



УДК 535.37

© 2011

С. Н. Гальченко, П. А. Коротков, Е. К. Кириленко

Рентгенофлуоресцентный анализ с компенсацией негативного влияния эффекта нестабильности рентгеновской возбуждающей системы

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В. Б. Молодкиным)

Запропоновано методикку компенсації впливу нестабільності інтенсивності вихідного рентгенівського випромінювання на результати рентгенофлуоресцентного аналізу шляхом використання додаткових незалежних характеристик отриманих рентгенофлуоресцентних спектрів. В експерименті знайдено функціональний зв'язок між інтенсивностями характеристичних ліній елементів та інтенсивністю піка зворотного розсіяння. На прикладі визначення концентрацій свинцю та цинку в біологічному зразку при моделюванні зміни інтенсивності вихідного збуджуючого випромінювання в п'ять разів (500%) показано, що врахування отриманого функціонального зв'язку дозволяє розраховувати концентрації елементів з похибкою не більше 3%.

При количественном рентгенофлуоресцентном анализе микроэлементного состава биопроб [1–3] характеристическая линия элемента несет информацию об абсолютном содержании его в образце. В реальных условиях рентгенофлуоресцентного анализа интенсивность характеристической линии элемента зависит от концентрации этого элемента в образце и интенсивности возбуждающего рентгеновского излучения [4]. Последняя величина в основном зависит от тока рентгеновской трубки [5].

Как показывает практика, квантовая загрузка возбуждающего излучения за время одного измерения может изменяться на 10–20%, что связано с неконтролируемыми специфическими особенностями работы рентгеновской возбуждающей системы, температурой окружающей среды и нестабильностью сетевого напряжения. Такая нестабильность рентгеновской возбуждающей системы за время одного измерения вносит наибольший вклад в погрешность определения микроэлементного состава биопроб.

Однако анализ получаемого рентгеновского спектра показывает, что кроме характеристических линий элементов, в спектре присутствует также широкий пик обратного рассеяния (ПОР) исходного возбуждающего рентгеновского излучения на органической матрице образца, занимающий область от 16 до 32 кэВ (рис. 1). Интенсивность этого пика прямо

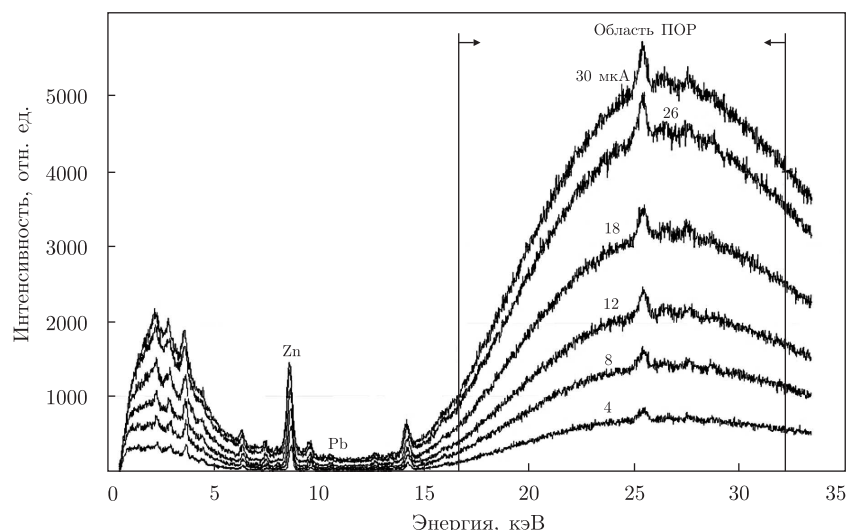


Рис. 1. Характеристические рентгенофлуоресцентные спектры образца NCS DC73347 при разных значениях тока рентгеновской трубки

пропорционально зависит от интенсивности возбуждающего излучения. Этот факт дает возможность контролировать интегральную квантовую загрузку, которую получил образец за время измерения.

