

Fak Univ Karlovy Hradci Kralove 23: 311, 1980.

26. Volenec K, et al: Sb ved Pr Lek Fak Univ Karlovy Hradci Kralove 23: 337, 1980.

27. Yuhás JM et al: Radiat Res 54: 222, 1973.

28. Werts ED: Radiat Res 71: 214, 1977.

29. Chervenick PA, et al: Blood 37: 131, 1971.

30. Chamberlin W, et al: Blood 44: 385, 1974.

31. Alter BP, et al: Clin Haematol 7: 431, 1978.

32. Werts ED, et al: J Lab Clin Med 93: 995, 1979.

33. Carten AL, et al: J Radiat Biol 29: 65, 1976.

34. Senn JS, et al: Blood 35: 56, 1970.

35. Broxmeyer HE, et al: Blood 47: 403, 1976.

36. 施裴曼等, 国外军事医学资料 放射医学分册 5: 178, 1981.

环境样品的 ^{210}Po 分析方法

中国医学科学院放射医学研究所 黄星辉综述 朱昌寿*审

^{210}Po 广泛分布于自然界,是人类天然辐射本底的重要组成部分,人体内各种组织所受到的天然辐射内照射剂量有30%来自这个核素⁽¹⁾。

^{210}Po 是铀系的最后一个放射性成员,它的衰变产物是稳定性 ^{206}Pb 。 ^{210}Po 不是一种寿命很长的核素($T_{1/2}=138.4$ 天),它的直接母体是 ^{210}Bi ($T_{1/2}=5$ 天)和 ^{210}Pb ($T_{1/2}=22$ 年)。由于 ^{210}Pb 的衰变, ^{210}Po 在环境中的含量相当稳定,因此,环境中 ^{210}Po 的含量和行为在很大程度上取决于 ^{210}Pb 的含量,但 ^{210}Po 的生物学危害则比 ^{210}Pb 大得多, ^{210}Po 一次衰变产生的剂量当量比 ^{210}Pb 大一千倍,所以,Morgan等人⁽²⁾将 ^{210}Po 包括在极高毒放射性同位素这一组。

^{210}Po 通过呼吸、饮水和食品从环境进入人体内。

近年来随着环境科学的发展,国内外已广泛开展对环境 ^{210}Po 的分析方法、含量水平、卫生评价和生态调查等研究工作。本文主要讨论环境样品中 ^{210}Po 的各种分析方法,现分述如下。

一、样品的预处理

环境样品中 ^{210}Po 的分析,几乎都采用湿

式灰化法,这是由 ^{210}Po 的物理和化学性质所决定的。

^{210}Po 的最显著特色之一是它的挥发性。金属钋的熔点 254°C ,沸点 962°C , 700°C 时钋在空气中升华, 900°C 时钋完全挥发。而一些钋的化合物沸点更低,如四氯化钋沸点 390°C 。实际上当加热到 150°C 时,可观察到 ^{210}Po 的损失⁽³⁾。Mabuchi⁽⁴⁾研究了某些有机物中钋化合物的挥发性,发现有11种螯合物,它们在常压下低于 200°C 挥发。表1是本实验室提供的资料。

表1 温度与 ^{210}Po 的挥发

温度($^{\circ}\text{C}$)	损失率(%)
100 ± 5	9.6 ± 0.7
150 ± 5	28 ± 2.6
200 ± 5	46 ± 1.4
300 ± 5	90 ± 1.7
400 ± 5	91 ± 4.0

值得注意的是,不同方式和不同钋的形态得到的钋挥发数据不会完全相同。在有硝酸存在的湿式灰化中,尽管温度达 203°C (高氯酸沸点),仍看不到 ^{210}Po 的明显挥发损失。Boeck等人⁽⁵⁾指出,在用盐酸湿式灰化尿样时,由于剧烈煮沸,损失竟达40%,这可能是在高温下生成易挥发的 PoCl_2 之故。可见在样品预处理时, ^{210}Po 的挥发应引起足够重

