

铀测量过程中影响因素的分析和仪器使用注意事项

黄福琴¹, 何曼丽², 王利华³, 朱晓翔³中图分类号: TL75⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1004-714X(2011)02-0240-02

【摘要】 目的 探讨铀测量过程中的诸多影响因素以及两种测量仪器的使用事项。方法 依据有关液体激光荧光法国家标准。结果 液体样品中铀的影响因素可以区别对待,不同仪器对应不同的注意事项。结论 去除有机物,控制酸度条件,掌握稀释效应规律,降低干扰物质的浓度,可有效减少甚至消除干扰。

【关键词】 荧光分析仪; 荧光增强剂; 有机物; 稀释效应; 注意事项

江苏的江河湖海众多,重工业及化工企业很多,对环境水系造成的污染是有目共睹的,水质的富营养化日趋严重,给我们带来监测的困难。随着稀土的用途越来越广,人类开采矿石的冶炼活动也越来越频繁。江苏是稀土伴生矿物冶炼企业大省,铀、钍和稀土共生,铀、钍等天然核素会在中间产品和废物中有所富集,从而造成天然放射性对工作场所和周围环境的污染。铀的监测不可缺少,这就要求我们与时俱进,不断地探索,发现问题,解决问题。保证江苏的辐射环境安全。因此对稀土伴生矿物冶炼企业的监测是我省辐射环境监测重点之一。

由于排放废水成分非常复杂,对监测结果的干扰越来越受到人们的重视。稀土分离过程主要采用有机物或酸,产生的废水中有机物的含量很高,酸性很强。对环境质量的监测,我们主要从其处理后的废水和 3 个断面水来判定它的排放情况,以确保企业不对水环境造成辐射污染。

作者单位:1 江苏省辐射环境保护咨询中心,江苏 南京;2 中国人民解放军理工大学理学院;3 江苏省辐射环境监测管理站
作者简介:黄福琴(1963~),女,江苏南京人,工程师,从事放射化学分析工作。

量方法有以下几点不同:

(1) 以前测量的是离体血样,且需要标准源对测量仪器进行效率刻度。在该方法中,我们针对整个活狗进行照射,再取样,来模拟人体受照条件,且避免了对仪器进行效率刻度。

(2) 用狗血代替人血有一定的依据,两者在成份上相似。狗的生理指标比较稳定,其不同年龄、不同性别的比格狗的血钠含量略有差异,取其平均值为 $(3.71 \pm 0.69) \text{ mg/mL}^{[4]}$ 。而人的血钠浓度约为 $(2.21 \pm 0.33) \text{ mg/mL}^{[5]}$ 。狗的血钠浓度为人的血钠浓度的 1.19~2.34 倍。血钠浓度对剂量估算的影响要进一步研究。

(3) 本文中只给出本实验条件下的计数率与狗受照剂量的关系,只适合本实验条件下的测量。如果更换测量装置,应该先导出计数率与活度之间的关系,再求得活度与受照剂量的关系。

(4) 由于狗的形体尺寸与人的尺寸存在差异,这一因素在实际应用时也应重点考虑。一种观点是,小的表面积与体积的比值补偿了大的俘获几率,对受照体的活度变化没有显著贡献^[6]。另一种观点是,不同尺寸模型对于相同能量贡献的入射中子来说,从²⁴Na 的比活度到剂量的转换差别小于 15%^[7]。

本文仅仅对²⁴Na 的测量作了一些简单的比较和思考,对当前测量使用的方法作一个提炼和概括,为后续的实验做准备。但测量时间对 cpm 值的影响等需要考虑的问题还没有解决,实验动物与人体之间的差异究竟是多大,需要在下一步实验中加以解决,给出定量的结果。

在意外中子照射情况下,探索了人体受到的中子照射剂量

1 材料与方法

1.1 测量原理 水样品中的铀是以铀酰离子(UO_2^{2+})的状态存在的,在 pH7~9 的条件下, UO_2^{2+} 与荧光增强剂形成一种简单的稳定的络合物,在光源辐射激发下发出峰值波长为 500nm、520nm、546nm 的绿色荧光,其强度与样品中铀浓度成正比,在同一体系中将被测铀浓度直接与已知铀浓度相比较的标准加入法测定铀的含量。

1.2 测量方法 采用 GB 6768-86 中的液体激光荧光法。

1.3 仪器 ①紫外光型微量铀分析仪:使用进口紫外光做光源,光源产生的是紫外脉冲光;②激光型微量铀分析仪:使用激光做光源,光源采用的是氮分子激光器,发出的是脉冲激光,激光波长为 337.1nm。

1.4 铀荧光增强剂 在特定的化学体系中,能增强铀的受激发光强度的试剂,荧光增强倍数不小于 100 倍。此荧光增强剂是磷酸盐的一种,亦作为缓冲溶液,可调节样品的 pH 值。

2 测量影响因素

2.1 有机物对测量的影响 在测量过程中,我们发现,对自来

水与固定测量条件下的计数率的关系,适用于快速为照射事故后的医学救护提供具有较高可信度的剂量学数据。

参考文献:

- [1] 国际放射防护委员会第 74 号出版物. 外照射放射防护中使用的换算系数 [P]. 北京:原子能出版社,1998:67-96,242-275.
- [2] Cross WG, Ing H, Sodium activation in the human body [J]. Radiation Protection Dosimetry, 1985, 10(1):235-270.
- [3] IAEA. Calibration of Radiation Protection Monitoring Instruments. Safe Reports Series No. 16 [P]. 2002.
- [4] 王东平, 吴娜, 隋丽华, 等. 成年比格犬血液生理生化指标的测定 [J]. 实验动物科学与管理, 2005, 22(2):12-15.
- [5] Wang Jixian, Chen Rusong, Zhu Hongda, et al. Data of anatomical physiological and metabolic characteristics for chinese reference man [M]. The First Edition. Beijing: Atomic Energy Press, 1998:1-6, 177-195.
- [6] Feng Y, Brown KS, Casson WH, et al. Determination of Neutron dose from criticality accidents with bioassays for sodium-24 in blood and phosphorus-32 in hair [Z]. ORNL TM-12028, 1993.
- [7] Takahashi F, Endo A, Yamaguchi Y, et al. Dose assessment from activated sodium within a body in criticality accidents [J]. Radiation Protection Dosimetry, 2003, 106:197-206.

(收稿日期:2010-11-26)

来水和地下水的监测,两种监测仪器测量结果符合性较好,但是对地表水和排放废水的监测,两种设备监测结果偏差较大。随着监测工作的深入开展,监测技术和仪器性能的提高,对同一批次的样品,分别采用两种仪器同时测量,测量结果见表 1。

2.2 氢氧化物沉淀对测量结果的影响 由于荧光增强剂,是一种特定的磷酸盐,一般多为强碱弱酸盐。当加入到样品中时,有时会产生白色絮状不容物,我们知道,大多数碱的溶解度都不大。溶液中加入荧光增强剂后,产生了同离子效应,所以有白色沉淀。资料说, pH = 4 ~ 5 时 稀土氯化物(YCl₃、LaCl₃) 在碱金属的缓冲溶液中,有絮状物沉淀。(估计是氢氧化镧)

实验过程中产生了沉淀,测量就进行不下去。我们尝试通过改变离子浓度来达到目的。发现,适当将样品稀释后,测量能够进行下去。现将类似现象积累起来,列为表 2。

表 1 两种仪器测量同一种样品结果比较(单位: Bq/L)			
样品号	激光型微量铀分析仪	紫外光型微量铀分析仪	
		未去有机物	已去有机物
1	2.3E-01	8.6E-01	3.2E-01
2	3.0E-02	7.2E-02	1.1E-02
3	6.2E-03	6.6E-02	8.9E-03
4	8.2E-03	4.0E-02	2.8E-2
5	7.8E-03	1.2E-02	3.3E-03
6	1.6E-02	1.3E-01	2.6E-02
7	7.2E-02	2.9E-02	5.6E-02
8	2.6E-01	结果为负值	1.8E-01
9	3.4E-02	结果为负值	2.0E-02
10	3.5E-00	结果为负值	1.9E-00

