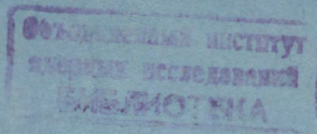


ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



18-83-699

Г.Н.Флеров, А.Г.Белов, В.Е.Жучко, Ю.С.Замятин

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ТОРМОЗНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МИКРОТРОНА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА
В ЗЛАКОВЫХ КУЛЬТУРАХ

Направлено в Оргкомитет Всесоюзного совещания
"Ядерно-физические методы элементного анализа"
/Москва, октябрь 1983 г./

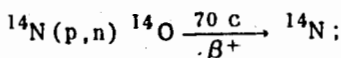
1983

Массовый контроль продуктов сельскохозяйственного производства на содержание белка имеет большое народнохозяйственное значение, в частности, для успешной селекции высокобелковых сортов зерновых и зернобобовых культур, а также для экспрессного контроля качества получаемого урожая.

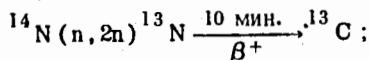
Известно, что содержание белка в сельскохозяйственных культурах может определяться по содержанию в них азота. Коэффициенты пересчета составляют 5,7 для пшеницы, ржи, тритикале, ячменя, овса и 6,25 для гороха. Имеющиеся в зерне количества азота могут быть сравнительно легко измерены ядерно-физическими методами^{1/}. Для этой цели возможно использование как активационных методов, так и прямых методов регистрации продуктов ядерных реакций. Последние обладают большей чувствительностью и экспрессностью, однако требуют применения дорогостоящих установок /циклотронов, мощных реакторов/^{2,3/}. Эти методы основаны на регистрации мгновенного излучения в реакциях (d,p), (d,α) или в реакциях радиационного захвата нейтронов (n,γ). Реакции на заряженных частицах обычно дают возможность определения содержания белка в поверхностном слое зерновки, что не всегда желательно, так как известно, что белок в зерновке распределен неравномерно и содержится в основном в алейроновом /поверхностном/ слое.

При регистрации мгновенного γ-излучения в реакциях (n,γ) необходимо обеспечивать большие потоки нейтронов и продолжительные экспозиции /до 5 мин /. Применение этой методики требует корректного учета фона низкоэнергетичных γ-квантов.

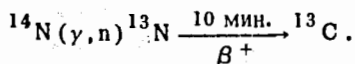
Довольно большое распространение получили методики активационного анализа содержания азота в зерновых культурах. В эту группу входят методы, основанные на активации: 1/ протонами



2/ быстрыми нейтронами



3/ γ-квантами



Активация протонами имеет те же недостатки, что и другие методы, основанные на использовании заряженных частиц, упомянутые

выше; кроме того, нужен последовательный учет фоновых реакций на протонах.

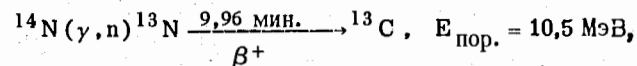
Реакция на быстрых нейтронах в настоящее время используется довольно широко из-за доступности нейтронных генераторов^{7/4/}. Однако эта методика требует корректного учета мешающих реакций, идущих на быстрых нейтронах и протонах отдачи, и большой массы образцов /~20 г/.

Довольно перспективным является использование для активации мощного тормозного излучения электронных ускорителей /ЛУЭ, микротронов/ на энергии 16-20 МэВ. Наиболее дешевым и простым в эксплуатации является микротрон на 18-20 МэВ, позволяющий достигать потоков γ -квантов до 10^{13} 1/с. Сечения реакций ($n, 2n$) и (γ, n) для азота примерно одинаковы, поэтому использование микротрона дает возможность за счет более высокого потока излучения повысить производительность и точность анализа содержания азота, одновременно уменьшив на порядок по сравнению с нейтронно-активационным анализом /НАА/ (до 1-2 г) требуемую массу образца.