Объекты и методы исследования. В качестве тестовой биопробы использовали образец волос NCS DC73347 массой 54 мг с известными концентрациями свинца и цинка ($C_{Pb} = (7,0 \pm 1,1)$ мкг/г и $C_{Zn} = (120,0 \pm 9,0)$ мкг/г) [6]. Эксперимент проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре “Элвакс” с исходными параметрами возбуждения (ток трубки — 18 мкА, напряжение — 45 кэВ), при которых определялись калибровочные характеристики перевода интенсивностей характеристических линий элементов в их весовое содержание (мкг).

Тестовый образец измеряли при разных токах рентгеновской трубки (от 4 до 30 мкА), тем самым моделируя изменение интенсивности возбуждающего рентгеновского излучения в восемь раз. Сравнительный график полученных спектров представлен на рис. 1, откуда хорошо видно, что при увеличении тока трубки интенсивности ПОР и характеристических линий для свинца и цинка растут.

Результаты и их обсуждение. Анализ полученных спектров (см. рис. 1) показал, что интенсивности характеристических линий элементов имеют функциональную связь с интенсивностью ПОР. Результаты определения этой функциональной связи представлены на рис. 2, где интенсивность $L_{\alpha 1}$ характеристической линии свинца, нормированная относительно тока трубки, выражена как функция от интенсивности пика обратного рассеяния (площадь под ПОР нормированная на время измерения).

Найденная зависимость интерполируется логарифмической функцией

$$C_c = 0,542 \ln(I_{\text{ПОР}}) - 2,3657.$$

В этой зависимости $C_c = I_{Pb}/I_{Pb(18\text{мкА})}$ — поправочный коэффициент, где $I_{Pb(18\text{мкА})}$ — интенсивность характеристической линии свинца при оптимальных параметрах рентгеновской трубки, при которых определялись калибровочные коэффициенты.

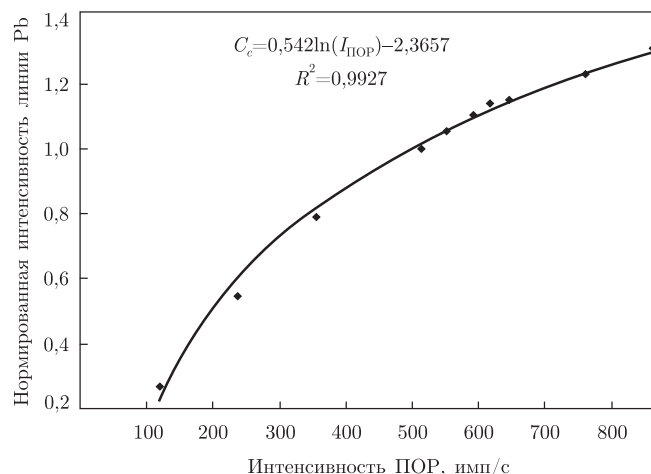


Рис. 2. Зависимость нормированной относительно тока трубки интенсивности линии Pb от интенсивности ПОР

Понятно, что при любом значении интенсивности ПОР можно рассчитать истинную интенсивность характеристической линии при оптимальных параметрах, т. е.:

$$I_{Pb(18\text{мкА})} = \frac{I_{Pb}}{C_c}.$$

Далее с применением известных калибровочных коэффициентов рассчитывается содержание свинца в пробе, а зная массу исследуемого образца, можно рассчитать его концентрацию. Подобная зависимость была найдена и для цинка.

Значения интенсивностей ПОР, Pb $L_{\alpha 1}$ и Zn $K_{\alpha 1}$ характеристических линий при разных токах рентгеновской трубки приведены в табл. 1. Абсолютный вес и концентрации этих элементов в образце рассчитаны с учетом C_c (см. табл. 1).

