

(2)标准的制备 标准溶液由光谱纯试剂配制而成。溶液的浓度及所用试剂均列于表1。

表1 标准溶液浓度

元素	试剂*	介质	浓度, $\mu\text{g}/\text{mg}$	元素	试剂	介质	浓度, $\mu\text{g}/\text{mg}$
Na	氯化钠	H ₂ O	9.70	Sn	锡粒	3NHCl	0.0435
K	氯化钾	H ₂ O	5.07	Sb	锑粉	HNO ₃ +HCl	0.0496
Th	硝酸钍	3NHNO ₃	0.078	Sc	氧化钪	HNO ₃	0.0598
Se	硒粉	3NHNO ₃	0.040	Cr	铬粉	3NHCl	0.493
Rb	氯化铷	H ₂ O	0.027	Ba	碳酸钡	2NHNO ₃	1.58
Co	钴粉	3NHNO ₃	0.293	Ca	氧化钙	2NHNO ₃	4.03
Fe	三氧化二铁	3NHCl	2.67	Eu	氧化铕	3NHNO ₃	0.0163
Mo	钼酸	H ₂ O+NH ₄ OH	0.982	Tb	氧化铽	3NHNO ₃	0.0234
Au	金箔	HNO ₃ +HCl	0.0137	Ni	镍片	HNO ₃	3.49
Zn	氧化锌	2NHNO ₃	1.35	As	三氧化二砷	HNO ₃ +H ₂ O ₂	3.48
In	铟粒	3NHNO ₃	1.57	Ag	银丝	HNO ₃	7.03
Ir	氯铱酸铵	4NHNO ₃	0.221	Cs	硝酸铯	HNO ₃	0.103
Cd	氧化镉	3NHNO ₃	1.77				

* 试剂除银丝为 A.R. 级外, 均为 S.P. 级。

2. 照射 称取冰干样品 (~100mg), 密封在石英管中 ($\phi 6 \times 35\text{mm}$), 并和待测元素的标准(两份)用铝箔包在一起, 装入照射罐中, 密封, 送入重水反应堆中心孔道辐照40小时左右, 辐照处的中子通量约为 $5 \times 10^{13} \text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 。

3. 放化组分离

(1)分离程序 照射过的样品经三天“冷却”后进行放化组分离, 分离过程如下:

(i)样品溶解 先把石英管放入液氮中冷却以降低内压, 然后启封。将样品转入25ml烧杯中, 加入稳定的待测元素各100 μg 作载体, 加10ml浓硝酸, 加热并不断滴加1—2ml 30% H₂O₂, 蒸干。用5ml 10N HCl溶解干样。

(ii)HAP交换柱分离 将溶液转移入与10N HCl平衡过的HAP交换柱中, 调节流速为0.25ml/min, 继续用10N HCl淋洗HAP, 收集流出液20ml。将交换柱中的HAP转移到聚乙烯测量瓶中, 编为I组。

(iii)717阴离子交换树脂柱分离 将上述流出液浓缩至5ml, 再转入与10N HCl平衡过的阴离子交换树脂中。用少量10N HCl多次洗涤烧杯, 洗涤液转入交换柱中, 流速~0.25ml/min收集流出液20ml于烧杯中, 留作下一步分离。再用混合酸(0.5N HF-5N HCl)作为淋洗液, 淋洗阴离子交换柱, 收集流出液20ml于聚乙烯测量瓶中, 编为II组。然后改用0.5N HCl再淋洗阴离子交换柱, 收集20ml流出液于测量瓶中, 编为III组。最后, 将交换柱中的阴离子交换树脂转移到测量瓶中, 编为IV组。

(iv)723阳离子交换树脂柱分离 将从(iii)获得的收集在烧杯中的20ml 10N HCl流出液蒸干, 用5ml 0.1N HCl溶解残渣, 然后转入与0.1N HCl平衡过的阳离子交换柱, 调节流速为0.4ml/min左右。用0.1N HCl继续淋洗, 收集20ml流出液于测量瓶中, 编为VI组。把交换柱中的树脂转移到测量瓶中, 编为V组。

