

21. Ishu Y, et al: J Nucl Med 14: 414, 1973.
22. Jacobsteri JG, et al: J Nucl Med 14: 142, 1973.
23. Loken MK, et al: Semin Nucl Med 1: 229, 1971.
24. Scott P, et al: J Nucl Med 14: 410, 1973.
25. Andrews J T, et al "Nuclear Medicine, Clinical and Technological Bases" P.75, 1977.
26. Mayron L W, et al: Int J Nucl Med Biol 2: 40, 1975.
27. Yano U, et al: J Nucl Med 11: 674, 1970.
28. Schor RA, et al: J Nucl Med 19: 648, 1978.
29. Jones T, et al: J Nucl Med 11: 118, 1970.

(朱国泓综述 马奇晓审)

质子激发 X 射线分析

质子激发 X 射线 (简称 PIXE) 分析技术, 是在半导体探测器和电子学迅速发展的基础上, 由于环境科学和生物医学中微量元素研究的需要, 从 1970 年开始迅速发展起来的一种新的元素分析方法⁽¹⁾。由于它具有多元素同时分析, 灵敏度高和样品量小等优点, 很适合于探索性研究工作。近年来发展很快, 技术上日益完善, 应用范围迅速扩大。目前不仅应用于环境科学和生物医学, 而且在法医学、考古和固体物理等科学领域中也有许多应用。1976 年在瑞典召开了国际专题会议⁽²⁾。在小型加速器应用和离子束分析领域中⁽³⁾, 也成了重要内容之一。近年来, 我国不少单位已经建立和应用这种方法, 在 1978 年第一次全国活化分析会议中, 有不少这方面的内容。

本文概述 PIXE 方法的基本原理、实验方法、及其在医学生物学中的应用。

基本原理

电子、质子、 α 粒子和重离子等带电粒子都可由加速器加速作为入射粒子, 轰击待测元素, 激发出特征 X 射线, 用 Si (Li) 探测器探测它们, 信号经放大、分析和记录, 从而测量这些元素的量。把这种分析技术统称为带电粒子激发 X 射线分析。但是, 因为质子作为入射粒子具有本底低和灵敏度高等优点, 所以在医学生物学中主要使用质子, 称为质子激发 X 射线分析。而 α 粒子和重离子多应用于表面物理研究。

1. X 射线的产生

当加速的质子与靶原子的电子碰撞时, 靶原子就受激或电离。在这个过程中若质子把靶原子的一个内层电子打出来时, 就形成一个空穴。原子处于受激状态, 外层电子就去填补这一空穴 (约在 10^{-15}

秒内), 其多余的能量 (即两个壳层的电子结合能的差值) 就放射出特征 X 射线, 这就是我们分析的对象; 或者传给一个外层电子, 使它们得到足够的能量脱离原子。把前一种现象称为发射 X 射线荧光, 后一种现象称为发射俄歇电子。当 $Z \leq 10$ 时, 发射俄歇电子占多数, 这样的元素不适于 PIXE 分析。

特征 X 射线的能量等于外层电子结合能与空穴所在壳层结合能的差值。它与入射粒子能量无关, 只与元素有关, 所以也把特征 X 射线称为标识 X 射线。如果空穴发生在 K 层则发射的荧光称为 K 系特征 X 射线, 其中如果由 L 层电子填补空穴, 则发射的荧光称为 $K\beta$ X 射线, 如果由 M 层电子填补空穴, 发射的荧光称为 $K\alpha$ X 射线。在一定实验条件下, 一种元素的 $K\beta$ X 射线计数与 $K\alpha$ X 射线计数的比值为一个常数称为 $\frac{K\beta}{K\alpha}$ 比值。如果空穴发生在 L 壳层, 则发射的荧光称为 L 系特征 X 射线。类推, 还有 M 系特征 X 射线。X 射线发射截面 σ_x 与电离截面 σ_i 的比值称为特征 X 射线的荧光产额 ω ⁽¹⁾

$$\omega = \frac{\sigma_x}{\sigma_i} \quad (1)$$

不同元素的特征 X 射线的能量不同 (有表可查)。因此, 测得特征 X 射线的能量, 就能判断是那种元素, 测得其强度就可知道该元素的数量。这就是元素定性定量分析的基础。

