

尿中氚化水及有机氚浓度的测定方法及结果比较

苏锋 狄小云 赵凯 白雪 杨静

浙江省肿瘤医院 放射物理室 浙江 杭州 310022

摘要: 目的 为涉氚工作人员摄入体内的氚寻找一种快速、方便而又可靠的常规监测方法。方法 采用常规蒸馏脱色、高锰酸钾祛色蒸馏法、双氧水氧化脱色和过硫酸钾氧化法四种方法预处理尿样后进行液闪测量 统计分析四者测量结果。结果 经上述四种不同尿样预处理后测得的尿氚结果有显著性差异 不是所有方法均可用于核设施工作人员及涉氚工作人员体内氚化水及有机氚的检测。结论 从测量结果来看 高锰酸钾祛色蒸馏法适合对氚化水的测量; 过硫酸钾氧化法更加适合用于总氚的测定。在需要快速处理大批量样品的时候 可使用双氧水氧化法。

关键词: 摄入量; 液体闪烁; 猝灭校正; 蒸馏脱色; 监测

DOI:10.13491/j.cnki.issn.1004-714x.2014.04.031

Study on Measurment and Comparative Analysis of Tritium Oxide and Organic Tritium in Urine. SU Feng ,DI XiaoYun ,Zhao Kai ,BaiXue ,YangJing.

Abstract: **Objective** To explore a fast ,convenient and reliable sample preparation and measurement methods for staffs engaged in tritium. **Methods** The conventional distillation ,potassium permanganate distillation ,hydrogen peroxide bleaching ,and persulfate oxidation method are used to do pretreatment of urine ,then liquid scintillation measurements were made ,all the results of the four measurements were analyzed. **Results** Among the above - mentioned four different urine samples measured after pretreatment of urine tritium ,there was a significant difference in the results. Not all methods can be used for nuclear facilities ,staff and related staff in vivo tritium of water and organic testing. **Conclusion** From the measurement accuracy in terms of potassium permanganate distillation ,the method is suitable for the measurement of tritiated water; persulfate oxidation method is more suitable for the determination of the total tritium. To process rapidly processing large quantities of samples ,you can use hydrogen peroxide oxidation method.

Key words: Intakes; Liquid Scintillation; Non - Decoloration Quenching Correction; Distillate Decoloration; Monitoring

中图分类号: TL75⁺1 文献标识码: B 文章编号: 1004 - 714X(2014) 04 - 0361 - 04

氚是我们所知的最弱的 β 发射体 ,其半衰期为 12.43 年。氚的 β 射线的在空气中的射程小于 5 mm; 在水或软组织中的最大射程仅为 0.005 mm。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]、活性炭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; 活性炭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有所偏差^[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。本文采用常规蒸馏脱色、高锰酸钾祛色蒸馏法、双氧水氧化法及过硫酸钾氧化法四种方法预处理尿样后进行液闪测量 ,

并分析测量结果 ,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 材料和方法

1.1 主要试剂和仪器 Perkin Elmer OptiphaseHisafe2 闪烁液; 高锰酸钾(纯度 $\geq 99.5\%$); 过硫酸钾(纯度 $\geq 99.5\%$); 氢氧化钠(纯度 $\geq 96\%$); 双氧水(含量 $\geq 30\%$); 芬兰 Wallac 公司水溶性含³H 薄片(活度 3.41 kBq 标准偏差 0.10%); 芬兰 Wallac Quantulus1220 超低本底液闪计数器; PerkinElmer 的 20 mL 高效玻璃测试瓶; Thermo Electron 公司的 Finnpiptette 移液管。

1.2 实验方法

1.2.1 刻度 Quantulus1220 超低本底液闪计数器效率 将无氚水二次蒸馏 ,取蒸馏液 3 mL 和 15 mL 闪烁液 放入 20 mL 低钾玻璃瓶中 振荡混合均匀后密封保存 作为本底试样; 将含氚薄片放入带盖玻璃瓶并加入

