

研究简报

用 PIXE-PIGE 方法作多元素同时分析

吴士明* 李民乾 盛康龙 刘昶时 张家骅

(中国科学院上海原子核研究所)

在上海原子核研究所全自动 PIXE 分析装置的基础上,建立了 PIXE-PIGE 分析方法,使可同时分析的元素范围向低 Z 扩展,弥补了 PIXE 分析的缺陷。用内标法测定了部分生物标准参考物质和一些植物样品中部分元素的含量。

关键词: 质子激发 X 荧光分析 核反应分析 微量元素分析

一、引 言

利用加速器产生的离子束对各种样品进行定性、定量分析,是一种行之有效的实验分析方法。离子束分析又可按方法分为核反应分析(NRA)、质子激发 X 荧光分析(PIXE)和背散射分析(RBS)等。这些方法在生物学、医学、环境科学、材料科学等领域已得到了广泛的应用。这些分析技术各有长处和不足,将多种分析技术结合起来,是当前离子束分析的重要发展方向之一。

PIXE 具有灵敏、快速、取样量少、无损分析等特点。对大多数元素(原子序数 $Z \geq 15$)的相对分析灵敏度为 ppm 量级,并且可以进行多元素同时分析。现在 PIXE 已成为一种成熟的微量分析技术。PIXE 方法的局限性,是对轻元素不灵敏,所以对 $Z < 14$ 的轻元素的分析须采用核反应分析方法加以补充。

在进行 PIXE 实验过程中,质子与被测样品中的元素同时也有核反应发生,如 $(p, p'\gamma)$ 、 $(p, \alpha\gamma)$ 和 (p, γ) 等。对于轻元素,这些反应的产额比较高。根据核反应过程发射出来的 γ 射线的特征能量及其强度,可对待测样品中轻元素的种类及其含量进行分析。这种核反应分析方法,又称 PIKE 或 PIGME (Proton induced gamma-ray emission)。PIGE 具有较高的分析灵敏度,它可以作为对 PIXE 的一种补充手段^[1,2]。

二、实 验

对上海原子核研究所的全自动 PIXE 分析装置^[3]作了一些小的改动,使该装置可以同时进行分析 PIXE 和 PIKE 分析。分析靶室连接于 4UH 静电加速器的 45° 管道上,靶室的真空系统($\sim 1.33\text{Pa}$)与加速器管道的真空系统($\sim 13.3\mu\text{Pa}$)各自独立,用一片厚度为 $7.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 的铜散射箔隔离。靶室为圆柱形钢结构,外径 70cm、高 30cm,内有一个用幻灯机改装的自动换样装置,样品架上每次最多可装 36 个样品。靶室的内壁衬有一层铅材料,以减少韧致辐射本底。Si(Li)探测器放置在与束流方向成 135° 、距样品 3cm 处, Si(Li)晶体尺寸为 $50\text{mm}^2 \times 3\text{mm}$ 。Si(Li)探测器的 X 射线能量分辨率对 ^{55}Fe 源的 MnK α 线 ($E = 5.9\text{keV}$) FWHM

*现在复旦大学

=180eV。Ge(Li)探测器由上海原子核所生产,放置在与束流方向成 45° 、距样品18cm处。其晶体灵敏体积为 80cm^3 ,对 $1.33\text{MeV}\gamma$ 射线的能量分辨率为 $FWHM=2.1\text{keV}$ 。入射质子束能量为 3.4MeV ,经过散射箔以后,质子束能量减为 3.0MeV ,能量弥散为 54keV 。PIXE的X射线信号和PIGE的 γ 射线信号分别由Si(Li)和Ge(Li)探测器探测,每个样品的测量时间为20—60min,束流强度为5—20nA。经过能谱处理和分析,得出待测样品中的元素含量。

待测样品为薄靶生物样品,其中大部分为国内和国际的标准参考物质,少部分样品为取自新疆地区的植物样品。制样时采用高温和低温两种灰化方法。对植物性样品采用了高温灰化的方法,具体步骤如下:取洗净烘干粉碎的植物样品 0.2g ,置于瓷坩埚中,加入 4ml 优级纯硝酸静置48h后,在红外电热板上以 80°C 左右硝煮至酸液全干。将样品移入马弗炉中 300°C 炭化2h, 500°C 灰化8h,冷却后取出。向试样中加入 2ml 优级纯硝酸, 0.5ml 分析纯高氯酸,在 80°C 电热板上消解至呈白色。在样品中加入一定量的Y作为内标,将样品溶液滴在 $6\mu\text{m}$ 涤纶薄膜上制成薄靶。IAEA-H-4(动物肌肉)和NBS-1577a(小牛肝)采用低温等离子体灰化炉灰化法制靶。这两种灰化方法各有优缺点:高温法造成易挥发元素如Br、Se等的丢失,且易被污染;而低温法虽然元素损失极小,但反应过程缓慢,对植物性样品灰化效果不佳。