2. 本底的产生

本底是限制灵敏度的主要因素。PIXE 分析中本底主要来自三部分。

加速的质子与靶原子碰撞时, 除了上述的使靶原子受激外, 也可使靶原子电离。电离产生的电子称为次级电子, 这些次级电子若在原子核附近与库

伦场相互作用而减速时，就发射X射线，这种现象叫韧致辐射。次级电子的韧致辐射是造成低能区连续本底的主要原因。当质子能量为2百万电子伏时，对 $Z > 22$ 的元素，这种本底很快下降。

如果质子能量大于靶原子核对它的库伦势垒时，质子就有较大的几率进入核内，发生核反应，发射出 γ 射线，它们的康普顿散射是造成本底的第二个原因。所以质子能量不能太大，一般多用2~4百万电子伏。

就像电子那样，质子本身与靶原子核库伦场相互作用时，如果减速，则同样发射韧致辐射。但这种本底较前两种小得多。这后两部分构成高能区连续本底。

实验方法

1. 实验装置

PIXE分析的实验装置示意图见图1^[4]。它的主要组成部分及作用如下。

加速器——多用静电加速器和串列式静电加速器，也有的用回旋加速器来加速质子。

靶室——在这里质子轰击样品产生特征X射线。靶室处于真空状态（多在 10^{-6} 托左右）。铝、金或镍箔等散射体把质子束散开。准直孔（多用碳）用来选择平行质子束。法拉第筒用来收集质子。束流积分仪记录电荷总数。

探测器——采用半导体硅（锂）、锗（锂）或本征锗探测器，以硅（锂）探测器最为常用。液氮用来降温。

分析记录系统——对脉冲进行分析和定量计算，最后输出数据。

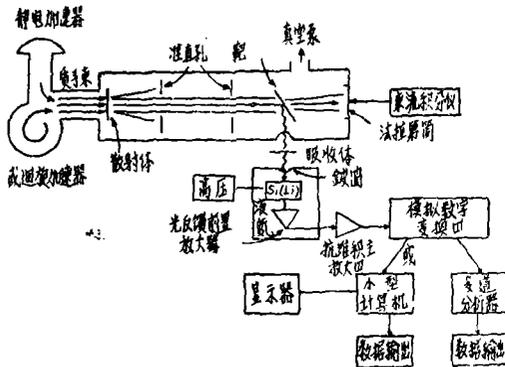


图1 PIXE分析示意图

2. 实验条件

选择实验条件的目的是提高测量灵敏度、准确度和精密度。

质子能量，对一个给定的质子能量，对应于元

素周期表中的一部分元素有最好的灵敏度。因此，应根据待测元素适当调节质子能量。一般在生物医学和环境科学的样品中发现的微量元素有Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Br、Sr、Rb、Zr、Mo、Cd、Hg、Pb和U等。这些微量元素分别集中在 $20 \leq Z \leq 40$ 和 $75 \leq Z \leq 92$ 两个区域。对应的最佳质子能量为2~3百万电子伏。在此质子能量范围，虽然后一个区域中的元素的KX射线灵敏度较低，但它们的LX射线灵敏度较高。

探测器位置，目前探测器一般放在与质子束方向在一个水平面内并与质子束成 90° 角位置上。不少实验表明，若把探测器放在该水平面内与质子束方向成 130° 角的位置上，二次电子韧致辐射本底最小。