作者简介: 苏锋(1983-) 男 陕西西安人 ,硕士 ,物理师 ,从事医学物理工作。

去离子水: $m = 10 \text{ mL}$,等待其完全溶解 ,再配成不同浓度的待测试样。根据衰变公式计算到做实验当天氙化水的剩余活度 ,刻度不同活度的样品 ,本实验中选取了六个不同的浓度值。

1.2.2 氙化水及有机氙浓度的制样方法 采取涉氙人员的尿样 ,制备待测试样: A 样采用直接蒸馏法处理样品; B 样先采用直接蒸馏法 ,然后取 30 mL 蒸馏液加 3 mL 双氧水(配成浓度 10%) ,放置在紫外灯下 2 h ,处理样品; C 样采用高锰酸钾祛色蒸馏法处理样品; D 样先采用直接蒸馏法处理 ,取 30 mL 蒸馏液和 7 g 过硫酸钾混合蒸馏 ,取 3 mL 蒸馏液和 15 mL 闪烁液 ,放入 20 mL 低钾玻璃瓶中密封保存。

将无氙水二次蒸馏 ,取蒸馏液 3 mL 和 15 mL 闪烁液 ,采用同尿样处理方法相同的六种方法处理无氙水制备出本底试样。

1.3 样品测量

1.3.1 标准试样及本底测量 将配制好的无氙水和标准氙化水样品放入液闪计数器内 ,避光 24 h ,每个样品测 2 个循环 ,每个循环测 60 min ,记录测量数据。仪器对氙的计数效率为:

$$E = \frac{N_d - N_b}{C_s \times 60 \times 3} \times 100\% \quad (1)$$

式中 E 为仪器对氙的探测效率 ,%; N_d 为标准试样计数率 , min^{-1} ; N_b 为本底试样计数率 , min^{-1} ; C_s 为已知标准氙水样的活度 kBq/L 。

1.3.2 实验样品测量 将待测样品陆续放入液闪计数器内 ,避光 24 h ,每个样品测 2 个循环 ,每个循环测 60 min ,记录测量数据。用下式计算样品中氙浓度:

$$A = \frac{N_g - N_b}{60 EV} \quad (2)$$

式中 A 为尿样氙浓度 , Bq/mL ; N_g 为尿样计数率 , min^{-1} ; V 为样品体积 $\beta \text{ mL}$; E 为仪器对氙的探测效率。

1.3.3 样品测量 将配制好的无氙水和标准氙水样品放入液闪计数器内 ,设置参数后进行测量。其中无氙水本底样品测 2 个循环 ,每个循环测 60 min ; 标准氙水测 2 个循环 ,每个循环测 60 min 。结果见表 1。

2 实验结果

2.1 建立 Quantulus1220 氙测量估定猝灭曲线 根据表 1 中 6 个已知活度值得系列标准源的浓度和测量值建立效率刻度曲线 ,见图 1 ,图 2。

表 1 相对测量法对仪器的计数效率

样品	参考值(cpm)	测量值(cpm)	计数效率(%)
样品 1	229.69	89.14	38.81
样品 2	689.08	274.87	39.89
样品 3	1 148.47	453.74	39.51
样品 4	5 742.34	2 239.65	39.00
样品 5	11 484.69	4 442.92	38.69
样品 6	34 454.07	13 440.08	39.01
环境本底 ¹⁾	3.09 cpm		

