

应用质子激发 X 射线分析 (PIXE)

测定啤酒中的微量元素

马鑫培 Lee Grodzins* 毛一仙 臧秀荣 徐永昌

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 PIXE, 啤酒, 痕量元素。

一、引言

营养卫生学的研究中, 痕量元素日益受到人们的重视。为了保证人体对于 15 种必需痕量元素的补充以及保证毒性元素的摄入在允许剂量之内, 从痕量元素含量角度来研究食品和饮料的质量是很重要的。PIXE 提供了多种痕量元素含量的同时测定方法。啤酒中微量元素很丰富。啤酒的颜色, 芳香, 味道和储存质量都和所含微量元素的浓度有关。

二、实验装置

中国原子能科学研究院立式静电加速器提供 2 MeV 的质子束。质子束经 1.3 μm 厚镍膜散焦, 再经两个内径为 10 mm 的石墨准直孔得到束斑为 10 mm 直径的均匀束。80 mm² × 3 mm 锂漂移硅半导体探测器对于 5.898 keV 锰的 K α 射线分辨本领(FWHM)为 180 eV。在靶室窗和探测器之间插入 574 μm 厚的有机吸收体。穿透薄靶的质子束由法拉第筒收集并且由束流积分仪记录。

三、本底

对于 PIXE 分析, 啤酒是很理想的样品。可以很容易地把一滴啤酒均匀地展在 VYNS 薄膜上。啤酒中铁、铜、锌等元素的含量一般在 ppm 级。这些元素又是比较容易污染的常见元素。控制本底在允许水平之下是本实验的关键。我们采用直接滴靶, 没有预浓缩和还原的影响。因此必须尽量降低衬底薄膜的本底。W. Maenhaut 等报道了在对生物样品分析中, 衬底物质中杂质的情况。对于铝化 Mylar 膜(厚度 0.7 mg/cm²; 10 $\mu\text{g}(\text{Al})/\text{cm}^2$), 观测到六种元素。它们的浓度为: Ca, 120 ng/cm²; Fe, 2.5 ng/cm²; Cu, 0.3 ng/cm²; Zn, 1.4 ng/cm²; Ga, 2.3 ng/cm²; Sb, 150 ng/cm²。我们实验中通常使用的 VYNS 膜, 厚度大约为 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 观测到五种元素。它们的浓度为 Ca, 160 ng/cm²; Fe, 1.1 ng/cm²; Mn, 0.157 ng/cm²; Cu, 0.088 ng/cm²; Zn, 0.73 ng/cm²。这样的本底情况仍然不能满足啤酒实验的要求, 必须进一步降低本底。因此我们首先把 VYNS 粉用二次去离子水冲洗, 然后放入王水中微加热浸泡 24 小时, 再用二次去离子水浸泡 24 小时并且冲洗两次。用华特曼滤纸把 VYNS 粉滤出, 放入超净工作台自然干燥。在超净工作台上, 将 VYNS 溶液滴在蒸馏水上展开捞制薄膜。图 1 表示用 2 MeV 质子束, 100 nA 束流轰击

* 麻省理工学院, 物理系教授。

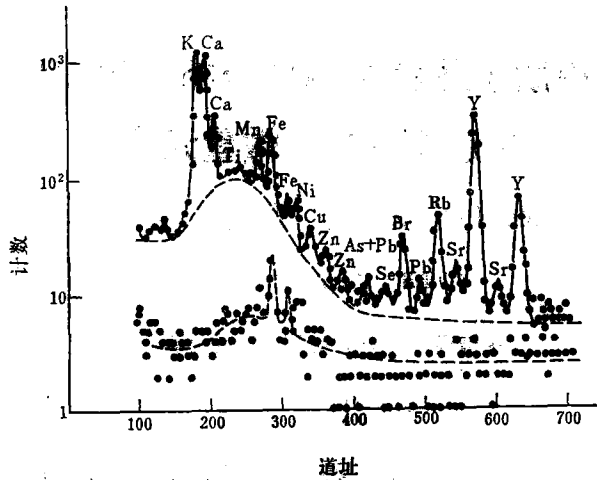


图 1 啤酒样品和衬底的 PIXE 谱的对比
 $E_p = 2 \text{ MeV}$; $I_p = 100 \text{ nA}$; $T = 1000 \text{ s}$.

1000 s 测得的啤酒样品和衬底 PIXE 谱的比较。由于 VYNS 薄膜大约 $15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 厚，所以韧致辐射本底很低。最明显的干扰元素只有铁。在衬底上铁的含量为 $0.48 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

四、应用内标法测定啤酒中痕量元素的浓度

由于啤酒是液体样品，所以在制靶过程中很容易把一定量的已知元素加到样品中并使其和样品均匀混合作为内标元素。

设：
$$C_y = \frac{M_y}{M_s}$$

式中， M_y 是加入样品中内标元素钇的量；
 M_s 为处理样品的量。

则有
$$C_i = \frac{N_i}{N_y} \cdot C_y \cdot \eta_i, \quad (1)$$

式中， N_i 是 i 元素在 PIXE 谱中的峰面积； N_y 是内标元素在 PIXE 谱中的峰面积； C_i 是要求得的 i 元素在样品中的浓度； η_i 是 i 元素相对于内标元素的相对灵敏度。

