

放 化 分 析 中 的 化 学 产 额

江苏省卫生防疫站 石玉成综述

卫生部工业卫生实验所 朱昌寿审

环境介质中放射性核素含量分析对掌握环境放射性污染及评价辐射对人体健康的影响具有十分重要的意义。本文主要对环境样品放化分析中产额,即化学回收率的有关问题作一介绍。

一、环境样品放射化学分析的特点

环境样品放化分析一般有三个特点:(1)放射性活度低;(2)分析对象种类繁多,成分复杂;(3)各核素放射性相对含量差别很大。为了获得“放化纯”(指样品中放射性和非放射性杂质达到不干扰活度和产额的测定)的样品源,无论在样品预处理、化学分离、制源测量都应作周密考虑。特别在化学分离方法上,常需重复纯化或采用几种分离方法作综合处理。因此,纯化后的欲测核素就难以定量回收,不作产额校正,最后所测数值往往与真实值有数倍之差。为了准确测定核素含量,产额测定在放化分析中常是必测项目。

二、测定产额的方法

(一)条件试验法

条件试验法是在样品中加入已知量欲测核素或它的稳定同位素,按照预定分析程序操作,用其平均回收率作为该程序的产额。在无适当载体物质和难于得到合适的放射性示踪剂的情况下,其化学程序比较简单,所得产额又较稳定,则可用该程序平均回收率作为固定产额作校正。如果平均化学回收率很高,接近定量回收,也可不作产额校正^[1]。

但是对分析测定难度较大的核素,它的回收率波动范围大,就不宜采用此法。因它不能对操作中偶然或系统的损失给出精确校正。Ballestra S^[2]报道了环境中低水平锕的放射化学改进法,对沉渣用改良前的方法测定,产额范围为(16~79)%,平均值为(37±27)%;用改良法测定,产额范围为(32~94)%,平均值为(69±23)%,改良法的产额虽有提高,其分散性仍未见改善,此例明显表明不宜用条件试验法。

(二)载体法

载体法早在四十年代就已使用,比较可靠。该法用欲测核素的稳定同位素作载体,如分析测定¹³¹I,加入NaI以其中碘离子作载体。没有相应的稳定同位素,可用化学性质相近的元素作载体。如²²⁸Ra的测定,可用钡盐以钡离子代替;¹⁴⁷Pm用钷或钆;⁹⁹Tc用铈的氯化物等作载体。对于测量结果要求不高的情况,还可将上述两种方法结合使用,如文献^[3]介绍用草酸钙共沉淀和连续溶剂萃取法测定尿中⁹⁰Sr、⁹⁰Y、¹⁴⁷Pm和¹⁴⁴Ce。将尿液调节pH为3.0,用草酸钙将这四个核素共沉淀载带下来,经过HDEHP在不同条件下分别萃取、反萃取,使各核素彼此分离,除¹⁴⁷Pm部分直接用液闪测量外,其余各部分溶液中加入钙离子,以草酸盐形式沉淀载带、分别测量;其数值用各自平均回收率作产额校正。

(三)放射性示踪法

放射性示踪法,即用适当的放射性同位素作产额监测物(又称内标法)。环境样品

中只测某单个核素或某元素同位素组成,产额监测物还比较容易选择,如测定 ^{210}Po 可选用 ^{209}Po 〔4〕;测定铀同位素,选用 ^{232}U 或 ^{233}U ;测定钍同位素,选用 ^{234}Th 或 ^{229}Th 等。若对样品中锕系核素作多种核素连续分析,则各核素产额监测物的选择就复杂得多。Anderson RF〔5〕对海洋沉渣粒子作 ^{227}Ac 、 ^{231}Pd 、 228 、 230 、 232 、 ^{234}Th 、 234 、 ^{238}U 和 239 、 ^{240}Pu 等核素的测定,使用了 ^{236}U 、 ^{229}Th 、 ^{233}Pa 和 ^{242}Pu 等产额监测物。他认为橡树岭国家实验室提供的 ^{236}U 中有12.4%的活度是 ^{234}U , ^{229}Th 中有7.7%是 ^{228}Th ,而 ^{233}Pa 经衰变产生的 ^{233}U 也会干扰 ^{234}U 的测定。Sill CW介绍了从土壤中由镭至钋的 α 辐射核素同时测定法〔6〕,所用产额监测物有 ^{232}U 、 ^{238}Pu 、 ^{243}Am 以及 ^{234}Th 、 ^{233}Pa 、 ^{239}Np 等,同样也存在产额监测物中杂质的干扰问题。因为市场上所购的 ^{236}Pu 或 ^{242}Pu 以及 ^{243}Am ,前两种核素中总含有少量 ^{238}Pu 和 ^{239}Pu 〔7〕,后一种核素也混有2.6%活度的 ^{241}Am 〔6〕。下表〔8〕可看出在钍的同位素测量中就有5个核素干扰。