表 2 测量中产生氢氧化物沉淀的样品铀的荧光强度 N											
样品号	稀释 1 倍		稀释 5 倍			稀释 10 倍			稀释 20 倍		
	N1	N2	N1	N2	N3	N1	N2	N3	N1	N2	N3
1	212	329 (有絮状物)	130	140	256	/			/		
2	194	1413(有絮状物)	131	189	385	/	/				
3	123	426(有絮状物)	116	152	296	/					
4	119	122(有絮状物)	114	116(有絮状物)		108	3795	3904	/		
5	183	221(有絮状物)	163	177(有絮状物)		125	258	387	/		
6	133	145(有絮状物)	124	196(有絮状物)		118	486	564	/		
7	137	342(有絮状物)	121	289(有絮状物)		105	245(有絮状物)		103	288	298
8	178	289(有絮状物)	165	251(有絮状物)		152	312 (有絮状物)		131	145	356
9	155	198(有絮状物)	122	214(有絮状物)		118	486 (有絮状物)		106	179	264
10	120	1326(有絮状物)	111	1239(有絮状物)		127	1222(有絮状物)		107	123	260

2.3 pH 值及其他对测量结果的影响 有些样品,是因为测量进行到第三步时, 荧光计数反而低了下去,导致测量失败。后来发现,是因为溶液的酸性过强。通过适当稀释,使测量得以完成。类似现象归类为表 3。

表 3 测量中 pH < 3 及有其他干扰的样品铀的荧光强度 N															
样品号	稀释 1 倍			5 倍			10 倍			20 倍			50 倍		
	N1	N2	N3	N1	N2	N3	N1	N2	N3	N1	N2	N3	N1	N2	N3
1	265	326	323(PH < 3)	/			133	221	273	/			/		
2	135	138	136(PH < 3)	116	130	196	/			/			/		
3	/			285	265	259	167	190	185	114	137	141	/		
4	/			104	104		107	107		211	209		/		
5	134	135	135	135	170	431	/			/			/		
6	117	141	138	115	133	131	98	107	162	/			/		
7	/			/			/			80	120	117	143	162	205
8	/			/			118	181	431	/			/		
(海水)															
9	/			/			117	194	415	/			/		
(海水)															

3 结果与建议

3.1 结果 由表 1 可见,同一批样品采用两种不同监测仪器测量,部分监测结果误差很大,考虑到样品中可能是有机物,造成对紫外光型微量铀分析测量干扰大,对样品进行去有机物后再测量,激光铀分析仪和紫外光微量铀分析仪测量结果误差较小。由此可见,有机物,是造成对紫外光型微量铀分析仪的测量干扰大的影响因素之一。

由表 2,通过样品稀释,溶液中的不溶物浓度降低了,再进行测量,进而完成实验。可见,氢氧化物沉淀,是造成对测量干扰大的影响因素之二。

由表 3,通过样品稀释,溶液的酸性减小了,再进行测量,可以达至完成。说明 PH < 3 及有其他干扰的样品,是造成对

测量干扰大的影响因素之三。

3.2 讨论

(1) 有机物对有紫外光源的分析仪干扰非常明显,对有激光光源的分析仪干扰不明显。有机物使荧光强度增强,计算结果偏高,称为正干扰;有的样品中有机物含量较高、同时有铁、锰、氯离子的存在,而铁、锰、氯离子能明显吸收紫外光,会熄灭铀的荧光,使铀的荧光强度降低,计算结果为负值,即内滤效应,称为负干扰。所以当有机物含量较高时,具有双重作用。

(2) 酸度过强的样品通过稀释的办法,在近中性条件下才可进行测量。因为本方法要求样品的 pH 值在 3 ~ 10,样品加入荧光增强剂(作为缓冲溶液,可调节样品的 pH 值) 后,荧光增强剂和 UO₂²⁺ 络合物荧光最高灵敏区为 pH 6.9 ~ 9.2; 铀含量高的样品,也可采取降低仪器灵敏度和适量稀释的办法进行测量; 铀含量相对低而熄灭剂含量高的样品,如海水,氯离子的熄灭干扰严重,也采用稀释的办法进行测量。

(3) 表 2、表 3 中样品都是应用稀释效应规律,即采取降低干扰物质的浓度,有效减少甚至消除干扰的办法。对样品适当稀释,灵敏度不但不会降低,反而会大大提高,但稀释倍数过大,灵敏度会显著下降,所以要采取逐级稀释的办法,把实验误差尽可能减小。

我们所涉及到的大量样品—环境水样品和稀土厂断面水样品,铀浓度均非常低(< 1ng/ml),试液很不稳定,任何物理扰动,如过滤、分取、加酸加碱调酸度,甚至稀释都有可能引起铀的损失(如吸附) 和污染。所以,样品以取原始样品为宜。

特别注意: 稀土厂的废水样品,成分复杂,不仅干扰物很多—包括有机物,铁、锰、氯离子等,酸性、碱性也很强。所以,测量时要特别区分。

4 注意事项

(1) 使用紫外脉冲荧光微量铀分析仪,在紫外光照射下产生荧光的物质比较复杂,带来结果的偏离。因此有机物高的样

亚急性甲状腺炎 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 和 ^{99m}Tc -MIBI 联合显像的临床评价

叶万忠 谢天豪 范益军 沈国平 赵 燕 王石红

中图分类号: R814.43 文献标识码: B 文章编号: 1004-714X(2011)02-0242-01

【摘要】 目的 通过对亚急性甲状腺炎患者行甲状腺 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 显像和 ^{99m}Tc -MIBI 显像的结果分析,探讨其对亚甲炎诊断的临床价值。方法 对 49 例亚甲炎患者行 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 显像和 ^{99m}Tc -MIBI 显像,利用 ROI 技术得出甲/唾比,再分别与正常对照组及甲减对照组进行统计学处理。结果 亚甲炎患者的 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 显像甲/唾比与正常对照组差异有统计学意义($P < 0.05$),但与甲减对照组相比无显著差异;亚甲炎患者的 ^{99m}Tc -MIBI 显像甲/唾比与正常对照组差异无统计学意义,但与甲减对照组相比差异有统计学意义($P < 0.05$)。结论 甲状腺 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 显像和 ^{99m}Tc -MIBI 显像的联合应用对于诊断与鉴别诊断亚甲炎有着重要的临床价值,并为评价亚甲炎的病程和疗效观察提供有价值的依据。

【关键词】 $^{99m}\text{TcO}_4^-$; ^{99m}Tc -MIBI; 亚急性甲状腺炎; 显像

亚急性甲状腺炎(亚甲炎)是临床上常见的甲状腺疾病,过去对本病的诊断和治疗后随访主要根据临床表现、活组织检查、甲状腺摄碘试验和血清甲状腺激素浓度测定等,我们在甲状腺 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 常规显像时,发现亚甲炎患者其甲状腺多不显影或显影较淡,而再用 ^{99m}Tc -MIBI 显像可获得较好的甲状腺影像。为此,我们对 2005 年 5 月~2009 年 12 月间 49 例亚甲炎患者进行了 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 显像和 ^{99m}Tc -MIBI 显像,并对其结果进行了分析。

1 资料与方法

1.1 正常对照组 20 例 男 8 例,女 12 例,平均年龄 30.3 (19~72) 岁,均无内分泌系统疾病,为我院同期 ^{99m}Tc -MIBI 心肌显像病人。

1.2 甲状腺机能减退(甲减)患者 10 例 男 4 例,女 6 例,平均年龄 37.5 (22~77) 岁,其中原发性甲减 8 例,继发性甲减 2 例,均为临床确诊和穿刺病理证实。

1.3 亚甲炎患者 实验组 I 37 例,男 12 例,女 25 例,平均年龄 35.4 (14~69) 岁,血清 T_3 、 T_4 升高而 TSH 降低,甲状腺摄 ^{131}I 率降低,临床均有甲状腺肿大,质中~硬,压痛,疼痛放射至下颌及颈部,伴发热、乏力等全身症状。细针穿刺病理学检查诊断为亚急性肉芽肿性甲状腺炎。实验组 II 12 例,男 4 例,女 8 例,平均年龄 37.6 (20~58) 岁,血清 T_3 、 T_4 升高而 TSH 降低,甲状腺摄 ^{131}I 率降低,甲状腺大小基本正常,质软,无明显压痛,有怕热、出汗等症状,细针穿刺病理学检查诊断为亚急性

