

24. Trentham DE et al; N Engl J Med 305: 976, 1981.
25. Bendel V et al; Strahlentherapie 160: 330, 1984.
26. Waer M et al; Int J Radiat Oncol Biol Phys 8: 1915, 1982.
27. Walden TL et al; Blood 63: 1159, 1984.
28. Skong S et al; In Irradiation effects in ascites tumours as related to cell cycle Relationships between cell cycle kinetics and cell death, morphology, energy metabolism and mac-

romolecular synthesis. Edited by S. Skong. Karolinska Institutet Stockholm. P 3, 1985.

29. 特皮亚那M等; 国外军事医学资料(放射医学)增刊1: 3, 1983.
30. 刘作斌; 中华血液学杂志 4: 251, 1983.
31. 杨文礼; 国外医学《放射医学分册》4: 225, 1980.
32. 任志珍; 国外医学《放射医学分册》6: 158, 1982.
33. 范洪学; 国外医学《放射医学分册》6: 162, 1982.

尿中 ^{239}Pu 、 ^3H 、 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的测定方法

浙江医学研究院 陆龙根综述 王功鹏* 章仲候**审

人们对积蓄在体内的长寿命放射性核素 ^{239}Pu 、 ^3H 、 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的危害十分关注,往往用生物监测结果来推算体内放射性核素的负荷量,进而作出放射卫生评价。已知体内放射性核素负荷量与尿排泄率之间存在着定量关系,尿中放射性核素的分析准确易行。本文就尿中 ^{239}Pu 、 ^3H 、 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的分析方法作一介绍。

一、尿中铀的测定

^{239}Pu 是极毒性亲骨核素。Campbell等〔1〕报道了130名正常人尿 ^{239}Pu 的浓度为 $0.010 \pm 0.008\text{dpm}$ 。这要求 ^{239}Pu 的分析方法灵敏度比环境样品中 ^{239}Pu 分析高得多。

在收集24小时尿样后,首先采用 HNO_3 或 $\text{NH}_4\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 或 $\text{HNO}_3\text{-KMnO}_4$ 酸化尿样,使有机结合态的Pu从络合物中释放出来形成无机离子水溶液,然后浓集、纯化、制备样品进行测量。

(一)尿铀的浓集

从大体积尿样中浓集Pu有直接蒸发——干式灰化、湿式灰化和共沉淀等方法。其中,共沉淀法可避免耗酸量大、腐蚀性强、时间长等

缺点。磷酸铀共沉淀物浓集 ^{239}Pu 在国内外应用较多,但操作上要求严格。由于正常人尿中含有足量的Ca和Mg等碱土金属离子,在酸化的尿样中只需加入适量的磷酸,在一定pH下形成大量较易溶解在少量酸中的沉淀物,这样操作简便〔1〕。氟化物浓集的是四价Pu, Holgye〔2〕、Blatz〔3〕分别采用盐酸羟胺、亚硝酸将 Pu^{+6} 还原成 Pu^{+4} ,加入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和HF,在搅拌下生成沉淀。不经预处理或直接向尿样中加入玖棕酸钾盐,用乙醇、 NH_4OH 调节,可定量地回收Pu,或直接向尿样中加入NaOH,调节pH生成碱土金属共沉淀物。这二种直接沉淀法选择性差。Holgye〔2〕采用不同沉淀物多次沉淀完成了72小时尿样的浓集。美国洛斯阿拉莫斯实验室推荐了用草酸钙共沉淀Pu的方法〔4〕。

(二)尿铀的分离纯化

吸附、阴离子交换、溶剂萃取和萃取色层分离Pu是目前常用的方法。

1. 吸附: Eakins等〔5〕利用铜系元素在玻璃表面上具有很强的吸附能力,建立了玻璃纤维滤纸吸附分离的方法。由于影响吸附的因

* 中国军事医学科学院放射医学研究所

** 苏州医学院放射医学系

素较多,所以回收率会在一定范围内波动。

2. 阴离子交换:阴离子交换分离纯化通常是在 HNO_3 介质中进行的,它是较为成熟且可获得满意结果的方法。Harley^[6]用Dowex 1阴离子交换树脂纯化提取Pu,回收率达84.3%。如果用电沉积-核乳胶探测Pu,则这种方法的探测下限可达0.05dpm/1.5L^[1]。

