

## $\alpha$ 谱仪测量技术用于生物和环境 样品中放射性核素分析

吉林大学 段忆翔综述 北京医科大学 张孙曦审

**提要:** 本文介绍了 $\alpha$ 谱仪测量技术, 讨论了该技术在生物环境样品放射性核素测定中的应用情况。

由于天然放射性核素中有很多是 $\alpha$ 放射性核素, 环境生物中这些放射性核素的存在为辐射防护提出了重要的课题。要想有效地防止环境中不同存在形式的核素对居民的危害, 简单、实用的监测、分析手段是必要的。多年来的发展表明,  $\alpha$ 谱仪技术对于生物、环境样品中 $\alpha$ 核素的分析是一种行之有效的方法。本文仅就 $\alpha$ 粒子测量技术、样品预处理和源的制备以及近年来的应用情况作一介绍。

### 一、 $\alpha$ 粒子测量技术

根据不同的需要, 可以采用不同类型的 $\alpha$ 谱仪。在 $\alpha$ 辐射体的测量中, 较为常用的有电离室探测器、正比计数管、半导体探测器和金硅面垒探测器。大多数较有意义的 $\alpha$ 核素中,  $\alpha$ 粒子的能量一般在2.5~3.8MeV之间, 在此范围内, 探测效率通常没有很明显的变化, 因此,  $\alpha$ 谱的定量计算要比 $\gamma$ 谱简单。通常是, 随着粒子能量的增加 $\alpha$ 谱仪的能量分辨率有所提高。尺寸较小的探测器可以改善能量分辨率, 如果样品沉淀的面积较小, 就可以用较小的探测器。但是样品的面积变小, 源的厚度增加, 就会产生自吸收。通常具有灵敏区为200~450mm<sup>2</sup>的探测器是用于测量低水平 $\alpha$ 核素的较佳尺寸。近年来发展起来的新型 $\alpha$ 谱仪是通过不同线路系统把几个探测器接在一个多道分析器上, 每个探测器所占道数是按需要的能量范围来分配的。有关 $\alpha$ 能谱的详细测量技术, 可参考文

献<sup>[1]</sup>。

### 二、用于 $\alpha$ 谱仪分析的样品预处理 及源的制备

环境生物样品中放射性核素的浓度是极低的, 因此, 在对这些样品进行放射性强度分析时, 进行样品的富集、分离、提纯等预处理是必要的, 这不仅关系到测量的精确度, 往往对分析结果也有着举足轻重的影响。对于不同的元素, 不同形态的样品, 预处理的方法也不尽相同<sup>[2]</sup>。对于铀和钍来说, 土壤和植物样品通常可在450~500℃条件下灰化, 用8 mol/L硝酸浸取。而生物材料(尿和组织)用硫酸湿法灰化, 或者在氧化剂(如亚硝酸钠或过氧化氢)存在下的硝酸湿法灰化。骨在500℃灰化后用盐酸和硝酸浸取。对于气溶胶或滤尘器中的高熔点铀化合物, 用硝酸-氢氟酸混合物处理或用氟化钠和高氯酸处理。水样中的铀可用氢氧化铁在pH10条件下共沉淀进行预富集。生物样品中的钪通常用无机酸湿法灰化进行溶解。对于镅和镅等, 因其仅以三价形式存在, 并且易于在无机酸中溶解, 因而可采用与铀相近的程序进行处理。

$\alpha$ 能谱法测量的源常用直接蒸发法和电沉积法制备。铀和钍的电沉积可在甲酸铵、草酸铵、氯化铵或这些电解质的混合物中进行。如果在纯化的最后阶段仍有铁存在, 则可将硫氰酸盐溶液加到1,2-二氯乙烷-聚乙二醇中通过萃取消除铁。钪、镅和重铈系元

