

评价在低温灰化血清样品的 PIXE分析中痕量元素的灵敏度

Lecomte R et al; Int J Appl Radiat Isot 33(2): 121~125, 1982 (英文)

人体中基本痕量元素浓度的知识是非常重要的, 因为一些病理状况都与痕量元素的不平衡有关。因为这些元素的大多数的原子序数在11(钠)和53(碘)之间, 而且它们在生物样品中的浓度变化于几个ppb和数个ppm之间, 所以质子激发X射线发射(PIXE)技术对于研究和探测它们显出了很大的前途。

血清是用于医学研究领域的理想材料。首先, 很容易从病人或正常人得到足够PIXE分析所需的小量血清样品; 其次, 已经建立了相对简单的制靶技术; 最后, 已经知道很多疾病与血清中不正常的痕量元素浓度有关。然而, 为了探测和测量像镁、镍、砷和硒等元素, 在PIXE分析中希望有更高的灵敏度, 因为在冷干样品中这些元素的量都在探测极限。

为了浓缩生物样品中的痕量元素, 近来已经完成了大量的方法学工作。例如, 湿式化学消化, 高温干灰化和在等离子灰化器中的低温灰化等。低温灰化技术似乎是最有前途的。一方面, 能全部除去存在于样品中的有机物(即所谓基质)而留下质量变小的样品, 由于得到了较薄的靶, 所以韧致辐射本底较低, 因此灵敏度亦高。另一方面, 已知痕量元素的回收率非常好, 而且对于大部分感兴趣的元素, 污染也是可忽略的。高温灰化技术能同样地减少有机物, 而且要快得多, 然而, 通过挥发和在坩埚上的吸附造成大量元素的丢失以及来自炉壁的污染几乎是不可避免的。

直到现在还没有报道应用低温灰化和冷冻干燥技术所能达到的元素灵敏度的系统比较。我们希望在本文中对于用通常的冷冻干燥方法和低温灰化程序制备的血清样品, 定量比较灵敏度。

从同一的血清制备五份不灰化的血清样品和五份灰化的血清样品。利用由一份血清和一份蒸馏去离子水组成的溶液制备不灰化血清靶。如果要内标该样品, 则加入一份钴或钪溶液作为内标准。把20微升这种充分混匀的溶液沉积在微孔滤膜(Nuclepore)上并且在真空中冷干1小时。

在灰化之前, 必须干燥血清样品, 以免在真空中

液体样品沸腾和冒泡的问题出现。这就必须用冰冻干燥法, 即, 用1.5毫升蒸馏去离子水稀释0.5毫升血清, 并在液氮或干冰中冰冻, 然后放在真空中, 直至样品完全干燥(12小时或更长时间)。然后用一台LTA-302低温灰化器在下列条件下灰化干渣: RF功率输出300瓦; 氧气流速为在一托压力下150厘米³/每分钟; 温度低于200℃。为保证完全灰化, 灰化时间必须多于80小时。试验证明, 大于1ml的样品, 灰化时间再长也不能完全灰化。我们样品的干重平均减轻是82±3%。为制备质子轰击的靶, 把干灰渣重新溶解于0.5毫升20%的超纯硝酸溶液中, 并用超声震动5分钟, 以保证完全溶解。把20微升所得的溶液沉积在微孔滤膜上, 并在真空中冷干1小时。内标准可在灰化前或灰化后掺入样品; 随使用那一种方法, 测到的元素浓度都一样。

使用了由静电质子加速器得到的1.6和3.0MeV的质子束, 足以激发从钠($Z=11$)到铅($Z=82$)的这个范围的元素。使用3MeV质子束时, 把一张聚酯膜(~ 70 毫克/厘米²)放在探测器前面, 以吸收较低能量的X射线。为了得到具有精密度好的可探测限, 用这两种质子束能量长时间(数小时)轰击靶。借助测定灵敏度增益来比较所得结果。灵敏度增益指的是用冷干样品得到的探测限与用灰化样品得到的探测限的比值。依据内标准元素或血清中大量存在的元素的标准X射线产额来实现灰化和不灰化血清谱之间在照射时间、入射电荷、靶厚等方面的归一化。应该注意, 灵敏度增益是本底的真正减少和在X射线谱中信噪比必然增加的结果, 因此这证明从血清样品中去掉基质得到了确实的改进。

