

ICS 13.100
C60

GBZ

中华人民共和国国家职业卫生标准

GBZ/T 172—2006

牙釉质电子顺磁共振剂量重建方法

The method of EPR dose reconstruction with tooth enamel

2006-03-13 发布

2006-10-01 实施



中华人民共和国卫生部 发布

前 言

本标准由全国放射性疾病诊断标准委员会提出。

本标准由中华人民共和国卫生部批准。

本标准由中华人民共和国卫生部负责解释。

本标准起草单位：中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所。

本标准主要起草人：苏旭、杨英杰、阮健磊、高刚。

牙釉质电子顺磁共振剂量重建方法

1 范围

本标准规定了使用牙釉质 EPR 剂量重建时所涉及的仪器设备、牙釉质制备、EPR 波谱测量、剂量估算以及不确定度表述。

本标准适用于急、慢性外照射所致过量受照人员的牙齿吸收剂量重建。适用的吸收剂量范围： $0.5\sim 300\text{Gy}$ ；辐射及其能量范围： $>200\text{keV}$ 的光子辐射。

本标准不适用于内照射的剂量估算。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准

2.1 牙釉质 tooth enamel

覆盖在牙冠表面的坚硬物质——羟基磷灰石，分子式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ，受电离辐射后产生稳定的 $\text{CO}_2\cdot$ 自由基成为顺磁物质。

2.2 电子顺磁共振 electron paramagnetic resonance, EPR

是一种物理现象，可用来检测和研究含有未成对电子的顺磁性物质。电子顺磁共振(EPR)与电子自旋共振(ESR)意义相同，可互换使用。

2.3 EPR 波谱学 EPR spectroscopy

在磁场存在情况下，将射频加在顺磁物质上，测量未偶电子在不同能级之间跃迁时所产生的射频电磁能共振吸收谱的一种技术方法。

2.4 EPR 波谱 EPR spectrum

用 EPR 谱仪测得的作为磁场函数的电子顺磁吸收谱的一次微分谱。

2.5 牙釉质-EPR 信号 the EPR spectrum of tooth enamel

辐射产生的牙釉质 EPR 波谱的幅度或二次积分值。该信号的幅度或二次积分值与牙釉质自由基浓度成比例。

2.6 剂量-效应曲线 dose-response curve

某种物质或生物体系受到照射后的反应与受照剂量之间存在着某种定量关系，可将二者拟合成适当的数学模式，并制备出相应的刻度曲线，即剂量-效应曲线，可用其估算受照剂量。

2.7 生物剂量计 biological dosimeter

用以估计受照剂量的生物体系，这一生物体系受照后的反应与受照剂量之间存在着某种定量关系，可用于估算受照的剂量。

3 仪器设备和辅助设备要求

3.1 仪器设备

EPR 谱仪：工作在 X 波段的灵敏度至少应为 $2\times 10^{11}\text{spin/mT}$ 。该谱仪的参数范围为：

- a) 微波频率： $9.0\text{GHz}\sim 10.0\text{GHz}$ 并带自动锁频(AFC)装置；
- b) 微波功率： $0.1\text{mW}\sim 100\text{mW}$ ；
- c) 调制频率： $50\text{kHz}\sim 100\text{kHz}$ ；
- d) 调制幅度： $0.1\text{mT}\sim 2\text{mT}$ ；
- e) 扫场范围在 $0\text{mT}\sim 20\text{mT}$ 之间。

可以改变扫描时间、时间常数和接受器增益。谱仪谐振腔的样品通道直径至少应大于 5mm。按照制造商给出的方法设定仪器,并对仪器关键参数进行校准。定期用合适的自旋标准物质进行比较测量来检查仪器运转是否正常。自旋标准物质可以是烟煤样品、DPPH。