表 通过化学分离和 α 能谱法测定
环境中钍的干扰核素

钍同位素和 α 能量 (MeV)			干扰同位素和 α 能量 (MeV)		
^{230}Pu	5.77,	5.72	^{224}Ra	5.68,	5.45
^{238}Pu	5.50,	5.46	^{228}Th	5.42,	5.34
			^{241}Am	5.49,	5.44
^{239}Pu	5.16,	5.11	^{210}Po	5.31	
^{240}Pu	5.17,	5.12			
^{242}Pu	4.90,	4.86	^{234}U	4.77,	4.72

解决杂质干扰问题可从五个方面考虑:

(1)选择纯度较高的放射性示踪剂,纯度达不到要求须作纯化处理〔9〕。(2)根据样品性质和测定项目,选择适当放射分析程序,包括分离和测量时间的控制。Wahlgren MA等人在分析测定 ^{241}Am 中〔10〕用阴离子交换

法先将钍和钍吸留在柱上,流出液中除 ^{241}Am 外,尚有 ^{228}Ac ,为了去除 ^{228}Ac 产生的子体 ^{228}Th 对 ^{241}Am 的干扰,将含 ^{241}Am 的溶液放置60小时(相当 ^{228}Ac 10个半衰期)后再与Aliquat-336-S溶剂萃取,硝酸反萃取后制得的 ^{241}Am 电沉积源可获得去污系数较高的 α 能谱。(3)放射性示踪剂的用量尽可能减少,以减少因示踪剂不纯带来的误差。(4)尽量制成无载体源防止能量软化〔11〕和使用高分辨率的 α 能谱仪。(5)用上述方法解决不了的情况,也可精确测定放射性示踪剂中干扰核素的量,在最后结果中扣除〔5〕。

三、载体或放射性示踪剂用量的考虑

(一)自吸收的影响

载体用量大,样品源在测量时自吸收影响就大。对于辐射中等能量 β 核素,载体量一般为10~20mg,弱能量的 ^{147}Pm ,可以减少到微克级〔12〕。对于辐射 α 粒子的核素,载体量必须严格控制〔23〕,但也可增加源面积以减少自吸收的影响,如从硫酸钡形式制源直接测 ^{226}Ra 的 α 活度,样品厚度小于1.1mg/cm²可不作自吸收校正〔14〕。对于利用母子体放射性平衡测量子体活度计算母体含量,母体核素的载体用量可大些,如海水中 ^{80}Sr 测定,锶载体可达2g〔8〕。若分析沉降灰中 89 、 ^{90}Sr 的活度,因需测总锶活度,锶载体量仍以20mg为宜。

(二)载体或放射性示踪剂中杂质的影响

射气法测 ^{226}Ra ,不存在自吸收问题,但市售钡盐中总含有少量 ^{226}Ra (0.1~0.2Bq/g)〔13〕,用量大,则增高试剂空白值,降低了方法的灵敏度。在放射性示踪剂中,前已介绍,其中难免有干扰核素的存在。Sill CW对示踪剂提出纯度要求,在10³分钟计数下要探测不出干扰核素或者它的量小于0.01dpm。对 ^{236}Pu 示踪剂用量,文献〔17〕提出每份样品不超过10dpm。对于 ^{232}U 和 ^{213}Am ,一般加入1~2dpm〔2、18〕,有的