注: 1) 环境本底取蒸馏过的去离子水的蒸馏液 3 mL 与 15 mL 闪烁液混合的测量值。

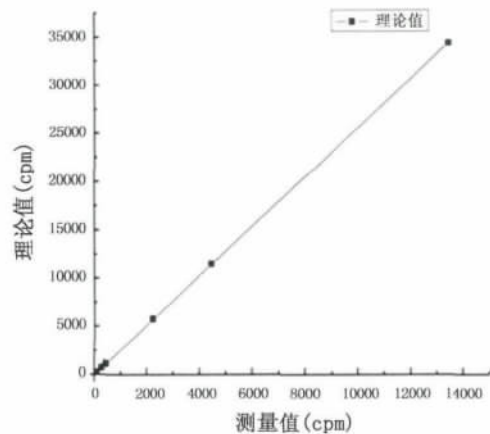


图 1 测量值与理论值的比较

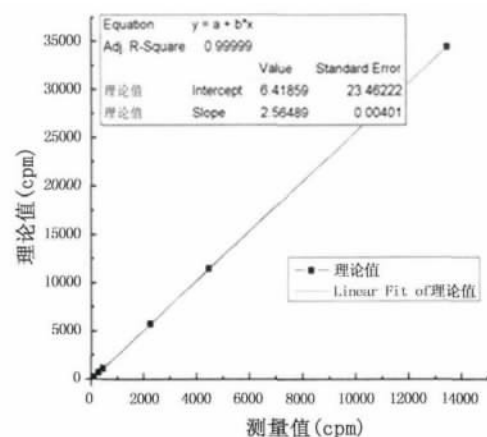


图 2 函数拟合

直线拟合出的公式: x 为测量值 , y 理论值 , a 为常数项 (6.41859) , b 为直线斜率 (2.56489) 。公式如下: $y = a + bx$,即: $y = 6.41859 + 2.56489 x$

通过测量值 x ,直接可计算出测量值 y 。

从实验结果分析 ,氙测量最大值为 39.89 ,最小值为 38.81 ,平均值为 39.15。直线拟合之后 ,所带来的标准误差为 0.40%。因此 ,认为氙测量效率采用直线拟合是合适的 ,在对样品进行效率校正的时候 ,使用直线拟合方程进行校正准确可行的。

2.2 氙化水及有机氙活度测量结果

2.2.1 测量结果 见图 3 ~ 图 6。本实验记录的本底

计数(cpm) 为 13.37 ± 3.66 ; 标准氙化水样计数(cpm) 为 89.14 ± 1.22 。最低探测下限由公式 $L_D = \frac{3 \cdot \sqrt{R_b/t_b}}{E \cdot V}$ 计算给出。式中 L_D 为探测下限(Bq/L); R_b 为无氙水样的本底计数率; t_b 为测量时间; E 为仪

样品的计数效率; V 为尿样体积。

实验测得 $R_b = 0.2228$ $t_b = 3\ 600\ s$ $E = 38.99\%$ $V = 3 \times 10^{-3}$ 经上式计算得到蒸馏脱色法的最低探测下限为 20.18 Bq/L。