三、结果与讨论

对薄靶生物样品,通常采用内标法作定量分析,计算公式为

$$W_i = (N_i / R_{iY}) (W_Y / N_Y)$$

其中, W_i , W_Y 分别为靶中待测元素*i*和内标元素Y的含量, N_i 为待测元素*i*的特征X射线峰面积(对于 $Z_i \geq 14$)或特征 γ 射线峰面积(对于 $Z_i < 14$); N_Y 为内标元素Y的特征X射线峰面积, R_{iY} 为相对灵敏度因子。在本实验中,采用Y作为内标元素。

PIXE的定量分析结果与前人的工作^[4]无异,在本文中不再列出。对于PIGE分析,原则上可以测量 $Z < 14$ 的轻元素,但由于在样品灰化浓缩过程中,占生物体内绝大部分重量的碳、氢、氧、氮、磷等元素已被去除,只剩下少数几个轻金属元素仍存在,所以PIGE分析只对这些元素才有意义。我们对样品中的Na、Mg、Al作了PIGE分析。

用浓度为 1mgNa/ml 、 5mgMg/ml 和 1mgAl/ml 的溶液分别与 0.5mgY/ml 溶液按不同比例混合后滴在干净的涤纶薄膜上作为靶,同时测量靶的PIXE和PIGE谱,从PIXE谱中求出Y的特征X射线峰面积,从PIGE谱中求得Na、Mg、Al的特征 γ 射线峰面积,计算得到与探测系统效率和几何有关的灵敏度因子 R_{iY} 列于表1。

用以上的灵敏度因子,计算了标准参考物质中的Na、Mg、Al的含量,与给出的推荐值或参考值进行了比较,参见表2。图1、图2分别为用PIXE-PIGE方法测量NBS-1571果树叶的PIXE能谱图和PIGE谱图。

PIGE方法已被证明可以相当准确地测定轻元素在生物样品中的含量。虽然最低探测限比PIXE高两个量级,但由于在一般的生物样品中,轻元素是作为常量元素存在的,即一般含量均较高,所以PIGE仍可应用。本实验结果中Mg的测量精度较差,探测限也较差,这是由于选用的核反应为 $^{25}\text{Mg}(p, p'\gamma)^{25}\text{Mg}$,而 ^{25}Mg 的天然同位素丰度仅10%,故影响了测量精度。顺便指出:占天然Mg90%的 ^{24}Mg 因是偶偶核,需要很高能量的质子才能引起共振核反应。

表1 Na, Mg, Al 的相对灵敏度因子
Table 1 The relative sensitivity factors for Na, Mg and Al

元素 Element	核 反 应 Nuclear reaction	$E_{\gamma}(\text{keV})$	R_{γ}
Na	$^{23}\text{Na}(p,p'\gamma)^{23}\text{Na}$	440	0.114 ± 0.024
Mg	$^{25}\text{Mg}(p,p'\gamma)^{25}\text{Mg}$	585	0.00178 ± 0.00071
Al	$^{27}\text{Al}(p,p'\gamma)^{27}\text{Al}$	1014	0.0440 ± 0.00018