3.2 辅助设备

- 3.2.1 测量样品的旋转角度的测角器。
- 3.2.2 用 DPPH、 Mn^{2+} 、 MgO 、沥青来做参考样品,用来校正谱仪的灵敏度和信号的 g 因子。
- 3.2.3 带冷却水的高速牙钻。
- 3.2.4 带冷却水的低速自动金刚石或硬合金锯。
- 3.2.5 温控鼓风干燥箱。
- 3.2.6 用于信号采集、改变测量参数、谱型分析、数据处理的电脑。
- 3.2.7 ^{60}Co 辐照装置。
- 3.2.8 若干高纯度、无干扰 EPR 信号熔融的石英样品管,直径应在 4mm~5mm 之间。
- 3.2.9 分辨率为 0.1mg 的天平,用于精确称量牙釉质的质量。
- 3.2.10 测量磁场强度的高斯计。
- 3.2.11 测量微波频率的频率计。
- 3.2.12 冷却水循环水机,温度变化在 $\pm 1^{\circ}C$ 。冷却水循环水机保持 EPR 仪在测量过程中温度处于稳定状态,以减少噪声的干扰。
- 3.2.13 用于筛选牙釉质颗粒大小的样品筛。

4 牙齿收集

4.1 牙齿位置的选取

最好选取位于舌两侧的臼齿和前臼齿。UV 辐射会增加牙釉质的信号强度。如不可避免要使用前牙,尽可能用前牙的舌内面。

4.2 记录牙齿提供者的背景

详细记录牙齿提供者的背景材料,包括:事故发生情况和提供者的职业、居住地;受照者在事故发生时的位置、活动,受照者年龄和牙齿的位置;受照者是否接受过医疗照射,照射种类、部位,牙齿是否作过医学检查和修补,是否进行过化学处理。

4.3 样品存放

牙齿提取后,一般用 1%~5% 次氯酸钠溶液消毒 24h。可用 38%~40% 的甲醛溶液作为样品储存液,并将样品避光保存。

5 牙釉质样品制备

5.1 牙冠和牙根的分离

用带金刚石或硬合金的牙钻在低于 10 000r/min 转速将牙冠和牙根分离,分离中注意应同时用水进行冷却。然后用锯将牙切开,或用研钵将牙冠压碎成小块。在分离牙釉质之前,可用 0.1mol/L EDTA Na_2 溶液对牙冠进行清洗以去除金属杂质。

5.2 牙本质与牙釉质分离

5.2.1 机械分离

使用硬合金的钻或锯将牙本质与牙釉质分离,在分离牙釉质时,应使用冷却水进行冷却,以避免在分离牙釉质时产生噪声信号。

5.2.2 化学分离

用碱性物质使牙本质变性。用 5mol/L~10mol/L 的氢氧化钠或 2mol/L 的氢氧化钾溶液在超声波清洗器中分离牙本质数小时到数天,温度控制在 $60^{\circ}C$ 以下。然后用器具将松软的牙本质分离,用双

蒸水超声水浴清洗牙釉质 3~5 次。根据牙本质和牙釉质的比重不同,也可用比重比较重的液体辅助分离牙本质和牙釉质。

5.3 磨碎牙釉质

用玛瑙研钵和研杵将样品进行轻缓研磨,以减少处理样品时产生的噪声信号。将牙釉质磨碎至颗粒直径为 0.1mm~1mm,以降低牙釉质的各向异性对牙釉质 EPR 信号的影响。

5.4 蚀刻

机械处理产生的信号可以通过化学蚀刻来抵消。可用 42%磷酸蚀刻牙釉质 30s,或在超声波清洗器中用 20%醋酸溶液蚀刻牙釉质 5min,再用双蒸水超声水浴清洗 3~5 次。

5.5 样品干燥处理

样品应充分干燥,以避免微波功率受水的影响而减小。可将样品在 50℃~60℃条件下在温控鼓风干燥箱中干燥 10h 以上,也可在 40%真空中干燥 30min,或在低于 60%湿度的室温条件下干燥 3d。

5.6 测量样品前的样品放置

对不同处理条件样品放置时间不同,用化学蚀刻处理的样品放置 24h,无化学处理的样品,放置一周,以消除不稳定信号。

6 EPR 谱测量

6.1 EPR 谱测量

6.1.1 选取颗粒大小在 0.1mm~1mm 之间的干燥牙釉质,质量在 50mg~200mg 之间。

6.1.2 将牙釉质放在石英样品管中,样品管直径在 4mm~5mm。振动样品管,使样品在管内密度分布均匀。

6.1.3 将样品管中牙釉质的中心放置于共振腔的中心位置。

6.1.4 EPR 谱仪的测量参数设置:

- a) 中心磁场:350mT;
- b) 扫场宽度:5mT 或 10mT;
- c) 扫描时间:20s~80s;
- d) 转换时间:20ms~160ms;
- e) 分辨率:1 024channels;
- f) 微波频率:9GHz~10GHz;
- g) 微波功率:1mW~25mW;
- h) 调制频率:50kHz~100kHz;
- i) 调制幅度:0.1mT~0.4mT;
- j) 时间常数:40ms~470ms;
- k) 累加次数:10 次~150 次;
- l) 室温。