用量更低^[19]，甚至低到0.3dpm^[20]。

(三)产额测定引入的误差要小

产额能否作为欲测核素的化学回收率，最主要的是务使载体或放射性示踪剂与欲测核素之间同位素交换完全；其次，要使产额测定误差小于欲测核素的测量误差。譬如，加入的载体量为20mg，用称重法计算产额，10mg以下用容量法，微克级则需用分光光度法^[12]。对于欲测核素为 α 或 β 辐射体，加入示踪剂作 γ 射线测量，在计数效率为10%，计数时间10分钟，产额测定相对标准差小于1%，示踪剂加入量至少为 10^4 dpm^[9]。对于示踪剂和欲测核素均为 α 辐射体，示踪剂用量要等于或大于欲测核素的活度。对测定 ^{241}Am 来讲， ^{243}Am 用量稍大些，还可减少因 ^{241}Am 的 α 能峰(5.28MeV)掩盖 ^{243}Am 能峰(5.49MeV)所引起的误差^[16]。

另外，由于制源技术的要求，如需制备 ^{65}Zn 、 ^{55}Fe 致密均匀的电沉积源，必须控制载体量在100mg以下^[14]；以及剂试能否易得、价格高低^[7]等因素均应考虑在内。

四、载体和放射性示踪剂的纯化

(一)载体的纯化

一般载体物质市场有售。对于钡、铀和钍的盐类常需作纯化处理。钡中镭的去除方法是将钡溶液通过阳离子交换柱^[13]将镭吸附在柱上，以pH为8.8的0.01mol/L EDTA溶液淋洗钡，此法可大大减少镭的污染。铀和钍的纯化主要是去除 ^{232}Th 和其衰变产物，前者用HDEHP^[21]，后者用TBP^[22]萃取，反萃取后再配制成载体溶液。

(二)放射性示踪剂的纯化

1. ^{234}Th ： ^{234}Th 是铀系成员，铀盐在9.6mol/L盐酸体系下通过阴离子交换柱，铀吸附在柱上，钍及杂质可被洗去。放置一定周期，用同样浓度的盐酸将 ^{238}U 生长的 ^{234}Th 淋洗下来^[9]。再用Aliquat-336萃取，以10mol/L盐酸反萃取，即可制得纯度很高的

^{234}Th 。也可按照井上泰介绍的方法^[24]，用活性炭吸附和阴离子交换法从铀中分离 ^{234}Th 。由于 ^{234}Th 的放置，纯化后的溶液仍不断生长出 ^{234}U 和 ^{233}Th 。在计数效率为25%， ^{234}Th 活度为 10^4 dpm，经过1天、24.1天、1年后， ^{230}Th 的活度分别为2.1、2.9、21.1(计数/ 10^3 分)。

2. ^{233}Pa ： ^{233}Pa 是 ^{237}Np 的衰变产物，可用二异丁基甲醇从 ^{237}Np 溶液中萃取，去污系数可达 10^3 ，因此， ^{233}Pa 可用“挤奶”法周期地获取^[9]。也可用1~5mg硝酸钍经过中子通量 $8 \times 10^{12}\text{n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 照射8小时，可获得 10^8 dpm的 ^{233}Pa 。纯化方法：在9mol/L盐酸体系下通过阴离子交换柱除去钍，用9mol/L HCl+0.13mol/L HF作淋洗剂淋洗 ^{233}Pa ，如此再重复一次纯化，可获得纯度较高的 ^{233}Pa ^[5]。 ^{233}Pa 的子体是 ^{233}U ，但它增长不快， 10^4 dpm的 ^{233}Pa 在计数效率为25%，54天后， ^{233}U 的活度仅增长到3计数/ 10^3 分。

3. ^{232}U ： ^{232}U 是 ^{238}Pu 和 ^{232}Pa 的衰变产物。它的子体是 ^{232}Th ， ^{232}U 和 ^{232}Th 之间放射性平衡速率每天为0.10%，因此在铀、钍同时分析测定时， ^{232}U 需要经常纯化。方法^[9]是将硫酸加入 ^{232}U 溶液中，加热蒸发至冒浓烟，再加硫酸钾和少量高氯酸，继续加热形成焦硫酸盐，熔块用水溶解，加入过氧化氢使铀以六价状态存于溶液中，以硫酸钡沉淀形式载去三价和四价锕系核素。溶液中的铀用焦亚硫酸钾和三氯化钛还原为四价，仍用硫酸钡作载体将铀载带下来。硫酸钡溶于少量高氯酸中，在8mol/L硝酸体系下，用Aliquat-336(NO_3)进一步萃取铀，盐酸萃洗后，用高氯酸和草酸混合液反萃取铀，再制备成 ^{232}U 示踪剂。 ^{233}U 示踪剂也用此法纯化。