3. 溶剂萃取法:溶剂萃取比阴离子交换快。常用萃取剂是噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)和三异辛胺(TIOA)。Blatz^[8]认为 LaF_3 共沉淀、TTA萃取及采用核径迹技术探测,虽费时和精力,但对1500ml尿,Pu的回收率可达95%,准确度较高,探测下限可达0.05dpm/样品。如用TTA-甲苯(或二甲苯)溶剂萃取,回收率亦可达96%^[2]。Butter^[7]明确指出,在萃取Pu的性能上,TIOA与Alamine-336完全一致。用10%TIOA-二甲苯萃取,不同反萃取剂可选择性地萃取尿中Pu、Np和U, ^{239}Pu 的回收率可达95%,方法灵敏度为0.1dpm/250ml尿。二乙基己基磷酸(D_2EHPA)-甲苯在尿Pu分析中也得到了应用,Keough^[8]等认为使用这种萃取剂不仅操作更为简单、快速、准确度更高、回收率可达90%,而且可减少可能出现的交叉污染。

4. 萃取色层:萃取色层分离尿中Pu近来已有报道。在碱土金属磷酸钙镁浓集Pu后,用支持在Mirothene-710(微孔聚乙烯)上的十三烷基氧膦酸萃取色层分离尿中Pu,回收率为73.5%^[9]。

国内有关部门组织了全国12个实验室对尿Pu进行了对比,其分析方法也在上述之中^[10]。

(三)样品制备与测量

除直接取蒸干的残渣制样测定外,目前大多采用电沉积制备样品。记数Pu的探测器有ZnS(Ag)闪烁计数器、金硅面垒型低本底 α 计数器、固体径迹、核乳胶、液体闪烁计数器及 α 谱仪等。用于记数尿Pu样品的探测器要求本底很低($<0.2\text{cph}$),稳定性好,可以长时间使用。

二、尿锶的测定

在尿样中,化学性质和生物学行为与 ^{90}Sr 相似的有:稳定元素Ca、裂变核素 ^{140}Ba 、天然元素Ra的同位素。这些元素或核素直接影响 ^{90}Sr 的分离和测定。由于 ^{90}Sr 发射的 β 粒子能量很弱(0.54MeV),而它的唯一放射性子体 ^{90}Y 是2.2MeV的 β 粒子,所以通常采用放置衰变,使 ^{90}Sr 的子体 ^{90}Y 积累到与 ^{90}Sr 达到放射性平衡后,通过测定 ^{90}Y 的活度来计算母体 ^{90}Sr 的含量^[11]。根据上述这二个特点,决定了分析尿 ^{90}Sr 程序冗长,操作复杂。Irlweck等^[12]分析了奥地利1976~1977年操作低放废渣工人的尿, ^{90}Sr 含量在0.5~5.0pCi/L尿。21例正常人尿 ^{90}Sr 低于2pCi/L,算术平均值为 $0.84 \pm 0.34\text{pCi/L}$ 。

(一) ^{90}Sr 的浓集

尿是一种复杂的混合体,它含有大量的有机物质和无机盐,所以通常以酸法湿灰化尿样来破坏有机物,加入草酸能与尿中Ca生成沉淀,既能达到浓集Sr又能除去大部份干扰元素之目的。

(二)分离纯化方法

根据测定对象的不同(^{90}Sr 或 ^{90}Y),分离纯化方法可分成二类。一类主要包括Sr和Ca分离,以测定 ^{90}Sr 的含量;另一类不作Sr、Ca分离而主要包括 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 分离以测定 ^{90}Y 的含量。前者实验周期短,但 ^{90}Sr 的 β 能量弱,在载体或残渣存在下自吸收系数较大,还有 ^{90}Sr 的干扰,后者可弥补前者的缺点,可提高探测灵敏度,但实验周期明显延长(3~4周)^[13]。

1. Sr、Ca分离——直接测定 ^{90}Sr

除经典的发烟 HNO_3 方法测定Sr外,还有:

(1) EDTA-硫酸盐共沉淀法:在EDTA螯合剂存在下的稀 H_2SO_4 体系中 CaSO_4 被络合,而 SrSO_4 的溶解度很小。Eakins^[11]等根据这一原理向尿样中加入Sr载体和固体硫酸胺生成硫酸盐沉淀,用EDTA碱性溶液溶解 CaSO_4 沉淀,再重复进行一次硫酸盐沉淀,可

满意地达到Sr、Ca分离。

(2)离子交换法: 依据EDTA-柠檬酸的Ca、Sr、Ba之间的络合能力的差别, 用阳离子交换树脂达到分离。Blatz^[8]用的是Dow-ex50阳离子交换树脂吸附, 依次用EDTA-柠檬酸溶液和0.5N HCl淋洗树脂, 最后用6N HNO₃解吸⁹⁰Sr。文献^[14]采用在酸化的尿样中加入Sr载体, 在10%EDTA-柠檬酸存在下, 流经732型阳离子交换树脂, 用钙淋洗液淋洗钙, 用锶淋洗液淋洗锶, 达到Sr、Ca分离。

(3)D₂EDPA萃取法: Kramer^[13]等已建立了草酸盐共沉淀浓集⁹⁰Sr和其它同位素、D₂EDPA-正庚烷溶剂萃取分离的方法。回收率可达100%, 探测下限为0.6pCi。

2. Sr、Y分离——放置后测定⁹⁰Y

除发烟硝酸法分离Sr外还有:

(1)溶剂萃取法: Blatz^[8]认为, 对没有⁹⁴Y污染的⁹⁰Sr-⁹⁰Y已达到放射性平衡的尿样, 可用下述方法快速测定: 在pH为5的醋酸-醋酸胺缓冲溶液存在下的尿样中, 用5%TTA-苯溶液萃取三次, 用1NHNO₃反萃取三次, 蒸干反萃取液作⁹⁰Y测定。

(2)反相分配色层法: Bogen^[15]认为前一种方法因取样体积有限、灵敏度较低, 而反相分配色层法适宜于大体积取样, 去污系数较高, 灵敏度较好。适宜于⁹⁰Sr-⁹⁰Y已达到放射性平衡的正常人尿本底的测定。

值得指出的是在进行上一种⁹⁰Sr-⁹⁰Y分离时, 应记下分离⁹⁰Sr-⁹⁰Y时刻的日期和时间, 看作⁹⁰Y积累的结束和衰变的开始, 同时对⁹⁰Y测量时应作时间衰变校正。

3. 其它干扰核素的分离

在含有¹⁴⁰Ba和Ra的尿样中, Eakins采用加入Ba⁺⁺载体, 在盐酸乙醚下生成BaCl₂沉淀或在醋酸缓冲液下加入铬酸铵生成铬酸盐沉淀, 以除去痕量的干扰核素¹⁴⁰Ba和Ra的同位素。

Bogen^[15]建立的D₂EDPA-玻璃珠反相分配色层法也适用于含有¹⁴⁷Pm和²¹⁰Pb核素的尿样, 只要用35mg/cm²的铅吸收片复盖于Sr样

品上, 就完全可以阻挡¹⁴⁷Pm的低能β射线(β_{max} = 0.25MeV), 在分离程序中加入Bi⁺⁺载体, 以共沉淀形式除去发射β射线的²¹⁰Pb子体²¹⁰Bi。

三、尿中铀的测定

进入机体后的铀迅速均匀地分布于体液。所以在铀摄入后的早期, 尿铀浓度就能反应体液组织中铀的浓度。Irlweck^[16]分析了奥地利21例居民尿中铀浓度为0~10pCi/ml(平均值3.7±2.6pCi/ml尿), 四川24例非职业照射的人尿浓度不大于1.5pCi/ml尿(平均值0.70±0.34μCi/ml)。

(一)尿样的预处理

按规定收集起床后的头一次尿或24小时尿样于塑料桶中, 加1ml硫柳汞作防腐剂, 以防止因不适当的保存而导致错误的分析结果^[17,18]。

(1)活性炭吸附: 取30~50ml尿样加入1~2g粉状活性炭, 混合摇动(或微热)、过滤。或取1ml滤液10ml闪烁液在Packard型3320闪烁计数器测量, 探测下限为5×10⁻²μCi/L尿^[19]。