2.2.2 测量有机氙

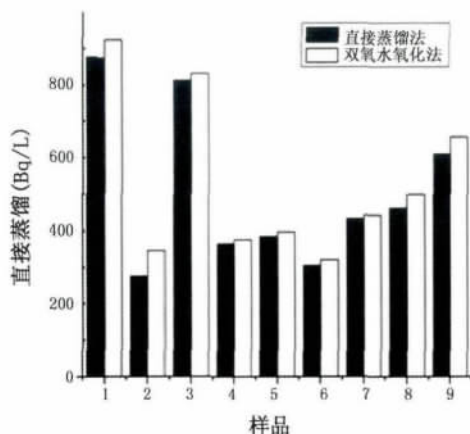


图3 不同样品测量数据对照表

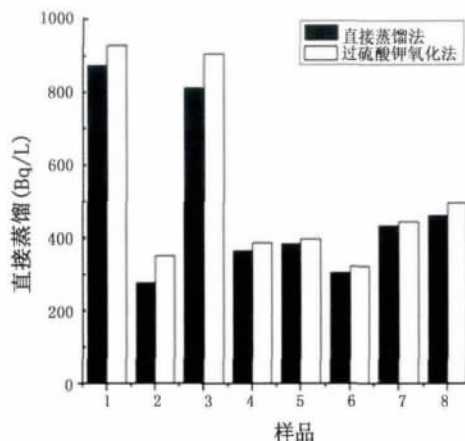


图4 不同样品测量数据对照表

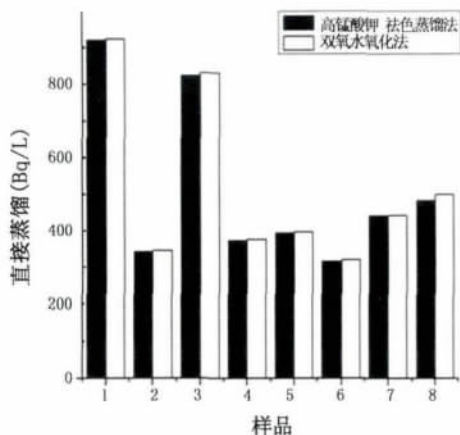


图5 不同样品测量数据对照表

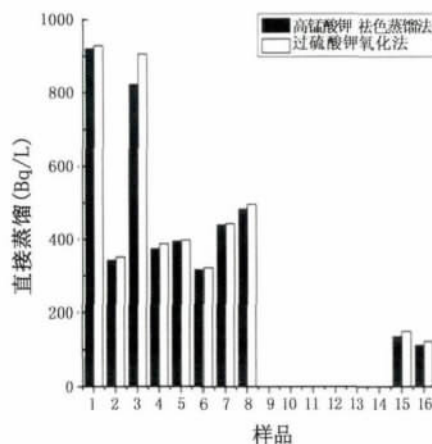


图6 不同样品测量数据对照表

分析: 对直接蒸馏法和双氧水氧化法的测量数据进行分析后, 得出结论: 样品中加双氧水可以将有机物氧化, 从而得到体内有机氙的浓度, 有机氙浓度最高为 25.07%, 最低为 1.06%, 平均为 $(5.63 \pm 0.72)\%$; 对直接蒸馏法和过硫酸钾氧化法的测量数据进行分析后, 得出结论: 样品中加适量过硫酸钾可以将样品中的有机物氧化, 有机氙浓度最高为 26.93%, 最低为 2.60%, 平均为 $(8.11 \pm 0.90)\%$; 对高锰酸钾祛色蒸馏法和双氧水氧化法的测量数据进行分析后, 得出结论: 样品中加适量双氧水可以将样品中的有机物氧化, 体内有机氙的浓度, 有机氙浓度最高为 3.51%, 最低为 0.28%, 平均为 $(1.37 \pm 0.37)\%$; 对高锰酸钾祛色蒸馏法和过硫酸钾氧化法的测量数据进行分析后, 得出结论: 样品中加适量过

硫酸钾可以将样品中的有机物氧化, 得到体内有机氙的浓度, 有机氙浓度最高为 10.07%, 最低为 0.77%, 平均为 $(4.02 \pm 0.63)\%$, 与文献中^[8]实验得到的有机氙(总氙减去氙化水浓度)浓度与氙化水浓度的平均比值为 $(5.4 \pm 3.7)\%$ 相符合。

2.3 测量结果分析

从图 7 中分析得出结论: 高锰酸钾祛色蒸馏法在液闪猝灭上要小, 结果更加准确。因此建议: 在测量氙化水的实验中, 采用高锰酸钾祛色蒸馏法祛色效果更加好, 计数更加准确; 从图 8 中分析后得出结论: 过硫酸钾氧化法将样品中的有机物氧化得更加彻底, 所以计数值高, 结果更加准确。因此建议: 测量有机氙采用过硫酸钾氧化法效果较好, 计数更加准确, 也可尝试加 20%~30% 的双氧水, 以提高氧化的彻底性。

工作人员体内的有机氚占氚化水的比例,见下表:

表 2 核设施工作人员体内有机氚比例

样品号	有机氚/总氚(%)	样品号	有机氚/总氚(%)
1	0.93	6	10.9
2	2.32	7	0.77
3	9.15	8	2.64
4	3.83	9	9.14
5	0.94	10	8.60

