

УДК 546.422.8

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ПРИМЕНИМОСТИ СПОСОБА ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ДЛЯ НЕДЕСТРУКТИВНОГО РФА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Поступила в редакцию 17 марта 2005 г.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения применимости прессования с нагревом для подготовки излучателей растительных материалов, масса которых не превышает 2 г. Оценено влияние температурно-временного режима прессования, используемого для прессования массы материала и биохимической основы исследуемого растительного объекта на величину погрешности пробоподготовки. Показана пригодность способа горячего прессования для подготовки растительных материалов к РФА и зависимость его эффективности от биоорганического состава материала.

**Гуничева Татьяна Николаевна** – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН  
Область научных интересов: неdestructивный РФА компонентов окружающей среды, качество экогеоаналитических данных  
Автор более 170 научных работ

**Пашкова Галина Валерьевна** – студентка химического факультета ИГУ, лаборант-исследователь лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН  
Область научных интересов: неdestructивный РФА биологических материалов растительного и животного происхождения  
Автор 3 публикаций

**Чупарина Елена Владимировна** – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН  
Область научных интересов: неdestructивный РФА растительных материалов  
Автор 20 публикаций

Разнообразие биоорганической составляющей растительных материалов является основным источником погрешностей, вносимых на стадии подготовки пробы к анализу. Поэтому при мониторинге окружающей среды и оценке экологической ситуации приоритет методик неdestructивного анализа растительных материалов остаётся неизменным. В [1] при неdestructивном рентгенофлуоресцентом определении Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe и Sr в растительных материалах излучатель прессуется из смеси 7.2 г пробы и 0.8 г  $H_3BO_3$  [1]. Такой способ пробоподготовки практически снимает вопрос о влиянии представительности пробы на результат РФА, так как толстый излучающий слой обеспечивается для всех аналитических линий, кроме линии Sr и некогерентно рассеянной образцом RhK $\alpha$ -линии анода трубки (рас. RhK $\alpha$ ). Однако при решении многих геохимических задач массы проб, поступающих на анализ, часто не превышают 2 г. Авторы [2] предложили порошки растительных кормов массой 3 г прессовать в пресс-форме, нагретой до температуры 120-160°C, под давлением 60-120 МПа в течение 2-3 мин. Это позволило им, при минимальном изменении исходного состояния пробы, получать прочные излучатели без связующего вещества.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения применимости технологии пресс-



сования с нагревом для подготовки излучателей растительных материалов, масса которых не превышает 2 г. Оценили влияние температурно-временного режима прессования, используемого для прессования массы материала и биохимической основы исследуемого растительного объекта на величину погрешности пробоподготовки. В качестве объектов исследования использовали порошки клубней топинамбура, травосмеси, листа березы, целлюлозы, полученной при обработке растительного сырья разными способами, глюкозы. Порошки тканей окуня и рыбной муки из провяленного на солнце голяна были добавлены как биоорганические среды животного происхождения. Оценки выполнили для элементов: Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr. Интенсивности аналитических линий измеряли на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией S4 PIONEER. Для измерения интенсивностей аналитических линий и фона выбраны следующие условия: сила тока рентгеновской трубки 40 мА, напряжение 30 и 50 кВ для Cl, K, Ca и Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, соответственно, время измерения 10-30 с. Температура пресс-формы изменялась от 110 до 160° С с шагом 10° С. Навеска уменьшалась от 8 до 3 г с шагом 1 г и далее до 1,5 г – с шагом 0,5 г. С целью оценивания погрешностей измерения интенсивностей ( $S_{гр}$ ) и пробоподготовки ( $S_{пр}$ ), все эксперименты планировали по схеме однофакторного дисперсионного анализа. Для каждого исследуемого материала готовили не менее пяти излучателей. Интенсивности  $K\alpha$ -линий регистрировали четыре раза.

Можно констатировать, что для всех перечис-

ленных растительных материалов излучатели получают прочными и пригодными для продолжительной работы даже из массы 1,3 г. Мы объясняем это «склеиванием частиц», возникающим вследствие частичного гидролиза природных полимеров (крахмала, целлюлозы) и их производных в процессе горячего прессования. Сохранение исходной влажности порошка или добавление в него перед прессованием 2–3 капель воды способствует более быстрому разрыву структурных связей. Однако чистую глюкозу – продукт гидролиза крахмала [3] – массой 2 г спрессовать под действием температуры не удалось. Что касается объектов животного происхождения, излучатели из порошка тканей окуня получают мягкими и непригодными для дальнейшей работы, а процент брака при прессовании излучателей из рыбной муки достигает 30 %.