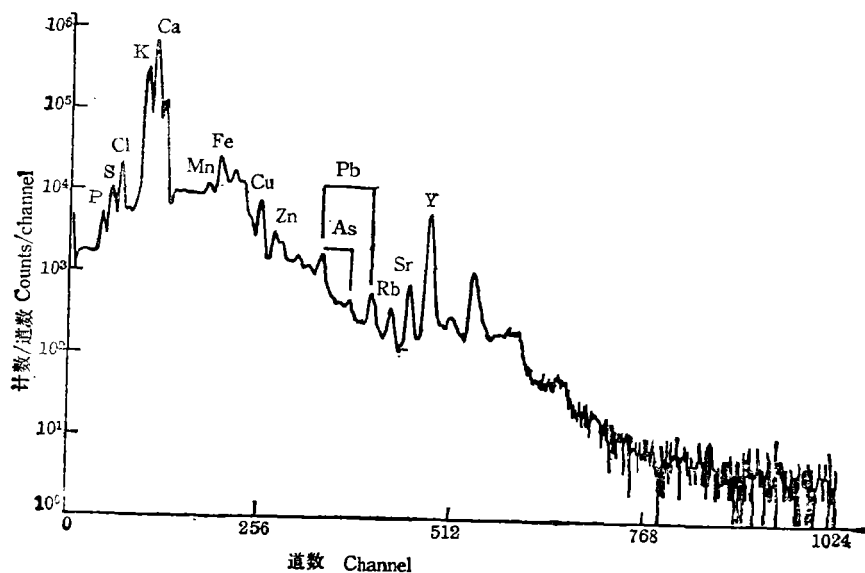


图1 NBS-1571 果树叶的 PIXE 谱

Fig. 1 PIXE spectra of NBS-SRM-1571 orchard leaves

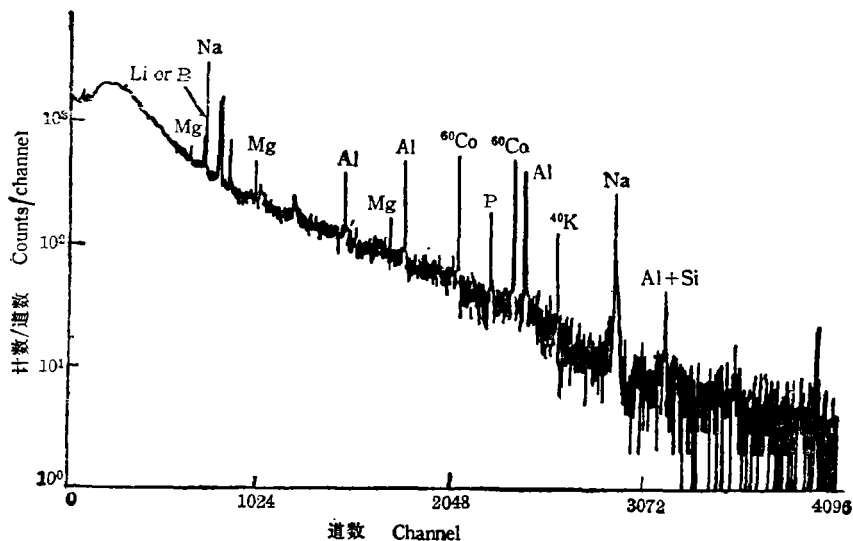


图2 NBS-1571果树叶的PIGE谱

Fig. 2 PIGE spectra of NBS-SRM-1571 orchard leaves

表2 标准参考物质中 Na、Mg、Al 的分析结果 (ppm)
Table 2 Analysis results of Na, Mg and Al in some standard reference materials

		IAEA-H-4 (动物肌肉)	NBS-1577a (小牛肝)	NBS-1571 (果树叶)	NBS-1573 (蕃茄叶)	Peach leaves (国内标准桃叶)
Na	推荐值 Recommended value	2060±126	2430±130	82±6		
	测量值 Measured value	2040±410	2540±510	<MDL		
	探测限 Minimal detectable limit (MDL)	100	140			
Mg	推荐值 Recommended value	1050±59	600±15	6200±200		4670*
	测量值 Measured value	<MDL	<MDL	5000±1800		4020±1600
	探测限 MDL			900		1500
Al	推荐值 Recommended value	10*	2*	410	1200*	
	测量值 Measured value	<MDL	<MDL	390±60	1680±170	
	探测限 MDL			160	190	

* 参考值* Non-certified value

对取自新疆地区的植物样品, 测量了其中的 Na、Mg 含量, 结果见表 3。这些数据与有关文献中所列同类植物样品中 Na、Mg 元素的含量范围一致。

表3 新疆地区植物样品中的 Na、Mg 含量
Table 3 Concentrations of Na and Mg in some botanical samples collected in Xinjiang, China

样品名称 Name of sample	元素含量 (ppm) Elemental concentration	
	Na	Mg
驱虫斑菊籽 Anthelmintic chrysanthemum seeds	610±120	3100±1200
芦苇 Reed	375±75	<MDL
苜蓿 Alfalfa	412±82	<MDL
沙枣叶 Elaeagnus angustifolia leaves	3390±670	4800±1800

用 PIXE-PIGE 方法作多元素同时分析, 是对 PIXE 方法的进一步完善, 它扩大了可探测的元素范围, 弥补了 PIXE 方法不能测轻元素的缺点。这一点对生命科学研究尤为重要。Na 和 Mg 都是生物体系内重要的常量元素, 特别是 Mg 在核酸的生化过程中起着极为重要的作用, 对维持核酸结构的稳定性是必不可少的, Mg 又是许多酶, 例如 ATP 聚合酶的辅助因子^[5]。另外, 最近发现 Al 对脑功能的影响颇大。因此在生命科学研究中能同时测定 Na、Mg、Al 和其他生命必需的微量、常量元素的方法具有很大的应用潜力。

参 考 文 献

- [1] L. E. Carlsson and K. R. Akselsson, *Nucl. Instr. Meth.*, **181**(1981), 531.
[2] P. Duerden et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **B3**(1984), 419.
[3] Li Ming-chien et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **181**(1981), 37.
[4] Li Ming-chien et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **181**(1981), 309.
[5] G. N. Schrauzer, *Trace element-analytical chemistry in medicine and biology*, 1st Ed., Walter de Gruy and Co., Berlin, 1987. Vol. 4, p. 403.

PIXE-PIGE simultaneous multiple-elements analysis

Wu Shiming Li Minqian Sheng Kanglong Liu Changshi Zhang Jiahua
(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

Abstract

On the basis of a fully automatic PIXE analysis system, a PIXE-PIGE analysis system was established. The detectable element range can be extended to lower Z region. The internal-standard method was used to measure some IAEA and NBS standard reference materials and botanical samples.

Keywords: Proton induced X-ray emission (PIXE) Nuclear reaction analysis
(NRA) Trace element analysis

(1989年9月5日收到)