* 卫生部工业卫生实验所

视。用于环境样品湿式灰化的酸都是强氧化性无机酸,根据分析对象和操作者的习惯,它们有各种形式的配伍。例如, $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$ 等。我们实验室曾对我国各种食品(包括海产食品),以及人和动物的生物样品中 ^{210}Po 进行过较大规模的分析工作,发现 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HClO}_4$ 能适应所有食品和生物样品的灰化,还发现对油脂含量高的样品,如各种肉类、花生等,可以在样品溶于浓硝酸后,趁热将油相分去,而 ^{210}Po 几乎全集中在酸相溶液中,分配在油相中的 ^{210}Po 可以忽略不计,这样便大大减轻高油脂样品的湿灰化难度。消化程序中硝酸起主要作用,但自沉积时又不允许有硝酸存在;硝酸腐蚀银片,并对方法可能有干扰作用。高氯酸的使用一方面可以得到可溶性白色残渣,另一方面由于高氯酸沸点较高可以驱尽残余的硝酸。使用高氯酸虽然对某些样品有一定危险性,但只要先用硝酸破坏大部分有机物,并最后用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 混合酸,则爆炸的危险可以消除。

空气样品宜采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 破坏滤膜⁽⁶⁾。大体积水样可采用Nozaki⁽⁷⁾等人提出的碳酸钙共沉淀法,此法一次可处理30~50升海水。

Thomas等⁽⁸⁾介绍了一种“气相灰化法”,利用硝酸蒸气破坏样品中有机物。该法对植物样品特别行之有效,灰化在几分钟内便可将90%以上有机物破坏,由于是气相,因而无试剂空白。

在环境样品分析中,我们实验室对土壤预处理采用一种和上述湿灰化完全不同的方法⁽⁹⁾,正好利用 ^{210}Po 的易挥发特性,在盐酸介质中,将蒸出的 ^{210}Po 气体化合物收集在玻璃纤维上,达到分离的目的。

二、 ^{210}Po 的分析方法

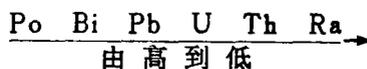
放射化学中一些常规分析方法对 ^{210}Po 都是适用的,如溶剂萃取、共沉淀、离子交换、

挥发分离、纸上色层、电解沉积和自发沉积等方法。但使用最广、操作简便而回收率高的方法是 ^{210}Po 在某些金属表面的自发沉积方法。下面将较详细讨论。

(一) 自沉积法

利用 ^{210}Po 在某些金属表面自发沉积的性质,分离和纯化钋是一经典而十分有效的分析方法。样品经过消化等预处理变成溶液状态便可以直接沉积,也有经过离子交换、萃取、蒸馏挥发和共沉淀等方法预分离后再沉积的。在合适的条件下这种沉积过程进行得很快。选择合适金属对特定离子的选择性高,又是一种很方便的制备适于 α 计数的均匀薄层样源的方法。这些特点使得自沉积法在某些核素分离上具有独到之处,如 ^{210}Po 在银片上的自沉积法,自五十年代初开始,几十年经久不衰,目前仍然为大多数分析工作者所钟爱。

“自发沉积”指的是在不使用外加电场的情况下待分析离子(或原子)自发沉积在金属表面的现象。电化学理论告诉我们⁽¹⁰⁾:微量元素在金属表面的沉积过程包括电势电位低的金属离子置换电势电位高的离子、吸附现象、混晶形成、简单离子或同位素离子的交换和表面上的化学反应等。下面将一些放射性元素电极电势高低排成一列:



钋在这些放射性元素中电极电势最高,因此,对同一电极材料,钋优先沉积在金属表面上,特别对于一些“贵”金属,例如银, ^{210}Po 能选择性地沉积在银片上,而与其它核素(元素)分离,甚至不经过预分离就能从大量常量元素和放射性核素中分离。关于这点在后面谈到的方法去污时将详述。

钋在银片上自发沉积的过程可能包括:

- A) 钋离子在金属银表面上的吸附(范德华力);
- B) 钋离子与金属银的电化学交换;
- C) 钋原子与 Ag_2O_2 生成混晶(在钋的 α 射线作用下生成 O_2 ,然后 O_2 作用于 Ag 生成

Ag₂O₂)。

从沉积实验可以看到,沉积在银片上的钋十分牢固,水冲洗不掉,只有用砂纸打磨方能去掉,说明沉积过程不是一个简单的吸附现象,而是一个较为复杂的电化学过程。

用于钋自沉积的电极材料有银、镍、铜、铂、钯、不锈钢甚至铁等金属。它们各有特点,如镍片可以同时定量沉积²¹⁰Po和²¹⁰Bi,可实现²¹⁰Po和²¹⁰Pb的联测⁽¹¹⁾。早期放射化学工作者从铜片自老的镭溶液中分离钋,它具有取材容易等优点。国内外作者使用最多的是银片,它具有对²¹⁰Po的选择性高,方法简便可靠等优点,回收率通常在90%以上。因此本文着重讨论²¹⁰Po在银片上的自沉积。