В табл. 1 приведены погрешности  $S_{гр}$  и  $S_{пр}$  для излучателей клубней топинамбура и травосмеси, спрессованных при 110°С. Видно, что на фоне воспроизводимости измерения интенсивностей (1-10 %) при 95 % уровне доверительной вероятности погрешности  $S_{пр}$  не выявились для Ni, Rb, Zr и Mn, Ni, Cu, Rb, Sr и Zr в клубнях топинамбура и травосмеси, соответственно. Для элементов Mn, Rb, Sr и Zr высокие погрешности измерений связаны с низким содержанием (см. величины квадратических отклонений КО, характеризующих погрешность статистики счета). Для порошков клубней топинамбура величины погрешностей  $S_{пр}$  выше по сравнению с таковыми для травосмеси для большего числа элементов. К ним относятся Ca, Cr, Mn, Fe, Cu и Sr.

Таблица 1

Погрешности измерений и пробоподготовки, % для излучателей из разных типов растительных материалов

Определяемый элемент	Клубни топинамбура			Травосмесь		
	КО	$S_{гр}$	$S_{пр}$	КО	$S_{гр}$	$S_{пр}$
Cl	0,3	0,6	1,1	0,2	1,6	2,4
K	0,1	0,6	0,8	0,1	0,7	1,3
Ca	0,2	0,7	3,2	0,1	0,7	1,0
Cr	1,3	2,3	8,3	1,2	3,2	2,9
Mn	2,0	7,2	8,0	0,8	1,9	*
Fe	0,7	0,7	5,4	0,2	1,0	0,8
Ni	1,1	4,4	*	1,0	3,9	*
Cu	0,7	1,6	2,9	0,6	3,6	*
Zn	0,4	1,0	0,6	0,4	1,8	4,3
Rb	1,0	5,2	*	0,7	3,9	*
Sr	0,8	5,5	6,1	0,5	3,9	*
Zr	1,3	13,6	*	1,1	23,1	*

\*- погрешности  $S_{пр}$  для 95 % уровня доверительной вероятности незначимы



В табл. 2 сравниваются оценки погрешностей для излучателей, спрессованных из порошка клубней топинамбура массой 2 г при температурах 110 °С и 160 °С. Из величин КО, приведенных в табл. 2, следует, что увеличение температуры прессования не повлияло на уровень интенсивностей аналитических линий. Однако при переходе температуры прессования от 110 °С к 160 °С погрешности пробоподготовки для Cl, Zn, Rb и Zr увеличиваются. В случае прессования при 110 °С погрешности  $S_{гр}$  не выявлены на фоне погрешностей  $S_m$  для Ni, Rb и

Zr. И лишь для Mn и Sr погрешности пробоподготовки больше по сравнению с погрешностями  $S_{гр}$ , полученными при прессовании при 160 °С. Данные, приведенные в табл. 1-2, позволяют заключить, что характеристики качества излучателей, получаемых при горячем прессовании, в большей степени зависят от биоорганической основы материала, чем от режима прессования. Предположение, что основной причиной этого являются биохимические свойства элементов, требует дальнейшего тщательного обоснования.

Таблица 2

Оценки погрешностей, % для излучателей, спрессованных из порошка клубней топинамбура при разных температурах

Определяемый элемент	Температура прессования, °С					
	110			160		
	КО	$S_m$	$S_{гр}$	КО	$S_m$	$S_{гр}$
Cl	0,3	0,6	1,1	0,3	0,4	3,1
K	0,1	0,6	0,8	0,1	0,4	0,8
Ca	0,2	0,7	3,2	0,2	0,5	3,3
Cr	1,3	2,3	8,3	1,3	3,3	7,2
Mn	2,0	7,2	8,0	1,9	6,4	6,2
Fe	0,7	0,7	5,4	0,7	1,00	5,1
Ni	1,1	4,4	*	1,1	1,8	*
Cu	0,7	1,6	2,9	0,7	1,4	3,9
Zn	0,4	1,0	0,6	0,4	0,8	2,3
Rb	1,0	5,2	*	0,9	3,9	4,8
Sr	0,8	5,5	6,1	0,7	5,0	4,6
Zr	1,3	13,6	*	1,3	6,6	8,3

В табл. 3 приведены толщины насыщенных слоев ( $d_{\infty}$ ) для травсмеси и клубней топинамбу-

ра, и массы (г), обеспечивающие тонкий и толстый излучающий слой для целлюлозы.