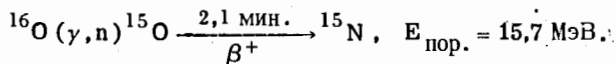
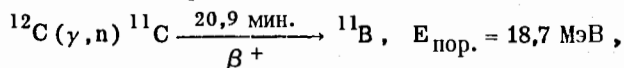
В данной работе для активации образцов использовалось тормозное излучение микротрона МТ-22 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ^{15/}. Аналогичная методика с применением бетатрона приведена в^{16/}.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДИКИ

Как уже указывалось, методика γ -активационного анализа азота основана на реакции



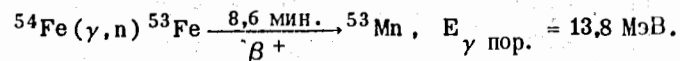
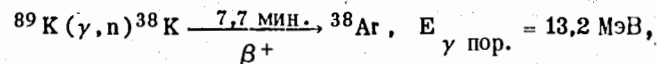
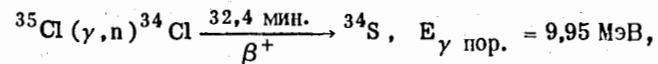
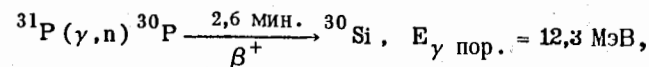
и регистрации аннигиляционного излучения. Так как при облучении γ -квантами большинства элементов образуются β^+ -активные изотопы, необходимо рассмотреть вопрос об активации других элементов матрицы. Элементы, составляющие основу органического вещества, - углерод, кислород и азот. На углероде и кислороде идут реакции



Порог (γ, n)-реакции для углерода существенно выше, чем у азота, поэтому, выбрав энергию γ -квантов $E_{\gamma} = 18$ МэВ, можно исключить активацию углерода в веществе образца и полиэтиленового контейнера. Вклад кислорода можно снизить в результате выдержки образца в течение 15-20 мин после облучения.

Изучение кривых распада облученных образцов позволило выбрать оптимальное время охлаждения образца, уменьшив тем самым вклад активности кислорода до долей процента.

Содержание в зерне таких элементов, как Р, Сl, К, Fe составляет проценты и доли процента, для них возможны следующие реакции:



Вклад фосфора легко исключается /аналогично кислороду/ путем охлаждения образца. Мешающее влияние железа и хлора легко оценить по характерным γ -линиям ^{53}Fe и ^{34}Cl на Ge(Li)-ППД. В образцах злаковых культур активность ^{53}Fe практически не обнаруживается, а вклад γ -квантов с энергией 0,511 МэВ от ^{34}Cl не превышает 1-1,5% от активности азота.

Вклад ^{38}K в аннигиляционное излучение, в наших условиях составляющий около 10%, зависит от содержания калия в образце /0,4 - 3%/ и должен учитываться. Для учета вклада калия регистрируется его излучение с энергией 2,169 МэВ одновременно с измерением активности азота. Зная кривую эффективности детектирующей системы, можно ввести поправку на вклад калия и определить содержание калия и азота в образце.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ

Облучение контейнеров с образцами проводится в пучке тормозного излучения микротрона МТ-22. Для равномерной активации всего объема образца контейнер вращается вокруг своей оси со скоростью 60 1/мин. Доставка образцов на облучение, выдержка после облучения и доставка на измерение осуществляется автоматизированной пневмотранспортной системой, схема которой приведена на рис.1. Полиэтиленовый контейнер вмещает до 10 г зерна, при неполной загрузке пустое пространство заполняется полиэтиленом или оргстеклом для уменьшения фона от атмосферного азота. Время облучения и измерения образца составляет 50 с, время выдержки перед измерением одинаково для всех образцов и равно 20 мин. Выбор времени охлаждения осуществляется таким образом, чтобы уменьшить ошибку, вносимую короткоживущими активностями, до долей процента и в то же время избежать существенного распада активности ^{13}N /см. рис.2/.