4. ^{239}Np ： ^{239}Np 是 ^{243}Am 衰变产物，也可用热中子辐照 ^{238}U 生成 ^{239}Np 。纯化方法：将活度为 10^3 dpm的 ^{243}Am 溶液通过阳离子交

换柱^[16],使²⁴³Am吸附在柱上,放置一定周期,放射性达到平衡,通过少量氧化剂氧化镅至高价,用0.5mol/L盐酸将镅淋洗下来。此时²³⁹Np示踪剂的活度可用于4~5个样品作β或γ测量,而引入的²³⁹Pu仅有10⁻⁴dpm。也可将²⁴³Am的盐酸溶液先用三异辛胺萃取除去铀和镅,水相放置到母子体放射性平衡,用三氯化钛还原铀至三价,再用三异辛胺萃取镅,水反萃取后再制备成²³⁹Np示踪液^[9]。此法对²⁴³Am和²³⁹Pu的去污系数分别为2×10⁵和8×10³。²³⁹Np放置5天后,计数效率为25%,在²³⁹Np活度为10⁴dpm,子体²³⁹Pu增长的活度为2.2计数/10³分。

5. ²³⁸Pu: ²³⁸Pu是²³⁸Np的衰变产物,可用回旋加速器按照下列反应式生产:²³⁸U(d,n)²³⁸Np $\xrightarrow[22\text{小时}]{\beta}$ ²³⁸Pu。纯化方法与²³²U类似:用硫酸和硫酸钾与²³⁸Pu熔融形成焦硫酸盐^[9],在过氧化氢存在下,以硫酸钡形式将²³⁸Pu沉淀载带下来。硫酸钡溶于少量高氯酸中,加入硝酸和亚硝酸钠,用Aliquat-336(NO₃)萃取,经盐酸萃洗后,先用高氯酸和草酸混合液后用水反萃取²³⁸Pu,合并反萃取液再制备成²³⁸Pu示踪液。纯化的²³⁸Pu活度为10dpm,45天后,计数效率为25%,²³²U活度增长为3计数/10³分。

6. ²⁴³Am: ²⁴³Am可用作²⁴¹Am、²⁴²、²⁴⁴Cm的产额监测物。它是²⁴²Pu在高通量中子照射下生成²⁴³Pu的衰变产物。纯化方法与²³²U类似,即将含有²⁴³Am溶液蒸发形成焦硫酸盐,用硫酸和水溶解,加入过二硫酸钾和硝酸银使铀到镅等核素氧化到六价,以硫酸钡形式载去三价和四价铀系核素。上清液蒸发到焦硫酸盐,破坏过二硫酸盐和使镅、镎、钚转为三价或四价。熔块用硫酸和水溶解,在过氧化氢存在下,重新以硫酸钡形式沉淀。将硫酸钡溶于硝酸和高氯酸中,加热蒸发到冒浓烟,加硝酸和硝酸铝,在亚

硝酸钠存在下用Aliquat-336(NO₃)萃取,弃去有机相。水相蒸至近干,加入缺酸的硝酸铝,再用Aliquat-336(NO₃)萃取²⁴³Am,以硝酸反萃取,再制备成²⁴³Am示踪剂^[9]。²⁴³Am的衰变产物有²³⁹Np和²³⁹Pu,计数效率为25%,10dpm活度的²⁴³Am,42年后²³⁹Pu增长活度仅为3计数/10³分。因此可以不考虑子体的影响。

五、结束语

由于核试验产生的放射性物质在全球的降落,各国核电厂的建设,因此对环境放射性水平调查很重视,放化分析技术也得到不断发展。国外用放射性示踪剂作产额监测物使用的较多,特别是在环境样品中铀系核素的联合测定时,对相互干扰影响作了比较深入的研究。现今虽已不进行大气层核试验,但环境中遗留的长半衰期核素、以钚作燃料能源的卫星重返大气层消融破坏事故和核能工业计划的实施,致使那些对人体危害性大的核素仍在环境中长期存在。要了解它们的迁移、分布状况,环境介质中放射性核素水平仍需调查。因此,在开展放化分析方法的研究同时,为了准确测定环境中放射性核素含量,放射性示踪剂的生产和应用将会引起进一步重视。