吸收体：吸收体主要用于两种情况。其一是当样品中较轻的元素（如生物组织中的K和Ca）很丰富，它们的计数占了总计数的很大一部分，若不想研究它们，可用一适当的吸收体，吸收掉它们的X射线。如用180、920和4000微米厚的聚酯膜（Mylar）可分别吸收掉直至氯、钙和铁的X射线及部分和全部的电子韧致辐射。用1毫米厚的聚苯乙烯或24.8毫克/厘米²的涤纶膜加上8.85毫克/厘米²厚的聚苯乙烯可吸收掉直到钾的元素的X射线和低于3千电子伏的韧致辐射。这样就可适当增加束流，使待测的较重的元素突出出来。

其二是用于样品中相邻元素浓度相差很大的情况（如入全血中的Fe和Mn）。使用适当的Cr片可吸收大多数Fe的KX射线，而对比Fe轻或重的元素的X射线吸收很少，从而可辨认出Mn。用8毫克/厘米²的Ni可吸收Zn的X射线，以辨认出Cu等等。

谱线的干扰：由于Si(Li)探测器能量分辨率的限制和X射线能谱的复杂性，在X射线能谱中就出现了谱线之间的部分或全部的重叠现象，称为谱线的干扰。可能发生谱线干扰的情况大致有四种。

在过渡元素中，元素Z的 $K\alpha$ 谱线与元素(Z-1)的K谱线间的干扰，这可通过 $K\alpha/K\alpha$ 比值进行校正。

$Z \geq 35$ 的元素的L谱线和较轻元素的K谱线间的干扰，以及Pb附近元素的M谱线和S附近元素的K谱线间的干扰。对这两种情况，都要分析其它的伴生的特征X谱线，用谱线的相对强度校正。

最后，样品中浓度悬殊的相邻元素的谱线也会发生干扰。可适当利用上述吸收体技术予以解决。

3. 靶的制备

样品和支持它的薄膜(衬底)合称靶。靶的制备是PIXE分析中的关键问题之一。它包括衬底的选择、制备和样品制备两部分。靶的制备对测量的灵敏度、精度和污染都有很大影响。

衬底的选择:衬底不仅是本底的重要来源之一,而且对样品制备有很大关系。选择的原则是由低Z材料组成,含高Z杂质要少,薄,有足够的机械强度;耐化学腐蚀性能好以及能传热导电等。常用的几种衬底的性质列于表1^[5]。

表1 常用的几种衬底的性质

膜	本底	机械强度	耐热性能	成本
碳	低	脆	优	大
聚乙烯醇缩甲醛	低	脆	中	小
聚苯乙烯	低	尚可	中	中
Kapton	中	好	好	中
硝化纤维素	中	好	差	小
聚酯	中或低	好	好	小
微孔滤膜	中	好	好	中

我们比较了6微米厚的涤纶膜,约20微克/厘米²的聚丙烯膜和约20微克/厘米²的VYNS膜,实验表明,它们都含有少量的K、Ca、Fe和Zn,耐化学性能都较好。VYNS膜机械强度差点,但亲水性能好。也有人用4微米厚的Hostaphan膜。用的较多的是碳膜、聚酯膜和聚乙烯醇缩甲醛膜。有人报导4微米聚酯膜有很低的本底和足够的机械强度。

制样技术^[1,5,6]:为了避免在样品中质子能量的减少和X射线的吸收,生物医学样品大都制成薄样(<1毫克/厘米²)。好的样品应满足以下要求,薄,均匀;在真空中稳定;待测的元素有足够的浓度和尽量减少制备程序。要根据样品类型、实

验要求等具体情况选择适宜的制样技术。

最常用的是液体样品或把组织样品处理成液体形式,然后把它们滴在或以喷雾方式喷在衬底上。这种方法的优点是简单均匀,而且容易把作为内标准的元素掺入进去。但对血、血清等样品,干燥后,容易从衬底上脱落和因干燥收缩而撕裂衬底。这类样品的直接铺样是目前努力解决的制样技术之一。

湿式消化是常用技术。最常使用的消化剂是硝酸、硫酸、过氯酸或它们的混合物。不同的组织消化条件不同,纤维组织等要在150°C的浓硫酸或硝酸中过夜,而多数容易处理的样品,只用温热硝酸即可。硫酸或过氯酸溶液不易干燥。硝酸及加入少量H₂O₂或硫酸的硝酸比较好。