Таблица 3

Характеристики излучающего слоя

Аналитическая линия	$d_{\infty}$ , мкм		Масса толстого излучателя, г	Масса тонкого излучателя, г
	Травсмесь	Топинамбур		
ClKa	79	81	0,12	0,001
KKa	150	160	0,24	0,001
CaKa	180	180	0,28	0,001
CrKa	520	540	0,82	0,004
MnKa	660	700	1,05	0,005
FeKa	850	890	1,34	0,006
NiKa	1300	1400	2,08	0,010
CuKa	1700	1800	2,63	0,013
ZnKa	2000	2200	3,14	0,015
RbKa	7700	8300	12,32	0,059
SrKa	9100	9800	14,56	0,069
ZrKa	13000	14000	20,80	0,099

Хотя из табл. 3 видно, что для разных типов растительных материалов значения  $d_{\infty}$  различа-

ются несущественно (максимум на 7.7%), необходимо обратить внимание на следующее: рез-



кое возрастание толщины излучающего слоя при уменьшении длины волны аналитических линий приводит к большому различию в величинах  $d_{\infty}$  для крайних среди определяемых элементов. Так, для  $\text{SiK}\alpha$ - и  $\text{ZrK}\alpha$ -линий  $d_{\infty}$  различаются почти в 200 раз. Поэтому переход к меньшим массам и от одной массы к другой будет сопровождаться изменением набора элементов, для которых толщина излучателя будет обеспечивать промежуточный излучающий слой. Соответствие критерию тонкого слоя исключается из рассмотрения ввиду невозможности спрессовать изучаемым способом излучатель из соответствующих навесок. Как видно из табл.3, толщина излучателя массой 2 г обеспечивает промежуточный излучающий слой для излучения элементов Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr и рас.  $\text{RhK}\alpha$ ; массой 3 г – элементов Rb, Sr, Zr и рас.  $\text{RhK}\alpha$ . Изменение толщины излучателя с плотностью исследуемого материала и увеличение среди определяемых числа элементов, для которых излучающий слой не является неопределенно толстым, делает необходимым изучение зависимости результатов анализа от толщины излучателя и при необходимости

разработки способа учета этого фактора.

Конфигурация спектрометра S4 PIONEER существенно отличается от конфигурации спектрометра СРМ-25, используемого в [1] при РФА растительных материалов. Кроме того, среди определяемых появились элементы Cr, Ni, Cu, Zn, Rb и Zr, измерение которых не предусмотрено в методике [1]. Поэтому оценили аппаратные возможности, реализуемые на спектрометре S4 PIONEER. Возможность измерять фон рядом с линией, отсутствующей при работе на спектрометре СРМ-25, позволила изучить изменение соотношения между чистой интенсивностью линии и интенсивностью фона (отношение сигнал/фон) при увеличении массы излучателя от 1,3 до 8 г. При изучении использовался материал стандартного образца травосмеси. В табл. 4 для аналитических линий приведены значения отношений сигнал/фон ( $I_{\text{фл}}/I_{\text{ф}}$ ), чистой интенсивности флуоресценции ( $I_{\text{фл}}$ ) и интенсивности фона ( $I_{\text{ф}}$ ), Кимп/с, относительные стандартные отклонения  $S_r$ , характеризующие отклонение отношений сигнал/фон от среднего значения, а также содержание элементов (С, %) в травосмеси.

Таблица 4

Результаты измерений на спектрометре S4 PIONEER

Аналитическая линия	С, %	m, г	$I_{\text{фл}}$	$I_{\text{ф}}$	$I_{\text{фл}}/I_{\text{ф}}$	$S_r, \%$
$\text{SiK}\alpha$	0,38	1,3	26,4	0,44	59,9	0,95
		8,0	26,1	0,45	58,2	
$\text{KK}\alpha$	1,69	1,3	177	3,15	56,2	0,28
		8,0	179	3,17	56,4	
$\text{CaK}\alpha$	0,64	1,3	75,0	1,35	55,7	0,34
		8,0	75,9	1,37	55,2	
$\text{CrK}\alpha$	0,00058	1,3	0,27	0,46	0,59	2,61
		8,0	0,25	0,48	0,52	
$\text{MnK}\alpha$	0,0053	1,3	1,11	0,77	1,50	3,38
		8,0	0,97	0,77	1,26	
$\text{FeK}\alpha$	0,1018	1,3	22,1	1,05	21,0	0,66
		8,0	22,3	1,10	20,4	
$\text{NiK}\alpha$	0,0002	1,3	0,46	2,26	0,20	0,70
		2,1	0,40	2,32	0,17	
		8,0	0,39	2,39	0,16	
$\text{CuK}\alpha$	0,00089	1,3	3,12	3,66	0,85	0,56
		2,6	2,30	3,81	0,60	
		8,0	2,29	3,84	0,60	
$\text{ZnK}\alpha$	0,00205	1,3	4,12	4,09	1,01	0,09
		3,1	3,19	4,43	0,72	
		8,0	3,18	4,53	0,70	
$\text{RbK}\alpha$	0,00147	1,3	1,30	10,7	0,12	
		8,0	3,32	17,8	0,19	
$\text{SrK}\alpha$	0,00266	1,3	2,58	11,3	0,23	
		8,0	7,37	19,4	0,38	
$\text{ZrK}\alpha$	0,00027	1,3	0,81	12,6	0,06	
		8,0	1,27	24,4	0,05	