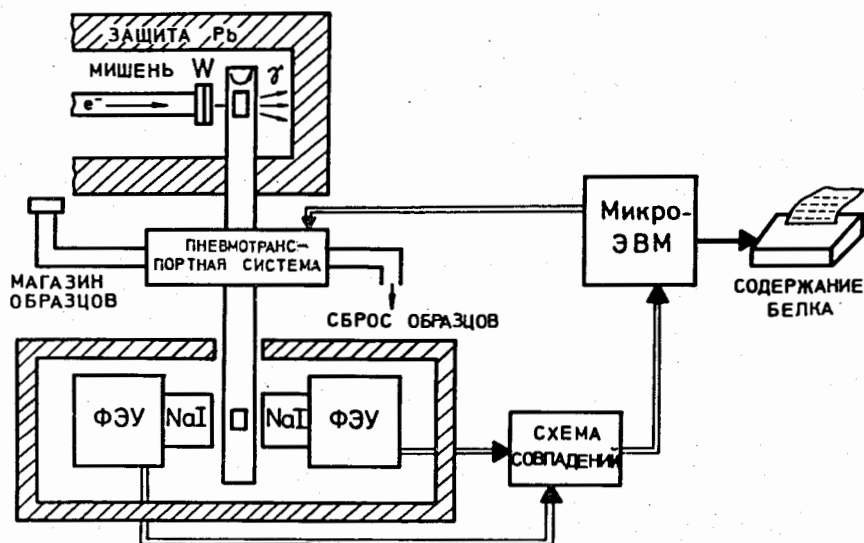


Рис.1. Блок-схема установки.

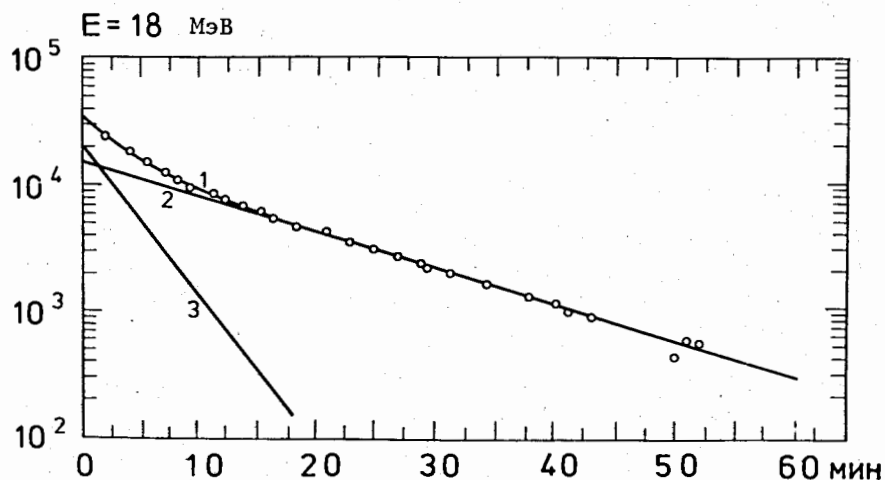


Рис.2. Зависимость активности от времени для образца пшеницы: 1 - суммарная активность, 2 - активность азота с периодом полураспада 10 мин, 3 - активность кислорода и фосфора с периодом полураспада 2,5 мин.

Циклы облучение - охлаждение - измерение следуют друг за другом непрерывно, все функции управления пневмопочтой и измерениями активностей образцов выполняет микро-ЭВМ^{7/1}, которая по окончании серии измерений из 150-200 образцов вычисляет содержание К и N в образцах и печатает таблицу результатов.

В среднем на каждые 20 образцов с неизвестным содержанием белка ставится два стандартных образца зерна с известным содержанием азота, одна капсула с K_2SO_4 и капсула с полиэтиленом для оценки фона и калировки спектрометрического тракта.

Для регистрации излучений служат два стандартных сцинтилляционных детектора с кристаллами NaI(Tl), объемом $\phi 160 \times 100$ мм³, обеспечивающие близкую к 4π геометрию регистрации γ -квантов. Сигналы с ФЭУ усиливаются, пропускаются через дифференциальные дискриминаторы и поступают на схему совпадений.