高温或低温灰化样品,然后用盐酸、硝酸溶解灰,我们使用了10N硝酸和3N盐酸(V/V=3:1)的混合酸,效果较好。水浴加热挥发掉余酸。再用水或内标准溶液溶解残渣即可铺样。高温灰化样品会引起某些元素丢失,有的作者认为在500°C灰化样品,大多数元素有20~30%丢失。低温灰化可避免这一缺点。经常使用的装置是激发氧等离子低温灰化器。灰化时间对血清只需要8小时左右,而对全血、组织等样品约需48~72小时。把组织样品事先弄碎,例如真空冷冻干燥后磨碎,可适当缩短灰化时间。

消化和灰化可使样品均匀和浓缩。但是有两个问题必须注意。所用试剂必须很纯,否则会引入污染,溶液在衬底上干燥后出现结晶,最长可达100微米。有人加入少量胰岛素,我们加入少量血清清蛋白,较好地改进了样品的均匀性。

切片技术有很多应用。冰冻新鲜组织,然后用切片机制成薄片放到衬底上,新鲜组织经固定包埋后切片,放到衬底上再脱蜡。后者会引起元素丢失和

表2 生物物质中元素浓度(ppm)湿重

浓度 \ 样品	血	尿	组织
>1000	Cl, K, Na	Cl, K, Na, P, S	Cl, K, Na, P, S
>100	Fe, P, S	Ca, Mg	Ca, Mg
>10	Mg, Ca		Fe, Zn
>1	Br, Cu, Pb, Si, Zn	Br, Rb	Br, Cu, Rb
<1	所有其它元素		

污染。切片技术特别适用于活检组织和结构均匀的组织。对肺和主动脉等结构不均匀的组织，局部切片不能反映整体的情况。

有的把样品灰或冷冻干燥粉末用很稀的聚苯乙烯胶粘合在衬底上。

4. 防止污染

由于生物医学样品中大多数微量元素浓度都很低〔表2〕⁽⁷⁾，分析的样品量很小以及灵敏度很高等原因，在操作中防止污染显得特别重要。

污染主要来源有表面消毒用药、取样用具、样品贮存器皿及制样所用的试剂及设备和工具等。为了减少污染，消毒最好用乙醇；器皿用具应尽量用塑料的，避免与金属接触；针头和取样用具要用塑料、铝或铂的；试剂要用光谱纯的，水用无离子水；干燥应在密闭系统用真空干燥或红外灯烤干以及操作应在防尘条件下进行等。当然，最主要的是尽量减少操作步骤和引入样品以外的物质。

5. 定量分析

前已述及医学生物学样品多用薄样，下面只讨论薄样的定量分析。厚样的定量分析要困难得多。

绝对测定法：对均匀的一定能量的质子束，样品中某种待测元素的重量G（克）可以表示为⁽⁸⁾

$$G = \frac{N \cdot M}{\phi \cdot \sigma_x \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \epsilon \cdot t \cdot A} \quad (2)$$

式中，N——该元素特征峰中扣除本底后的总计数；M——该元素的原子量； ϕ ——每平方厘米的质子数； σ_x ——在给定的质子能量下，该元素相应特征X射线的产生截面（厘米²），用薄样时是常数，可由文献⁽¹⁾中查到， Ω ——探测器对样品所张立体角； ϵ ——包括探测器入射窗在内的对相应的特征X射线的探测效率，由实验测定；A——阿佛加特罗常数；t——从样品表面到探测器的入射窗之间的X射线的透射率，可按下式计算式中，

$$t = e^{-\mu d} \quad (3)$$

式中， μ ——吸收片材料对该元素相应特征X射线的质量吸收系数（厘米²/克）；d——吸收片厚度（克/厘米²）。

相对测定法：在相同条件下，分别测量含有待测元素的已知量G₁的标准样品和待测样品，若标准样品和待测样品的同一种特征峰中扣除本底后的总计数分别为N₁和N_x，而击中样品的质子总数分别为 ϕ_1 和 ϕ_x ，则该待测元素在样品中的含量G_x由下式给出

$$G_x = \frac{\phi_1}{N_1} \cdot \frac{N_x}{\phi_x} \cdot G_1 \quad (4)$$

应先测定一系列待测元素的 $\frac{N_i}{\phi_i} \cdot G_i$ ，再测样品，以实现多元素同时分析。此法优点是避免了 Ω 、 ϵ 、t和 σ_x 的误差。

