

文章编号:0253-9950(2007)03-0189-04

# 不脱色猝灭校正法测定尿中氚

水振宇,花 威,赵红光,文万信

苏州大学 放射医学与公共卫生学院,江苏 苏州 215123

**摘要:**采用尿氚不脱色猝灭校正法对 10 人尿样在加氚制样后直接进行液闪测量,同时与常规蒸馏脱色法进行比较。结果表明,当  $\alpha=0.05$  时,2 种方法的测量结果没有明显差异。但不脱色猝灭校正法在操作上仅需时 4 min,适于短时间内大规模尿氚检测,可作为核设施工作人员尿氚常规监测的主要方法。

**关键词:** 尿氚;液闪;猝灭校正;蒸馏脱色

中图分类号: O611.7 文献标识码: A

## Measurement of Tritium in Human Urine Samples by Color-Quenching Calibration and Liquid Scintillation Method

SHUI Zhen-yu, HUA Wei, ZHAO Hong-guang, WEN Wan-xin

School of Radiation Medicine and Public Health, Soochow University, Suzhou 215123, China

**Abstract:** The urine samples from ten persons added with tritium were prepared with color-quenching calibration and measured by liquid scintillation counting. This method was compared with that of distillation decoloration. Results obtained at the significance level of 0.05 show that there is no significant difference between two methods. The color-quenching calibration only needs about 4 min in pretreating per sample, and that fits massive urine tritium monitoring in brief time. Therefore, color-quenching calibration could be used as the main method to routine monitoring of tritium in urine samples of the workers in nuclear facilities.

**Key words:** urine containing tritium; liquid scintillation; quenching calibration; distillation decoloration

氚是弱  $\beta$  发射体,半衰期为 12.43 a,其最大衰变能为 18.6 keV,平均能量为 5.7 keV。氚的  $\beta$  射线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。

在核电站运行过程中,氚的排放是影响环境的核素之一,而氚化水(HTO)则更是压水堆核电站主要的放射性液(气)态流出物。氚化水(HTO)可以通过呼吸和皮肤进入人体,且生物吸收效率非常高。为保证从事氚操作人员的健康,必须经常进行尿氚监测。

测量尿氚浓度主要采用的是液闪计数法<sup>[1-3]</sup>。

收稿日期:2006-10-10; 修订日期:2007-04-10

基金项目:江苏省高校省级重点实验室开放课题资助项目(KJS05026)

作者简介:水振宇(1982-),男,浙江舟山人,硕士研究生,生物医学工程专业。

对尿样品的预处理有:氧化蒸馏法<sup>[4]</sup>、亚沸蒸馏法<sup>[5]</sup>、活性炭脱色法及直接测量法等。其中氧化蒸馏法、亚沸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不甚理想;直接测量法必须制作猝灭校正曲线<sup>[6]</sup>,否则结果不可靠。上述方法均不适合开展大量样品的短时间处理分析。本工作拟采用常规蒸馏脱色法和不脱色猝灭校正法预处理尿样后进行液闪测量,统计分析两者测量结果,以确定不脱色猝灭校正法在核电站尿氚常规监测中的可行性。

## 1 主要试剂和仪器

### 1.1 试剂

水溶性含<sup>3</sup>H薄片,活度 3.41 kBq,标准偏差 0.10%,芬兰 Wallac 公司提供;Optiphase Hisafe 3 闪烁液,闪烁纯,美国 Perkin Elmer 公司产品;无氚水,用去离子水代替。

### 1.2 仪器

Quantulus1220 Ultra Low Level 液闪计数器,芬兰 Wallac 公司,当制样体积为 20 mL(8 mL 标准氚水+12 mL 闪烁液)时,仪器本底计数率为 0.065 s<sup>-1</sup>,对氚的探测效率为 16.6%。202A-S2 型数显电热恒温干燥箱,上海跃进医疗器械厂,工作温度 50~300 ℃。BP221S 型电子天平,德国 Sartorius 公司,最大量程 220 g,感量 0.1 mg。

