

【论著】

稀土放射性分析的比对研究

赵淑权¹, 李福生², 谈明光³, 黄土斌⁴, 胡和平¹, 项希桥¹, 朱国英¹

中图分类号: X837 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2007)02-0147-02

【摘要】 目的 总结多年来放射性分析的经验, 解决当前稀土放射性分析遇到的一些实际问题。方法 通过不同测量方法的比对, 以及实验室之间样品传递分析, 进行比对研究。结果 证实标准参考物质的正确选择, 是分析准确与否的重要保证; γ 能谱分析是稀土放射性分析的重要手段, 但对于非放射性平衡的样品, 必须配合其它分析手段, 才能获取样品的更多信息。结论 对于一些复杂、未知样品, 时常开展实验室之间的比对分析, 不断提高分析检测水平, 充分发挥国家开放实验室的平台效应, 是很有必要的。

【关键词】 稀土; 放射性分析; ICP-MS 比对研究

Comparison Study on Rare Earth Radioanalysis ZHAO Shu-quan LI Fu-sheng TAN Ming-guang et al Institute of Radiation Medicine Fudan University Shanghai 200032 China

【Abstract】 Objective To summarize the long-term experience of radioanalysis and solve the current practical problems encountered in the rare earth radioanalysis. Methods Make comparison study by comparing different measurement methods and sample passing analysis between the laboratories. Results The correct selection of standard reference matter is the guarantee of the accuracy of the analysis. γ spectrum analysis is the guarantee of rare earth radioanalysis. But as of the non radio-balance samples, other analysis methods should be used simultaneously to get more information from the samples. Conclusion As of some complicated, unknown samples, it is very necessary to make comparison study regularly so as to improve the level of analysis and measurement and make full use of the national open laboratories.

【Key words】 Rare Earth Radioanalysis ICP-MS Comparison Study

我国是世界上最大的稀土生产国和出口大国, 加入 WTO 资源全球化, 进出口贸易必须与国际接轨。为此, 要及时关注国外稀土界的动态, 加强我们的基础研究, 建立、完善并不断扩充我国自己的数据库, 拥有我国自主知识产权。在稀土放射性分析时, 首先遇到标准参考物质的选择, 我们在全中国卫生系统 γ 能谱分析比对分析的基础上, 指导总放的测定。反之, 又用总放的测定去寻找 γ 能谱分析的不足之处; 其次, 是方法之间的比对, 例如, 总放与 γ 谱之间的比对, γ 谱与 X-荧光光谱分析之间的比对 (^{138}La ^{176}Lu 等), γ 谱与 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱)之间的比对 (^{235}U / ^{238}U 等); 第三, 是实验室之间的比对。通过比对, 往往可以发现一些问题, 互通有无, 群策群力, 在厂方的大力协助下, 使某些疑难问题得到圆满的解决。

Nd_2O_3 (含少量 ^{226}Ra ^{228}Ra ^{227}Ac) 中 α 总放和 γ 谱比对结果。由表 3 看出两者比对结果也是一致的。

表 1 α 总放¹⁾比对结果 (10^3 Bq/kg)

仪器	选择的 α 标准源	广东土壤	太原模拟土	北京土壤
FJ-2603低本底 α, β 测量仪 (西安 262厂)	U_3O_8	140	79	16
	纯铀矿粉	95	53	11
	铀镭平衡矿粉	73	41	8.2
	钍矿粉	54	30	6.1
S-80 Ge(Li) γ 谱仪 (美国 Canberra公司)		43	32	4.8

注: 1) α 总放 = $\text{U} \times 3 + \text{Th} \times 6 + \text{Ra} \times 5$

表 2 某稀土厂环境土壤总放 γ 谱比对结果 (10^3 Bq/kg)

样品编号	FJ-2603低本底 α, β 测量仪 (西安 262厂)			S-80 Ge(Li) γ 谱仪 (美国 Canberra公司)		
	α 总放 ¹⁾	β 总放 ²⁾	$\alpha + \beta$	α 总放 ¹⁾	β 总放 ²⁾	$\alpha + \beta$
201-表	34	13	47	30	22	52
201-30 ^{an}	24	86	33	19	16	35
205-表	28	12	40	43	31	74
205-30 ^{an}	7.6	4.0	12	14	10	24
205-60 ^{an}	3.5	2.0	5.5	3.8	3.2	7.0

