

性核素,计数效率在10~20%之间,可足够准确地间接监测表面沾染;(2)由于利用空气作探测物,样品的制备和 α 射线的测量都比用大多数其它的 α 射线计数法更简单、更快速;(3)在考虑本底计数率(本研究中为9.4计数/分)和 α 射线计数效率条件下,本法测量沾染的可测下限约为 $1 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$;(4)不必使用液体闪烁剂,液体闪烁剂可能是致癌的。此外不产生放射性废液;(5)液闪谱仪的自动化样品变化系统和数据处理使得此法进行常规测量更方便易行。

β 和 γ 射线不能使空气发光,而只有 α 射线不经化学处理就可测量。然而,当能量大于0.18keV(契伦柯夫辐射电子的能量阈值)的 β 射线和康普顿电子穿透玻璃计数瓶时,发射契伦柯夫辐射,此射线能被液闪谱仪测下。当所得到的涂样中存在着 α 和 β 放射性核素时,可同时用相同的方法测量每种核素,大体上同液闪测量中应用的双标记样品技术相似。

(王孟才节译 陈文宣校 史元明审)

人骨灰中铀同位素的测定

Fisenne IM等, Anal Chem 52(4), 777~779, 1980(英文)

早期用荧光法,近来又用中子活化分析法测定了空气、蔬菜、土壤、水、组织和排泄物中铀含量。这两种方法均可检出极少量铀。在95%可信限内,荧光法的检出极限为1毫微克,中子活化法的灵敏度为0.05毫微克。然而这两种方法测得的是 ^{238}U 的量,却不能给出样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的含量。

曾有文献报告了 α 能谱法可以有效地测定土壤、沉积物和生物样品中铀同位素的浓度。但在这些文献中,没有报导人骨中铀同位素的测定结果。Welford等人测定了纽约63个脊椎骨样品中铀浓度的平均值是 2.7×10^{-8} 克铀/克灰。Hamilton测定了英国12个脊椎骨样品中铀浓度的平均值是 1.7×10^{-8} 克铀/克灰。前者用的是荧光法,而后者用的是中子活化法。Welford和Hamilton都报导了日饮食摄入量约为1微克铀/天。从已报导的文献中看出,英国和美国人骨中铀浓度的估算值有所不同,这可能是由于地理的差异而造成的。本文提出了一个高产额地从大量骨灰中分离铀,并用第三种方法—— α 能谱法测定铀的分析方法,以便确定美国人骨中铀浓度的值。

实 验

试剂和装置,30%Alamine-336的二甲苯溶液(v/v)与等体积的6M HCl一起振荡5分钟。用分析纯的酸和去离子水制备6M和0.1M HCl、0.1M NaOH、0.3M H_2SO_4 。 ^{235}U 溶液由伊里诺斯州阿灵顿高地Amersham有限公司提供。示踪溶液中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 活性比是 $2 \times 10^{-6}\%$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 活性比是 $2 \times 10^{-6}\%$,用汞阴极电解装置(密执安州,安亚伯市Eberbach有限公司)和三次蒸馏的汞将铁去除。程序中还使用了

酚酞和百里酚兰指示剂,100微升吸管、电解池、铂箔和镍箔、铂电极、电磁搅拌器和1.5A电源装置。

样品的制备:将50克磨细的骨灰置于400毫升烧杯中,加入0.5~1dpm的 ^{232}U 示踪溶液,再加入100毫升HCl,然后置于热板上,在时而搅拌下温热10分钟。加入70毫升水并搅拌,得到澄清的溶液,其酸度应大于5.8MHCl。为了验证样品溶液的酸度,吸取100微升样品溶液置于25毫升水中,以酚酞为指示剂,用0.1M NaOH溶液滴定到终点。在测得了样品溶液的最初体积之后,可以适当的稀释或加入HCl。

程序,将样品溶液洗入盛有50毫升预先洗涤的30%Alamine-336二甲苯溶液的500毫升分液漏斗中,振荡5分钟,放置分层。将水相吸入第二个盛有50毫升预先洗涤的30%Alamine-336溶液的500毫升分液漏斗中,振荡5分钟,放置分层,弃去水相(由于铀和铁被萃取到有机相,因此可以从水相中黄色的消除程度,来目视估计萃取的效果)。合并Alamine-336相,用100毫升6MHCl洗涤4次,每次5分钟,弃去洗涤液。将100毫升0.1MHCl加入到Alamine-336有机相中,振荡三次,每次5分钟,以提取铀和铁。提取液并入400毫升烧杯中,弃去有机相。往提取液中加入1毫升 H_2SO_4 ,并蒸发至冒出三氧化硫气体,滴加 HNO_3 以便除尽一切有机物质。将溶液蒸干,残留物溶解在几滴HCl中。

为了去除铁,于样品中加入75毫升0.3M的 H_2SO_4 ,搅拌冷至室温,往烧杯中加入20毫升汞,在5A电流下电解此溶液1小时。移出并用水冲洗电极,用12.5厘米霍特曼42号滤纸,将溶液滤到250毫升烧杯中,用水洗涤滤纸和汞(将汞贮存在密闭的玻璃容器

