

尿中氚含量的两种测定方法及比较

苏 锋,花 威,郑传城,王 旭,文万信

中图分类号: R144 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2009)03-0280-02

【摘要】 目的 为了保证从事涉氚工作人员的健康,为常规监测探索一种快速、方便而又可靠的制样和测量方法。方法 采用常规蒸馏脱色(使用氧化回流蒸馏)和不脱色猝灭校正两种方法预处理尿样后进行液闪测量、统计分析两者测量结果。结果 上述两种不同尿样预处理后,测得的结果差异无统计学意义。结论 这两种测定方法均可用于核设施工作人员及涉氚工作人员的常规检测。但不脱色猝灭校正法在操作上要比常规蒸馏脱色法更为简捷且省时省力,适合对大量样本进行短时间的制样、测量、分析。

【关键词】 尿氚;液体闪烁;猝灭校正;蒸馏脱色;监测

Monitoring and Comparison of Tritium Content in Urine. SU Feng, HUA Wei, ZHENG Chuan-cheng et al. School of Radiation Medicine and Public Health, Soochow University, Suzhou 215123, China

【Abstract】 Objective To ensure the health of staff engaged in tritium, the purpose of experiment is to find out a fast, convenient and reliable sample preparation and measurement methods for such routine monitoring. Methods We use the conventional distillation decolorization and non-decoloration quenching correction methods dealing with urine sample and then carried out the urine sample liquid scintillation measurements statistical analysis between the two measurements. Results

By using above two different methods of sample pretreatment, the results that we measure tritium in urine sample are not obviously different in comparison. Conclusion The above two different methods can be used for nuclear facilities staff and staff related to conventional tritium detection. However, non-decoloration quenching correction method is simpler and less in time and manpower than the conventional distillation method in operation. It is suitable for a large number of samples prepared, measured and analyzed in a short period of time.

【Key words】 Urine Tritium; Liquid Scintillation; Non-Decoloration Quenching Correction; Distillate Decoloration; Monitoring

氚是我们所知的最弱的 β 发射体,其半衰期为12.43 a。氚的 β 射线的在空气中的最大射程约为5 mm,在水或软组织中的最大射程仅为0.005 mm。而这个射程使得氚对于人体的外照射危害几乎为零。因此,氚的危害仅在于其被人体吸入或摄入后所产生的内照射。

测量尿氚浓度普遍采用的是液闪计数法^[1-3],但是对原尿样品的预处理上却存在着许多不同的方法。有氧化蒸馏法^[4]、亚沸腾蒸馏法^[5]、活性碳脱色法甚至直接测量法等。其中氧化蒸馏法、亚沸腾蒸馏法操作过程复杂且费时费力;活性碳脱色法的脱色时间很长且脱色效果也不甚理想;而直接测量法忽略了液闪的颜色猝灭效应其结果不可靠^[6]。因此上述方法都不适合开展大量样品的短时间处理分析。笔者采用常规蒸馏脱色和不脱色猝灭校正两种方法预处理尿样后进行液闪测量,并统计分析两者测量结果,为尿氚常规监测找到一种快速、方便而又可靠的制样和测量方法。

1 主要试剂和仪器

1.1 试剂 水溶性含 ^3H 薄片(活度3.41 kBq,标准偏差0.10%),由芬兰Wallac公司提供;OptiPhase Hisafe 3闪烁液,闪烁纯,美国Perkin Elmer公司产品;高锰酸钾(纯度 $\geq 99.5\%$)、过硫酸钾(纯度 $\geq 99.5\%$)、氢氧化钠(纯度 $\geq 96.0\%$)上海试剂总厂提供;无氚水(用去离子水代替)。

1.2 仪器 芬兰Wallac公司的Quantulus 2220 Ultra Low Level液闪计数器;国产202A-S2型数显电热恒温干燥箱,工作温度50~300℃;Sartorius公司的BP221S型电子天平(Max 220 g,0.1 mg)。

2 实验方法

2.1 采样 秦山二期小修期间水池边5名工作人员跟踪取样,上班前和下班后各取样一次,计5 d停止在水池边工作后连续10 d中午取样,每次约留200 ml尿样,采样杯为广口带盖塑料杯。

2.2 制样方法 将这五个人的尿样分成AB两份,分别用于自由氚水和全氚的测量。A样用高锰酸钾祛色蒸馏法处理:取30 ml尿样加0.04 g高锰酸钾和0.04 g氢氧化钠震荡后蒸馏约20 min;B样采用加过硫酸钾氧化回流蒸馏法:取30 ml尿样加6 g过硫酸钾氧化回流30 min煮沸10~15 min。制样时弃去前2 ml蒸馏液,取8 ml蒸馏液和12 ml闪烁液于20 ml去钾玻璃瓶中,震荡约3 min放入液闪计数器样品室避光保存12 h。蒸馏装置如下。