影响²¹⁰Po在银片上自沉积效率和分离程度的因素主要有:自沉积体系的酸度、温度、体积、沉积时间、搅拌速度和干扰离子等。

酸度: Taylor⁽¹²⁾用1.2N HCl溶液、Blanchard⁽¹³⁾用0.1N HCl、Flynn⁽¹⁴⁾用pH=2的HCl酸度,可见沉积体系的盐酸酸度在较大范围内变动对沉积影响不大。我们在作盐酸酸度对²¹⁰Po回收率影响的条件实验时,当体系中盐酸浓度大于2N时,对²¹⁰Po回收率有明显影响⁽¹⁵⁾。值得注意的是,在0.5N浓度盐酸的沉积体系中,若同时有少量高氯酸存在,对沉积效率没有明显影响,少量硫酸也能在沉积体系中和盐酸并存。但沉积体系中若混有硝酸,则将严重影响沉积效率。综合多数作者的资料,沉积体系以0.5N HCl为宜,这样既考虑到酸的使用量又顾及到容器器壁可能的吸附。

沉积温度:由于自沉积是溶液中离子从液相(沉积液)迁移到固相(金属)表面的过程,升温无疑能加速这种迁移过程,从而缩短沉积时间,提高沉积效率。Taylor使用1.2N HCl、25毫升沉积液,通过鼓气搅拌,室温下沉积16小时才定量回收。比较简便的方法是让沉积在沸腾的水浴中进行,这样可以不用控制温度。

沉积液体积:沉积溶液体积越大,在相同

条件下沉积效率越低,因此沉积液体积应尽量小,上述Taylor测尿中的²¹⁰Po含量,最后体积仅25毫升,但考虑到大体积湿式灰化样品时,大量无机盐残渣很难溶解在小体积内,而且体积过小会带来操作上的不便。在多数情况下,60~100毫升体积是适宜的。

搅拌:为了加快沉积速度,使溶液中各部分有充分机会同金属片接触,搅拌是非常必要的,不仅搅拌速度会影响沉积效率,而且搅拌器的形状和种类与沉积效率也有关系。Glöbel⁽¹⁶⁾使用一种特制的特弗隆离心搅拌装置,搅拌器带有多块叶片,据称,经十余小时搅拌可自1000毫升沉积液中将90%以上²¹⁰Po回收。报道的搅拌器的形状和种类琳琅满目,有电动搅拌器、惰性气体鼓泡、电磁搅拌以及沸腾水泡和玻璃鼓泡相结合的形式等。我们实验室采用一种联合制动搅拌装置,8根搅拌棒由马达驱动皮带制动,搅速均匀一致,可同时沉积8个样品,是一种较理想的搅拌装置。

干扰离子:金、汞、铂和铋对钋沉积有干扰,这些元素必须在20%盐酸或醋酸溶液中用联氨还原,从溶液中除去。微量Fe³⁺也有干扰⁽¹⁷⁾,0.002M Fe³⁺会造成严重干扰,它可以用抗坏血酸或通SO₂气体将Fe³⁺还原为Fe²⁺。

Flynn作了不同元素对²¹⁰Po回收率的影响,他选择31种常量元素和²⁴¹Am、²³⁷Np、²³⁹Pu、²²⁶Ra、²³²Th、²³⁸U等6种放射性核素(元素),均未发现它们对²¹⁰Po有明显的干扰作用。Black⁽¹⁷⁾观察到溶液中含有硝酸或不溶性固体物质时也会降低回收率。沉积后可能在银片上出现一层黑色薄膜,造成钋的自吸收,使结果偏低,这种情况是由于形成氧化银或过氧化银,也可能是溶液中铋等元素和钋共沉积在银片上。如果在沉积前通SO₂气体并煮沸或在联氨存在下,沉积将得以改善,银片沉积面十分光洁。