Таблица 1. Рассчитанные значения интенсивностей ПОР, Pb $L_{\alpha 1}$ и Zn $K_{\alpha 1}$ характеристических линий, их абсолютный вес и концентрации в образце

Ток трубки, мкА	Интенсивность ПОР, имп/с	Интенсивность линии Pb, имп/с	Абсолютный вес Pb (с учетом C_c), мкг	C_{Pb} , мкг/г	Интенсивность линии Zn, имп/с	Абсолютный вес Zn (с учетом C_c), мкг	C_{Zn} , мкг/г
4	118,689	0,255	0,392	7,254	4,168	6,796	125,866
8	237,487	0,517	0,375	6,937	8,232	6,335	117,329
12	354,667	0,750	0,355	6,566	12,662	6,378	118,119
18	513,719	0,950	0,356	6,599	16,608	6,550	121,312
19	550,517	1,000	0,363	6,724	17,202	6,457	119,587
20	591,25	1,050	0,371	6,866	18,577	6,555	121,394
21	615,722	1,083	0,378	7,000	18,733	6,523	120,810
22	645,554	1,092	0,379	7,012	19,215	6,468	119,789
26	761,597	1,167	0,369	6,841	21,702	6,528	120,898
30	869,742	1,250	0,374	6,934	23,737	6,463	119,702
Среднее значение			0,371	6,873		6,505	120,481
Стандартное отклонение			0,011	0,206		0,124	2,14
Относительная погрешность, %			2,992	2,992		1,920	1,920

Таким образом, в результате проведенного анализа характеристических рентгенофлуоресцентных спектров найдено функциональную связь между интенсивностями характеристических линий элементов и интенсивностью ПОР. Показано, что при изменении тока рентгеновской трубки почти в восемь раз интенсивности характеристических линий свинца и цинка изменяются в пять раз (500%). При этом с учетом поправочного коэффициента (C_c) компенсации действия нестабильности интенсивности исходного рентгеновского возбуждающего излучения относительная погрешность определения концентрации Pb составляет не более 3%, а Zn — не более 2%.

1. Джанпаридзе Дж. И., Шавгулидзе Н. В., Хавтаси Н. С. и др. Определение тяжелых металлов в волосах человека методами дифференциальной импульсной полярографии и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии // Укр. журн. з проблем медицини праці. – 2008. – № 14. – С. 58–63.
2. Куприянова Т. А., Лямина О. И., Семенов В. Ф. Методические особенности определения основных микроэлементов в сыворотке и клетках периферической крови рентгенофлуоресцентным методом // Клинич. лабораторная диагностика. – 1999. – № 8. – С. 11–15.
3. Szczerbowska-Boruchowska M. X-Ray fluorescence spectroscopy as analytical tool in neurochemical research // X-Ray Spectrometry. – 2008. – 37. – P. 21–31.
4. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгенофлуоресцентного анализа. – Москва: Химия, 1982. – 207 с.
5. Sasaki N., Okada K., Kawai J. X-ray tube spectral measurement method for quantitative analysis of X-ray fluorescence analysis // X-Ray Spectrometry. – 2010. – 39. – P. 328–331.
6. Certificate of certified reference materials NCS DC 73347 – NCS DC 73351 / Approved by China National Analysis Center for Iron and Steel, 2004.

Научно-технический центр
“Вирна ltd”, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступило в редакцию 11.04.2011

S. N. Galchenko, P. A. Korotkov, E. K. Kirilenko

X-ray fluorescence analysis with compensation of a negative influence of the instability effect of a Röntgen exciting system

A technique of compensation of the influence of the initial X-ray radiation intensity instability on the results of XRF analysis by means of the use of additional independent characteristics of the obtained XRF spectra is proposed. It is found in experiment that the intensity of analyzed characteristic elements' lines is related to the intensity of the backscattering peak. The example of the determination of lead and zinc concentrations in bioassays in case of the simulation of a five-fold change of the exciting X-rays intensity is presented. It is shown that the consideration of the obtained relation allows one to determine the concentration of elements with an error of at most 3%.