(2) 淋洗曲线 在溶解后的冰干血样中, 加入若干有代表性的示踪剂: ^{24}Na , ^{65}Zn , ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{86}Rb , ^{46}Sc 。按分离程序通过各交换柱, 每 2ml 为一份, 收集流出液, 测量它们的 γ 能谱。

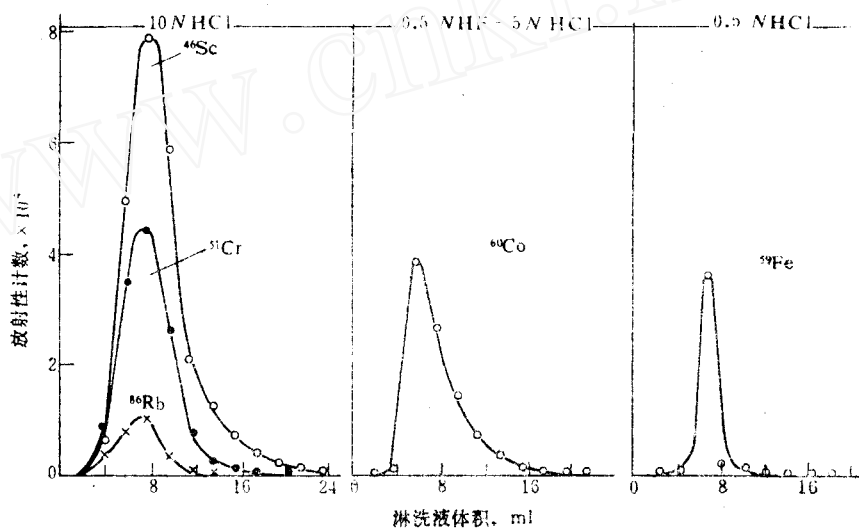


图1 不同淋洗剂在阴离子树脂上的典型淋洗曲线

图 1、2 是上述放化组分离流程中, 分别对阴、阳离子交换树脂进行洗脱的典型淋洗曲线。此外, 示踪实验还表明钠定量地吸附在 HAP 上, 锌和锶、钒和铷则分别吸附在阴、阳离子交换树脂上。

4. 回收率的测定 用放射性示踪法测定了各待测元素在分离流程中的回收率。把已知量的 ^{24}Na 、 ^{42}K 、 ^{76}As 、 ^{75}Se 、 ^{86}Rb 、 ^{134}Cs 、 $^{233}\text{Pa}(\text{Th})$ 、 ^{60}Co 、 $^{58}\text{Co}(\text{Ni})$ 、 ^{59}Fe 、 ^{65}Zn 、 ^{99}Mo 、 ^{115}Cd 、 $^{114\text{m}}\text{In}$ 、 $^{117\text{m}}\text{Sn}$ 、 ^{124}Sb 、 ^{192}Ir 、 ^{198}Au 、 ^{46}Sc 、 ^{51}Cr 、 $^{10\text{m}}\text{Ag}$ 、 ^{133}Ba 、 ^{152}Eu 、 ^{160}Tb 等放射性核素加到未曾照射过的冰干血样中, 按上面所述分离程序进行操作。然后分别测定在各组中出现的有关示踪剂的放射性强度, 并与相应的原始强度比较, 计算其百分回收率。结果列于表 2。

5. 测量结果 本工作所有样品的 γ 能谱测量及数据处理工作, 均是在 SCORPIO-3000 多道-计算机程控 Ge(Li) γ 谱仪上完成的, 参阅文献[5]。用本方法对五个正常人混合全血进行了分析, 结果列于表 3。