淋巴细胞性甲状腺炎。按亚甲炎治疗均有效。

1.4 显像药物 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 淋洗液由中国原子能科学研究院提供, ^{99m}Tc -MIBI(甲氧基异丁基异腈)由江苏省原子医学研究所提供。

1.5 显像方法 采用飞利浦双探头 SKYlight SPECT 配低能通用型准直器。先进行甲状腺 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 常规显像,经肘静脉“弹丸”式注入 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 111MBq 后以 1 帧/3s 连续摄 16 帧血流像,30min 后摄静态像。间隔 2d 后同样方法和条件行 ^{99m}Tc -MIBI 显像。

1.6 图像处理 用感兴趣区(ROI)法分别得出甲状腺(分别左右叶后取平均值)和唾液腺的计数值(平均计数/像素),再求出甲状腺/唾液腺值(甲/唾比)。

1.7 统计学处理 将亚甲炎的实验组 I、II 的显像结果甲/唾比分别与正常对照组、甲减对照组作 t 检验。

2 结果

正常对照组 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 显像和 ^{99m}Tc -MIBI 显像见甲状腺显影清晰,未见异常浓聚或稀疏区,甲/唾比结果分别为 2.04 ± 0.35 和 2.10 ± 0.46 。甲减对照组 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 显像和 ^{99m}Tc -MIBI 显像见甲状腺几乎不显影,甲/唾比结果分别为 0.52 ± 0.14 和 0.55 ± 0.19 。实验组 I 28 例 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 显像见甲状腺不显影或放射性分布不均匀,7 例表现为局部或单侧“冷结节”,甲状腺边界欠清晰,2 例甲状腺形态、大小基本正常,边界尚清晰,甲/唾比结果为 0.50 ± 0.33 ,与正常对照组相比 $P < 0.05$; ^{99m}Tc -MIBI 显像见甲状腺正常显影,未见异常浓聚或稀疏区,甲/唾比结果为 2.02 ± 0.41 ,与甲减对照组相比 $P < 0.05$ 。实验组 II 12 例 $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 显像和 ^{99m}Tc -MIBI 显像见甲状腺形态、大小基

作者单位: 卫生部核医学重点实验室、江苏省分子核医学重点实验室、江苏省原子医学研究所附属江原医院,江苏 无锡 214063
作者简介: 叶万忠(1968~),男,副主任医师,学士,从事临床核医学诊断治疗工作。

品,须进行去除有机物的预处理,在增大工作量的同时,还会增加铀的污染和损失,影响分析质量。

该仪器需要交流供电,电波波形为正弦波,波形畸变小于 5%,如果稳压器产生的电波是方波或锯齿波,则仪器不能正常测量。选择稳压器时特别要注意这点。

(2) 激光具有能量高、单色性好的特点。在 337nm 的激光脉冲的激发下,有机物(腐植酸)也会发出很强的蓝色荧光,光峰约为 447nm,若在样品池和光电倍增管之间置一滤色片,能将 490nm 以下的有机物荧光滤掉,其余部分同铀峰重叠形成正干扰,但寿命极短。所以在仪器中设立延迟线路,利用时间分辨荧光技术可消除一定的有机物干扰。因此,使用激光荧光微量铀分析仪可直接测量,简化操作,同时水样品不需预处理,

减少铀的污染和损失,加大干扰的允许量。

但是使用该仪器时一定要配备稳压器,偏差 $\pm 3.2\text{V}$ 。低于 220V 电压时,激光能量也随之下降,样品的加标回收率在 70%~80% 之间,结果偏低,影响分析质量;超过 220V 电压时,激光能量过强,仪器读数极不稳定,无法正常测量。

参考文献:

- [1] EJ/T550-91 激光荧光法直接测定土壤中铀[S].
- [2] 裴玲云,张乃昌. 紫外脉冲荧光微量铀分析仪及其应用[J]. 铀矿地质, 2003, 7.
- [3] GB6768-86 水中微量铀分析方法[S].
- [4] EJ/T823-94 激光荧光微量铀分析仪[S].

(收稿日期: 2011-01-06)