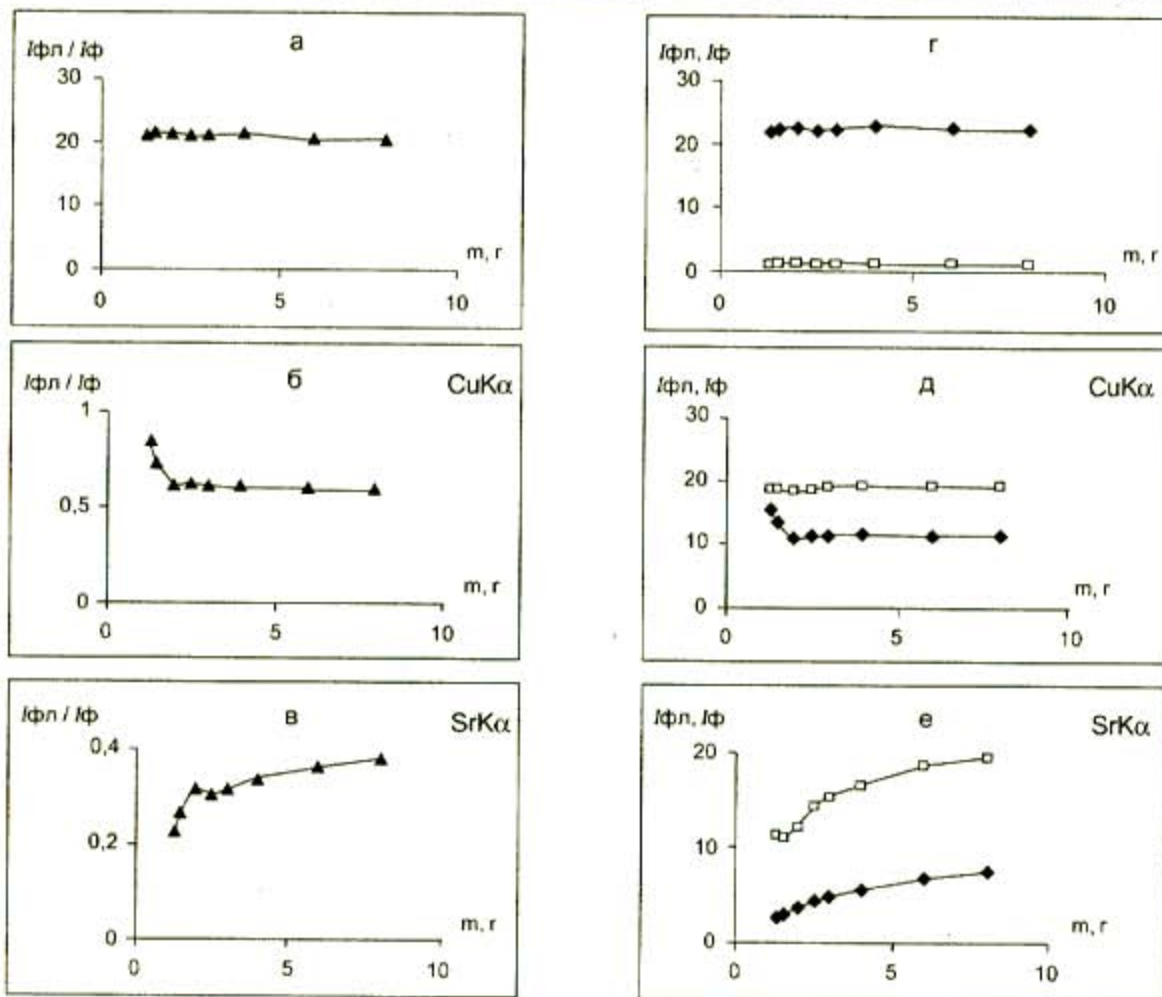


Рис.1. Зависимости отношений сигнал/фон ( $I_{\text{фл}}/I_{\text{ф}}$ ) (а, б, в), интенсивности флуоресценции  $I_{\text{фл}}$  (заполненные маркеры) и интенсивности фона  $I_{\text{ф}}$  (пустые маркеры) (г, д, е) от массы излучателя  $m$