沉积瓶(槽)和金属片的固定:由于²¹⁰Po易吸附,多数分析者采用不易吸附的材料,如

聚乙烯等。简便的方法是将奶瓶(塑料)去底倒置沉积⁽¹⁸⁾。实验证实玻璃材料和聚乙烯材料的沉积装置对钋的吸附无本质差别⁽⁶⁾。金属片的安装多数是将金属片置于衬有氯丁橡胶的塑料瓶盖内,旋紧倒置,使一面自镀;也有将金属片一面涂上聚乙烯或耐酸清漆,将金属片系在搅棒上沉积⁽¹⁹⁾,两面沉积不适于低水平测量,因为它增大测量误差并延长了测量时间。

综上所述,较理想的自沉积条件是:0.5N HCl 溶液、沉积温度 95~100℃、搅速 500±100转、沉积液体积 60~100 毫升、沉积时间 90~120分钟。

(二) 其它分析方法

1. 共沉淀:在早期钋的研究工作中就发现钋与铋能共沉淀,目前铋仍然是一种有效的和通常采用的钋载体。在氯化亚锡或冷磷酸钠的存在下,钋被铋载带而共沉淀,再用溴饱和的盐酸溶解沉淀,在还原剂存在下(如联氨),铋沉淀而钋留在溶液中,从而实现铋、钋分离。

用作钋的载带剂的还有它的同族元素硒,此外还有碲酸铅、二氧化锰、氢氧化物(铁、铋、铝和镉等氢氧化物)等。上述载带剂用来从大体积溶液中浓集钋是有价值的,前面提到的 Nozaki 等人用氢氧化钙作载体,从 30~50 升海水中浓集钋。由于自沉积法能简便地得到薄层无自吸收样源,故很少有人用共沉淀法直接铺样测量,都是用共沉淀法浓集或预分离钋,然后用自沉积法进一步分离和纯化²¹⁰Po。

2. 溶剂萃取:很多有机溶剂在一定条件下能不同程度萃取钋。二异丙基甲醇和三异丁基甲醇能有效地从 6N HCl 中萃取钋,在 4N HCl 中实现反萃取。这种萃取体系成功地用于分离 RaD、RaE、RaF 混合物。几种醚和酮在合适条件下可以萃取钋,在 3N HCl 和 0.5M KI 溶液中用二异丙酮能萃取 97% 的钋,这种酮可以在 12N H₂SO₄ 中全部萃取钋,而和其它天然放射性核素分离。甲基异丁酮从卤素酸溶液中在很宽的酸度范围内完全萃取钋。二乙醚

或异丙醚也是钋的优良萃取剂。

Boeck 等用溶于氯仿的 N-苯酰羟胺(BPHA),从已彻底消化后的高氯酸溶液中萃取钋,用 1N HCl 反萃取,高氯酸浓度在 0.1~3.59M 之间萃取达 96~97%,在浓高氯酸中萃取率也高于 90%。和共沉淀法一样,多数作者用萃取法作为浓集或预分离钋的一种手段,最后仍需用自沉积法获得测量的样品源。笔者认为,在适宜条件下,也可以无需自沉积,直接用液闪测量。

3. 离子交换法:钋在阳离子交换树脂 Dowex-50 柱上^(20,21),先用 2N HNO₃ 淋洗柱,以除去铋和铊,然后用 2N HCl 淋洗钋,产额 70%。钋能从硝酸溶液中强烈地吸附在阳离子树脂上,0.1N HNO₃ 分配系数为 1000,5N HNO₃ 分配系数约为 3,在盐酸溶液中钋则强烈地吸附在强碱性阴离子交换树脂上。采用 Dowex-1 在 0.05N HCl 中分配系数为 1.5×10⁵,12N HCl 中为 2×10⁴。为了分离 RaD-E-F 混合物,可先用 2~3N HCl 淋洗²¹⁰Pb,再用浓 HCl 淋洗²¹⁰Bi,最后用 7N HNO₃ 淋洗²¹⁰Po,成功地将三种核素分离,每一种纯度达 99%。

4. 挥发和色层分析:早期工作曾用真空蒸馏法从硫化物中分离钋⁽²²⁾。700℃时钋在真空中升华,用铂和钽箔凝结钋,此法效率低,装置复杂昂贵。前面提到的我们实验室采用的一种简单方法,将土壤中钋转变成氯化物形式,在 500℃下,将蒸馏挥发的四氯化钋气体收集在玻璃纤维上,再用 0.5N HCl 从纤维上回收钋,该法设备简单,适于在野外作土壤中²¹⁰Po 分析。