注: 1) α 总放 = $\text{U} \times 3 + \text{Th} \times 6 + \text{Ra} \times 5$; 2) β 总放 = $\text{U} \times 2 + \text{Th} \times 4 + \text{Ra} \times 4 + \text{K} \times 0.89$

表 3 99.99% 氧化镧和 >98% 氧化钪的 α 总放比对结果 (Bq/kg)

样品名称	FJ-2603	S-80 γ 谱仪
99.99% La_2O_3	731	α 总放 = $^{227}\text{Ac} \times 5 = 154 \times 5 = 770$
> 98% Nd_2O_3	188	α 总放 = $(^{228}\text{Ra} + ^{226}\text{Ra} + ^{227}\text{Ac}) \times 5 = (14.7 + 14.6 + 6.17) \times 5 = 177$

(4)表 4为某铀矿水冶厂环境土壤中铀、镭、钍 γ 能谱分析与放化分析结果比较^[3]。由表 4看出, 对于 68号、73号样品, 两者基本一致, 104号样品铀含量、钍含量也基本一致, 其中铀

1 测量仪器和方法

1.1 仪器 详见文献[1, 2]。

1.2 实验方法

1.2.1 γ 能谱分析 详见文献[1]。

1.2.2 α 总放、 β 总放测量 详见文献[2]。

2 结果与讨论

实验数据列在表 1至表 6中。

(1)从表 1中看出, 在放射性平衡体系中, 例如土壤和比对样品 (U Ra Th 含量已知), γ 能谱分析结果得到的 U Ra Th 含量代入表中公式, 计算的结果, 与 FJ-2603低本底 α, β 测量仪, 选用标准钍矿粉 (核工业部五所提供) 作标准源, 0.3 μg 钍样, 实测结果最为接近。

(2)表 2为某稀土厂环境土壤中总放与 γ 谱比对的结果。

(3)表 3为离子矿生产的纯 La_2O_3 (仅含 ^{227}Ac) 和 >98%

基金项目: 上海市科技发展基金资助项目; (98) ZB 14024 复旦大学 985 基金资助项目; 国家自然科学基金资助项目 (30370442)

作者单位: 1 复旦大学放射医学研究所, 上海 200032 2 山东省医学科学院放射医学研究所; 3 中国科学院上海应用物理研究所; 4 复旦大学医学院

作者简介: 赵淑权 (1944~), 男, 福建同安人, 研究员, 从事辐射监测与防护工作。

含量是其它两个样品的 8 倍左右, 这时镭含量却不一致了, γ 谱测得镭含量为 287 Bq/kg 明显比放化结果高, 当时认为放化结果有问题而没列上。现在回想起来, 这是个教训, 应该仔细复查。直到 1986 年我们测量稀土氧化物发现 ^{227}Ac 时, 才恍然大悟, 原来 ^{227}Ac 的子体 ^{211}Bi 能峰为 350.7 keV 与 ^{226}Ra 的子体 ^{214}Pb γ 能峰为 352.0 keV 相近, 不易分辨, 但 ^{226}Ra 的另一子体 ^{214}Bi 能峰为 609.3 keV 因此两者可以通过介谱而区分开来^[4]。类似的例子很多, 例如生物样品、稀土富集物以及锆英石中 ^{232}Th 的 γ 谱分析, 由于样品中 ^{232}Th 的放射性平衡被打破, γ 谱测到三个钍子体峰的比活度(钍系第二个子体 ^{228}Ac 911.1 keV 第七个子体 ^{212}Pb 238.6 keV 和第十个子体 ^{208}Tl 583.1 keV) 不相等, 就不能用其中一个子体的活度浓度来代表 ^{232}Th 。在这种情况下, 需要其他方法来测定 ^{232}Th 的活度浓度。对于重要的样品, 或者未知的样品, 方法的比对, 以及实验室之间的比对, 显得尤为重要。

表 4 某铀矿水冶厂环境土壤中铀、镭、钍 γ 能谱¹⁾

分析与放化分析结果比较 (Bq/kg)