(2)蒸馏法: 蒸馏法包括标准蒸馏法和恒沸点蒸馏法。Coops等^[20]介绍了常规尿样分析用的多管蒸馏装置。采用过硫酸二钾氧化蒸馏尿样, 液体闪烁计数器测量, 可提高探测下限(0.2nCi/L)。

(3)色层法: 根据尿样中不同化合物的水溶性不同, 可在色层柱上进行分离脱色。最近Mohindra^[21]介绍了用甲醇活化的小色层柱除去尿样中有色化合物的方法。这种新方法简单快速和可靠, 已用于CANDU反应堆中职业和非职业工作人员尿中铀的检测。

(二)尿样的测定

经预处理过的尿样可按水中铀的一般方法在液体闪烁计数器上测量。水中铀含量的测定方法有二种, 即二氧六环体系的闪烁液法和乳剂-甲苯(二甲苯)体系的闪烁液法^[22]。两者相比, 后者具有含水量高、效率高、化学发光可在

短时间内减到本底水平的优点。Moghissi^[22]把未被蒸馏的尿样与乳剂 (Triton X-100)-二甲苯的闪烁液混合后, 在Beckman 液体闪烁体系中计数, 用已知放射性浓度的氚水作标准源在同台装置同样测量条件下内标法测效率。当把尿样直接移入含有闪烁液的液体闪烁瓶中, 并在闪烁谱仪上测定10分钟, 最小探测极限为 $0.02\mu\text{Ci/L}$ ^[23]。

Osborne^[24]设计了一台标准样品和本底样品周期自动测量的液体闪烁尿样计数器。在放入尿样后测二分钟, 灵敏度为 1000pCi/cm^3 , 可快速准确地测定受到氚辐照的职工尿氚含量。Gillet^[28]在液体闪烁计数器上配上微型计算机和打印机, 可直接处理自动样品换样器上获得的原始数据, 在计算机上给出尿氚的含量。

不少作者指出, 尿氚的排出与个体差异、季节变化、当地居民饮用水中的氚浓度有关。一般而言, 冬天氚浓度较高, 夏天较低。Irlweck等^[16]对奥地利20例正常人尿调查结果进行了分析, 尿氚浓度与同一时期奥地利的饮用水中氚浓度相一致。Moghissi 的实际调查结果也有相似的结论^[17, 18]。

四、尿铯的测定

正常人尿中 ^{137}Cs 的含量很低, 同时含有克量级的钾、钠、钙、镁和其它放射性核素。Zofia等^[25]于1967年分析测定了华沙城内16岁和青少年体内 ^{137}Cs 的平均含量为 $1.32\pm 0.09\text{nCi}$ 。因此在分析 ^{137}Cs 时, 必须除去上述干扰元素。特别是要除去与 ^{137}Cs 性质相似的天然 β 放射性核素 ^{40}K 。尿中 ^{137}Cs 的分析方法很多, 在此主要介绍基于 β 测量的磷钼酸铵(AMP)法、金属盐阴离子交换树脂—亚铁氰化铜法。

1. 磷钼酸铵法(AMP): 用碳酸钠熔融, 或经 HNO_3 湿式灰化的尿样与加入的铯载体平衡后, 用水从碱融物中浸取碱金属, 或者用 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 除去包括铁、碱土金属和稀土族在内的大部分杂质。用磷钼酸铵(AMP)从溶液萃取铯、铷和钾, 再经阳离子交换树脂吸附

和选择性解吸以纯化铯, 最后以铂钒酸铯沉淀形式制备样品, 在低本底 β 计数器上测量 ^{137}Cs 的 β 放射性活度。Harley^[6]用此方法分析了1500ml尿样中 ^{137}Cs 的含量。Zofia等^[25]用AMP法薄层过滤分析测定了华沙儿童和青少年生物样品中的 ^{137}Cs 。Takeshita等^[26]对日本广岛大学医院的病人用此法在一台流气式 2π 计数器上测量了她们的胎儿、产后尿、膳食和牛奶中 ^{137}Cs 的含量。

