

液体闪烁计数测定海水中氚的条件优化研究

林峰, 于涛

(国家海洋局第三海洋研究所、海洋放射性技术与环境安全评估实验室, 福建 厦门 361005)

摘要:本研究采用常压蒸馏法测量, 利用 Quantulas 1220 超低本底液闪谱仪测量海水样品中氚活度的方法, 对影响测量结果的测量时间、无氚水、闪烁液以及二者混合比例等进行研究. 在优化了这几个参数后, 使得方法检测限为 1.07 Bq/dm^3 . 为了检测方法的适用性, 本研究课题组参与 IAEA 海水氚样品测量, 测量结果为 $2.91 \pm 0.35 \text{ Bq/dm}^3$, 与 IAEA 参考值 ($2.80 \pm 0.06 \text{ Bq/dm}^3$) 相对偏差仅为 3.9%, 证明了该方法测量海水的可行性. 此外, 与文献值比较, 本方法适用于核电厂运行后, 邻近海域海水中氚的测量.

关键词: 海洋化学; ^3H ; 液体闪烁计数; 测量条件优化; 海水

DOI: 10.3969/J. ISSN. 2095-4972. 2016. 04. 017

中图分类号: P734

文献标识码: B

文章编号: 2095-4972(2016)04-0579-06

氚(T, Tritium)是氢的一种放射性同位素, 它广泛存在于自然界中, 既可以通过宇宙射线跟大气中的氮反应产生, 同时也可以通过裂变反应堆和燃料后处理厂产生. 由于氚和氘的化学性质在许多方面都很相似, 且在多数情况下, 氚可以跟氘通过同位素交换反应而进入相应的物质分子当中, 在地球上的各种生物圈之中无处不在^[1-2]. 目前人工氚的最大来源是核电站排放, 由于任何类型核电站, 包括压水堆、重水堆、快冷堆都会产生大量气态和液态氚, 其中液态 ^3H 在核电站运行过程中产生的氚多以 HTO 的形式存在, 在系统内难以去除, 只能在电站寿命期内采用“细水长流”式的方式排放, 以减少对海洋环境的影响^[3-5].

虽然氚只发射 β 射线, 其最大能量 18 keV, 平均能量 5.7 keV, 属低毒组核素. 不会导致对人体外照射危害. 然而, 由于其较长的半衰期及较高的同位素交换率和氧化率, 生物体能够非常快速的吸收氚水进入其组织自由水在机体内富集, 最终随着食物链营养迁移, 并对生物体产生持续的内照射危害^[6-9]. 已经研究证明生物体细胞内的氚的放射性危害高于外部环境中存在的氚^[10-11]. 因此有必要对其在环境中的排放进行管理和控制. 此外, 氚的半衰期为 12.3a, 在大气和水体传输过程中的滞留时间较长, 产生的放射性影响不仅局限于排放区域附近,

而是可能分布在全球范围内. 此外在海洋学研究中, 氚的测量经常被用于示踪海洋水文水中水团运动的一些过程^[12-13], 重建核事故下放射性核素泄漏排放的机理和路径^[14]. 基于以上原因准确测量海水中氚的含量, 了解其时空分布变化情况, 有助于评估氚对周围环境的影响以及水团扩散、混合等海洋学相关领域的研究.

液体闪烁计数是最常用的测量低能 β 射线技术手段, 放射性样品与液体闪烁剂混合, 几何条件接近 4π , 基本上消除了自吸收、散射和反射以及几何条件的影响. 但是在测量过程中, 首要进行样品的制备处理, 这一步骤直接关系到测量的准确性. 本研究采用了常压蒸馏, 优化了测量时间、无氚水、闪烁液及其二者混合比例, 和利用超低本底液闪谱仪测量海水样品中氚活度的方法.

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

Quantulas 1220 型超低本底液闪谱仪, 美国 Perkin Elmer 公司. BT124S 型电子天平, 精度 0.1 mg, 德国 SARTORIUS 公司. 47 mm 滤头过滤器, 美国 PALL 公司. Unique-S15 超纯水机, $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 厦门锐思捷公司. 加热套、温度计、蛇形冷凝管、锥形瓶、烧杯.