注:表中总氚数据来源于过硫酸钾氧化法测量值;有机氚数据来源于过硫酸钾氧化法的测量值与高锰酸钾祛色蒸馏法相减值。

综上所述,取样的 16 个样品中,所测量的 10 个样品,有机氚占总氚比例最大值 9.15%,最小值为 0.77%,有机氚占氚化水的比例平均为 $(4.02 \pm 0.63)\%$ 。与文献中^[8]实验得到的有机氚(总氚减去氚化水浓度)浓度与氚化水浓度的平均比值为 $(5.4 \pm 3.7)\%$ 相符合。

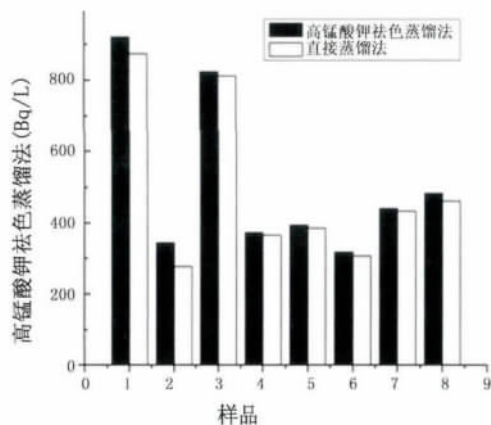


图 7 不同样品高锰酸钾蒸馏法与直接蒸馏法测量数据比较

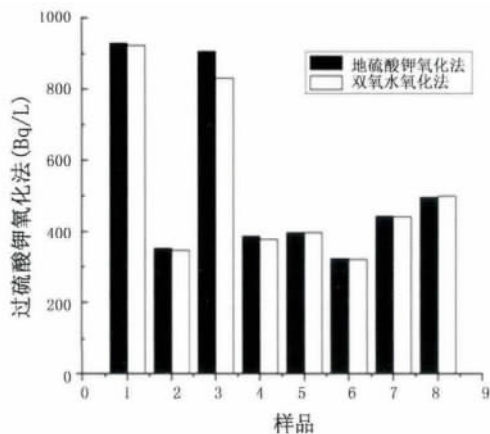


图 8 不同样品过硫酸钾氧化法与双氧水法测量数据比较

3 讨论

实验中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,是由于本实验所用的无氚水是去离子水代替的,而非 2 400 m 下深井无氚本底水。

实验中使用 20% 的双氧水测得的有机氚浓度较低,分析是由于样品中的有机物未完全氧化所致,建议在以后的实验中,所加双氧水浓度改为 30% 甚至更高。

在直接蒸馏时,要保证蒸馏出的样品颜色基本一致,杜绝在蒸馏过程中出现喷涌的现象。

4 结论

经上述四种不同尿样预处理后测得的尿氚结果有较显著差异,应根据具体情况、要求选择合适的测量方法。四种方法均可用于涉氚工作人员的常规监测,但其准确度不同。测量样品中的氚化水活度建议使用高锰酸钾祛色蒸馏法;在需要快速处理大批量样品的时候,可使用双氧水氧化法,在操作上要比直接蒸馏法、高锰酸钾祛色蒸馏法及过硫酸钾氧化法更为简捷且省时省力;而测量尿样中总氚的活度时,建议采用过硫酸钾氧化法。从测量准确度方面来看,高锰酸钾祛色蒸馏法适合对氚化水的测量;过硫酸钾氧化法更加适合用于总氚的测定。

参考文献

- [1] 凌球, 郭兰英, 李冬馥. 核电站辐射测量技术[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. 辐射防护[J]. 1998, 18(1): 24-31.
- [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]. 中国核工业总公司出版. EJ850-94, 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. Fayoumi, 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.
- [8] 王兰新, 张太明, 阮光林等. 尿中氚水和总氚的分析测定[J]. 四川环境, 2004, 23: 42-44.

收稿日期: 2014-04-27

修回日期: 2014-06-17