素的沉积通常是在硫酸铵或氯化铵中进行的,后者对于镭源的制备更为适用。

### 三、铀、钍的同位素分析

天然存在的铀同位素为 $^{238}\text{U}$  ( $T_{1/2}$ 为 $4.47 \times 10^9$ 年)、 $^{234}\text{U}$  ( $T_{1/2}$ 为 $2.45 \times 10^5$ 年)和 $^{235}\text{U}$  ( $T_{1/2}$ 为 $7.04 \times 10^8$ 年)。钍的同位素为 $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2}$ 为 $1.41 \times 10^{10}$ 年)、 $^{228}\text{Th}$  ( $T_{1/2}$ 为191年)、 $^{234}\text{Th}$  ( $T_{1/2}$ 为24天)、 $^{230}\text{Th}$  ( $T_{1/2}$ 为 $8.0 \times 10^4$ 年)、 $^{231}\text{Th}$  ( $T_{1/2}$ 为25.5小时)和 $^{227}\text{Th}$  ( $T_{1/2}$ 为18.7天)。这些同位素除 $^{231}\text{Th}$ 和 $^{234}\text{Th}$ 外,都放出 $\alpha$ 射线,因此,在环境和生物样品的铀、钍同位素分析中,通常是用离子交换、溶剂萃取等分离方法进行纯化,然后电沉积制源,进行 $\alpha$ 射线能谱分析。虽然早期使用的荧光法和中子活化法均能测定ng量的铀,但这两种方法不能测定铀的单个同位素浓度。考虑到确定环境样品和生物组织中同位素的相对含量对于研究铀的来源很有参考价值,所以, $\alpha$ 谱仪法就显得更为有用。

Gavini等人〔3〕采用 $^{232}\text{U}$ 示踪法测定了大气中浮尘、水、煤、植物中的铀同位素。在用盐酸体系阴离子交换法提取铀时,只获得了较低的回收率。Hashimoto等人报道了用TOA萃取,同时测定钍、铀同位素的方法。Sill曾用Alquat-336测定铀。Narayani等人〔4〕推荐一种测定人体软组织中铀同位素的分析程序。该方法是用硝酸和硫酸的混合物处理样品,用三月桂胺-二甲苯溶液萃取,最后用连有面垒硅二极管和多道分析器的 $\alpha$ 谱仪测量计数,确定铀的同位素组成。该作者曾将这种方法应用于包括肺、肝脏、淋巴结、脾脏、肾、甲状腺和性腺等各种人体组织中,获得了较好的放射化学回收率。Sachett等人〔5〕报道可用载有TOPO的醋酸氯乙稀膜进行铀的提取,从而取代常规的电沉积方法,用于制备适于 $\alpha$ 谱仪测量的薄源,获得了较好的回收率。简单改变提取条件,

用同样的方法也可以测定钍和钷。对于钍同位素的测定,Wrenn等人〔6〕用三月桂胺萃取,Durham等用Alamine-336萃取、盐酸体系中阴离子交换法进行分离,所获得的检出限为:固体样品 $3.7 \times 10^{-4}\text{Bq/g}$ ,液体样品 $0.74\text{Bq/g}$ 。

### 四、超铀元素分析

环境和生物样品中存在天然的超铀元素,其中较为重要的核素是 $^{239}\text{Pu}$  ( $T_{1/2}$ 为 $2.4 \times 10^4$ 年), $^{240}\text{Pu}$  ( $T_{1/2}$ 为 $6.6 \times 10^3$ 年)和由 $^{241}\text{Pu}$ 生成的 $^{241}\text{Am}$  ( $T_{1/2}$ 为433年)。这些核素除放射 $\alpha$ 射线之外,还有低能 $\gamma$ 射线,因此,既可用 $\alpha$ 谱仪分析,也可用 $\gamma$ 探测器测量。