6.1.5 测量时应避免光线直射样品,并应控制 EPR 实验室环境温度和相对湿度。温度变化应在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内;相对湿度应小于 70%。

6.1.6 用 Mn^{2+} :MgO 作为谱的标准样品或用高斯计和频率计以确定磁场和 g 值。磁场中心应选定在 Mn^{2+} 的第 3 条谱线和第 4 条谱线的中间, Mn^{2+} 的第 3 条谱线和第 4 条谱线出现在测量样品的 EPR 谱中。

6.1.7 同一样品至少应重复测量三次。每次测量后,将样品管拿出并振动后重新放回共振腔内。样品管的位置在共振腔内应保持不变。

6.1.8 在建立剂量—效应校准曲线测量样品时和测量未知剂量牙釉质样品时,EPR 谱仪的微波功率、调制幅度、扫描时间、时间常数等参数的设定值应相同并保持恒定不变。剂量效应信号值 h 应对接收器增益、样品质量、仪器灵敏度的变化进行归一。测得样品的 EPR 谱应减去空样品管的底谱。

6.2 辐射样品 EPR 谱信号的定量

可采用 EPR 谱模拟法、波谱相减法和选择饱和法。

6.2.1 EPR 谱模拟法

将受辐照牙齿的牙釉质 EPR 谱认为样品的自然本底信号和剂量效应信号叠加后的复合谱。分别用两个模型函数来模拟本底信号和剂量效应信号。对每个受辐照的牙釉质 EPR 谱,通过拟合其本底信号和剂量效应信号,得到拟合剂量效应信号的峰值 h 为辐照样品的剂量效应信号值。

6.2.2 波谱相减法

选取一些未受照射的年轻成年人的牙齿,将其均质化的牙釉质作为未受照射的标准样品。测量它们的 EPR 信号作为未受照射的标准本底信号,用受照射样品的信号减去未受照射的标准本底信号,得到 g 因子为 2.0018 的信号峰值 h 为辐照样品的剂量效应信号值。

6.2.3 选择饱和法

在两种不同微波功率条件下测量样品信号谱后,用两个信号谱相减所得到的信号谱中 g 因子为 2.0018 的峰值 h 即为辐照样品的剂量效应信号值。

7 剂量估算

7.1 剂量估算方法

7.1.1 累积剂量估算法

对每个样品的辐射灵敏度进行单独刻度。先测量样品的 EPR 谱后,对样品进行至少 4 次剂量累加照射,照射剂量应参考样品的原始剂量的大小而定,最后的累积剂量应约为原始剂量的四倍。将测得的信号分别减去本标准 6.2.2 中的标准本底信号,建立一条以原始剂量为 0Gy 和各累积剂量点对应于它们剂量效应信号强度的剂量效应曲线,样品的辐射剂量则等于剂量效应曲线和剂量轴相交点的负值。

7.1.2 剂量—效应标准曲线估算法

选用至少 5 个未经照射的年轻人的磨牙样品,按照本标准的 5、6 章的操作要求建立剂量效应的回归直线。首先测量其本底信号,然后要对这些样品进行多次累积剂量的照射,照射后进行 EPR 信号谱的测量。样品至少要累加照射 10 次,用回归分析得出一条这些牙齿的牙釉质 EPR 信号和剂量效应的标准曲线。牙釉质样品之间的标准误差应在 5%~15% 范围内。将要估算剂量的牙釉质样品的 EPR 信号强度,代入剂量—效应标准曲线的回归直线方程,计算出该样品的剂量。样品可以保存进行再测量。