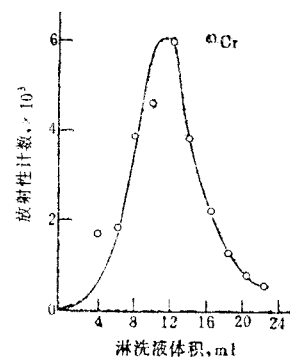


图2 阳离子交换柱上的典型淋洗曲线

表2 元素回收率

元素	示踪剂	回收率, %	所在组	元素	示踪剂	回收率, %	所在组
Na	^{24}Na	100	I	Cd	^{115}Cd	96±4	IV
K	^{42}K	99±3	I, V	In	$^{114\text{m}}\text{In}$	96±3	II, III, IV, V
As	^{76}As	91±2	I	Sn	$^{117\text{m}}\text{Sn}$	94±4	IV
Se	^{75}Se	65—85	I	Sb	^{124}Sb	101±3	IV
Rb	^{86}Rb	94±2	I, V	Ir	^{192}Ir	91±2	II, IV, VI
Cs	^{134}Cs	93±2	I, V	Au	^{198}Au	90±3	IV
Th	^{233}Pa	85±4	I	Sc	^{46}Sc	94±2	V
Co	^{60}Co	96±3	II	Cr	^{51}Cr	101±5	V, VI
Ni	^{58}Co	95±3	II	Ag	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	70	V
Fe	^{59}Fe	93±7	III	Ba	^{133}Ba	94±2	V
Zn	^{65}Zn	95±2	IV	Eu	^{152}Eu	98±2	V
Mo	$^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$	102±2	IV	Tb	^{160}Tb	96±3	V

表3 五个正常人混合全血分析结果

元素	测定核素	分析结果, ppm
Na	^{24}Na	8330±520
K	^{42}K	8060±610
Ca	$^{47}\text{Ca}-^{47}\text{Sc}$	500±120
Sc	^{46}Sc	$(6.1\pm 2.7)\times 10^{-4}$
Cr	^{51}Cr	0.36±0.07
Fe	^{59}Fe	2170±30
Co	^{60}Co	$(9.4\pm 1.0)\times 10^{-2}$
Zn	^{65}Zn	27.8±1.3
Se	^{75}Se	0.59±0.06
Rb	^{86}Rb	8.8±0.2
Ag	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	$(7.0\pm 6.2)\times 10^{-2}$
Cd	$^{115}\text{Cd}-^{115\text{m}}\text{In}$	2.1±0.5
Cs	^{134}Cs	$(1.2\pm 0.5)\times 10^{-4}$
Eu	^{152}Eu	0.06±0.01
Au	^{198}Au	$(9.0\pm 0.4)\times 10^{-3}$
Th	^{233}Pa	$(2.2\pm 0.1)\times 10^{-2}$

讨 论

生物样品成分复杂,一般均含有较丰富的钠、氯、磷、溴等元素,而其他微量元素的浓度却又很低,浓度相差悬殊。而且不同样品产生的干扰情况也迥然不同。所以活化后测得的 γ 能谱往往十分复杂,相互间的干扰可能淹没掉一些强度较弱的核素的 γ 特征峰。使仪器活化分析在探测微量成分时的灵敏度受到影响。我们使用的由三根交换柱组成的柱式组分离

法, 有效地消除了这些干扰。与仪器活化法相比, 提高了分析灵敏度, 增加了可测定元素, 并能缩短分析周期。在 10N HCl 介质下, HAP 能有效地吸附钠, 与钠同时吸附在 HAP 上的还有硒、镁、砷和部分钾、铷、铯。如果当样品中的含钠量很高时 (如血样), ^{24}Na 的放射性将对同一组的其他核素 [如 ^{76}Se 、 $^{233}\text{Pa}(\text{Th})$ 、 ^{76}As 等] 的测定产生干扰。然而这些核素的半衰期较长, 可待 ^{24}Na 衰变后再测定之。

我们使用 10N HCl 平衡的 717 阴离子树脂, 可使来自 HAP 交换柱的流出液不必转换介质, 稍加浓缩即可进入交换柱, 使在浓盐酸介质下能形成络合阴离子的阳离子吸附在树脂上。那些不形成络合阴离子的阳离子则穿过交换柱不被树脂所吸附。为了适应血液等含铁量较高的样品分析, 我们先用 0.5N HF-5N HCl 作淋洗剂, 从阴树脂上洗下钴, 再用 0.5N HCl 洗下铁。从而消除了 ^{59}Fe 对强度很弱的 ^{60}Co 和 $^{58}\text{Co}(\text{Ni})$ 等核素的干扰作用。