在离子交换分离和 $\alpha$ 射线能谱测定方面,Holm等用甲醇硝酸体系阴离子交换法进行分离,除研究了海水、海藻和海底沉积物中 $^{241}\text{Am}$ 和 $^{244}\text{Cm}$ 的测定外,还研究了Th、U、Np、Pu、Am、Cm的分组分离法。Yamamoto〔7〕为了分析海水、土壤、植物中的 $^{239}\text{Pu}$ 和 $^{241}\text{Am}$ ,用 $^{238}\text{Pu}$ 和 $^{244}\text{Cm}$ 作为示踪剂,用硝酸体系对Pu、用甲醇-硝酸和甲醇-硫氰酸铵-盐酸体系对Am进行了分离提纯,回收率分别达到71%和75%以上。Mathew〔8〕等用 $^{242}\text{Pu}$ 、 $^{243}\text{Am}$ 作示踪剂,用磷酸铋(Ⅲ)共沉淀法和硝酸体系阴离子交换法分析了海水及沉积物中的Pu、Am、Cm。Anderson等〔9〕用氢氟酸-高氯酸分解样品,氢氧化物共沉淀、盐酸和硝酸体系阴离子交换法分离富集,分析了海水悬浮物和沉积物中的Pu和其它天然锕系元素。

在溶剂萃取分离方面,Singh等报道了生物试样和沉积物中放射性核素的分析方法。该方法用氢氧化铁共沉淀捕集Pu,再用三月桂胺萃取四价态的钍。Sill等人〔10〕对土壤样品用氟化钾和焦硫酸熔融、对水样用氢氧化铁共沉淀捕集后,再用硫酸钡共沉淀法浓缩,最后用Aliquat-336萃取。Hashim-

ato等为了分析土壤中的Pu、U同位素,加入 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{235}\text{U}$ 作示踪剂,经酸浸取后,用8 mol/L硝酸-TOA萃取分离。Bernabee等人<sup>[11]</sup>介绍了一种快速测定生物和环境样品中镅-镅、钚和钍的方法:样品经处理后,用15%HDEHP正庚烷溶液萃取, $\text{HNO}_3$ -溴酸钠溶液反萃,通过测量各种核素的 $\alpha$ 谱计算其含量。最近, Sekine等人<sup>[12]</sup>用三正辛胺和噻吩甲酰三氟丙酮连续分离土壤样品中的钚和镅,然后在甲醇-硝酸介质中用离子交换法将镅从稀土元素中分离出来。用连有多道分析器的硅面垒探测器测量活度。对几种标准参考样品中 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ 和 $^{241}\text{Am}$ 的测量结果验证了方法的可靠性。钚的平均回收率为81%,镅为59%。

## 五、镭与其它天然放射性核素的分析

天然存在的镭同位素为 $^{223}\text{Ra}$ ( $T_{1/2}$ 为2.7天),  $^{224}\text{Ra}$ ( $T_{1/2}$ 为3.66天),  $^{226}\text{Ra}$ ( $T_{1/2}$ 为1600年)和 $^{228}\text{Ra}$ ( $T_{1/2}$ 为5.76年),除了 $^{228}\text{Ra}$ 外,其它同位素均为 $\alpha$ 辐射体,其中半衰期最长的 $^{226}\text{Ra}$ 是环境放射性物质中最值得重视的核素。作为镭的分析方法,通常可分为三种,即:①直接测定镭放出的 $\alpha$ 射线;②测定由镭生成的放射性稀有气体;③测定由镭及其衰变产物放出的 $\gamma$ 射线。本文仅涉及第一种方法。

Koide等人曾用镭示踪法对海水和海底土壤中镭的同位素进行了测定。该方法采用磷酸铵共沉淀、离子交换法分离提纯,用异丙醇分子电沉积法制源。Joshi<sup>[13]</sup>则用阳离子交换法分离提纯水中镭,然后用硫酸钡镭共沉淀法进行测定。Higuchi等人<sup>[14]</sup>研究出一种用阳离子交换树脂富集、液体闪烁计数和 $\alpha$ - $\beta$ 符合计数测定环境水样中镭的方法。镭的富集和纯化大约需要2小时,检测限达每升水 $1.48 \times 10^{-3} \text{Bq}^{226}\text{Ra}$ ,其回收率可达100%,且具有较好的重现性。

$^{231}\text{Pa}$ ( $T_{1/2}$ 为 $3.24 \times 10^4$ 年)是射线能

量为5 MeV的 $\alpha$ 辐射体,在铀采矿过程中进入环境。由于其衰变链中包括9个 $\alpha$ 辐射体,6个 $\beta$ 辐射体和10个 $\gamma$ 辐射体,因而给 $^{231}\text{Pa}$ 的测量带来了一定的困难。Gies等人<sup>[15]</sup>报道,生物样品经过灰化、阴离子交换分离后,用Aliquat-336可以在存有子体时选择性萃取 $^{231}\text{Pa}$ 。Sill也曾用 $^{233}\text{Pa}$ 作示踪剂分析了铀矿石、水、大气浮尘、骨灰中的 $^{231}\text{Pa}$ 。

环境样品中另一个常见的高毒性 $\alpha$ 核素就是 $^{210}\text{Po}$ ,该核素是 $^{238}\text{U}$ 的子体核素,其放射毒性仅次于 $^{226}\text{Ra}$ 和 $^{228}\text{Ra}$ ,因而在大气和水中 $^{210}\text{Po}$ 的浓度应受到严格控制。

早期测定 $^{210}\text{Po}$ 的方法是用氯化亚锡使钋与碲或硒形成共沉淀,然后在约0.5 mol/L的盐酸中将钋沉积在银片上,用正比计数管测量;近年来则采用焦硫酸盐熔融,氯化三月桂胺萃取分离钋,然后将其沉积在银片上,以面垒探测器测量 $\alpha$ 计数,用 $^{208}\text{Po}$ 或 $^{209}\text{Po}$ 示踪剂测定回收率和计数效率。Case<sup>[16]</sup>等人推荐一种溶剂萃取与 $\alpha$ 液体闪烁谱仪相结合测定各种类型物质中 $^{210}\text{Po}$ 的方法。用0.2 mol/L三辛基氧化膦-甲苯溶液在7 mol/L磷酸-0.01 mol/L盐酸体系中可完成 $^{210}\text{Po}$ 的富集和与干扰元素的分离,用一种抑制光-电本底的 $\alpha$ 液体闪烁谱仪测量5.3 MeV的 $\alpha$ 粒子。方法的相对标准偏差约为1.2%,探测下限为 $1.406 \times 10^{-4} \text{Bq}$ 。

## 六、小 结

本文较系统地介绍了 $\alpha$ 谱仪技术在生物环境样品放射性核素测定中的应用情况。随着仪器分析技术的进展和计算机的广泛应用, $\alpha$ 谱仪技术在环境、生物样品的放射性核素测量中可望得到进一步发展。

## 参 考 文 献

1. Holm E, Int J Appl Radiat Isot 1984, 35:285
2. Regge PDe, et al, Nucl Instrum Methods

(下转第24页)

雌鼠：获 $^{131}\text{I}$ 和 $^{125}\text{I}$ 组的一般状态、行为、体重与对照组无异。第一组，获 $^{131}\text{I}$ 者，14个月后可确定有性周期障碍的初期指征，第16个月时10只鼠中的1只在卵巢出现持久性滤泡并伴有稳定性发情的无卵性周期，此鼠2个月后发现乳腺纤维瘤；获 $^{125}\text{I}$ 者14~15个月后出现性周期障碍，18个月时1只雌鼠发生乳腺肿瘤，且伴有脑垂体瘤（催乳激素瘤）。获 $^{131}\text{I}$ 者的第二组在10个月时出现性周期改变初期指征，16个月时9只鼠中3只出现持续发情的无卵性周期，18个月时增至6只，2个月后其中3只出现乳腺肿瘤，并都合伴有脑垂体瘤—催乳激素瘤；获 $^{125}\text{I}$ 者15个月出现卵巢功能障碍，18个月时7只鼠中5只出现无卵性周期，到实验末期发生乳腺瘤，其中2只伴有脑垂体瘤。

可见， $^{125}\text{I}$ 和 $^{131}\text{I}$ 在致癌作用上有相等的生物效应，但性别差异可发生不同种类肿瘤。大剂量的 $^{131}\text{I}$ 可引起明显的甲状腺实质硬化，伴有甲状旁腺增大，而 $^{125}\text{I}$ 引起的组织硬化不象 $^{131}\text{I}$ 那么明显，但腺体机能明显抑制，甲状旁腺与对照组无差异。

〔刘学成摘 李 章校〕

#### 008 广泛转移瘤的半身放疗 [英]/Winkins MF ...//Clin Radiol.—1987, 38.—267~8

作者对1982年1月到1984年9月间接受半身放疗的107名患疼痛性骨转移瘤患者作了回顾性调查。

采用超高压放疗，FSD/SSD为140~160cm，没有采用肺修正因子。中间平面剂量上半身为单次6Gy，下半身为单次8Gy。根据患者的部位，人为

地以脐为中心作为上下半身的分界线。下半身野延伸到膝部，除症状低于这个水平，上半身野延伸到颌骨下缘，包括颈椎，但不包括头颅，除非有颅部转移。全身骨骼都疼痛的患者先治疗最痛的一半。

治疗效果按缓解程度分为4级：I级为无疼痛；II级为疼痛大部减轻；III级为疼痛部分减轻；IV级为无改变或进展。仅把I、II级缓解的患者认为治疗有效。I级或II级缓解者为82%，平均缓解期为5.9个月（1周到25个月），其中前列腺癌患者的I级和II级缓解占85%。55名可评价的前列腺癌患者中有30名在随访期内长期维持疼痛缓解，大多数维持到死亡。

半身放疗对广泛的骨转移是一种简单的姑息治疗，并且不需要多次往返于医院诊治。这种治疗有很好的耐受性，治疗症状仅为恶心（上半身）和腹泻（下半身），但这些症状都很快消失。这些患者中都没有发现有肺部毒性，治疗前也没有必要用类固醇或静脉输液。

疼痛的缓解常很戏剧性，一般放疗后24小时内就能看到效果。严重患者的顽固性疼痛区往往要附加放射。有些患者的疼痛是由于骨破坏而不是疾病进展，单用放疗不可能使疼痛完全缓解。虽然延长存活不是这种治疗的主要目的，但大多数治疗有效的患者的存活时间比治疗无效者长。

姑息性半身放疗对广泛转移的各种肿瘤都有效，但最有效的还是对病程相当长的肿瘤患者，象前列腺癌和乳腺癌。

〔王 翔摘 王积停、宣典发、孙世则校〕

（上接第14页）

Phys Res 1984, 223:181

3. Gavini MB, et al; J Radioanal Chem 1981, 67:437

4. Narayani P, et al; Talanta 1983, 30: 271

5. Sachett IA, et al; Health Phys 1984, 46: 133

6. Wrenn ME, et al; Anal Chem 1978, 50: 1712

7. Yamato A; J Radioanal Chem 1982, 75: 265

8. Mathew E, et al; J Radioanal Chem 1981, 62:267

9. Anderson RF, et al; Anal Chem 1982, 54:1142

10. Sill CW, et al; Anal Chem 1979, 51: 1307

11. Bernabee RP; Health Phys 1983 44:688

12. Sekine K, et al; Talanta 1987, 34:567

13. Joshi LU, et al; J Radioanal Chem 1983, 76:73

14. Higuchi H, et al; Anal Chem 1984, 56: 761

15. Gies RA, et al; Health Phys 1984, 46: 928

16. Case GN, et al; Talanta 1982, 29:845