Величины  $I_{\text{фл}}/I_{\text{ф}}$ ,  $I_{\text{фл}}$  и  $I_{\text{ф}}$  даны для крайних масс изученного диапазона и массы, обеспечивающей толстый излучающий слой. На рис. 1 представлены примеры выявленных трех типов закономерностей. Для линий элементов Cl, K, Ca, Sr, Mn и Fe отношения сигнал/фон слабо зависят от массы образца, что подтверждают и величины  $S_{\text{д}}$ . Для линий элементов Cu, Zn и Ni отношения сигнал/фон уменьшаются с ростом массы, но, начиная с массы, обеспечивающей толстый излучающий слой, остаются постоянными. Для линий элементов Rb, Sr и Zr отношения сигнал/фон растут с увеличением массы образца. Чтобы понять причины выявленных закономерностей, проследили изменение чистой интенсивности линии и интенсивности фона с массой излучателя. Из графиков г, д, е на рис. 1 видно, что для линии Fe (Cl, K, Ca, Sr, Mn)  $I_{\text{фл}}$  и  $I_{\text{ф}}$  практически не меняются с увеличением массы образца. Для линии Cu (Zn, Ni) при постоянном в пределах статистики фоне зависимости от массы образца  $I_{\text{фл}}/I_{\text{ф}}$  и  $I_{\text{фл}}$  практически совпадают. Для линии Sr (Rb, Zr) с увеличением массы образца  $I_{\text{фл}}$  растёт

несколько быстрее по сравнению с  $I_{\text{ф}}$ . Приведённые результаты позволяют заключить, что уменьшение используемой для анализа массы материала от 7,2 до 2-3 г не должно повлиять на величину пределов обнаружения.

В табл. 5 представлены оценённые по 3 $\sigma$ -критерию пределы обнаружения ( $C_{0,997}$ , ppm) для разных биологических материалов. Жирным шрифтом и затемнением отмечены пределы обнаружения в материале с наименьшим и наибольшим содержанием элемента, соответственно. В столбце СРМ 25 приведены величины пределов обнаружения, реализуемые методикой [1]. Из табл. 5 видно, что возможность измерять фон рядом с линией позволила улучшить предел обнаружения минимум в 2,2 раза для Sr и почти в 26 раз для Fe. В зависимости от типа материала пределы обнаружения могут меняться в 1,07 (для Zr) до в 2,4 раза (для Ca).

Для определения содержания изучаемых элементов использовалась программа FQuant спектрометра S4 PIONEER, в базу данных которой были внесены составы СО листа берёзы и тра-



восмеси. В качестве образца с нулевым содержанием элементов использовалась целлюлоза. Элементы Cl, K, Ca определяли способом прямого внешнего стандарта, элементы Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr – способом стандарта-фона. Для Cr градуировочный график не удалось построить

вследствие узкого диапазона содержания Cr в градуировочной выборке (5,23-5,87 ppm). Так как исследования не завершены, государственные стандартные образцы растительных материалов не использовались для градуировки.

Таблица 5

Пределы обнаружения элементов  $C_{0,997}$ , ppm в биологических материалах

Элемент	Диапазоны содержаний элементов, ppm	Коэффициент чувствительности (Кимп/%)	$C_{0,997}$				CPM-25 [4]
			S4 Pioneer				
			Лист березы	Травосмесь	Клубни топинамбура	Гольян	
Cl	500-4300	63,5	<b>2,52</b>	3,07	2,92	<b>3,20</b>	67
K	9000-23200	95,5	<b>4,16</b>	5,47	<b>6,33</b>	5,08	84
Ca	1500-16700	105,5	<b>4,92</b>	3,26	<b>2,06</b>	4,27	51
Mn	5,05-1052	180,0	<b>1,66</b>	1,03	0,99	<b>0,88</b>	7
Fe	0-1018	197,1	1,55	<b>1,56</b>	1,48	<b>1,32</b>	40
Ni	0-4,6	668,3	0,39	<b>0,40</b>	<b>0,20</b>	0,36	
Cu	3,4-15,2	264,9	1,51	<b>2,16</b>	1,55	<b>1,36</b>	
Zn	13,6-266,3	900,8	0,40	<b>0,41</b>	0,40	<b>0,37</b>	3
Rb	6,8-14,7	1199,1	0,49	<b>0,87</b>	0,51	<b>0,47</b>	
Sr	18,3-53,6	2354,2	0,25	<b>0,45</b>	0,26	<b>0,24</b>	1
Zr	0,90-6,97	1996,1	0,31	0,31	<b>0,32</b>	<b>0,30</b>	