在本分离流程中, 对多数元素来说, 只出现在一个组内, 但钾、铷、铯、铬, 则分别在两个组中出现, 定量时需要相加计算。铀虽然不太理想, 它被分在三个组内 (I、IV、VI), 幸而 75% 的铀集中在 IV 组, 仍可较好地定量。很不理想的是钍, 几乎均匀地分散在四个组中, 不利于定量测定。 $^{233}\text{Pa}(\text{Th})$ 虽定量地吸附在 HAP 上, 但由于在溶样时吸附在烧杯壁上达 10—15%, 所以回收率仅有 $85 \pm 4\%$ 。硒在溶样过程中有部分损失, 以致回收率不太稳定 (65—85%)。

铬分布在 V 组 (40%) 和 VI 组 (60%), 定量时可把两组相加计算。但当样品中磷的含量很高时, 由于 ^{32}P 高能 β (1.7MeV) 产生很强的韧致辐射, 将干扰 VI 组中 ^{51}Cr 的测定。但对铬的定量测定仍可通过 V 组中测得的 320keV γ 峰强度经该组内铬的回收率校正后获得。

本方法可根据样品特点灵活使用, 当样品中含铁量不太高时, 可以只用 0.5N HCl 同时淋洗钴、铁即可。当样品中磷的含量不高时, 可以不再通过阳离子交换树脂柱。

为了检验方法的准确性, 我们分析了美国标准局的标准参考物质: 大米粉 (SRM-1568) 和牛肝 (SRM-1577), 分析结果与美国标准局的鉴定值一起列于表 4 和表 5 中。可以看出两者的结果符合较好。

本方法分离程序简单易行, 适用于生物及大部分环境样品的分析。

表4 标准参考物质大米粉(NBS-SRM-1568)分析结果

元 素	测 定 核 素	分 析 结 果, ppm	NBS _i 值, ppm
Na	^{24}Na	8.4 ± 0.2	6.0
K	^{42}K	$(0.119 \pm 0.007)\%$	0.112%
Fe	^{59}Fe	9.1 ± 2.0	8.7
Co	^{60}Co	0.024 ± 0.005	0.02
Zn	^{65}Zn	20.4 ± 0.4	19.4
Se	^{76}Se	0.39 ± 0.06	0.4
Rb	^{86}Rb	7.2 ± 0.3	[7]*
Cd	$^{116}\text{Cd}-^{115\text{m}}\text{In}$	0.037 ± 0.013	0.029

* [] 内为参考值。

表5 标准参考物质牛肝(NBS-SRM-1577)分析结果

元 素	测 定 核 素	分析结果, ppm	NBS值, ppm
Na	^{24}Na	2100±60	2430±130
K	^{42}K	9450±300	9700±600
Ca	^{47}Ca - ^{47}Sc	130±8	[124]*
Cr	^{51}Cr	0.089±0.019	0.088±0.012
Fe	^{59}Fe	248±18	268±8
Co	^{60}Co	0.20±0.02	[0.18]*
Zn	^{65}Zn	122±7	130±13
Se	^{75}Se	1.2±0.2	1.1±0.1
Rb	^{86}Rb	17.7±0.5	18.3±1.0
Mo	^{99}Mo - ^{99}Tc	3.6±0.2	[3.4]*
Ag	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	0.062±0.005	[0.06]*
Cd	^{115}Cd - $^{115\text{m}}\text{In}$	0.35±0.06	0.27±0.04
In	$^{114\text{m}}\text{In}$	0.053±0.019	0.05

* []内为参考值。

参 考 文 献

- [1] Morrison, G. H. et al., *Anal. Chem.*, **44**, 839 (1972).
 [2] Plantin, L. O., Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences, Proc. Symp. in Beldgrad, Yugoslavia, IAEA, Vienna, p. 73 (1972).
 [3] Velandia, J. A. et al., *J. Radioanal. Chem.*, **20**, 473 (1974).
 [4] Lievens, P. et al., *J. Radioanal. Chem.*, **37**, 483 (1977).
 [5] 苏宏洲等, 核化学与放射化学, **6**, 105 (1984).