样品编号	分析方法	铀	镭	钍
68	γ 能谱	19.6	27.4	41.5
	放化	20.2	29.2	39.7
73	γ 能谱	20.1	28.1	38.5
	放化	20.2	27.1	34.4
104	γ 能谱	165		56.2
	放化	167	287	52.9

注: 1) 18180-4K 多道 $\text{Ge}(\text{Li})$ γ 谱仪(美国 Canberra 公司)。

(5) 测试样品在几个实验室之间传递分析, 结果见表 5

表 5 测试样品实验室比对结果 (Bq/kg)

样品名称、编号	比对单位 ¹⁾	^{138}La ²⁾	^{227}Ac
玻塘所送检稀土氧化物 ³⁾	B	472(1.25)	94(1.25)
	C	440(1.17)	83(1.11)
	D	377(1.00)	75(1.00)
氧化镧 21#	A	470(1.00)	
	B	767(1.63)	
	C	610(1.30)	
氧化镧 22#	A	492(1.00)	
	B	807(1.64)	
	C	637(1.29)	
氧化镧 23#	A	547(1.00)	
	B	871(1.59)	
	C	663(1.21)	

注: 1) A 山东放医所; B 上海环境监理所; C 浙江环境监测中心; D 复旦放医所; D 复旦放医所的数据系 S-80 γ 谱仪所测量并作了衰变修正; 2) ^{138}La 比放理论值的计算参阅文献^[6] 3) X-荧光光谱分析 La_2O_3 含量 62.74%。 ^{138}La 理论值为 599 Bq/kg $20 \times 0.6274 = 376 \text{ Bq/kg}$

(6) 离子型稀土富集物 γ 谱分析与 FJ-2603 低本底 α 、 β 测量仪测定的结果比较, 见表 6

编号	样品来源	^{227}Ac	^{228}Ra	^{226}Ra	γ 谱计算的 α 总放 ($\times 10^3$)	α 总放 ($\times 10^4$)	γ 谱 α 总放 / α 总放	γ 谱计算的 β 总放 ($\times 10^3$)	α 总放 ($\times 10^3$)	γ 谱 β 总放 / α 总放
1	广西揭西	563	328	172	5.3	5.2	0.10	3.7	12	0.31
2	江西华侨	331	106	46	2.4	0.68	0.35	1.6	1.8	0.89
3	江西赣南	247	306	60	3.1	1.5	0.21	2.2	3.8	0.58
4	江西天河	269	120	36	2.1	1.1	0.19	1.4	1.9	0.74
5	江西通顺	567	449	110	5.6	1.4	0.40	3.9	3.7	1.0
6	福建长汀	478	731	135	6.7	2.1	0.32	4.9	6.0	0.82
7	江西赣州	462	337	57	4.3	1.2	0.36	3.0	2.4	1.2
8	江西全南	14	112	72	5.0	1.5	0.33	3.2	2.6	1.2
9	广东平远	1074	87	64	6.1	1.3	0.47	3.8	5.0	0.76
10	福建长汀	1276	1293	901	1.7	3.4	0.50	13	9.0	1.4
11	江西定南	1584	3924	1049	3.0	1.1	0.27	25	19	1.3
12	福建长汀	1554	1394	538	17.0	3.9	0.44	12	11	1.1
13	江西赣南	3456	1494	833	29.0	5.3	0.55	20	16	1.2
14	江西民生	1830	1299	468	18.0	3.4	0.53	13	14	0.93
15	江西赣南	1040	1065	231	12.0	2.5	0.48	8.3	8.9	0.93
16	江西华侨	1044	955	241	11.0	2.5	0.44	7.9	7.7	1.0
17	江西赣州	4231	2352	6765	67.0	12.0	0.56	49	37	1.3