收稿日期: 2016-01-27

基金项目: 国家海洋局第三海洋研究所基本科研业务费专项资金资助项目(海三科 2014030); 福建省自然科学基金资助项目(2016J05099)

作者简介: 林峰(1984 ~), 男, 博士; E-mail: linfeng@tio.org.cn

高锰酸钾(含量 $\geq 99.5\%$)、无水碳酸钠,分析纯,购自西陇化工股份有限公司.铜粉(200目),购自国药集团化学试剂有限公司.氚溶液标准(Tritiated water in glass ampoule), 33.5 ± 0.7 MBq/g, 2.0131 ± 0.0017 g,购自德国 PTB 公司. $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜,直径 47 mm,购自美国 Whatman 公司.闪烁液(OtpiPhase HiSafe 3 和 Ultima Gold LLT),购自美国 Perkin Elmer 公司.

1.2 样品采集

2014 年 10 月在广西钦州湾海域采集海水样品,进行海水氚测量研究.共采集 13 个站位的表层水,分布在茅尾海至钦州湾湾口(图 1).

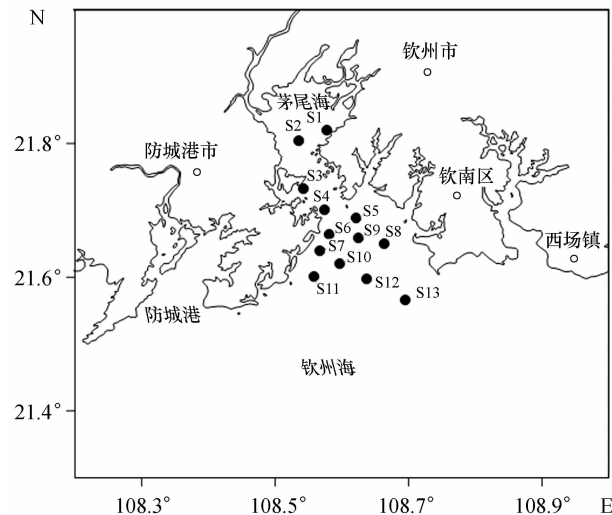


图 1 广西钦州湾海水氚采样站位

Fig. 1 Sampling stations for ^3H in sea water of Qinzhou Bay

1.3 实验方法

1.3.1 海水脱盐处理 将采集的海水用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤,收集滤液存于棕色玻璃瓶中.取 $100\ \text{cm}^3$ 滤液放入蒸馏瓶中,加入 $0.4\ \text{g}$ 无水碳酸钠,高锰酸钾和铜粉各 $0.2\ \text{g}$.盖好磨口玻璃塞子,并装好蛇形冷凝管,待用.加热蒸馏,将开始蒸出的几毫升蒸馏液弃去,然后将蒸馏液收集于磨口晒玻璃瓶中,密封保存.

1.3.2 无氚水和闪烁液的选择实验 为了研究无氚水样的选择对测量结果的影响,我们选择了实验室纯净水(A)、市面上常见几种品牌的纯净水(分别为 B、C、D、E)以及采自南极普里兹湾外围海域 3 200 m 深海水并经过“1.3.1”的方法处理后的蒸馏液(F),进行对比测量.取 24 个 $20\ \text{cm}^3$ 聚乙烯闪烁瓶,分为 6 组,每组 4 个平行样.分别加入 A–F 这 6 种水样 $8\ \text{cm}^3$,之后加入 $12\ \text{cm}^3$ 闪烁液,盖紧瓶盖,密封保存.

1.3.3 测量时间的选择实验 选择 4 个平行样无氚水样品,避光 24 h 后,分别测量 50、100、200、300、500、800、1 000 min.

1.3.4 水样与闪烁液比例实验 将氚标准溶液进行稀释至 $92.1\ \text{Bq}/\text{dm}^3$,作为测量时氚水标准溶液.取若干闪烁瓶,分别加入 0、2、4、6、7、8、9、11、13、15、17 cm^3 氚水标准溶液,然后加入闪烁液至样品总体积为 $20\ \text{cm}^3$.盖紧瓶盖,密封保存.

1.3.5 样品测量 将所测量样品摇晃混合均匀后,放置入超低本底液闪谱仪腔室内,避光 24 h 后,开始测量.

1.4 氚水活度计算和方法检测限

仪器测量效率为:

$$\varepsilon = \frac{cpm_{st} - cpm_{bk}}{60 \times dpm_{st}} \quad (1)$$

式(1)中: ε 为仪器测量效率(%); cpm_{st} 为氚水标准的总计数率(个/min); cpm_{bk} 为本底试样的计数率(个/min); dpm_{st} 为氚水标准活度(Bq).

海水中氚的浓度计算公式为:

$$A(\text{Bq}/\text{dm}^3) = \frac{cpm_s - cpm_{bk}}{K_i \cdot V_m \cdot \varepsilon} \quad (2)$$

式(2)中: A 为水中氚的放射性比活度(Bq/dm^3); V_m 为测量时所用样品体积(cm^3); cpm_s 为待测试样的总计数率(个/min); K_i 表示单位换算系数 0.06 ($\text{个} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{Bq}^{-1}$).

最低检测限(MDA)通过以下公式计算:

$$\text{MDA} = \frac{3.29 \times \sqrt{cpm_{bk}/t_{bk} + cpm_{bk}/t_s}}{60 \cdot \varepsilon \cdot V_m} \times 1\,000 \quad (3)$$

式(3)中: t_{bk} 和 t_s 分别为本底试样和待测样品的测量时间(min).

2 结果与讨论

2.1 无氚水的选择对测量计数影响

为了研究无氚水的选择对测量结果的影响,我们选择了 A–F 共 6 种不同水样,进行对比测量(表 1),结果显示样品本底计数范围变化 $1.349 \sim 1.563$ 个/min,变化幅度为 19%.其中计数率最小值的是 B 品牌的纯净水,而最高值的是 E 品牌纯净水.

根据公式(3),当样品测量时间和本底试样测量时间一致时,MDA 与 $\sqrt{cpm_{bk}}$ 成正比,为了降低 MDA,所选择的本底试样越低越好.在后续海水样品的测量中,选择 B 品牌的纯净水作为本底试样.

表 1 不同无氚水和闪烁液选择对测量计数率的影响
Tab.1 Effect of different background water and scintillation cocktails on the counting rate

无氚水	计数率/个·min ⁻¹	
	Optiphasе Hisafe 3	Ultima Gold LLT
A	1. 443	1. 431
B	1. 354	1. 349
C	1. 482	1. 541
D	1. 501	1. 484
E	1. 491	1. 563
F	1. 512	1. 485

2.2 闪烁液的选择

目前市面上有许多商用种类闪烁液可供氚的测量选择^[15],然而仅少数几类能够混合大量水分的闪烁液,如果具备有很低的无氚水平计数则更少^[16-17]. 本研究选择 Optiphasе Hisafe 3 和 Ultima Gold LLT 两种闪烁液用于氚水测量过程中的本底值和效率比较. 测量结果如表 1 所示,二者对比结果用 SPSS 软件统计显示没有显著性差别($p>0.05$). 但是 Ultima Gold LLT 闪烁液在产品说明书推荐中注明其比 Optiphasе Hisafe 3 可适应样品中更大范围的盐度、pH 值和 TSD. 由于本实验主要针对海水样品,因此选择 Ultima Gold LLT 作为后续实验用闪烁液.

2.3 样品与闪烁液混合体积比例的选择

水是一种强淬灭剂,在测量时水样组分过多,淬灭程度就高^[18]. 但是如果水样组分过少,放射性强度又太低,因此在测量时水样和闪烁液的比例很重要^[19].

实验测量中,每个标准样测量 3 个循环,每个循环 5 min. 结果显示,计数率随氚水体积增加而逐渐增加,至 9 cm³ 时达到最大值,而之后随氚水体积的增加而呈现减少趋势. 虽然在氚水与闪烁液在 9: 11 (V: V,下同)时候,样品具有最高的计数率(18. 156 个/min),且闪烁液达到最高的溶水率. 但是通过计算,发现在8: 12时(计数率 17. 739 个/min),则具有最高的测量效率. 考虑到测量效应与检测限成反比关系,此外作为环境水样品有可能会 导致相分离^[15,17],因此我们确定了最优化的水样与闪烁液的比例为 8: 12(图 2). Jakonic 等(2014)^[16]和 Varlam 等(2009)^[17]同样采用 3 种商用闪烁液和蒸馏水,根据实验推得出最小检测活度和分取水样体积含水,推算最佳水样分取量为 9 cm³(总体积 20 cm³),同样考虑到环境样品存在相分离,推荐采用 8: 12 为最合适比例,这与本研究结果一致.

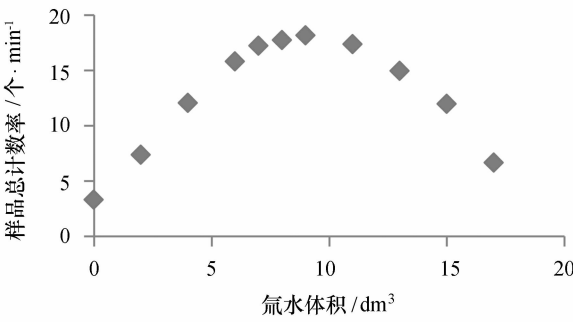


图 2 不同水样体积的测量计数率变化曲线

Fig.2 Curves of counting rates measured with different volumes of samples

2.4 测量时间对检测限的影响

本研究依照实验流程,根据了公式计算了不同测量时间下的检测限. 从图 3 中可以看出,检测限随测量时间的增加,呈指数降低. 从 10 min 时的 7. 68 Bq/dm³,降低至 1 000 min 时的 1. 63 Bq/dm³. 根据曲线变化的趋势,当测量时间超过 1 000 min 后,检测限变化趋于平衡. 我们的结果与 Pujol 等(1999)^[15]和 Jakonic 等(2014)^[16]等报道相似. 因此,在低含量海水样品中氚的测量中,需要将测量时间增加至 1 000 min.

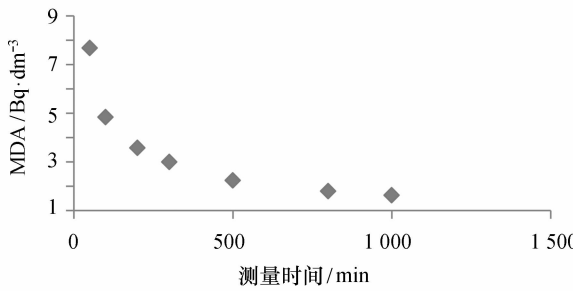


图 3 最低检测限随测量时间变化曲线

Fig.3 Minimal detectable activity as a function of time

2.5 海水样品的测量

基于之前实验结果,我们在优化了无氚水样、闪烁液和二者比例后,测量 1 000 min,将水样中氚的比活度检测限降至 1. 07 Bq/dm³. 为了检验此方法对海水中氚活度测量的准确性,本研究课题组参与 2014 年 8 月 IAEA 组织的亚太地区海洋放射性核素测量比对,结果显示此方法测量的值为 2. 91 ± 0. 35 Bq/dm³,与 IAEA 给定值(2. 80 ± 0. 06 Bq/dm³)相对偏差仅为 3. 9%,证明了该方法测量海水的准确性.

此前报道的基于液闪谱仪测量氚的方法已有不少^[19-23],对比发现每种方法都有自身的特点和适用性. 样品燃烧法,样品处理时间短(20 ~ 30 min),所

需样品量少(1.5 g),适用于退役核设施以及受污染的固体样品;电解法,样品处理周期长(通常需要 70 h 左右),早期的碱式电解在水样电解过程中需要定期添加 NaOH 溶液和水样,而后期发展的 SPE 固定膜式电解,则将处理过程简化,在样品处理期间只需注意电解电流变化即可,水样经电解处理,最后测量时检测限可以降低一个数量级;水样合成苯方法,把氚化水中的氚标记到苯环结构中,可以提高氚测量效率,这在早期由于液闪谱仪测量效率不高,经常用于氚含量较高的水体测量. 本文所采用的蒸馏法,样品处理时间适中(3~4 h),处理流程简单,只需要一套蒸馏装置即可,操作简便,适用于大批量水样品处理.

在广西钦州湾 13 个站位表层海水中,其中 6 个站位海水中氚的比活度低于检测限,测量结果最高值为 $1.71 \pm 0.37 \text{ Bq/dm}^3$,平均值为 $1.01 \pm 0.48 \text{ Bq/dm}^3$. 茅尾海以及湾中部的站位表层海水氚的比活度基本低于检测限,湾口处海水氚的比活度较高,呈现离岸站位高于近岸站位的趋势.

表 2 海水样品测量结果

Tab. 2 Results of measured from seawater samples

站位号	氚比活度/ $\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$
S1	-
S2	-
S3	-
S4	-
S5	1.21 ± 0.33
S6	-
S7	-
S8	1.43 ± 0.35
S9	1.68 ± 0.37
S10	1.30 ± 0.33
S11	1.35 ± 0.34
S12	1.71 ± 0.37
S13	1.21 ± 0.33

另外,任天山等(2001)测量了在我国第一个商用核电站运行前,1992~1993 年全国沿海省份的海水样品中氚活度,范围为 $0.36 \sim 3.36 \text{ Bq/dm}^3$,平均值为 $1.34 \pm 0.42 \text{ Bq/dm}^3$ [24]. 许家昂等(2013)在海阳核电厂运行前,测量了海水中氚的放射性水平,活度范围 $0.287 \sim 0.748 \text{ Bq/dm}^3$ [25]. 而 Mccubbin(2001)测量了受放射性废水排放影响 Bristol 海峡表层海水,比活度范围为 $5 \sim 10 \text{ Bq/dm}^3$,至 Bristol 海峡口,不受影响海域活度降低至 2 Bq/dm^3 以下[8].

这说明本研究的方法适用于受核电低放废水排放影响海域中海水样品氚的直接测量[26],而未受核电废水排放影响的天然海水中氚的活度相当一部分低于此方法的检测限,如果需要更加准确测量这部分海水中氚活度,则需要在后续实验中考虑增加氚水电解浓缩步骤,可使得此方法检测限降低一个数量级[27-28],这样就能更加精准的测量海水中氚的活度用于科学研究和环境影响评价.

3 结论

本研究建立了常温蒸馏-超低本底液闪快速测量海水氚的方法,研究了测量时间、无氚水、闪烁液及其二者比例选择对方法测量检测限的影响. 结果显示检测限随测量时间的增加而指数降低,至 1 000 min 达到方法下限. 检测限的计算对本底计数变化非常敏感,表明无氚水的选择是非常关键因素. 在优化了各参数后,方法检测限到底 1.07 Bq/dm^3 . 通过与 IAEA 海水样品进行比对,证明了该方法的可行性. 但在实际测量未受到放射性污染排放影响的天然海水中,其氚活度有一大部分低于此检测限. 说明本研究的方法较适用于核电运行后,受其影响的邻近海域海水中氚的快速测量. 如果要检测未受污染的天然海水中氚活度,则需要未来进一步的降低方法检测限.

参考文献:

[1] 花威,文万信. 环境氚测定方法概述[J]. 中国辐射卫生, 2008, 17(2): 250-251.

[2] Bhade S P D, Singhal R K,Basu H,et al. Depth-wise core sediment profile of tissue free and organic bound tritium in dynamic marine environment[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 303(1):845-851.

[3] 魏新渝, 马鸿宾, 杨端节,等. 核电厂流出物中氚的管理控制[C]//中国环境科学学会. 中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷). 北京: 中国农业大学出版社, 2012:1 078-1 083.

[4] 黎辉, 梅其良, 付亚茹. 核电厂氚的产生和排放分析[J]. 原子能科学技术, 2015, 49(4): 739-743.

[5] 杨端节, 陈晓秋. 我国核电厂运行中的氚排放[J]. 辐射防护, 2011, 31(4): 193-197.

[6] Baglan N, Kim S B, Cossonnet C, et al. Organically bound tritium analysis in environmental samples[J]. Fusion Science and Technology, 2015, 67(2): 250-253.

- [7] Svetlik I, Fejgl M, Malátová I, et al. Enhanced activities of organically bound tritium in biota samples[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2014, 93: 82-86.
- [8] McCubbin D, Leonard K S, Bailey T A, et al. Incorporation of organic tritium (^3H) by marine organisms and sediment in the severn estuary/Bristol channel (UK)[J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, 42(10): 852-863.
- [9] 吴宗梅, 郑晓敏. 液体闪烁计数法测定生物样品中组织自由水氚[J]. 核电子学与探测技术, 1993, 14(2): 253-256.
- [10] Baglan N, Kim S, