

DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2023.02.009

· 论 著 ·

X 射线防护橡胶的蒙特卡洛设计与初步测试

林丽¹, 戚玮², 胡兰³, 杜延修², 邓君⁴, 曹磊³

1. 解放军总医院第四医学中心, 北京 100037; 2. 山东双鹰医疗器械有限公司, 山东 烟台 264000;
3. 北京市化工职业病防治院, 北京 100086; 4. 中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所, 北京 100088

摘要: 目的 对 X 射线防护橡胶进行蒙特卡洛设计与初步测试。方法 针对介入治疗 X 射线能谱特点, 利用 Monte Carlo 模拟计算, 研究了铅橡胶、钨及铋组合橡胶和钆及铋组合橡胶样品的屏蔽效果, 并通过实际测量给出了对无铅橡胶和铅橡胶的铅当量随 X 射线峰值管电压变化规律。结果 峰值管电压在 60~110 kV, 无铅橡胶可实现对铅橡胶的有效替代。结论 现有无铅防护橡胶对低能杂散 X 射线的屏蔽衰减效果优于铅橡胶。考虑到铅橡胶的固有缺陷, 热塑性弹性体为填料的柔性 X 射线防护制品将具有广阔发展前景。

关键词: X 射线防护; 无铅防护橡胶; 介入治疗

中图分类号: R144.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2023)02-0137-04

Monte Carlo design and preliminary test of X-ray protective rubber

LIN Li¹, QI Wei², HU Lan³, DU Yanxiu², DENG Jun⁴, CAO Lei³

1. The Fourth Medical Center of Chinese PLA General Hospital Radiology Department, Beijing 100037 China;
2. Shandong Double-Eagle Medical Device Co. Ltd, Yantai 264000 China;
3. Beijing Institute of Occupational Medicine for Chemical Industry, Beijing 100086 China;
4. National institute for Radiological Protection, China CDC, Beijing 100088 China

Abstract: Objective To complete the Monte Carlo design and preliminary test of X-ray protective rubber.

Methods According to the characteristics of X-ray energy spectrum for interventional therapy, the shielding effects of lead rubber, tungsten and bismuth composite rubber, and gadolinium and bismuth composite rubber samples were calculated by Monte Carlo simulation. The variation law of lead equivalent of lead-free rubber and lead rubber with X-ray peak tube voltage was obtained through actual measurement. **Results** Within the peak tube voltage range of 60-110 kV, lead-free rubber effectively replaced lead rubber. **Conclusion** The shielding and attenuation effect of the existing lead-free protective rubber on low-energy stray X-rays is better than that of lead rubber. Considering the inherent defects of lead rubber, flexible X-ray protective materials with thermoplastic elastomer as filler will have broad development prospects.

Keywords: X-ray protection; Lead-free protective rubber; Interventional therapy

Corresponding author: HU Lan, Email: bjzhifangyuan@163.com

介入治疗是施术者(医师或护师)借助数字减影-血管造影(DSA)透视或摄影的影像引导, 将特制的导管、导丝等精密器械引入患者材料内, 对人材料病态进行局部治疗或诊断的过程。介入手术中, 因施术者手部及眼晶状体不可避免地暴露于 X 射线, 易造成职业照射危害^[1]。2001 年国际放射防护协会 IRPA 即有学者通过对血液指标变化的研究, 报道了介入医师眼晶状体确定性效应和手部高剂量暴露的案例^[2]。采取恰当的辐射防护措施, 对保护医师职业健康及有效延长其职业生涯, 具有十分重要的意义^[3-4]。介入手术

要求施术者手指灵活且手术中多为细节操作, 传统铅橡胶射线防护制品较为笨重, 严重影响施术者手指运动能力, 增加肌肉骨骼重负担, 提高手术风险, 临床弃用率高。本文利用 Monte Carlo 方法对临床使用的无铅 X 射线防护橡胶制品进行设计, 并对其辐射防护性能进行初步测试。

1 材料与方法

1.1 原理 定义 I_0 是距离初始 X 射线照射某关注点的强度, I 是 X 射线透射后同一关注点强度。假设光

基金项目:北京市职业病防治领域高层次专业技术人才培养项目(2014742603767J008)

作者简介:林丽(1981—),女,内蒙古乌兰浩特人,护师,从事放射临床诊疗护理及研究, E-mail: 593935036@qq.com
通信作者:胡兰, E-mail: bjzhifangyuan@163.com

子束流能量不变, 通量降低。窄束 X 射线的朗伯比尔衰减定律表述为:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

式中, μ 为线性衰减系数; x 为材料厚度。则有:

$$\mu = -\frac{\Delta I}{\Delta I_0} - \frac{1}{x} \quad (2)$$

线性衰减系数表征了源强为 I_0 的 X 射线穿过单位厚度 x 时减少的百分数值, m^{-1} 。为消除屏蔽材料密度变化的影响, 将线性衰减系数转化为质量衰减系数。则有:

$$\mu_x = \frac{\mu(E_i)}{\rho} \quad (3)$$

式中, μ_x 为质量衰减系数, $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$; $\mu(E_i)$ 为材料对能量为 E_i 的 X 射线线性衰减系数; ρ 为屏蔽材料的总质量密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

式中, 可将化合物或屏蔽材料的总质量密度 ρ 表述为:

$$\rho = \left[\frac{W_1}{\rho_1} + \frac{W_2}{\rho_2} + \frac{W_3}{\rho_3} \cdots + \frac{W_j}{\rho_j} \right]^{-1} \quad (4)$$

W_j 为某种元素 j 的质量重量分数(%); ρ_j 是某种组分的质量密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

X 射线束是由窄束与宽束(含有散射成分的 X 射线束)组成, 防护橡胶对窄束 X 射线的衰减符合朗伯比尔定律, 但对宽束 X 射线衰减决定于康普顿散射效应和光电效应, 即所谓积累效应(积累因子 B)。利用屏蔽材料(含金属橡胶)中某种金属核素 $K-L$ 壳层吸收限特性(某一能量 X 射线吸收能力的突然跃升), 优化配比材料结构组分, 可以有效屏蔽中低能 X 射线。另外, 有机/无机杂化材料组分粒子间的结合状态以及各原子之间的共价或键合的电子层分布, 形成了对 X 射线不同的散射反应截面, 最终呈现出不同的屏蔽效果。

1.2 Monte Carlo 模拟设计 采用蒙特卡洛模拟程序 MCNP 及相关标准辐射场条件, 建立 X 射线源-样品照射模型, 见图 1。电子束入射靶角为 45° , 钨靶有效焦点大小为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 厚度为 3 mm 。过滤层为 4 mm 厚的 Al 箔以及 2 mm 厚的铜箔。源项与照射样品之间距离设置为 30 cm 。

橡胶样品由骨料和填料组成。骨料是指具有射线衰减功能的金属颗粒, 加工中一般通过金属氧化物的形式引入; 填料是指天然橡胶、氯丁橡胶、天然胶乳等有机高分子材料。既往常用骨料包括铅(Pb)、铋

(Bi)、钨(W)、钆(Ga)等, k 吸收边分别为 88 、 90.5 、 69.5 、 49.5 keV 等。金属铋(90.5 keV)与铅(88 keV)的 k 吸收边接近, 对于 X 射线具有近似屏蔽效果, 因此, 无铅射线防护橡胶制品组分配置以铋的金属氧化物为基础, 配以不同钆及钨的金属氧化物, 优化工艺配方, 进行模拟计算, Monte Carlo 模拟模型见图 1。铅橡胶、钨及铋组合橡胶和钆及铋组合橡胶的工艺配方见表 1。

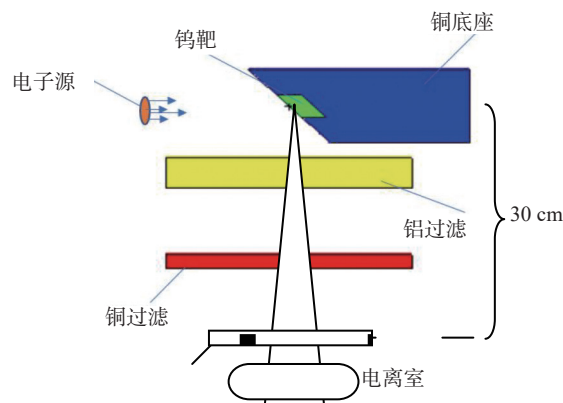


图 1 Monte Carlo 模拟模型和性能测试条件

Figure 1 Monte Carlo simulation model and performance test conditions

表 1 工艺配方, 重量分数百分比

Table 1 Process formulation and weight percent

配方	重量分数百分比	密度/(g/cm^3)
天然橡胶:氧化铅	12.5%:87.5%	4.45
天然橡胶:氧化钨:三氧化二铋	12.5%:43.75%:43.75%	4.23
天然橡胶:氧化钨:三氧化二铋	12.5%:18.75%:68.75%	4.26
天然橡胶:氧化钆:三氧化二铋	12.5%:43.75%:43.75%	4.15
天然橡胶:氧化钆:三氧化二铋	12.5%:18.75%:68.75%	4.25

1.3 无铅 X 射线防护橡胶制品的加工 采用高能球磨法对市售金属氧化物颗粒进行碾磨, 直至颗粒中 $5 \mu\text{m}$ 粒径(中位数)占比超过 50% , 经处理后的骨料粒子过 300 目筛, 加入金属氧化物重量 8% 的无水乙醇和 5% 的硅烷交联剂后, 水浴 70°C 并充分高速搅拌 2 h , 形成预混材料。静置 30 min , 硅醇与无机粉材料颗粒表面发生羟基反应, 形成氢键并缩合成 SiO-M 共价键。同时, 硅烷各分子的硅醇相互缔合齐聚形成网状结构薄膜($10 \sim 25 \text{ nm}$)覆盖在粉材料颗粒表面, 使无机粉材料表面有机化。天然橡胶经甲苯浸泡软化后, 加入预混材料。通过混合搅拌, 超声分散等物理作用, 将金属粒子稳定、均匀地分散在天然橡胶中。其他填料成分还包括增塑稳定剂、乳化稳定剂、氧化剂、 pH 稳定剂或 pH 螯合剂、消泡剂、软化剂

等。最后,通过对混合物的混炼、密炼、捏练,经辗辊压制成橡胶片后,热硫化定型为 X 射线防护橡胶^[5]。

1.4 防护性能的初步测试与评价 铅橡胶制品的性能测试依据 GBZ/T 147—2002《X 射线防护材料衰减性能的测定》,选择军科院防化院 X 射线标准辐射场进行。利用 YXLON 公司的 MG325 型 X 光机为输出源,电离室能量响应 $\leq 5\%$,测量室电离室中心距 X 射线源 1 m,橡胶样品与标准铅片置于中间,距源 30 cm,见图 1。按图 1 给出的条件,测量不同峰值管电压下的电离室读数,定义为 P_0 , P_0 表征了未衰减的 X 射线束的测量值。铅当量定义为:用铅作为基准物质时以铅的厚度来表示的衰减当量,将防护橡胶等效为密度为 11.3 g/cm^3 、纯度为 99.99% 的铅板所能达到的防护射线效果。测试实验中将不同厚度的标准铅片(厚度偏差 $\pm 0.01 \text{ mm}$)设置在相同的测量位置,可以获得不同厚度标准铅片屏蔽衰减后的测量值,定义

为 $P_{j,E}$, j 表示了铅片厚度, mmPb; E 表示了不同峰值管电压, kV。 $P_{j,E}/P_0$ 称为衰减比,可得到电离室读数与标准铅片厚度关系的衰减比曲线^[6]。在峰值管电压 60~150 kV,依次测量铅橡胶,钨及铋组合,钨及铋组合橡胶的衰减比,查标准铅片衰减比曲线,给出某一峰值管电压下,被测试防护橡胶相应的铅当量值, mmPb。

2 结果

2.1 Monte Carlo 模拟结果 《职业性外照射个人监测规范》GBZ 128—2016 给出 NS 窄谱系列规范。利用 NS80 和 NS120 线束模拟的标准 X 射线谱为输入初始能谱,屏蔽材料(橡胶样品)后的真空栅元计数卡选用 F4,光子抽样历史为 5×10^7 ,获得各配方 X 射线防护橡胶材料 Monte Carlo 模拟的相对计数结果,见图 2。

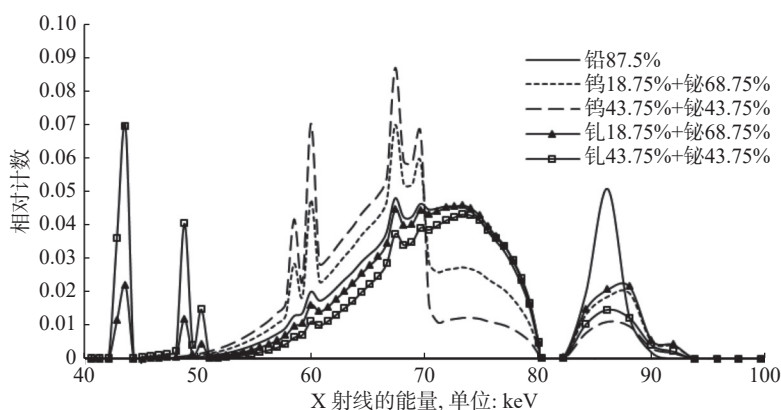


图 2 Monte Carlo 模拟的 X 射线屏蔽相对计数结果

Figure 2 Relative counting results of X-ray shielding simulated

可以看出,在介入手术适用的诊断 X 射线能量(40~100 keV)范围内,铅橡胶存在弱吸收区,钨及铋组合的防护橡胶屏蔽效果均略好于铅橡胶,曲线趋势一致;70~80 keV 能量范围,由于钨 k 吸收边(69.5 keV)的影响,钨及铋组合橡胶的相对计数大幅减少,且质量密度均低于铅橡胶,预计在 70~90 keV 显示出较好的屏蔽性能,其中,屏蔽效果最佳的是钨及铋组合,2 种材料的质量分数均为 43.75%;4 种无铅橡胶材料中,质量密度最低(即最轻的屏蔽材料)为钨及铋组合,质量密度为 4.15 g/cm^3 ,2 种材料的质量分数均为 43.75%。

2.2 测试结果 从模拟和测试的结果可以看出,铅橡胶存在着弱吸收区,88 keV 能量附近(峰值管电压约为 100~110 kV)实测铅当量值相对小,且 69.5 keV (峰值管电压约为 80~90 kV)附近为钨核素的 k 吸收

边,钨及铋组合的橡胶铅当量高于铅橡胶,屏蔽效果优于相同重量分数的铅橡胶。另一方面,在峰值管电压 65~110 kV,无铅橡胶的质量密度普遍小于铅橡胶,可以实现对铅橡胶的有效替代,见图 3。

3 讨论

介入手术中,施术者全身各器官均暴露于漏射和散射辐射,低能 X 射线散射辐射是施术者个人剂量的主要来源^[7]。从 MC 模拟和铅当量实际测量的结果可以看出,对于较低能量(峰值管电压 110 kV)的杂散 X 射线屏蔽衰减性能,无铅橡胶普遍优于铅橡胶,且添加钨、铋、钨等金属氧化物的无铅防护橡胶^[8],同规格铅橡胶减重约为 10%~15%,相比较为轻薄,说明无铅橡胶是较为理想的杂散 X 射线防护橡胶产品,可适当应用于介入防护服和防护手套加工^[9]。实

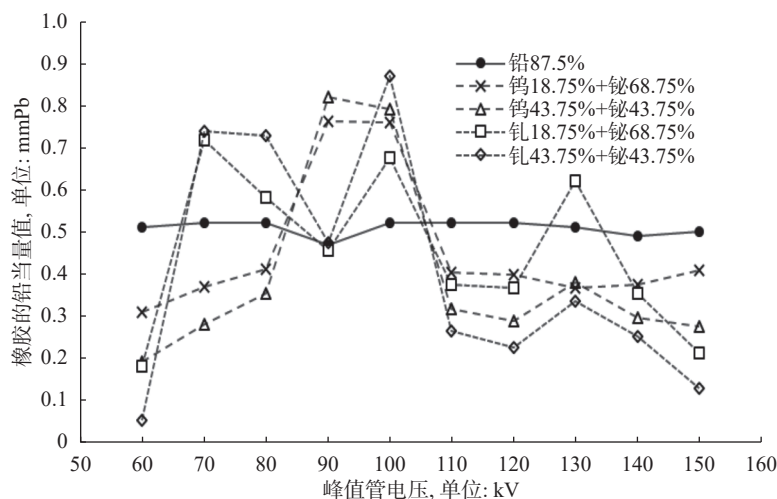


图3 不同峰值管电压下, 无铅橡胶与铅橡胶的铅当量测量值

Figure 3 Measured lead equivalent values of lead-free rubber and lead rubber under different peak tube voltages

验中采用的铅橡胶掺入天然橡胶与氧化铅重量分数比例约为 1:7, 高掺量铅的橡胶虽在高于峰值管电压 110 kV 时, MC 模拟的结果及实测铅当量指标上略高于无铅橡胶, 但因其机械性能较差, 易于老化, 硬度较高且较为笨重, 临床使用中弃用率居高不下^[10]。考虑到铅橡胶的高致癌性及其固有缺陷, 轻量化 X 射线柔性防护材料研发中应用热塑性弹性体 TPE 等新柔性材料将具有更为广阔发展前景^[11]。