Полученная информация регистрируется двумя пересчетными приборами. Эффективность регистрации излучения такой системы составляет около 8,3% для $E_\gamma = 0,511$ МэВ и 1,6% для $E_\gamma = 2,169$ МэВ. Фон установки составляет 50 - 70 имп./мин. Измерения активностей стандартов и образцов проводятся автоматически по мере их поступления на детектор, и вся полученная информация /время начала и конца облучения и измерения, показания пересчетных приборов и т.п./ фиксируется в памяти микро-ЭВМ. Эта информация используется при дальнейших расчетах содержаний искоемых элементов.

При режиме работы $T_{обл.} = 50$ с, $T_{охл.} = 20$ мин, $T_{изм.} = 50$ с, $E_\gamma = 18$ МэВ, $J = 20$ мкА число импульсов от образца пшеницы массой 2 г составляет 10^4 , то есть обеспечивается статическая точность ~1%. Порог чувствительности при этом составляет ~100 мкг для азота $/3\sqrt{N_\phi - 20}/$, или $5 \cdot 10^{-5}$ г/г. При необходимости можно снизить порог чувствительности еще по крайней мере в 5 раз.

Производительность методики составляет более 60 анализов в час. Ограничивающим фактором увеличения производительности является пробоподготовка /взвешивание, маркировка образцов и т.п./.

Доза, полученная образцом, составляет величину порядка 0,5 Мрад. Сохранение жизнеспособности зерен для дальнейшей селекции требует уменьшения дозы примерно в 100 раз, что соответственно влечет за собой увеличение времени измерения, массы образца, снижение точности результатов и производительности методики. Поэтому более целесообразно анализировать часть зерен одного колоса, используя остальные для селекции /при этом предполагается, что свойства зерен одного колоса идентичны/.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для проверки метода было проведено несколько серий экспериментов. Для оценок результатов анализа проводилось облучение и измерение активности 11 стандартных образцов с содержанием азота $/2,27 \pm 0,02/\%$ и калия $/0,42 \pm 0,03/\%$. По результатам трех

серий облучений образцов среднее квадратичное отклонение составило для азота 2,7%. Аналогичные измерения проводились для 20 образцов ржи, используемых нами в качестве стандартов. Эти образцы дали несколько большее среднее квадратичное отклонение 4%, что может быть объяснено некоторой неоднородностью процентного содержания белка в данных образцах /среднее квадратичное отклонение 2,2%/.

Следующей проверкой методики служило сравнение получаемых нами содержаний белка с результатами анализов, полученных методом Кьельдаля. Сравнение проводилось для широкого спектра образцов /пшеница озимая и яровая, рожь, тритикале, ячмень, овес, гречиха, горох/. Всего было проанализировано около 700 образцов с известным содержанием белка. Результаты анализа ряда культур приведены в табл.1. Сопоставление средних значений содержания белка в каждой партии образцов позволяет судить о систематической погрешности анализов, а значения среднего стандартного отклонения - о разбросе получаемых результатов. Как видно из табл.1, для пшеницы и ржи систематическая ошибка метода составляет 2-4%. Возможно, что более значительные отклонения для других культур связаны с тем, что в качестве стандартных образцов при их анализе использовались пшеница и рожь. Величина среднего стандартного отклонения для пшеницы и ржи составляет 3-4% и частично связана с наличием систематических отклонений.

Более правильное представление о разбросе полученных γ -активационным методом результатов дает сравнение двух независимых определений содержания азота в образцах, выполненных этим методом /табл.2/. Как видно из табл.2, среднее стандартное отклонение, за исключением тритикале, не превышает 2,5%, что согласуется с величиной 2,7%, приведенной выше. Отклонение средних значений содержания азота в образцах большинства культур - не более 1%.

За полгода со времени введения в эксплуатацию автоматической установки было проведено около 7000 анализов образцов различных культур.

ВЫВОДЫ

Разработан γ -активационный метод определения содержания белка в растительных объектах с использованием для активации торозного излучения микротрона и создана опытная автоматическая установка для проведения таких анализов.