参 考 文 献

1. Case GH et al; Talanta 29:845, 1982.
2. Ballestra S et al; Talanta 30:48, 1983.
3. Kramer GH et al; Anal Chem 54:1428, 1982.
4. Mussalo-Rauhamaa H et al; Health Phys 49:296, 1985.
5. Anderson RF et al; Anal Chem 54:1142, 1982.
6. Sill CW; Anal Chem 46:1725, 1974.
7. Sill CW; Health Phys 29:619, 1975.
8. Livingston HD et al; USAEC Co-3563-27, 1974.

9. Sill CW; Anal Chem 46:1426, 1974.
10. Wahlgren MA et al; IAEA-SM-199/44, 9, IAEA, Vienna, 1974.
11. Veselsky JC; Int J Appl Radiat Isot 27: 499, 1976.
12. 沙连茂等: 食品中 ^{147}Pm 的测定(内部资料), 1986.
13. 樋口英雄; Radioisotopes 30:618, 1981.
14. 《海产食品放射性调查》编辑组: 海产食品放射性调查, P.109, 原子能出版社, 1983.
15. Kressin IK; Anal Chem 49:842, 1977.
16. Bojanowshi R et al; Technical Report Series, NO. 169, P.77, IAEA, Vienna, 1975.
17. Veselsky JC; Anal Chim Acta 90: 1, 1977.
18. Singh NP et al; Talanta 30:271, 1983.
19. Fisenne IM et al; Anal Chem 52:777, 1980.
20. Igarashi Y et al; J Radiat Res 27:213, 1986.
21. Percival DR et al; Anal Chem 46:1724, 1974.
22. Harley JH; USAEC NYO-4700, 1970.
23. Morón MC et al; Int J Appl Radiat Isot 37:383, 1986.
24. 井上泰等; Radioisotopes 33:291, 1984.

肿 瘤 细 胞 动 力 学 研 究 概 况

卫生部工业卫生实验所 高凤鸣综述

北京放射医学研究所 张卿西审

近一、二十年来,肿瘤细胞动力学研究受到各国生物学、医学、肿瘤学家的重视。由于它反映肿瘤细胞的代谢、增殖和归宿等细胞生物学特点,并与肿瘤的放疗和化疗密切相关。

二十多年来,一般多采用 ^3H -TdR 核素标记和放射自显影方法研究细胞动力学,近年来开始用流式荧光细胞仪测定。

本文总结人及动物白血病、实体瘤细胞动力学研究的基本结果、研究目的和意义,以及存在的问题和有待进一步研究和改进的问题。

一、白血病细胞动力学的研究

白血病是人类较常见的恶性肿瘤之一,制备肿瘤细胞标本容易、取材方便,因此细胞动力学的研究较多。

(1)粒细胞白血病:实验动物小鼠粒细胞白血病的细胞周期比人短,波动范围较小,相应 T_s 较长。 T_{G1} 、 T_s 、 T_{G2} 、 T_m 、 T_c 和

T_D 分别为6.7、8.5、0.5、0.3、16.0和15.5小时^[1]或12.0、6.0、1.7、0.3、20.0和38.8小时(待发表)。其细胞周期及寿命均比正常骨髓粒系统细胞长,后者分别为6.7^[2]和7.9小时^[3]。

人的粒细胞白血病细胞的 T_s 及 T_c 分别为9.0~12.6和14.5~22.0小时,与正常骨髓粒系统细胞 T_c (9.0~10.9小时)^[4]相接近。有的报告 T_s 及 T_c 均较长,分别为11.0及40.0小时或5.7和56.5~63.0小时、20(15~26)和45~48小时^[5]、12和60(40~88)小时^[6],甚至 T_c 可长达100~240小时。上述结果表明人白血病细胞 T_c 波动范围很大。

白血病细胞在骨髓和脾脏内储留、向外周血释放的时间为2.5~6.0天或3.5~5.5天,并不比中性粒细胞释放的时间(4~6天)短,而其寿命则比正常中性粒细胞(9.8小时或9.5小时)大大延长,最长可达13.3天。这是白血病病人白血病细胞在外周血及