利益冲突 本研究由署名作者按以下贡献声明独立开展, 排名无争议。文章不涉及任何利益冲突

作者贡献声明 林丽负责提出 X 射线防护橡胶的 MC 设计的论文框架、完成论文起草; 戚玮负责承担 X 射线防护橡胶的技术研发, 收集及分析数据, 进行实验分析; 胡兰负责提出研究方案、修订论文、审核论文; 杜延修收集数据、分析数据、文献调研与整理; 邓君负责参与撰写论文; 曹磊负责参与 MC 设计计算和实验设计研究

参考文献

- [1] 贾育新, 麦维基, 邱美娇, 等. 介入医生的眼晶状体和手指受照剂量分析[J]. 中国辐射卫生, 2017, 26 (3): 275-278. DOI: 10.13491/j.cnki.issn.1004-714X.2017.03.006.
- [2] 陈子满, 黄美萍, 罗纯, 等. 某介入导管室放射工作人员受照剂量逐年变化与分析[J]. 中华放射医学与防护杂志, 2015, 35 (5): 380-382. DOI: 10.3760/cma.j.issn.0254-5098.2015.05.016.
- [3] 彭慧, 李雪琴, 王晓涛, 等. DSA介入医师受照剂量评价及管理探讨[J]. 核安全, 2017, 16 (3): 30-34. DOI: 10.16432/j.cnki.1672-5360.2017.03.006.
- [4] 李海亮, 李福生, 李全太. 介入放射学职业人员眼晶状体受照剂量研究进展[J]. 中国辐射卫生, 2014, 23 (1): 94-96. DOI: 10.13491/j.cnki.issn.1004-714X.2014.01.037.
- [5] Harish V, Nagaiah N, Harish Kumar HG. Lead oxides filled isophthalic resin polymer composites for gamma radiation shielding applications[J]. Indian J Pure Appl Phys, 2012, 50 (11): 847-850.
- [6] 欧向明, 赵士庵, 李明生. 辐射防护材料铅当量随X射线峰值管电压变化的研究[J]. 中国医学装备, 2008, 5 (6): 4-7. DOI: 10.3969/j.issn.1672-8270.2008.06.002.
- Jia YX, Mai WJ, Qiu MJ, et al. The exposure dose analysis of interventional physician's lens and finger[J]. Chin J Radiol Health, 2017, 26 (3): 275-278. DOI: 10.13491/j.cnki.issn.1004-714X.2017.03.006.
- Ou XM, Zhao SA, Li MS. Shielding performance research for protective materials against X-rays kVp[J]. China Med Equip, 2008, 5 (6): 4-7. DOI: 10.3969/j.issn.1672-8270.2008.06.002.

(下转第 145 页)