(6) 离子型稀土富集物 γ 谱分析与 FJ-2603 低本底 α 、 β 测量仪测定的结果比较, 见表 6

我们知道, 离子吸附型稀土矿生产的稀土富集物伴有三个天然衰变系(钍系、铀系和锕系) 还有稀土本身的放射性同位素 ^{138}La ^{147}Sm 和 ^{176}Lu γ 谱能峰多达上百条, 是个复杂的体系, 包藏着许多地球化学的信息。但是, 由于处于放射性非平衡的体系, 目前 γ 谱定量分析使用的仅是其中一小部分, 如钍系的 ^{228}Ra (借助 ^{228}Ac 的 911.1 keV)、铀系的 ^{226}Ra (^{214}B 的 609.3 keV) 和锕系的 ^{227}Ac 借助放射性平衡后其子体 ^{211}Bi 的 350.7 keV 经介重峰(与 ^{226}Ra 的子体 ^{214}Pb 352.0 keV)^[7] 求得^[8], ^{138}La 的 788 keV 和 1436 keV ^{176}Lu 的 201.8 keV 和 306.8 keV ^{147}Sm 是纯 α 放射性核素, γ 谱就无能为力了。按 ^{228}Ra ^{226}Ra 和 ^{227}Ac 在三个衰变链中的衰变情况, 计算 α 总放和 β 总放, 其公式为:

$$\alpha \text{ 总放 } (\gamma \text{ 谱}) = ({}^{228}\text{Ra} + {}^{226}\text{Ra} + {}^{227}\text{Ac}) \times 5 \quad (1)$$

$$\beta \text{ 总放 } (\gamma \text{ 谱}) = ({}^{228}\text{Ra} + {}^{226}\text{Ra}) \times 4 + {}^{227}\text{Ac} \times 3 \quad (2)$$

计算结果列在表 6 中。由表 6 看出, γ 谱计算的 α 总放, β 总放与 FJ-2603 低本底 α 、 β 测量仪测量值相比, γ 谱的 α 总放仅占 5%~10%, 平均 38%; γ 谱的 β 总放占 140%~31%, 平均 98%, 很接近。为什么在平衡的样品中两者较为接近, 而在离子型稀土富集物中却相差那么多呢? 这说明在离子型稀

由表 5 看出各实验室之间有个系统的偏差, 可能因为刻度源不同而造成。 ^{138}La 半衰期 $1.2 \times 10^{11} \text{ a}$ 丰度 0.089%, β^- 0.21 MeV ($\sim 30\%$), ϵ ($\sim 70\%$) 有两个 γ 能峰: 0.788 MeV (3.3×10^{-1}), 1.436 MeV (6.7×10^{-1}) Δ , (Δ 系 ϵ 的 γ)^[5]。在样品测量中, 往往 $A_{1.436} > A_{0.788}$, 那么究竟以哪一个能峰的数据为准? 还是按两者的平均值来计算为好? 目前暂以后者处理。这个问题留在以后深入探讨。

表 5 测试样品实验室比对结果 (Bq/kg)

样品名称、编号	比对单位 ¹⁾	^{138}La ²⁾	^{227}Ac
玻塘所送检稀土氧化物 ³⁾	B	472(1.25)	94(1.25)
	C	440(1.17)	83(1.11)
	D	377(1.00)	75(1.00)
氧化镧 21#	A	470(1.00)	
	B	767(1.63)	
	C	610(1.30)	
氧化镧 22#	A	492(1.00)	
	B	807(1.64)	
	C	637(1.29)	
氧化镧 23#	A	547(1.00)	
	B	871(1.59)	
	C	663(1.21)	

注: 1) A 山东放医所; B 上海环境监理所; C 浙江环境监测中心; D 复旦放医所; D 复旦放医所的数据系 S-80 γ 谱仪所测量并作了衰变修正; 2) ^{138}La 比放理论值的计算参阅文献^[6] 3) X-荧光光谱分析 La_2O_3 含量 62.74%。 ^{138}La 理论值为 599 Bq/kg $20 \times 0.6274 = 376 \text{ Bq/kg}$

土富集物中还有些 α 放射性核素或者没有 γ 辐射, 或者 γ 辐射我们还没有识别。因此, 还需进一步做工作, 从放化分析角度, 或者使用 ICP-MS(电感耦合等离子体质谱仪), 或者两者结合起来加以分析。目前正在进行中。

3 结论

γ 能谱分析是非破坏性的分析, 可同时测定几乎所有的 γ 放射性核素, 是放射性分析的重要手段。但是, 对于放射性非平衡体系的分析时, 还需要辅以其他方法, 才能获得更加完整的结果。对于一些复杂、未知样品, 时常开展实验室之间的比对分析, 不断提高分析检测水平, 充分发挥国家开放实验室的平台效应, 是很有必要的。

