar Leaves and Tea (GSV-1, 2, 3, 4 and GSH-1) / Institute of Geophysical and Geochemical Exploration. Langfang China, 1990.
13. Гуничева Т.Н. Оценка пригодности ГСО биологических материалов для градуирования при прямом рентгенофлуоресцентном анализе растительных материалов / Т.Н.Гуничева, Е.В.Чупарина, Г.А.Белоголова // Аналитика и контроль. 2001. Т.5, № 1. С.59-64.
14. Market B. The Biological System of the Elements (BSE) for terrestrial plants (glycophytes) // The Science of the Total Environment. 1994. 155. P.221-228.

* * * * *

EFFECT OF AGING REFERENCE STANDARD MATERIAL RADIATORS UNDER DIRECT X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF PLANTS

T.N.Gunicheva, E.V.Chuparina

In this paper the results of studying the effect of aging reference standard material radiators on the exactness of the direct x-ray fluorescence (XRF) determination of Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe and S in plants are given. The method of reducing the above effect is proposed. The study was fulfilled with invoking archives data accumulated during seven years (1995-2001).