## 2 实验方法

### 2.1 采样

10 人单次分别留取约 300 mL 尿样,采样杯为广口带盖塑料杯。

### 2.2 制样方法

**2.2.1 加标用氚水** 将含氚薄片放入带盖瓶并加入去离子水( $m=118.657$  g),旋紧盖子振荡,放置约 1~2 d 等待其完全溶解。根据衰变公式,计算实验当天氚水的剩余活度为 2 347.74 Bq,比活度为 19.79 Bq/g。

**2.2.2 尿样制备** 将 10 人尿样分成 A、B 组。A 组采用不脱色猝灭校正法,B 组用常规蒸馏脱色法,且均在原始尿样中预加一定量的加标用氚水制成试样。先将 10 人尿样从 1 到 10 编号,每一号尿样又按加入氚水量的多少模拟成预设的 6 种活度浓度梯度:0.0,0.2,0.8,1.4,2.0,2.6

kBq/L,每个样品的加标时间大约 3 min。然后把每一号的 6 份不同活度浓度梯度的尿样按 A、B 分组处理:A 组直接取 8 mL 尿样再加 12 mL 闪烁液,剧烈震荡约 1 min,放入液闪计数器样品室避光保存约 12 h;B 组则用常规蒸馏脱色法,单次蒸馏全过程(包括准备、蒸馏、清洗、烘干)约 30 min,同样取 8 mL 蒸馏液和 12 mL 闪烁液制样保存。照此 2 种方法 10 人共配制 120 个样品瓶待测。

**2.2.3 标准氚水样和无氚本底水样的制备** 制样体积均是 8 mL 标准氚水(或无氚水)和 12 mL 闪烁液,配制而成的标准氚水比活度为 117.40 Bq/g。

### 2.3 样品测量

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。无氚水本底样品和标准氚水均测 2 个循环,每个循环测 30 min。将 120 瓶制备好的尿样编号后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。用式(1)计算仪器对标准氚水的计数效率:

$$E = \frac{N_a - N_b}{C_s \times 60 \times 8} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $E$  为仪器对标准氚样的计数效率,%; $N_a$  为标准氚样的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;  $N_b$  为本底样的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;  $C_s$  为已知标准氚水样的放射性活度浓度, kBq/L。

用式(2)计算尿氚浓度:

$$C = \frac{N}{E \cdot V \cdot 60} \quad (2)$$

$C$  为尿氚的活度浓度, kBq/L;  $N$  为尿样净计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;  $E$  为仪器对该样品的计数效率,%;  $V$  为尿样体积, mL。

### 2.4 计数效率的校正

由于每个人尿样的颜色深浅不同,其猝灭影响也就不同,所以,如果不脱色就需要对其计数效率进行校正。所有 B 组中的尿氚样的计数效率取  $E$  值;对各编号中 A 组的尿氚样的计数效率计算采用下式(3),同一编号的 A 组尿样的计数效率可以看作是相同的。

$$E_1 = \sum_{i=1}^i E_i = \sum_{i=1}^i \frac{N_i - N_0}{C_i \times 60 \times 8} (i = 1 \sim 5);$$

$$E_a = E_1 / 5. \quad (3)$$

式中,  $E_a$  为某一编号 A 组尿氚样的计数效率;  $N_i$  为第  $i$  种活度浓度梯度时该尿样的净计数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $N_0$  为该编号的原始尿样的计数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $C_i$  为该尿样预设的第  $i$  种梯度活度浓度,  $\text{kBq/L}$ 。