- Institute for Standardization of Nuclear Industry, 1994.
- [8] 国家国防科技工业局. EJ/T 939—2014 核燃料后处理厂建(构)筑物、系统和部件的分级准则[S]. 北京: 核工业标准化研究所, 2014.
- State Administration of Science, Technology and Industry for National Defense. EJ/T 939—2014 Classification for structures, systems and components of nuclear fuel reprocessing plant[S]. Beijing: Institute for Standardization of Nuclear Industry, 2014.
- [9] 潘蓉, 孙锋, 张庆华. 核安全监管中关于构筑物安全的3个问题讨论[J]. 核安全, 2013, 12 (S1): 81-87. DOI: [10.3969/j.issn.1672-5360.2013.z1.017](https://doi.org/10.3969/j.issn.1672-5360.2013.z1.017).
- Pan R, Sun F, Zhang QH. Discussion on 3 issues related to structure safety in nuclear safety regulation[J]. Nucl Saf, 2013, 12 (S1): 81-87. DOI: [10.3969/j.issn.1672-5360.2013.z1.017](https://doi.org/10.3969/j.issn.1672-5360.2013.z1.017).
- [10] 中国核工业总公司. EJ/T 789—1993 核设施辐射屏蔽设计一般原则[S]. 北京: 核工业标准化研究所, 1993.
- China National Nuclear Corporation. EJ/T 789—1993 General principles for radiation shielding design of nuclear facilities[S]. Beijing: Institute for Standardization of Nuclear Industry, 1993.
- [11] 中国核工业总公司. EJ 849—1994 核燃料后处理厂辐射安全设计规定[S]. 北京: 核工业标准化研究所, 1994.
- China National Nuclear Corporation. EJ 849—1994 Radiation safety design regulations for spent nuclear fuel reprocessing plant[S]. Beijing: Institute for Standardization of Nuclear Industry, 1994.
- [12] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB 50016—2014 建筑设计防火规范(2018年版)[S]. 北京: 中国计划出版社, 2018.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. GB 50016—2014 Code for fire protection design of buildings (2018)[S]. Beijing: China Planning Press, 2018.
- [13] 中国核工业总公司. EJ 724—1992 核燃料后处理厂防火准则[S]. 北京: 核工业标准化研究所, 1992.
- China National Nuclear Corporation. EJ 724—1992 Fire prevention criteria for spent nuclear fuel reprocessing plant[S]. Beijing: Institute for Standardization of Nuclear Industry, 1992.
- [14] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB 50267—2019 核电厂抗震设计标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. GB 50267—2019 Standard for seismic design of nuclear power plants[S]. Beijing: China Planning Press, 2019.
- [15] 赵雷. 核燃料循环设施构筑物相关核安全标准的研究与建议[J]. 核安全, 2021, 20 (6): 43-47. DOI: [10.16432/j.cnki.1672-5360.2021.06.008](https://doi.org/10.16432/j.cnki.1672-5360.2021.06.008).
- Zhao L. Research and suggestions on safety standards for nuclear fuel cycle facility structures[J]. Nucl Saf, 2021, 20 (6): 43-47. DOI: [10.16432/j.cnki.1672-5360.2021.06.008](https://doi.org/10.16432/j.cnki.1672-5360.2021.06.008).
- [16] 任凤仪, 周镇兴. 国外核燃料后处理[M]. 北京: 原子能出版社, 2006: 337-392.
- Ren FY, Zhou ZX. Foreign nuclear fuel reprocessing[M]. Beijing: Atomic Press, 2006: 337-392.

(收稿日期:2022-11-20)

(上接第 140 页)

- [7] 刘鹏程, 杜端明, 陈在中, 等. 介入放射治疗中的立体防护研究[J]. 中国辐射卫生, 2006, 15 (1): 18-20. DOI: [10.3969/j.issn.1004-714X.2006.01.008](https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-714X.2006.01.008).
- Liu PC, Du DM, Chen ZZ, et al. Study of 3-dimension radiation protection in interventional radiology[J]. Chin J Radiol Health, 2006, 15 (1): 18-20. DOI: [10.3969/j.issn.1004-714X.2006.01.008](https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-714X.2006.01.008).
- [8] Ambika MR, Nagaiah N, Harish V, et al. Preparation and characterisation of Isophthalic-Bi₂O₃ polymer composite gamma radiation shields[J]. Radiat Phys Chem, 2017, 130: 351-358. DOI: [10.1016/j.radphyschem.2016.09.022](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.09.022).
- [9] Kamusella P, Scheer F, Lüdtkke CW, et al. Interventional angiography: radiation protection for the examiner by using lead-free gloves[J]. J Clin Diagn Res, 2017, 11 (7): TC26-TC29. DOI: [10.7860/JCDR/2017/25226.10305](https://doi.org/10.7860/JCDR/2017/25226.10305).
- [10] 倪滕山, 倪妍. 山东省某县级市放射诊疗受检者防护现状调查[J]. 中国辐射卫生, 2021, 30 (6): 739-742. DOI: [10.13491/j.issn.1004-714X.2021.06.015](https://doi.org/10.13491/j.issn.1004-714X.2021.06.015).
- Ni TS, Ni Y. Investigation on protection status of radiological patients in a county-level city in Shandong Province[J]. Chin J Radiol Health, 2021, 30 (6): 739-742. DOI: [10.13491/j.issn.1004-714X.2021.06.015](https://doi.org/10.13491/j.issn.1004-714X.2021.06.015).
- [11] Atashi P, Rahmani S, Ahadi B, et al. Efficient, flexible and lead-free composite based on room temperature vulcanizing silicone rubber/W/Bi₂O₃ for gamma ray shielding application[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2018, 29 (14): 12306-12322. DOI: [10.1007/s10854-018-9344-1](https://doi.org/10.1007/s10854-018-9344-1).

(收稿日期:2022-09-14)