7.2 样品的照射

牙釉质样品在建立标准曲线时的辐射源为 ^{60}Co 和 ^{137}Cs γ 射线源。样品在照射时用有机玻璃或聚甲基丙烯酸甲酯等效材料作为屏蔽盒,以使照射的样品达到电子平衡。用 ^{60}Co γ 射线源为辐射源时屏蔽盒的厚度应为 5mm。牙釉质的吸收剂量 D 由下式算得:

$$D=f \times \text{QSC} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

D ——牙釉质的吸收剂量。

f ——源刻度的量对辐射牙釉质的吸收剂量的转换系数。

QSC——源刻度的量。

在次级电子平衡情况下,辐射源 ^{60}Co 源刻度的量对辐射牙釉质的吸收剂量的转换系数见表 1。

表 1 辐射源 ^{60}Co 源刻度的量对辐射牙釉质的吸收剂量的转换系数

源刻度的量(QSC)	转换因子(f)	源刻度的量(QSC)	转换因子(f)
照射量/ $\text{Gy} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{kg}$	34	水中吸收剂量/Gy	0.896
空气比释动能/Gy	0.993	软组织中吸收剂量/Gy	0.904
空气吸收剂量/Gy	0.996		

7.3 估算剂量时其他应注意的问题

应注意射线的种类,牙釉质在光子能量小于 200keV 有很强的能量效应关系;还应考虑受照者的年龄和有无接受医疗照射等情况对剂量估算带来的影响。

8 不确定度

8.1 任何一个量的测量结果作为该量的近似或估计,应赋予一个估计的不确定度。

8.2 测量牙釉质的吸收剂量相关的不确定度由辐照源、样品制备、EPR 测量、谱的信号处理、EPR 剂量效应的校正分量合成的。不确定度公式可表示为:

$$\sigma_{\text{剂量}} = (\sigma_{\text{样品}}^2 + \sigma_{\text{EPR}}^2 + \sigma_{\text{处理}}^2 + \sigma_{\text{校正}}^2)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\sigma_{\text{剂量}}$ ——吸收剂量总的不确定度;

$\sigma_{\text{样品}}$ ——样品制备的不确定度;

σ_{EPR} ——EPR 测量的不确定度;

$\sigma_{\text{处理}}$ ——谱的信号处理的不确定度;

$\sigma_{\text{校正}}$ ——EPR 剂量效应校正的不确定度。

8.3 按 5.2.1 和 5.2.2 的两种样品制备方法,样品制备不确定度应为 10%。

8.4 样品 EPR 测量不确定度应由谱仪的噪声、样品定位、谱仪的稳定性分量合成。

$$\sigma_{\text{EPR}} = (\sigma_{\text{噪声}}^2 + \sigma_{\text{定位}}^2 + \sigma_{\text{稳定性}}^2)^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

σ_{EPR} ——EPR 测量的不确定度;

$\sigma_{\text{噪声}}$ ——谱仪噪声的不确定度;

$\sigma_{\text{定位}}$ ——样品定位的不确定度;

$\sigma_{\text{稳定性}}$ ——谱仪稳定性的不确定度。

EPR 测量不确定度为 A 类分量,剂量为 1Gy 应小于 3%,剂量为 0.1Gy 应小于 10%。谱仪的噪声不确定度一般为 1%;样品定位的不确定度一般为 1%;谱仪的长期稳定性不确定度约为 3%,谱仪的短期稳定性不确定度约为 1%。

8.5 谱的信号处理不确定度是将剂量效应信号谱与本底谱分离出来过程中产生的,应小于 10%。

8.6 EPR 剂量效应的校正不确定度由辐照源的校准和剂量—效应标准曲线的分量合成。

$$\sigma_{\text{校正}} = (\sigma_{\text{源}}^2 + \sigma_{\text{效应}}^2)^{1/2} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$\sigma_{\text{校正}}$ ——EPR 剂量效应校正的不确定度;

$\sigma_{\text{源}}$ ——辐照源校准的不确定度;

$\sigma_{\text{标准}}$ ——剂量—效应标准曲线的不确定度。

辐照源校准的不确定度应在 3%以内,剂量—效应标准曲线的不确定度应在 10%左右。

8.7 对牙釉质—EPR 剂量重建,包含因子 $k=2$ 所确定的置信区间($D-2\sigma_{\text{剂量}}$, $D+2\sigma_{\text{剂量}}$)具有近似 95%的置信水平。