(参加比对的有: 吴水龙、陆世鑫、李传琛、戈立新、姜让荣、郭一飞、苏琼、陈英民、许家昂、黄卫琴等诸位教授和老师, 对于他们热情的帮助和卓有成效的工作表示衷心的感谢。)

参考文献:

- [1] 赵淑权, 李福生, 陈英民, 等. 稀土富集物及部分纯氧化物中 ^{227}Ac 的分析[J]. 中国辐射卫生, 2000 9(2): 80
- [2] 环境放射性监测方法编写组. 环境放射性监测方法[M],

盐藻 β -胡萝卜素对 ^{60}Co 辐射小鼠胸腺细胞的保护作用王贞丽^{1,2}, 陈雪红¹, 王春波¹

中图分类号: R818.052 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2007)02-0149-02

【摘要】 目的 探讨盐藻 β -胡萝卜素对 ^{60}Co 辐射损伤的小鼠胸腺细胞的保护作用。方法 MTT法测定淋巴细胞增殖活性, 考马斯亮蓝法测定细胞蛋白含量, 涂片法测定淋巴细胞转化率, 流式细胞仪测定细胞凋亡率。结果 $4\text{Gy}^{60}\text{Co}$ 单次辐射可降低小鼠胸腺细胞增殖活性, 降低淋巴细胞转化率, 诱导细胞凋亡。照射前预先加入盐藻 β -胡萝卜素, 细胞增殖活性和淋巴细胞转化率与模型组比较均显著增高, 凋亡率降低, 具有剂量依赖性 ($P < 0.05$, $P < 0.01$)。结论 盐藻 β -胡萝卜素在体外可减轻 ^{60}Co 辐射诱导的小鼠胸腺细胞损伤, 对胸腺细胞辐射损伤有保护作用。

【关键词】 β -胡萝卜素; 辐射; 胸腺细胞; 小鼠

Protective Effects of β -carotene Isolated from Salt Algae on Mouse Thymocytes Induced by ^{60}Co in Vitro Wang Zhen-li Chen Xue-hong Wang Chun-bo Experimental center of function Medical College Qingdao University Qingdao 266004 China.

【Abstract】 Objective To explore the effects of β -carotene from salt algae on mouse thymocytes induced ^{60}Co in vitro. Methods Cell proliferation of the cells was detected by MTT method, protein level, coomassie brilliant blue method, lymphocyte conversion ratio, smear method and apoptosis flow cytometry. Results After $4\text{Gy}^{60}\text{Co}$ irradiation, the cell proliferation and the lymphocyte conversion ratio of the thymocytes decreased and apoptosis rate increased significantly. When β -carotene was added into thymocytes before irradiation, cell proliferation and the lymphocyte conversion ratio increased with decreased apoptosis in a dose dependent manner ($P < 0.05$, $P < 0.01$). Conclusion β -carotene has the protective effects on the irradiation damage of mouse thymocytes induced by ^{60}Co in vitro.

【Key words】 β -carotene; Irradiation; Thymocytes; Mouse

肿瘤放射治疗会导致白细胞减少, 淋巴细胞活性和功能下降等副作用, 因此降低辐射对淋巴细胞的损伤是提高放疗疗效的手段之一, 近年来研究发现抗氧化剂可拮抗辐射损伤^[1,2]。 β -胡萝卜素是人体必需的脂溶性营养素, 其具有多种生物学功能的重要原因之一是其抗氧化特性^[3], 但有关 β -胡萝卜素抗辐射损伤的报道较少。天然植物中的 β -胡萝卜素以反式结构为主^[4], 课题组从杜氏盐藻中提取分离出以顺式结构为主的 β -胡萝卜素, 并制备成水溶性的纳米 β -胡萝卜素, 对其抗辐射损伤作用进行了系统研究。笔者以对辐射较敏感的淋巴细胞为研究对象, 探讨盐藻 β -胡萝卜素体外抗辐射损伤的作用, 为抗辐射损伤物质的应用奠定基础。

1 材料与方 法

1.1 材料 盐藻 β -胡萝卜素, 课题组自西北高原盐湖中生长的杜氏盐藻中提取分离, 制成纳米级水溶性溶液。雄性昆明系小鼠, 体质量 (18 ± 2) g 在 12h/12h 自然光照条件下饲养, 自由摄食、饮水, 保持室温 $20 \sim 25^\circ\text{C}$, 3d 后用于实验。RPMI 1640 培养基 (美国 GIBCO 公司), 新生小牛血清 (杭州四季青公司), PI-RNAase (大连宝生物公司), 考马斯亮蓝, 刀豆球蛋白