纸上色层分离法⁽²³⁾能有效而方便地分离铊、铋、钋和铊,用 49% 的 HCl、100 毫升甲基乙烯酮作展开溶液,在 Whatman 3 毫米纸上进行,据称 4 个元素在 2~3 小时内完全分离,钋产额为 100%。

三、测量

由于大部分²¹⁰Po 分析方法最终都用自沉

积法将 ^{210}Po 沉积于金属片上,得到均匀、薄层、无自吸收的 α 测样源,因此,它对各种 α 探测器几乎都是合适的。常用的有气体探测器,固体闪烁探测器、硅或锗半导体探测器等。国产流气式正比计数器和金硅面垒型低本底 α 测量仪都能适合 ^{210}Po 测量。

在环境调查和食品分析中,一些样品中 ^{210}Po 含量很低,接近本底水平,这就需要尽量降低仪器本底、延长测量时间。日本采用 α 能谱仪,该仪由一个固体探测器、一个128道脉冲幅度分析器和几个放大器组成,能潜在4~6 MeV范围内,本底低于0.05计数/小时(约相当于24小时1个计数),这种超低水平的 α 计数器,对接近本底含量的样品的测量是十分可取的。Taylor用核径迹计数法测量尿中 ^{210}Po ,将沉积在金属片上的钋与照相底片乳胶接触,5天后显影,显微镜下观察核径迹。还有一种径迹蚀刻法^[23~25],将已沉积的银片的活性面与一种醋酸纤维片接触, α 粒子轰击使纤维片出现微小损伤,一定时间后取出纤维片,用5N氢氧化钾浸蚀,在显微镜下观察径迹。核径迹计数法和径迹蚀刻法有一个突出优点,可以无限长时间的测量样品,这两种方法看起来似乎很费时,但一次可以同时处理(测量)几乎是不受限制的数量的样品。目前这些方法都在不断改进、完善,逐步发展成一项专门的测量方法。

参 考 文 献

1. Parfenov Yu D: At Energy Rev 12:75,

- 1974.
2. Morgan KZ, et al: Health Phys 10: 151, 1964.
 3. Bagnall KW: Chemistry of the Rare Radioelements, p25, London, 1957.
 4. Mubuchi HJ: Inorg Nucl Chem 25: 657, 1967.
 5. Boeck R De: Health Phys 20:403, 1971.
 6. Kostadinoy KN, et al: J Radioanal Chem 42:411, 1978.
 7. Nozaki Y, et al: Anal chim Acta 64:209, 1975.
 8. Thomas AD: Talanta 20:469, 1973.
 9. 黄星辉等: 中华放射医学与防护杂志 1(5):59, 1981.
 10. 布特斯列尔: 放射性元素 科学出版社 P122, 1966.
 11. Bagnall KW: NYO-4770 (3rd Ed), P65, 1970.
 12. Taylor MP: Int J Appl Radiat Isot 15: 665, 1964.
 13. Blanchard RL: Anal Chem 38:189, 1966.
 14. Flynn WW: Anal Chim Acta 43:221, 1968.
 15. 放射医学, 中国医学科学院分院四室 1:36, 1976.
 16. Glöbel B: Strahlentherapie 130:218, 1966.
 17. Black SC: Health Phys 7:87, 1961.
 18. John H: ECU-4024, p6, 1958.
 19. Tibor E: Med Radiol 11:56, 1966. (Russ)
 20. Lindner M: NAS-NS-3037 53-62, 1961.
 21. Radhakrishna P: Chem Phys 51:354, 1954.
 22. Treatise ON: Anal Chem Part I 6:520, 1964.
 23. Walker RM, et al: Appl Phys Lett 3:28, 1963.
 24. Price PB, et al: J Appl Phys 33:3407, 1963.
 25. Yokata R, et al: Nucl Instrum Methods 61:119, 1968.

放射线与后囊下白内障

哈尔滨医科大学放射病研究室 郭振举综述
哈尔滨医科大学附属二院眼科 景崇德审

所谓后囊下白内障(Posterior Subcapsular Cataract)(简称PSC)在临床上多发生于并发性白内障(Cataracta complicata)。

关于PSC的发生机理目前尚有争论。并发性白内障不管何种原因所致,临床上开始症状常常是晶体后囊下皮质混浊,即所谓PSC。在PSC中人类和动物实验性放射性白内障,已为