

- 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,

血清样品必须在辐照前进行干燥。另外,有机物质由于热和辐射的作用同样有部分分解,所以最大样品量由石英安瓿的强度决定。在上述条件下,可以辐照30毫升以下的血清干燥样品。此时安瓿中的压力是7.5大气压。

为了得到有关容器材料中杂质含量的资料,测量了30个安瓿中这些元素的含量,这些元素种类就是在血清和标准样品中要分析的那些种元素。表1给出了平均值和标准差。可以看出,对大多数元素来说不同安瓿中痕迹水平不是那样的恒定,以致不能用减去空白平均值的方法排除这种干扰。所以,在不转换容器做分析时,样品的元素含量必定要比安瓿元素的含量高得多。

表1 石英安瓿中的微量元素杂质

元 素	含量(毫克/克)
Ag	0.04±0.09*
Br	0.5±0.8
Co	0.12±0.15
Cr	1.3±1.5
Cs	0.01±0.02
Fe	48±37
Rb	3.3±5.4
Sb	0.02±0.03
Sc	0.01±0.01
Se	0.17±0.35
Zn	4.1±2.9

* 平均值±标准差

方法的准确度、标准物质“牛肝”中的元素含量:

通过分析NBS的标准参照物质“牛肝”,得到了本方法准确度的有关资料。从表2可以看出,分析结果和NBS值很符合。经过验证的NBS值的95%可信限和本文所算的可信限是相同的。值得注意的是,本实验只分析了25毫克“牛肝”,而NBS可能考虑到元素分布的均匀性,推荐使用的最小用量是250毫克。

研究结果表明:“牛肝”可以用作生物样品中Fe、Na、Rb、Se、Zn等元素仪器中子活化分析的参照物质,甚至在相当小量的情况下也是如此。同样也可以用作目前尚无公认参照值的Ag、Br、Co、和Cs等元素的参照物质,其分析的精确度与上述元素者相同。

另一方面,Cr、Sb、Se这些元素的γ谱只出现

表2 NBS标准物质“牛肝”中元素含量

元 素	分析数目	含量(微克/克)	NBS值(微克/克)
Ag	18	0.068±0.006*	0.06
Br	16	9.0±0.6	
Co	21	0.24±0.03	0.18
Cr	19	0.12±0.07	
Cs	21	0.013±0.001	
Fe	16	264±29	270±20*
Na	19	2550±190	2430±130
Rb	18	9.0±1.6	18.3±1.0
Sb	18	0.007±0.005	
Sc	18	0.0011±0.0003	
Se	18	1.14±0.11	1.1±0.1
Zn	16	133±7	130±10

* 平均值±95%可信限

很小的光峰,分析误差很大,因此在本方法中不宜用“牛肝”做为这三种元素的参照物质。

方法的重复性:

在分析血清元素浓度的过程中,取五份相同的血清样品来检验方法的重复性。表3给出了平均值和标准偏差。从表3可以看出Br、Fe、Na、Se和Zn等元素,其标准偏差小于2%,Cs和Rb约为5%。在这些元素的分析中,有相当高的γ射线强度,安瓿本身这些元素杂质比血清中这些元素的含量小得多。在血清中含量极微的Ag、Co、Cr、Sb和Se等元素,标准偏差则达45%~75%,对Ag、Cr、Sb和Sc来说,之所以有这样大的偏差,部分由于测量低强度γ射线时的统计误差,另外一部分原因是安瓿本身杂质引起的。而对具有相当明显的γ射线光峰的元素Co来说,则主要是空白值的波动引起的。如果测量前换掉石英安瓿,分析结果会有相当的改进。

污染:

为了了解采样和制样过程中引进了那些杂质,用重蒸馏水按血清样品同样操作方法重复实验一遍。水样品中只测出Co和Zn。Co的浓度是0.01 ppm, Zn的浓度是5 ppb。与血清中的浓度相比这样的杂质浓度是很小的。在石英安瓿中能检测到的其他元素未在水样中发现。由此可见,如果将生物样品从安瓿中转移出来,就不会因容器材料而带进杂质,造成污染。

人血清的元素浓度:

分析大量的23~86岁的男性和女性血清样品,

表3 血清中各种元素分析的准确度

元素	含量 (微克/克)	标准差	
		微克/克	%
Ag	0.00019	0.00014	3.7
Br	3.64	0.06	1.6
Co	0.00035	0.00021	60.0
Cr	0.0014	0.0009	64.3
Cs	0.00093	0.00006	6.5
Fe	2.21	0.04	1.8
Na	3060	56	1.8
Rb	0.21	0.008	3.8
Sb	0.00011	0.00005	45.5
Sc	0.000019	0.000012	63.2
Se	0.105	0.002	1.9
Zn	0.958	0.014	1.5

得到了人血清中元素的浓度值和个体差异的资料。各值列于表4。Fe的值没有列入表内,因为重复性固然较好,但溶血作用引起的误差超过了个体差异。对分析结果值得着重指出的是,人血清是横卧位取血得到的。与直立位取血相比较,按血清湿重计算,元素Se低8%,元素Zn低15%。

通过对全部元素(Br除外)进行 χ^2 测定,得到一个常态分布曲线,对Br、Cs、Rb、Se、Zn等元素,“个体间”存在着有统计意义的差别($p < 0.001$),这个“个体间”差异对元素Br是特别的大。不同年龄,不同性别各组之间的差异没有意义。

表4 正常人血清中元素浓度值

元素	检查人数	平均含量 (微克/克湿重)	标准差 (%)	浓度范围 (微克/克湿重)
Br	18	4.4*	48.7	2.4~44.5
Cs	25	0.00107	29.0	0.00065~0.00201
Na	14	3270	3.6	3040~3500
Rb	25	0.224	17.0	0.151~0.307
Se	25	0.142	8.7	0.086~0.125
Zn	25	0.882	13.3	0.541~1.101

*有三个Br值(21.1ppm, 43.1ppm, 44.5ppm)在计算平均值时略去

结 论

结果表明,在测定长寿命放射核素进行生物样品的仪器中子活化分析时,NBS提供的标准物质“牛肝”,适合于用作测定Ag、Br、Co、Cs、Fe、Na、Se和Zn等元素的参照物质。用上述方法分析血清样品Br、Cs、Fe、Na、Rb、Se和Zn等元素可以得到很高的精确度,因此即使血清样品中元素浓度只有微小差异,也可用本方法测出。

(Behne D等: J Radioanal Chem 42: 447~453, 1978(英文) 刘国栋译 林汉卢正福校)

^3H -胸腺嘧啶核苷标记核的高速自显影术

近来采用并加以改良的高速自显影术,提供了一种明显加速检查同位素的自显影方法。如果使用低比度、低掺入率和/或低剂量的低能同位素如氚做放射自显影时,这是特别重要的。

方法是将覆盖乳胶的标本浸于闪烁剂中并进行几小时的曝光之后显影、定影。

高速自显影使核乳胶AgBr晶粒形成潜影是由闪烁剂发射的光量子 γ 和 β 粒子二者引起的。因此,高速自显影的效率,即每次衰变所致乳胶的显影银颗粒的数目与常规自显影者比较大为增多。本研究的目的着手应用脱底乳胶高速自显影术以及试验方法中有关在闪烁剂中浸泡的时间、曝光时间、温度、湿度和本底的问题。

材 料 和 方 法

细胞和标记:人羊膜FL细胞体外培养于盖片上加有10%小牛血清的Parker's 199培养液中。培养20小时,在收获细胞前4小时加入0.5微居里/毫升的 ^3H -6-胸腺嘧啶核苷(比活性为18.7居里/毫克分子)。将细胞用PBS短时间清洗,用96%乙醇、冰醋酸(3:1)固定30分钟,并在96%和70%的乙醇中漂洗,继续将细胞置于0°C的5%三氯乙酸中10分钟,以除去非DNA标记。

自显影技术和闪烁剂应用:带有细胞的盖片,以及空白对照的盖片用加拿大胶粘在一个明胶化的玻璃载片上,在短时间干燥后覆盖上一层Kodak AR-10脱底乳胶。标本用一放在距它们40厘米以外

*原文harvesting可能为Culture之误 译者