DETERMINATION OF MULTI-ELEMENTS IN BIOLOGICAL MATERIALS BY MEANS OF RADIOCHEMICAL GROUP SEPARATION NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

SUN XIUZHI SU HONGYUAN GAO SHULING

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

SU LONGNENG LIU GUODONG

(Institute of Radiomedicine, Chinese Academy of Medical Sciences)

ABSTRACT

A method used for the determination of Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Rb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Cs, Ir, Au, Th and rare earth elements in biological materials is described. The freeze-dried samples are irradiated in the core channel of a heavy water reactor with a flux of about $5 \times 10^{13}\text{n/cm}^2\text{s}$ for 40 h.

The radiochemical group separation is carried out after 3 days' cooling. The procedure

(下转封三, Continued on inside back cover)

- * * *
- Wang Jiaji, Tang Beilin, Xu Meizhong*
A Study on γ -Radiolysis of 717-Anion Resin in Methanol-nitric Acid Medium 6(2) 94
- Wei Genshuan, Wu Jilan*
Investigation on the formation of Trimer of Dibutyl Acid Phosphate and Tributyl Phosphate in ^{60}Co -Irradiated TBP System 6(3) 161
- Ji Hongjian, Chen Liping, Yang Lianjun*
The Control of Molecular Weight of Acrylamide-Acrylic Acid Copolymer Prepared in Aqueous Solution by Radiation Initiation 6(4) 213
- * * *
- He Youfeng, Ji Di, Han Chunsheng*
Determination of the Specific Activity of Radioiodines 6(2) 100
- Liu Boli, Guo Yuzhi, Yan Meihe, Yan Mei*
Synthesis and Rapid Labelling of ω -Radio-halogenated Stearic Acid—A Myocardial Imaging Agent 6(2) 120
- Yi Mingguang, Ding Shaofeng, Meng Zhaoxing*
The Use of Melt Substrate in the Wilzbach Exposure Method 6(3) 166
- Luo Cheng, Duan Qunxia, Zhang Jimin, Zhang Yanyan, Xiao Lun, Liu Boli, Jin Yutai, Liu Zhenghao, Tang Zhigang*
The Preparation and Fast Labelling of Heavy Halogen Nuclide ^{211}At 6(4) 243
- * * *
- Su Hongyuan, Sun Xiuzhi, Gao Shuling, Liu Guodong, Su Longneng*
Determination of Cu, Mn, Zn, Na and K in Human Whole Blood by Neutron Activation Analysis 6(2) 105
- Lu Jiexi, Zhang Liming, Yang Lanping*
Preparation and Application of Uranium Ion Selective Electrode 6(2) 113
- Tian Weizhi*
Further Study on Epithermal Neutron Activation Analysis 6(3) 171
- Wei Qihuei, Gao Jingrong*
Radiochemical Analysis of Plutonium in Irradiated Fuels 6(3) 178
- Yang Huizhong*
Analysis of Strontium-90 in Environmental Samples with Dicyclohexyl-18-Crown-6 6(3) 186
- He Shiyu, Wang Yinsong, Jin Baikang, Hua Zhifen, Zhao Kaihua*
Simultaneous Determination of Boron, Carbon and Nitrogen in Silicon by Deuteron Activation Analysis 6(4) 218
- Sun Xiuzhi, Su Hongyuan, Gao Shuling*
Determination of Multi-Elements in Biological Materials by Means of Radiochemical Group Separation Neutron Activation Analysis 6(4) 223
- Shen Weiming, Li Qiaozhen, Zhang Shouhua*
Determination of ^{241}Am in Food 6(4) 245
- * * *
- Selected Abstract of Papers Presented at Second National Conference on Nuclear and Radiochemistry 6(1) 1—51

(上接第228页, Continued from p.228)

is as follows: After dissolution with HNO_3 and H_2O_2 , the irradiated samples are passed through three columns—the HAP, the anion resin and the cation resin successively. By using different eluting solution, the interested elements are divided into six groups. About 25 trace elements can be rapidly determined with Ge (Li) semi-conductor detector.

For examining the accuracy of this method, standard reference materials rice (NBS-SRM-1568) and bovine liver (NBS-SRM-1577) are analysed. Our results are quite consistent with NBS's value.

Some samples of normal human whole blood are analysed and the results reported. The chemical yield of 24 elements are given.

Key words Neutron Activation Analysis, Radiochemical Group Separation, Multielements, Human Whole Blood.