η_i 仅是实验中使用质子能量和吸收体厚度的函数。在样品分析前，已经测定了实验系统的元素相对灵敏度曲线并以此作为定量分析的依据。

五、实验结果及讨论

我们选择钇元素作为啤酒中微量元素定量分析的内标元素。表 1 列出了 13 种元素在 12 种啤酒中的含量。

利用绝对测量即样品中不加入内标，一方面可以进一步减少化学试剂引起的本底，另一方面也是对于内标法的核对。对于薄样品质子轰击 X 射线产额为：

$$N = \sigma n_p \frac{M}{W} A_0 \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon t, \quad (2)$$

式中， σ 为 X 射线产生截面； M 为靶上束流所轰击到的元素含量； W 为原子量； A_0 为阿伏伽德罗常数； n_p 为打到样品上的质子数； Ω 为探测器对靶所张立体角； ϵ 为锂漂移硅半

表 1 12种啤酒中微量元素含量, ppm

啤酒种类 元素	长城	天津	天津10°	五星 黑啤酒	立新	五星	北京1	北京2	青岛1	青岛2	丹麦	美国
K	662±28	614±27	526±22	833±82	511±64	356±54	453±23	402±42	449±43	375±48	359±60	360±22
Ca	91±14	48.3±8.2	53±12	115±15	67.2±9.7	55.0±7.6	66.0±7.4	55.8±6.3	39.6±4.9	36.0±6.0	55±12	50.6±5.5
Ti	0.55±0.15	0.286±0.058	0.34±0.10	0.28±0.04	0.13±0.02	0.22±0.05	0.26±0.09	0.07±0.02	0.29±0.02	0.17±0.08	0.21±0.13	0.24±0.14
Mn	0.64±0.10	0.63±0.18	0.62±0.06	0.52±0.12	0.25±0.11	0.32±0.06	0.35±0.10	0.165±0.015	0.242±0.073	0.22±0.06	0.15±0.04	0.27±0.04
Fe	2.73±0.31	3.18±0.71	2.94±0.71	3.08±0.75	1.98±0.41	1.8±0.5	3.24±0.18	1.89±0.32	1.88±0.16	2.01±0.22	3.0±0.8	2.01±0.30
Ni	0.17±0.04	0.11±0.02	0.31±0.02	0.31±0.04	0.25±0.03	0.056±0.024	0.065±0.018	0.065±0.015	0.068±0.026	0.054±0.019	0.28±0.03	0.041±0.02
Cu	0.50±0.04	0.247±0.048	0.27±0.04	0.32±0.07	0.37±0.04	0.31±0.06	0.217±0.028	0.149±0.015	0.206±0.064	0.396±0.12	0.29±0.08	0.45±0.02
Zn	1.15±0.14	0.901±0.15	0.55±0.18	0.71±0.19	0.42±0.06	0.40±0.09	0.414±0.062	0.408±0.061	0.337±0.073	0.51±0.15	0.94±0.21	0.49±0.08
As	0.023±0.014	0.039±0.021	0.032±0.007	0.034±0.020	0.027±0.005	0.026±0.006	0.023±0.005	0.037±0.007	0.015±0.005	0.022±0.012	0.026±0.017	0.02±0.01
Pb	0.039±0.009	0.070±0.035	0.035±0.007	0.055±0.033	0.038±0.020	0.033±0.018	0.051±0.041	0.026±0.003	0.025±0.006	0.034±0.003	0.096±0.040	0.073±0.017
Br	0.282±0.013	0.215±0.061	0.28±0.04	0.62±0.08	0.29±0.04	0.28±0.07	0.35±0.06	0.25±0.03	0.29±0.02	0.59±0.10	0.28±0.07	1.08±0.16
Rb	0.484±0.05	0.72±0.19	0.94±0.14	1.22±0.06	0.86±0.09	0.55±0.04	0.55±0.08	0.92±0.14	1.28±0.13	0.71±0.08	1.11±0.07	0.58±0.12
Sr	0.36±0.07	0.24±0.07	0.22±0.11	0.70±0.21	0.28±0.02	0.34±0.08	0.58±0.22	0.74±0.20	0.22±0.06	0.153±0.013	0.26±0.07	0.44±0.07

导体探测器对 X 射线的探测效率; t 为从靶面到探测器 X 射线的透射率。

我们将绝对强度为 $3.23 \mu\text{Ci}$ 的 ^{55}Fe 放射源放在靶位置上。从放射源单位时间放射出的 X 射线数为: $d=12 \times 10^4/\text{s}$ 。用锂漂移硅探测器测量 300 s, 测得 $n_x=1878$ 。因为 $n_x=$

$d \left(\frac{\Omega}{4\pi} t \cdot \varepsilon \right)$, 所以对于 Mn 的 5.898 keV X 射线,

$$\left(\frac{\Omega}{4\pi} t \cdot \varepsilon \right)_{\text{Mn}} = 0.52 \times 10^{-4}.$$

利用已知强度的放射源把立体角 Ω , 透射率 t , 探测效率 ε 统一为一个常数, 由公式(2)就可以对元素含量进行绝对测量。两种定量方法的实验结果在误差范围内基本一致。

(编辑部收到日期: 1984年 4 月15日)