В табл. 6 приведены полученные результаты. Для листа березы и травосмеси они сопоставлены с данными ИНАА. Можно констатировать, что результаты РФА листа березы и травосмеси близки к результатам ИНАА. Для рыбной муки, клубней топинамбура и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) данные представлены как иллю-

страция возможностей неструктивного РФА при использовании изучаемого способа пробоподготовки. В скобках приводятся результаты РФА для рыбной муки, взятые из [5], и для клубней топинамбура, полученные по [1]. Хотя данные приведены для разных способов пробоподготовки и учета матричных эффектов, они близки между собой.

Таблица 6

Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержания элементов в биологических материалах

Определяемый элемент	Лист березы		Травосмесь		Рыбная мука	Клубни топинамбура	МКЦ
	РФА	ИНАА	РФА	ИНАА			
Cl, %	0,05	0,05	0,38	0,38	0,43 (0,5)	0,24(0,19)	0,024
K, %	0,90	0,85	1,69	1,72	1,46 (1,26)	2,32(1,83)	0,001
Ca, %	1,67	1,66	0,64	0,68	1,29 (1,90)	0,15(0,20)	0,001
Cr, ppm	*	5,23	*	5,87	*	*	*
Mn, ppm	1052	1040	53	57	5,05	8,12(6)	2,2
Fe, ppm	858	810	1018	1050	18,5	*	*
Ni, ppm	4,6	4,7	2,0	<3,0	*	0,23	0,72
Cu, ppm	13,9	10,0	8,9	8,5	3,4	15,2	*
Zn, ppm	100,4	98,5	20,5	23,9	266,3	14(15)	2,47
Rb, ppm	12,9	13,8	14,7	15,9	6,8 (5,2)	7,5	*
Sr, ppm	54	<46,0	27	<48,0	47 (35)	18(16)	*
Zr, ppm	6,9	<7,0	2,7	<3,8	4,7	0,90	*



Представленные результаты свидетельствуют о пригодности способа горячего прессования для подготовки биологических материалов к РФА. Способ является простым и быстрым в исполнении, не использует реагентов, требуемые температуры низки и легко реализуемы на практике. Однако эффективность способа горячего прессо-

вания зависит от биоорганического состава материала. Поэтому при распространении способа горячего прессования на другие типы биологических материалов необходимо изучение его применимости, поведения элементов, прежде всего летучих, и факторов, влияющих на правильность результатов РФА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чупарина Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение некоторых элементов в растительных материалах без разрушения образца / Е.В.Чупарина, Т.Н.Гуничева // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58, № 9. С.960-966.
2. Пуховский А.В. Многоэлементные экстрагенты и методы в агрохимическом обследовании: концепции, принципы и перспективы. М.: ЦИНАО. 2003. 104 с.
3. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1961. Т.1. С.978-979.
4. Чупарина Е.В. Разработка методических основ неdestructивного рентгенофлуоресцентного анализа растительных материалов. Автореф. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 2004. 19 с.
5. Фарков П.М. Рентгенофлуоресцентное определение содержания элементов в образцах байкальской рыбы / П.М.Фарков, А.Л.Финкельштейн // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, №4. С.485-489.

\* \* \* \* \*

---

#### RESULTS OF STUDING OF HOT PRESSING ADAPTABILITY FOR NONDESTRUCTIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF PLANTS

T.N.Gunicheva, G.V.Pashkova, E.V.Chuparina

*This article contains the results of hot pressing technique application for preparation of plant pellets with mass less than 2 g. The effect of temperature-time pressing conditions, as well as material mass to be used for preparation of pellets and biochemical plant component on preparation error value were estimated. The hot pressing validity for pelletization of biological objects under XRF analysis and its effectiveness dependence on the bioorganic composition of material were demonstrated.*

---