单一内标准法：把一种已知量的适当的元素作为内标准，均匀地掺入待测样品中，然后测量，G_x由下式给出⁽⁹⁾

$$G_x = \frac{N_x}{N_i} \cdot G_i \cdot \frac{1}{\eta_x} \quad (5)$$

式中， η_x ——是某种待测元素相对于标准元素的相对效率，定义为单位质量待测元素的特征X射线产额与单位质量标准元素的相应的特征X射线产额的比值，由下式给出⁽¹⁰⁾

$$\eta_x = \frac{N_x}{G_x} \cdot \frac{G_i}{N_i} \quad (6)$$

用一系列已知量的待测元素，分别测出相应的 η_x ，即可把 η_x 对原子序数Z作成校正曲线。

此法的优点是简单方便。不必知道前两种方法中应用到的许多校正因子。缺点是它的误差比相对测定法大。目前此法应用普遍。

单一内标准测定法中所用标准元素有下列要求，不是样品中的待测元素，样品中含这种元素的量在探测限以下，它的特征峰适当远离待测元素的特征峰。在生物医学样品中经常使用的有Y，Pd，Ru和Zr等元素。

方法的特点

1. 多元素分析

对于Z>15的元素都可同时进行分析。目前生物医学研究中特别注意19<Z<40范围中的微量元素。生物医学样品中一般可同时测出约10~15种元素。图2示出我们测定的人血清X射线能谱。

2. 灵敏度高

灵敏度指最小可探测量或最小可探测浓度，它受本底的限制，判据是下式

$$N \geq 3\sqrt{B} \quad (7)$$

所对应的浓度。式中，B——特征峰中所对应的总计数（一般取该特征峰两倍全宽半高范围的本底计数）。灵敏度总是与一定的测量条件相联系的。对非均匀的薄样品，最小可探测量g约是⁽⁸⁾

$$20 < Z < 40, 1 < g < 10 \text{ 毫微克 (K系特征X射线)}$$

$$40 < Z < 80, 2 < g < 8 \text{ 毫微克 (L系特征X射线)}$$

而对均匀的薄样品，均为10⁻¹⁰~10⁻¹²克⁽¹⁾。对于19<Z<40的元素，最小可探测浓度约是0.1

~1ppm(湿重)。

厚样品比薄样品灵敏度约降低2~3个数量级。

3. 样品量小

这对生物医学研究很重要,尤其是对活检组织等不易多得的样品更是如此。样品量一般小于100毫克(湿重)。有的只用几毫克。我们的实验用血清60~70毫克(湿重),肝、脾组织约100毫克(湿重)。