中,以便重蒸馏),弃去滤纸。蒸发已用去铁的铀溶液至 H_2SO_4 冒烟,并加入几滴 HNO_3 ,除尽一切有机物。

用Talvitie提议的方法制备供电解用的铀溶液。将溶液冷至室温,并加入0.5毫升 H_2SO_4 和3毫升水,温热,使残留物全溶,冷至室温。加2滴百里酚兰指示剂,加入 NH_4OH 中和溶液至橙-粉红色终点($\text{pH}=2$)。如果终点滴过,呈现黄色,则加入1.9 H_2SO_4 ,滴至粉红色终点。将溶液转入电解池,用总量为6毫升的1:99 H_2SO_4 洗涤烧杯,洗液并入电解池。用 NH_4OH 再次调节溶液的 pH 为2。电解池被安放在冰水浴中,在1.2A电流下,使用旋转式阳极电解2小时。用10毫升1.5M NH_4OH 淬熄电解质,继续电解1分钟。将溶液倾入烧杯,用1:99 NH_4OH 冲洗箔片三次。拆下电解池,移出铂片,并用95%的乙醇洗涤铂片,在Meker灯上干燥并烤至红热,用固体 α 能谱测定样品中铀同位素的含量。

结果和讨论

铀系和钍系元素是存在于人骨中的主要 α 放射性元素。为了证实 ^{238}U 和 ^{234}U 中已除净了其他 α 放射体的污染,作了一系列的实验。表1列出了天然核素和三个示踪核素 α 能量和半衰期。

测量所用的 α 能谱系统,校准在每道10KeV,及2.5~12.5MeV能量范围。在这样的条件下,电沉积的样品箔片上的任何 α 放射性核素,均可测到。

在所叙述的化学方法中,可能干扰骨灰中铀浓度 γ 能谱测定的唯一核素是 ^{232}U 示踪剂中所含有的主要 α 能量为15KeV范围内的 ^{210}Po 。由于这个核素的挥发性,可想而知,在干灰化(高于500℃)的骨灰中,它基本上是不存在的。

为了证实分离程序中可除去 ^{210}Po ,以双样作了两次实验,将大体等量放射性的(a) ^{232}U 和 ^{210}Po ,及(b) ^{238}U 和 ^{210}Po 的混合物,配制成6M HCl 溶

表1 铀系和钍系的主要元素及三个示踪核素的 α 能量和半衰期

| 核 素 | 半 衰 期 | 能量(MeV) |
|-------------------|-------------------------|---|
| 铀系 | | |
| ^{238}U | 4.47×10^9 年 | 4.196(77%), 4.149(23%) |
| ^{234}U | 2.45×10^5 年 | 4.777(72%), 4.724(28%) |
| ^{230}Th | 9.03×10^4 年 | 4.688(76%), 4.621(23%) |
| ^{226}Ra | 1.60×10^3 年 | 4.785(94.5%), 4.602(5.6%) |
| ^{222}Ra | 3.82 天 | 5.490(100%) |
| ^{218}Po | 3.05 分 | 6.003(100%) |
| ^{214}Po | 164 微秒 | 7.687(100%) |
| ^{210}Po | 138.4 天 | 5.305(100%) |
| 钍系 | | |
| ^{232}Th | 1.41×10^{10} 年 | 4.011(77%), 3.957(23%) |
| ^{228}Th | 1.913 年 | 5.423(73%), 5.341(27%) |
| ^{224}Ra | 3.67 天 | 5.686(95%), 5.449(5%) |
| ^{220}Rn | 55.6 秒 | 6.288(100%) |
| ^{216}Po | 0.145 秒 | 6.779(100%) |
| ^{212}Bi | 60.6 分 | 6.090(27%), 6.050(70%), 5.769(1.7%) |
| ^{212}Po | 0.296 微秒 | 8.784(100) |
| 示踪核素 | | |
| ^{232}U | 71.99 年 | 5.320(68.7%), 5.264(31.2%) |
| ^{238}U | 1.59×10^5 年 | 4.783(13.2%), 4.824(84.4%)及其他能量, |
| ^{210}Po | 2.898 年 | 5.116(100%) |
| ^{232}Th | 7.34×10^3 年 | 5.051(5.2%), 4.968(6.4%), 4.901(10.8%) 4.845(56.2%), 4.815(8.4%)及其他能量, |

液, 用前面已叙述过的程序进行分析。即使 ^{230}Th 和 ^{234}U 及 ^{235}U 和 ^{238}Th 的 α 能量是容易鉴别和分辨的, 我们还是配制了 ^{230}Th 和 ^{234}U 混合物作为检验溶液。这六个分析结果列于表2。从表2中可看到仅有1%的 ^{230}Po 被载带下来, 而 $86\pm1\%$ 的 ^{234}U 和 $85\pm6\%$ 的 ^{238}U 被回收。正如Beasley所指出的那样, 铜系能从盐化较重的溶液中最有效地被萃取, 所以从这些纯溶液得到的铀示踪剂的产额, 比想像的低。在萃取50克骨灰样品的溶液时, 差不多存在着20克钙, 它为选择性萃取提供了盐析条件。