Метод обладает высокой экспрессностью и значительно меньшей трудоемкостью по сравнению с общепринятым методом Кьельдаля. Используя описанный метод, мы получили следующие результаты: 1/ производительность 60 1/ч; 2/ точность определения 3%; 3/ повторяемость 3%; 4/ максимальная чувствительность 10^{-5} г; 5/ возможность анализа любых зерновых культур.

Таблица 1

Сравнение результатов определения содержания белка в зерновых культурах биохимическим /Кьельдаля/ и γ -активационным методом

Тип зерна	Число образцов	Среднее содержание белка		Систематич. погрешность %	Среднее стандарт. отклонение, %	Примечание
		химич. %	актирац. %			
Озимая пшеница	25	13,28	13,72	3,3	3,9	Относительно стандартов пшеницы и ржи
Яровая пшеница	213	12,76	12,52	1,9	3,0	
Озимая рожь	97	14,93	15,59	4,4	3,6	
Тритикале	115	13,88	14,84	6,9	5,8	
Гречиха	43	10,83	11,99	10,7	7,2	

Таблица 2

Сравнение результатов повторного определения содержания белка в зерновых культурах γ -активационным методом

Тип зерна	Число образцов	Среднее содержание белка		Отклонение средних значений двух серий %	Среднее стандартное отклонение %
		1-я серия %	2-я серия %		
Озимая пшеница	25	13,71	13,74	0,2	2,4
Яровая пшеница	213	12,50	12,54	0,3	2,3
Озимая рожь	97	15,53	15,65	0,8	2,1
Тритикале	258	12,95	12,83	0,9	3,9
Гречиха	43	12,06	11,91	1,3	2,4

ЛИТЕРАТУРА

1. Niemann E. Atomic Energy Review, 1980, 18, p.125.
2. Меленевский В.Э. В кн.: 4 совещание по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981. ОИЯИ, P18-82-117, Дубна, 1982.

3. András L. et al. Radiochem. Radioanal Letters, 1979,40/1/, p.27.
4. Срапеняц Р.А. и др. В кн.: Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды. Гидрометеоиздат, Л., 1980, с.192.
5. Белов А.Г. и др. ОИЯИ, Р9-82-301, Дубна, 1982.
6. Niemann E. et al. In: Nuclear Techniques for Seed Protein Improvement. STI/PUB/320, IAEA, Vienna, 1973, p.339-346.
7. Глейбман Э.М., Жучко В.Е. ОИЯИ, Р10-80-51, Дубна, 1980.

Рукопись поступила в издательский отдел
6 октября 1983 года

Флеров Г.Н. и др.

18-83-699

Использование тормозного излучения микротрона для определения содержания азота в злаковых культурах

Для массового контроля продуктов сельскохозяйственного производства на содержание белка разработан γ -активационный метод и создана автоматизированная установка для определения содержания белка в биологических объектах. Методика основана на реакции $^{14}\text{N}(\gamma, n)^{13}\text{N} \xrightarrow[10 \text{ мин}]{\beta^+} ^{13}\text{C}$. В качестве источника тормозного γ -излучения используется микротрон. Производительность установки - до 60 анализов в час при относительной точности определения содержания белка 3% и повторяемости результатов 3%. Масса используемого образца 1-5 г, максимальная чувствительность метода 10^{-5} г.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Flerov G.N. et al.

18-83-699

The Nitrogen Content Determination in the Farm Production Using the Microtron Bremsstrahlung

For routine control of the protein content in the farm production a gamma-activation method has been developed. The automatic set-up intended for determining the protein content in biological objects is created. The method is based on the $^{14}\text{N}(\gamma, n)^{13}\text{N} \xrightarrow[10 \text{ min}]{\beta^+} ^{13}\text{C}$ reaction. As a source of the bremsstrahlung a microtron is used. The set-up productivity is 60 analysis per hour with relative accuracy of the protein content determination and the result recurrence of 3%. The mass of the specimen is 1-5 g, the maximum sensitivity of the method is 10^{-5} g.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С.Виноградовой