A (ConA) (美国 SIGMA 公司), RCC-7000 型同中心回旋式 ^{60}Co 治疗机 (新华医疗器械厂), Tecan 多功能酶标仪 (Tecan 公司), Vanage 流式细胞仪 (美国 BD 公司)。

1.2 方 法

1.2.1 细胞制备 脱臼处死小鼠, 无菌条件下取出胸腺, 立即置于盛有 RPMI 1640 培养液的平皿中, 研磨后过 250 目滤网制成单细胞悬液。D-Hank's 液洗涤 3 次, 重悬于含 10% NBS 的 RPMI 1640 培养液中, 显微镜下计数, 调整细胞浓度为 $5 \times 10^6/\text{mL}$ 。

1.2.2 实验分组及照射 实验分为 5 组: 阴性对照组, 盐藻 β -胡萝卜素组 ($2\text{nmol}/\text{mL}$, $4\text{nmol}/\text{mL}$, $8\text{nmol}/\text{mL}$), 模型组。胡萝卜素组加用培养液配制的不同浓度的盐藻 β -胡萝卜素, 对照组加相同体积的培养液, 于 37°C 、5% CO_2 培养箱中培养 2h 后, 除阴性对照组外, 其余各组均以 ^{60}Co 射线一次性照射, 距离 0.75m 照射剂量率为 $0.65\text{Gy}/\text{min}$, 剂量 4Gy 照射 4 小时后终止培养, 收集细胞, 每份标本做 3 个平行样进行各项指标检测。

1.2.3 细胞增殖活性 96 孔培养板中加入细胞悬液 $100\mu\text{L}$ /孔, 每孔加入 ConA ($10\mu\text{g}/\text{mL}$) $50\mu\text{L}$, 测定细胞增殖活性。于终止培养前 4h 每孔加入 $10\text{mg}/\text{mL}$ 的 MTT $5\mu\text{L}$, 继续培养 4h 后每孔加 $100\mu\text{L}$ 的二甲基亚砜, 在酶标仪上测定 490nm 处的 OD 值。

1.2.4 细胞蛋白质含量 24 孔培养板中加入细胞悬液 2mL /孔, 终止培养时离心收集各孔细胞, 重悬在 D-Hank's 液中, 计数细胞数, 留取约 10^6 个细胞, 以 1000rpm 离心 5min 弃上清, 加入 0.5mL 1% 的 SDS 放置在 100°C 30min 。考马斯亮蓝法, 595nm 波长处测定吸光度。以牛血清白蛋白为标准品绘制标准曲线, 计算细胞蛋白质含量。

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (Y2005D03)

作者单位: 1 青岛大学医学院机能实验中心, 山东 青岛 266004

2 济南军区第一疗养院药剂科

作者简介: 王贞丽 (1971-) 女, 山东青岛人, 在读硕士研究生, 主要从事抗氧化剂与抗衰老的研究。

通讯作者: 王春波

北京: 原子能出版社, 1977: 158 等。

[3] 刘志和, 赵淑权. 用 $\text{Ge}(\text{Li})$ γ 谱仪调查某铀矿水冶厂环境土壤的污染水平 [J]. 劳动卫生与环境医学, 1982, 5(6): 1-3

[4] 赵淑权, 江俭玲, 陈正国, 等. 用 $\text{Ge}(\text{Li})$ γ 谱仪测定稀土产品中的 ^{227}Ac [J]. 稀土, 1987, 4: 14-19

[5] 核素图表编制组编. 核素常用数据表 [M]. 北京: 原子能出

版社, 1977: 476-493

[6] 赵淑权, 李福生, 陈英民, 等. 离子吸附型稀土富集物的放射性分析 [J]. 中国辐射卫生, 2002, 11(1): 1-3

[7] 赵淑权, 江俭玲, 陈正国, 等. 用半导体 γ 谱仪分析稀土产品中放射性核素的含量 [J]. 原子能科学技术, 1992, 26(3): 23-27.

(收稿日期: 2006-12-31)