Alamine-336萃取程序被用来测定人骨中铀同位素的浓度。将铀从50克混合的脊椎骨灰中萃取出来, 电解沉积在铂片上, 用固体 α 能谱测量。为了提供良好的质量控制, 一份骨灰样品以双样分析, 并作四个试剂本底。由于 α 能谱测定的很低的检出极限, 取决于选定的能量区域之本底和本底的标准差, 因此必须考虑试剂本底问题。对Alamine-336萃取程序而言, 在95%可信限内, 测量时间5000分钟, 测量效率25%时, ^{234}U 的检出极限为每一份样品0.005dpm, 而 ^{238}U 的检出极限为每一份样品0.012dpm。测得四种脊椎骨

样品中铀的净放射性强度均至少高出最低检出极限的2倍。

表2 铀中钍和钋的去污

| 实验序号 | 核素 | dpm | | 检出百分数% |
|------|-------------------|------|-----------------|----------------|
| | | 加入量 | 检 出 量 | |
| 1 | ^{232}U | 10.5 | 8.9 ± 0.2^a | 84.8 ± 1.9 |
| | ^{208}Po | 10.0 | 0.1 ± 0.02 | 1.0 ± 0.2 |
| 2 | ^{232}U | 10.4 | 9.0 ± 0.2 | 86.5 ± 1.9 |
| | ^{208}Po | 10.6 | 0.11 ± 0.03 | 1.0 ± 0.3 |
| 3 | ^{238}U | 11.6 | 9.4 ± 0.2 | 81.0 ± 1.7 |
| | ^{210}Po | 8.1 | 0.02 ± 0.02 | 0.3 ± 0.3 |
| 4 | ^{232}U | 10.0 | 8.9 ± 0.1 | 89.0 ± 1.0 |
| | ^{210}Po | 7.6 | 0.02 ± 0.02 | 0.3 ± 0.3 |
| 5 | ^{232}U | 11.1 | 9.3 ± 0.3 | 83.8 ± 2.7 |
| | ^{228}Th | 12.0 | 0.14 ± 0.03 | 1.2 ± 0.3 |
| 6 | ^{232}U | 10.8 | 9.1 ± 0.2 | 84.3 ± 1.9 |
| | ^{228}Th | 13.3 | 0.09 ± 0.02 | 0.7 ± 0.2 |

a, 取一个泊松标准差

必须指出的是, 实验用的骨灰样品来源于三个美国城市, 而未将每一样品按等重量作规则性混合。该样品应能代表美国人骨灰中铀浓度的数量级情况。

表3 人骨灰混合样品中铀的放射性

| 混合年份 | 灰量 (克) | ^{232}U 产额% | 每克骨灰中的dpm | | $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ |
|----------|-----------|-------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------------------|
| | | | ^{234}U | ^{238}U | |
| 1965 | 50 | 95 | 0.0007 ± 0.0003^a | 0.0005 ± 0.0001 | 1.4 ± 0.7 |
| 1967 | 50 | 100 | 0.0010 ± 0.0003 | 0.0006 ± 0.0002 | 1.7 ± 0.8 |
| 1969 (A) | 50 | 98 | 0.0005 ± 0.0002 | 0.0007 ± 0.0002 | 0.7 ± 0.4 |
| 1969 (B) | 50 | 100 | 0.0008 ± 0.0003 | 0.0005 ± 0.0002 | 1.6 ± 1.0 |
| | | X | 0.0008 ± 0.0002 | 0.0006 ± 0.0001 | 1.4 ± 0.4 |

a, 一个泊松标准差

测得的人脊椎骨混合样品的分析结果列于表3。从表中数据可知, 骨灰中 ^{234}U 的放射性平均值是 6×10^{-4} dpm/克·灰, 根据 ^{238}U 的半衰期(4.468×10^9 年)可将该值换算成每克脊椎骨灰中铀-238的质量数为 8×10^{-10} 克 ^{238}U /克灰。此值不足Welford等人报导的纽约人骨灰中铀浓度平均值的三分之一, 显著低于Hamilton报导的英国人骨灰中铀浓度的二十分之一。Edgington报导了人股骨灰中铀浓度的单个数据, 即 4×10^{-9} 克 ^{238}U /克灰, 这与美国人股骨中铀浓度现

在的估算值相符合。

另外, 由于测定了铀同位素的浓度, 我们就可以计算出人骨灰中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的值。从表3中的数据看出, 这些比值在其误差范围内是一致的, 这表明的这两个同位素, 在人骨中是等同沉积的。

结 论

本文叙述了从50克人骨灰中分离铀的方法。Alamine-336萃取配合 α 能谱测量, 为测定这类样品中铀同位素的浓度, 提供了一个可靠的高产额的方法。

(金秀华译 王孟才 陈文宣校)

* 原文误为 6×10^{-10} dpm/克灰——译者注