(二)金属盐阴离子交换树脂——亚铁氰化钴钾法: 尿样经酸化、亚铁氰化钴钾吸附、4-仲丁基-2(α 甲基)酸(BAMBP)萃取, 再用 HNO_3 反萃取、制成样品后置于低本底流气式 β 计数器上测量^[14]。其优点是选择性较好、自吸收系数较少、灵敏度较高。当样品中 ^{137}Cs 的放射性强度为15dpm时, 全程回收率可达90%, 方法灵敏度为 14pCi/24h尿 , 全程操作时间8~10小时。其缺点是对裂片元素和Rb的去污不太理想, 在树脂灰化时产生剧毒氰化氢气体, 为此应在通风橱内进行^[14]。

洛斯阿拉莫斯实验室采用在Marinelli烧杯中放入1升尿样, 直接在 $10.2\times 10.2\text{cm}^2$ 的NaI探测器上测量2000秒, 探测下限为 100pCi/L ^[24]。

小 结

正常人尿中放射性核素 ^{239}Pu 、 ^3H 、 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的本底很低且波动范围很大, 必须测定试剂空白本底和进行各种因素的校正。必须避免可能出现的交叉污染, 所选的方法与探测仪器必须与所要求达到的灵敏度和准确度相适应。

参 考 文 献

1. Campbell EE et al: Health Phys 11: 737, 1965.
2. Holgye Z: J Radional Chem 54, 371, 1979.
3. Blatz H: Radiation Hygiene Handbook P111~119, 1959.
4. Gautier MA: LA-9763-M R180-

- i, 1983.
5. Eakins JD et al: Health Phys 14, 461, 1968.
6. Harley JH: USAEC-HASA-300 p200-209, 1972.
7. Butter FE: Health Phys 15: 19, 1968.
8. Keough RF et al: Anal Chem 42, 419, 1970.
9. Dellesite A: J Radioanal Chem 14, 45, 1973.
10. ^{230}Pu 分析技术组: 辐射防护 4: 284, 1985.
11. Eakins JD et al: Health Phys 12, 1557, 1966.
12. Irlweck K et al: Anal Chem 54, 1428, 1982.
13. Kramer GH et al: Anal Chem 54, 1428, 1982.
14. 中国科学院原子能研究所: 辐射防护监测技术汇编 原子能出版社 P243, 1978.
15. Bogen DC: Health Phys 14, 131, 1968.
16. Irlweck K et al: Health Phys 30, 407, 1976.
17. Moghissi AA: Health Phys 22, 509, 1972.
18. Moghissi AA et al: Health Phys: 21, 57, 1971.
19. Leonara W et al: Health Phys 19, 443, 1970.
20. Coops AJ et al: Int J Appl Radiat Isot 36: 408, 1985.
21. Mohindra J: Health Phys 46: 77, 1984.
22. Moghissi AA et al: Health Phys 17: 717, 1984.
23. Gautier MA: LA-9763-M R230-1, 1983.
24. Osborne RV: Health Phys 18, 87, 1970.
25. Zofia PE et al: IAEA Vienna p283, 1975.
26. Takeshita K et al: Health Phys 22, 251, 1972.
27. Gautier MA: LA-9763-M R-120-1, 1983.
28. Gillet R et al: Assessment of Radioactivity Contamination in Man (IAEA-SM-150/1) IAEA Vienna p255, 1972.

生物圈内 ^{14}C 浓度的卫生学评价

Василенко ИЯ, Гиг и Сан 9: 68~71, 1985 (俄文)

放射性碳 (^{14}C) 是构成地球放射本底的主要核素, 一切生物体都受到它的照射。就人而言, 各种器官和组织的年吸收剂量是 $5 \sim 24 \mu\text{Gy}$, 有效剂量当量是 $12 \mu\text{Sv}$, 大约是本底照射的 1%。

人类造成的外环境大规模污染, 使得地球上存在千年之久的放射性碳循环的平衡状态遭到破坏。核爆炸伴有大量 ^{14}C 进入大气中, 估计

为 220pBq 。在 1965 年, 记录到大气中来自核武器的 ^{14}C 浓度最高, 该值超过天然本底 1 倍。通过限制核爆炸, 整个大气中 ^{14}C 的含量已降低到天然水平的 25%, 到 2000 年, 可望降低到约 3%。

核能企业 (核电站和核燃料后处理厂等) 可释放出一定数量的 ^{14}C 。在核反应堆中, ^{14}C 的形成是由于中子对存在于核燃料、慢化剂及