4. 快速

手动换样或自动换样,电子计算机处理数据,一般分析一个样品约需10~15分钟,有的只用2~5分钟。这与实验条件、样品性质和实验要求有关。

5. 样品可以不破坏

此外,若用外束技术,即把质子束引出靶室,在空气中照射样品,则可分析液体样、气体样和尺寸较大的样品^[11]。

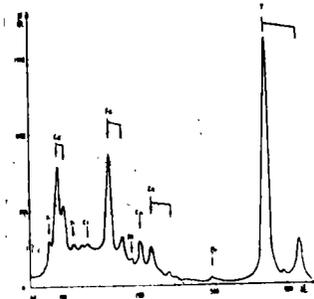


图2 人血清X射线能谱

在医学中应用

微量元素是指在人体中含量不足万分之一的元素,目前在人体中已经发现的就有50多种,其总重量少于人体重量的千分之二。迄今已有14种微量元素(F、Si、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Mo、Sn和I)被认为是人体所必需的^[12]。它们都有一个最适范围,过多或过少都将对人体产生不利影响。而许多微量元素对人体是有害的,除了已熟知的砷、汞、铅以外,已发现40多种微量元素都有程度不等的危害作用。许多地方病、癌症、心血管疾病,癱疾病等等都与部分微量元素有关。一些研究证明,一些微量元素对人体中某些酶、激素和维生素的活性起着重要的作用。因此,微量元素与健康的关系日益引起人们的注意^[13,14]。PIXE分析技术成为这个研究领域的有力工具。下面举几个应用例子。

1. 癌症

目前许多人对癌症和心血管疾病与微量元素的

关系特别注意。Guffey等人^[15]为了排除年龄、性别、环境、其它疾病和药物的影响,比较了同体的肾、结肠、肝、乳房和喉的癌组织和正常组织,试图建立不同类型的肿瘤与元素间某种联系。实验表明,所有癌组织中Zn和Rb的浓度都降低。肾的癌组织中Cd、Se和Pb浓度都显著降低,而Ti浓度升高。肾、结肠、肝和肺(非同体)的癌组织中 $\frac{Zn}{Cu}$ 比值都减小,而乳房和喉的癌组织中 $\frac{Zn}{Cu}$ 比值增大。

2. 肝硬化

Dyson等人^[16]比较了健康人和肝硬变患者的肝和血中的微量元素,发现硬变肝中Cu浓度显著上升。酒精中毒的小结节型和大结节型硬变肝中Cu浓度分别增加1和6倍,而Zn浓度约降低一半,Fe浓度有所降低。胆汁性硬变肝中Cu浓度达364ppm,而正常肝则只有8.1ppm,Zn浓度也升高一倍多。正常肝与小结节型、大结节型和胆汁性等硬变肝比较,它们的 $\frac{Cu}{Zn}$ 比值依次升高。Rinsvelt等人^[17]指出,应特别注意研究肝病与 $\frac{Cu}{Mn}$ 比值的关系。

3. 肾疾病

Vis等人^[18]指出,肾炎患者血清中Br和Rb浓度较低,而Sr浓度较高,而尿毒症患者全血中的Fe和Zn浓度较低。Mangelson等人^[5]引证过尿毒症患者血清、肌肉和皮肤中Sr、Mo、Cd和Sn浓度增高。糖尿病患者脾中Fe浓度高一倍多。

慢性肾病患者常依靠体外血液透析维持生命。血液透析过程中,元素受到损失,而造成体内元素不平衡。为了知道元素降低率,需要进行监视。几位作者^[19,20]分析了接受血液透析患者的皮肤和血清,发现皮肤中的Sn、Cd和Mo浓度不正常而Br浓度低。血清中Br浓度低,而Fe浓度高出很多。

4. 血管疾病

Guffey等人^[15]指出,主动脉受损组织所有的元素特别是Ca和Cr比正常组织浓度高。有人指出在注射胶体金治疗动脉硬化患者的大多数器官中观察到金;化验尿和血中金浓度,可了解金浓度变化与疗效关系^[17]。

5. 儿童发育

儿童缺乏Zn时发育迟滞,给Zn治疗效果较好。在给Zn一周后,尿和血中Zn浓度都有所增加^[17]。同样可化验尿和血中Zn浓度,研究Zn浓度变化与疗效关系。

6. γ 辐射损伤

有人^[9]研究了受 γ 辐射损伤的小鼠全血中元素变化,指出Fe和Rb随红血球计数而变化,而Ca和Cu则随红血球计数减少而增加。血浆中Zn浓度增加。

7. 疟疾

Watson等人^[21]实验指出感染疟疾小鼠的红血球中K、Ca、Cu和Zn浓度比正常小鼠的高。而血浆中K、Cu和Fe浓度下降。

2. 微量元素与酶活性

从细胞和分子水平研究微量元素在蛋白质、酶、激素和维生素中的作用机制是医学生物学中微量元

素研究的一个重要方面。Hasselmann等人^[43]研究了肝组织中微量元素的亚细胞分布,用生理盐水匀浆肝组织,经多次离心,分别测定分离出来的细胞核、细胞膜、碎片和可溶部分中的微量元素。还研究了鼠肝中Mn浓度与精氨酸酶活性的关系。