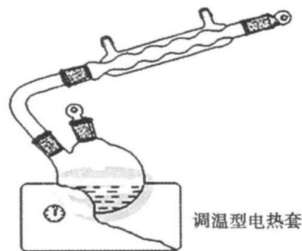


图1 氧化回流装置

2.3 样品测量 首先刻度液闪仪器效率,将配制好的无氚水和标准氚水样品放入液闪计数器内,启动该仪器的操作软件,设置好各项参数后进行测量。其中无氚水本底样品测2个循环,每个循环测30 min;标准氚水测2个循环,每个循环测30 min。然后,将120瓶制备好的尿样先作标记,再陆续放入液闪计数器中测量,每个样品测1个循环,每个循环测30 min。测量结束后,启动该液闪仪器自带的“Easy View”分析软件,在谱计算工作表内会显示包括cpm、dpm在内的各种测量分析结果,

同时在谱显示子界面出现每个测量样品的谱形。我们可以将所需数据转化成 Excel 格式后输出和保存。用公式 (1) 计算尿氚浓度:

$$C=\frac{N}{E\cdot V\cdot 60}$$

(1)

式中: C 为尿氚浓度, Bq/ml; N 为尿样净计数率, min⁻¹; E 为仪器对该样品的计数效率; V 为尿样体积, ml

3 实验结果

3.1 方法最低探测下限 常规蒸馏脱色法和不脱色猝灭校正法

法的最低探测下限由公式 $L_0=\frac{3\cdot\sqrt{R_b/t_b}}{E\cdot V}$ 计算给出。式中, L_0 为探测下限, Bq/L; R_b 为无氚水样的本底计数率, s⁻¹; t_b 为测量时间, s; E 为仪器对氚的计数效率; V 为尿样体积, L。测得 $R_b=0.0647$, $t_b=1800$, $E_{\text{蒸}}=16.6\%$, $V=8\times 10^{-3}$ 经上式计算得到常规蒸馏脱色法的最低探测下限为 13.54 Bq/L。而不脱色猝灭校正法的最低探测下限则因人而异, 范围从 15.68~188.87 Bq/L。由此可见, 在制样体积比和测量条件相同情况下, 蒸馏脱色法的最低探测下限是肯定低于不脱色法的。因为不脱色的尿样由于颜色杂质的猝灭效应降低了仪器的探测效率^[7]。图 2 给出十个人用两种不同方法对氚的计数效率。

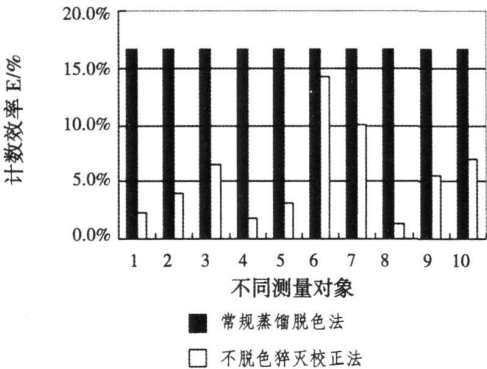


图 2 两种不同方法测氚的技术效率比较

3.2 两种方法测量结果比较 对上述尿样分别用两种方法进行测定后, 结果列于表 1。假定两种方法测定结果的差值的总体均数 $\mu=0$ 对两组结果进行统计分析配对资料的 t 检验, 结果为: $n=57$ 结果差值的标准差 $S_d=0.6195$, $t=0.664$ 。查 t 分布表知 $t_{(0.05, 56)}=2.021$ 故 $t<t_{(0.05, 56)}$, 说明两种方法测定结果没有明显差异。

4 讨论

- (1) 实验中几组尿样测量值出现低于探测下限的情况是由于该测量对象体内的尿氚浓度值接近于本底水平, 而且本实验所用的无氚水是由去离子水代替的, 而非 2 400m 下深井无氚本底水, 所以本底偏高。
- (2) 从图 2 可以看到, 用不脱色猝灭校正法算得每人的计数效率各不相同, 这是每个人尿液的颜色杂质猝灭效应不同所致。过低的计数效率会增大探测下限, 今后实验可通过延长测量时间、增加测量循环次数、适当降低尿样和闪烁液的制样体积比等措施提高氚计数效率, 降低探测下限。
- (3) 在采用不脱色猝灭校正法时, 配制加标用氚水浓度应控制在 $50\sim 10^2$ Bq/g 为宜, 因为加入标准氚水体积过大 (稀释猝灭) 和过小 (系统误差) 都会影响效率校正的准确度, 从而影响尿氚浓度值的推算。另外, 测量条件及环境条件在整个制样和测量期间应保持一致。