### 3 结果和讨论

#### 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的最低探测下限由公式  $L_D = \frac{3 \sqrt{N_b/t_b}}{EV}$  计算给出。式中,  $L_D$  为探测下限,  $\text{Bq/L}$ ;  $N_b$  为无氚水样的本底计数率,  $\text{s}^{-1}$ ;  $t_b$  为测量时间,  $\text{s}$ ;  $E$  为仪器对氚的计数效率;  $V$  为尿样体积,  $\text{L}$ 。在  $t_b = 1\ 800\ \text{s}$ ,  $V = 8\ \text{mL}$  时, 对常规蒸馏脱色法, 测得  $N_b = 0.064\ 7\ \text{s}^{-1}$ ,  $E = 16.6\%$ , 经上式计算得到常规蒸馏脱色法的最低探测下限为  $13.54\ \text{Bq/L}$ 。而不脱色猝灭校正法的最低探测下限则各不相同, 约为  $15.68 \sim 188.87\ \text{Bq/L}$ 。由此可见, 在制样体积和测量条件相同情况下, 蒸馏脱色法的最低探测下限肯定低于不脱色猝灭校正法, 但不脱色猝灭校正法仍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<sup>[7]</sup>。图 1 给出了 2 种不同方法对 10 人尿中氚的计数效率。

从图 1 可以看出, 用不脱色猝灭校正法算得每人的计数效率各不相同, 这是由于每个人尿液的颜色杂质猝灭效应不同降低了仪器的探测效率所致。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、减少样品避光存放时间等措施提高氚计数效率, 降低探测下限。

#### 3.2 2 种方法测量结果比较

对上述 10 人 60 个尿样分别用常规蒸馏脱色法和不脱色猝灭校正法进行测定, 在尿中氚的活度浓度为  $0.05 \sim 4.00\ \text{kBq/L}$  时, 不脱色猝灭校正法与常规蒸馏脱色法测定结果的差值在  $-2.73 \sim 0.90\ \text{kBq/L}$  之间。其中有 3 组数据低于探测下限, 即测得浓度值几乎等于本底无氚水, 统计时以 0 计算。假定 2 种方法测定结果相同, 即  $\mu = 0, \alpha = 0.05$ 。对 2 组测定结果进行配对  $t$  检验, 结果表明,  $n = 60$ , 测定结果差值的标准差  $s_e =$

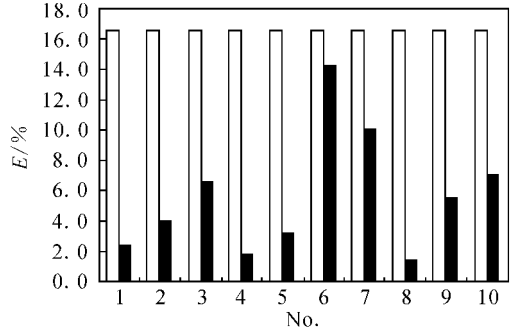


图 1 2 种处理方法对 10 人尿中氚的计数效率  
Fig. 1 Counting efficiency of tritium in human urine samples with two methods  
□——常规蒸馏脱色法, ■——不脱色猝灭校正法

$0.603\ 6, t = -0.664$ 。查  $t$  分布表, 双侧检验  $\alpha = 0.05$ , 得  $t(0.05, 59) = 2.000$ , 故  $t < t(0.05, 59)$ , 说明在  $\alpha = 0.05$  时, 常规蒸馏脱色法和不脱色猝灭校正法的测定结果没有明显差异。

实验中 43, 49, 55 号这 3 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的尿中氚的活度浓度值接近于本底水平, 而本实验所用无氚水是去离子水, 非 2 400 m 下深井无氚本底水, 所以氚本底值略偏高。

在采用不脱色猝灭校正法时, 配制加标用氚水的比活度应和预设的活度浓度成正比, 且预设的活度浓度梯度不能大。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, 从而影响尿氚的活度浓度值的计算。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。