9. 微量元素正常值

体液和组织中微量元素正常值的测定和积累对于微量元素可能用于有关疾病的诊断、疗效观察及病因研究等多方面都是必不可少的。表3举几个例子。

表3 人的肝、全血和血清中微量元素浓度(ppm湿重)

	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Se	Br	Rb	Sr
人肝(5例) ^[19]							380		8.1	54.5					
人全血(27例) ^[23]							384		1.2	6.4		0.2			
人血清(7例) ^[18]	95	0.01	0.03	0.02	0.05	2.06	0.01	0.71	1.28	0.39		1.51	0.46	0.12	

10. 头发中微量元素

目前,头发中已测定出浓度在0.1~100微克/克范围的约27种元素。从头发微量元素浓度的分布,能很好地反映出以前身体中这些元素浓度的变化和环境影响。例如,头发中As、Cd和Pb等元素浓度的增加能准确地反映地区污染情况。头发中元素浓度及它们间的比例有可能作为腹腔疾病、苯酮尿、金属中毒、囊肿纤维性变、营养不良和关节炎等疾病的诊断工具。例如,严重营养不良的儿童头发中的Na/K比值下降,营养状况改善后,则逐渐恢复到正常值。头发又有取样方便和制样简单的优点。所以头发成为微量元素研究中的重要材料。

结 束 语

PIXE分析技术是在核技术基础上,迅速发展起来的一种灵敏度高、多元素同时分析和使用样品量少的微量元素分析技术。它与X射线荧光分析和原子吸收光谱分析比较,各有优缺点,互相补充。PIXE分析技术已经成为测定生物医学样品中微量元素及其相互关系,进行微量元素与健康关系研究中的有力工具。

参 考 文 献

1. Johansson SAE, et al, Nucl Instr Meth 137: 473, 1976.
2. Nucl Instr Meth 142, 1977.
3. Nucl Instr Meth 149, 1978.

4. 原子核研究所活化分析组, 物理 6(4): 216, 1977.
5. Mangelson NF, et al, Nucl Instr Meth 142, 133, 1977.
6. Willis RD, et al, Nucl Instr Meth 142, 67, 1977.
7. 王世真等, 活化分析在生命科学中的应用, 第一次全国活化分析会议资料, 1978年.
8. Johansson TB, et al, J Radioanal Chem 32, 207, 1976.
9. Bearse RC, Nucl Instr Meth 142, 143, 1977.
10. Valkovic' V, et al, Nucl Instr Meth 114, 573, 1974.
11. Katsanos A, et al, Nucl Instr Meth 149, 469, 1978.
12. Valkovic' V, Nucl Instr Meth 142, 151, 1977.
13. Reinhold JG, Clin Chem 21, 476, 1975.
14. Schwartz MK, Cancer Res 35, 3481, 1975.
15. Guffey JA, et al, Nucl Instr Meth 149: 489, 1978.
16. Dyson NA, et al, J Radioanal Chem 46, 308, 1978.
17. Rinsvelt HAV et al, Nucl Instr Meth 142, 171, 1977.
18. Vis RD, et al, Nucl Instr Meth 142, 159, 1977.
19. Watson RL, et al, Advan X-ray Anal

18, 288, 1975.
20. Lear RD, et al, Advan X-ray Anal 19, 521, 1976.
21. Barnes BK, et al, Advan X-ray Anal 18, 343, 1975.