从能谱得到的归一化可探测限见表1。由表1可以清楚地看出用干灰化制备的血清得到了较好的灵敏度, 其中对于低 Z 元素的灵敏度最大增益约为60%。这是可以预料到的, 因为样品有机基质的破坏而减少了韧致辐射, 而韧致辐射是低能X射线谱中本底的最重要成分。对于 $Z \geq 28$ 的元素, 灵敏度增益变得差别不大

了。在X射线谱高能范围的本底几乎全部是由于靶中康普顿散射产生的。使用干灰化技术稍为改进了那一段谱范围中元素的可探测限,但是为了达到这一增益也必须仔细地控制实验条件。

在低温灰化血清样品中已经由实验观察到了元素灵敏度的增加。但是这种类型的样品制备法是费时费

钱的,在常规临床分析场合(成批分析)中,它的实际应用可能有些问题。只在不需要处理大量样品的特殊应用中,能够有利地使用这些技术。如果同时用其它实验方法进一步浓缩被分析元素,这样的程序是有用的。依这样的方法,会得到好得多的探测限而且也能证明在大范围基础上使用低温灰化技术是合理的。

表 1 在冷冻干燥和低温灰化血清样品中用PIXE分析得到的探测限

探测限 ^a (mg/l)				探测限 ^a (mg/l)			
元素	冷冻干燥样品	灰化样品	增益因数	元素	冷冻干燥样品	灰化样品	增益因数
$E_p = 1.6 M_e V^b$				Zr	0.037	0.032	1.14
Na	10.6	6.5	1.63	Nb	0.041	0.038	1.16
Mg	5.6	3.6	1.57	Mo	0.056	0.049	1.14
Al	3.3	2.15	1.54	Ru	0.094	0.084	1.12
Si	3.0	1.97	1.52	Pd	0.14	0.12	1.19
P	3.3	2.16	1.53	Ag	0.18	0.16	1.13
S	2.7	1.82	1.48	Cd	0.26	0.22	1.16
Cl	2.6	1.78	1.46	Sn	0.45	0.39	1.16
K	1.95	1.42	1.37	Sb	0.61	0.54	1.14
Ca	1.82	1.39	1.30	I	1.18	1.03	1.15
$E_p = 3.0 MeV$				Cs	2.3	2.0	1.14
K	0.87	0.58	1.50	Ba	2.3	2.15	1.07
Ca	0.31	0.22	1.43	Ta	0.029	0.024	1.21
Ti	0.15	0.106	1.42	W	0.028	0.024	1.17
V	0.098	0.071	1.38	Au	0.028	0.023	1.19
Cr	0.063	0.047	1.33	Hg	0.027	0.022	1.20
Mn	0.036	0.028	1.27	Pb	0.041	0.038	1.09
Fe	0.025	0.021	1.21	a. 相应于峰下(半高全宽的两倍)本底平方根的3倍的浓度。 b. 平均轰击时间约4小时,总的入射电荷为500微库伦。 (赵启仁摘 林 汉审)			
Co	0.022	0.018	1.21				
Ni	0.019	0.016	1.19				
Cu	0.017	0.015	1.13				
Zn	0.016	0.0138	1.16				
Ga	0.017	0.015	1.14				
Ge	0.017	0.015	1.11				
As	0.017	0.015	1.13				
Se	0.018	0.016	1.14				
Br	0.017	0.016	1.09				
Rb	0.019	0.017	1.12				
Sr	0.026	0.024	1.10				
Y	0.031	0.027	1.16				