### 4 结论

对 10 人尿样分别用常规蒸馏脱色法和不脱色猝灭校正法进行测定, 在尿中氚的活度浓度为  $0.05 \sim 4.00\ \text{kBq/L}$  时, 在  $\alpha = 0.05$  时, 上述 2 种方法测得的尿氚结果无显著性差异。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, 适合于对大量样本进行快速制样。前者每个样品的预处理时间约为  $4\ \text{min}$ ; 后者的预处理时间约为  $30\ \text{min}$ 。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, 因此可以作为核设施工作人员尿氚常规监测的主要方法予以推广采用。

表 1 不脱色猝灭校正法和常规蒸馏脱色法测定尿中氚的活度浓度比较

Table 1 Comparison of tritium radioactivity concentrations in human urine samples with two methods

No.	C(T)/(kBq · L <sup>-1</sup> )			No.	C(T)/(kBq · L <sup>-1</sup> )		
	A	B	A-B		A	B	A-B
1	0.75	0.67	0.08	31	0.13	0.08	0.05
2	0.63	0.81	-0.18	32	0.40	0.28	0.12
3	0.79	1.40	-0.61	33	1.12	0.88	0.24
4	0.70	2.02	-1.32	34	1.88	1.47	0.41
5	0.82	2.62	-1.80	35	2.81	2.08	0.73
6	0.67	3.40	-2.73	36	3.47	2.67	0.80
7	0.05	0.21	-0.16	37	0.07	0.05	0.02
8	0.28	0.42	-0.14	38	0.32	0.25	0.07
9	0.98	0.98	0.00	39	1.11	0.84	0.27
10	1.47	1.63	-0.16	40	1.85	1.45	0.40
11	2.41	2.20	0.21	41	2.72	2.04	0.68
12	3.02	2.86	0.16	42	3.36	2.74	0.62
13	0.11	0.09	0.02	43	—	—	—
14	0.37	0.29	0.08	44	0.26	0.96	-0.70
15	0.95	0.89	0.06	45	0.10	1.62	-0.62
16	1.74	1.45	0.29	46	1.78	2.28	-0.50
17	2.33	2.10	0.23	47	2.66	2.91	-0.25
18	3.00	2.71	0.29	48	3.35	3.31	0.04
19	0.59	0.78	-0.19	49	—	—	—
20	0.84	1.07	-0.23	50	0.29	0.29	0.00
21	1.36	1.59	-0.23	51	1.06	0.78	0.28
22	2.07	2.27	-0.20	52	1.80	1.50	0.30
23	2.61	2.87	-0.26	53	2.67	2.07	0.60
24	3.71	3.65	0.06	54	3.49	2.69	0.80
25	0.78	0.49	0.29	55	—	—	—
26	1.11	0.67	0.43	56	0.25	0.18	0.07
27	1.77	1.28	0.49	57	1.05	0.81	0.24
28	2.53	1.79	0.74	58	1.78	1.40	0.38
29	3.23	2.53	0.70	59	2.74	1.99	0.75
30	4.21	3.31	0.90	60	3.27	2.84	0.43

注(Note): A 为常规蒸馏脱色法, B 为不脱色猝灭校正法(A is the method of distillate decoloration, B is the color-quenching calibration)

## 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: 179-185.
- [2] 董柳灿, 孔繁信. 用双道液体闪烁计数器测量尿中氚[J]. 原子能科学技术, 1976, (3): 295-298.
- [3] 马忠乾, 杨宏秀, 王齐组. 尿中氚含量的测定[J]. 辐射防护通讯, 1987, (2): 39-41.
- [4] 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): 24-30.
- [5] 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]. Appl Radia Isot, 1999, 50: 985-988.
- [6] Al-Haddad M N, Fayoumi A H, Abu-Jarad F A. Calibration of a Liquid Scintillation Counter to Assess Tritium Levels in Various Samples [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A, 1999, 438: 356-361.
- [7] 中国核工业总公司. EJ850-94 氚内照射监测大纲的最低要求[S]. 北京: 中国核工业总公司, 1994.