22. Hasselmann IH, et al, Nucl Instr meth 142, 163, 1977.
23. Bearse RC, et al, Anal Chem 46, 499, 1974.

(赵启仁综述 刘秀明 林汉校 王世寅审)

用仪器中子活化分析方法测定人血清及标准参照物质“牛肝”中的微量元素

在人和动物的元素浓度分析中,常以血清为样品材料,因为血清比较易得。然而,由于血清中各种元素的浓度低,分析过程中会出现很多困难。所以需要使用公认的标准参照物质以便了解分析的误差和比较不同实验室的分析结果。在分析血清时,以美国国家标准局(NBS)提供的标准参照物质“牛肝”最为合适,因为现有的全部标准中“牛肝”的成分是最接近于血清的一种。

中子活化分析方法可用于血清中各种元素浓度的分析。该方法提供了所需要的高灵敏度,并能在一个样品中同时做多元素分析。如果分析过程中,样品辐照后不再处理,并且也不需将样品从容器转移,则分析步骤能在很大程度上实现自动化。

本文的目的在于研究,经过长时间热中子辐照后,通过长寿命放射性核素 γ 谱的测量,有哪些元素能用本方法进行非破坏性分析。同时检验在本方法的特定条件下标准参照物质“牛肝”的适用性。

实 验

从实验者的前臂静脉,用一个内衬塑料插管的针头取血。最初5毫升用来冲洗塑料管。用离心法使血清同其他血液成分分开,并于 -20°C 保存。

使用的辐照容器为按要求规格制成的高纯二氧化硅石英安瓿。由于大部分杂质附着在表面层,安瓿用40%高纯氢氟酸腐蚀15分钟,再用硝酸和重蒸馏水清洗。取300微升血清做分析用。为了尽可能减少样品体积,血清分三次放入安瓿,每次100微升。每放入一次均在 50°C 下干燥24小时。

在做NBS标准参照物质“牛肝”分析时,把25毫克“牛肝”样品转入安瓿,在 50°C 下干燥。作为标准用的待分析元素的无机盐溶液,也按同样方法处理。

用石英玻璃喷灯密封安瓿。在Karlsruhe FR2原子反应堆辐照10天。热中子流强度是 5×10^{13} 中

子/厘米²·秒。安瓿用氢氟酸腐蚀5分钟。测量辐照后样品的 γ 谱两次。第一次是在辐照后10天,用一个Ge(Li)探测器(灵敏体积95厘米³、能量分辨在1332千电子伏时为2.1千电子伏)测量,根据谱计算出Br和Na的浓度。第二次测量是在三个月后(这是为了充分减少³²P β 射线韧致辐射所需要的最少时间),用一个Ge(Li)井型探测器(井的直径10毫米,灵敏体积55厘米³、能量分辨在1332千电子伏时为2.5千电子伏)测量。根据谱的 γ 射线峰测定Ag、Co、Cr、Cs、Fe、Rb、Sb、Sc、Zn等元素。

在取样和制样过程中,血清仅与用硝酸和蒸馏水清洗过的塑料表面接触。尽管如此,为了查明其污染的程度,上述操作每一阶段都加入双蒸馏水。在加入待分析元素的载体之后,被辐照的水样品用H₂SO₄和HNO₃混合物溶解,并在测量之前与石英容器分开,测量 γ 射线谱。

结果和讨论

辐照容器:

石英的温度稳定性和抗放射性能很好,适合于作生物样品在高强度中子通量长时间辐照时的容器材料。由于样品是在辐照容器中进行测量的,所以二氧化硅安瓿中各元素的含量必须比样品中的含量小。也就是要求石英安瓿是用很纯的材料制成,并且是具有很小的质量。此外,为了减少样品在容器中分布变化引起的分析误差,还要求容器体积尽可能的小。

除上述原因,还因为Ge(Li)探测器井尺寸的限制,我们选用的安瓿尺寸是外径6毫米、壁厚0.5毫米、长25毫米。每个安瓿的质量约350毫克。为了得到最高的纯度,我们检查了生产制造过程中不同阶段中材料的微量杂质。

由于安瓿经不住水辐射分解产生的气体压力,