5 结论

经上述两种不同尿样预处理后测得的尿氚结果差异无统

计学意义, 均可用于核设施工作人员及涉氚工作人员的常规检测。但不脱色猝灭校正法在操作上要比常规蒸馏脱色法更为简捷且省时省力, 适合对大量样本进行短时间的制样、测量、分析。而且从探测下限来说, 不脱色猝灭校正法可以满足辐射防护目的的尿氚监测和内照射剂量评价要求, 因此不脱色猝灭校正法可作为尿中氚含量常规监测的主要方法。

表 1 不脱色猝灭校正法和常规蒸馏脱色法测定尿中氚浓度比较

样品 编号	尿样中氚浓度 (Bq/ml)			样品 编号	尿样中氚浓度 (Bq/ml)		
	蒸馏法 ¹⁾	校正法 ²⁾	两者差值		蒸馏法 ¹⁾	校正法 ²⁾	两者差值
1	0.75	0.67	0.08	30	4.21	3.31	0.90
2	0.63	0.81	-0.18	31	0.13	0.08	0.05
3	0.79	1.40	-0.61	32	0.40	0.28	0.12
4	0.70	2.02	-1.32	33	1.12	0.88	0.24
5	0.82	2.62	-1.80	34	1.88	1.47	0.41
6	0.67	3.40	-2.73	35	2.81	2.08	0.73
7	0.05	0.21	-0.16	36	3.47	2.67	0.80
8	0.28	0.42	-0.14	37	0.07	0.05	0.02
9	0.98	0.98	0.00	38	0.32	0.25	0.07
10	1.47	1.63	-0.16	39	1.11	0.84	0.27
11	2.41	2.20	0.21	40	1.85	1.45	0.40
12	3.02	2.86	0.16	41	2.72	2.04	0.68
13	0.11	0.09	0.02	42	3.36	2.74	0.62
14	0.37	0.29	0.08	43	0.26	0.96	-0.70
15	0.95	0.89	0.06	44	0.10	1.62	-0.62
16	1.74	1.45	0.29	45	1.78	2.28	-0.50
17	2.33	2.10	0.23	46	2.66	2.91	-0.25
18	3.00	2.71	0.29	47	3.35	3.31	0.04
19	0.59	0.78	-0.19	48	0.29	0.29	0.00
20	0.84	1.07	-0.23	49	1.06	0.78	0.28
21	1.36	1.59	-0.23	50	1.80	1.50	0.30
22	2.07	2.27	-0.20	51	2.67	2.07	0.60
23	2.61	2.87	-0.26	52	3.49	2.69	0.80
24	3.71	3.65	0.06	53	0.25	0.18	0.07
25	0.78	0.49	0.29	54	1.05	0.81	0.24
26	1.11	0.67	0.43	55	1.78	1.40	0.38
27	1.77	1.28	0.49	56	2.74	1.99	0.75
28	2.53	1.79	0.74	57	3.27	2.84	0.43
29	3.23	2.53	0.70				

注: 1) 为常规蒸馏脱色法; 2) 为不脱色猝灭校正法。

参考文献:

[1] 凌球, 郭兰英, 李冬徐. 核电站辐射测量技[M]. 北京: 原子能出版社, 2001: 179—184

[2] 杜秀领, 贾国纲. 氧化蒸馏—液闪测定尿中氚[J]. 辐射防护, 1998, 18(1): 24

[3] 杨怀元. 氚的安全和防护[M]. 北京: 原子能出版社, 1996

[4] 中国核工业总公司行业标准. 氚内照射监测和评价的最低要求[S]. E.850—94, 1994

[5] A Trivedi, T Duong. Characterization of tritium exposures by measuring tritiated metabolites in urine[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2000, 243: 567

[6] Norio Nogawa, Yoshihiro Makide. A sub-boiling distillation method for the preparation of low carbon content water from urine samples for tritium measurement by liquid scintillation counting[J]. Applied Radiation and Isotopes, 1999, 50: 985—988

[7] M N Al-Haddad, A H Fayoum, F A Abu-Jarad. Calibration of a liquid scintillation counter to assess tritium levels in various samples[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1999, 438: 356—361

(收稿日期: 2009—02—23)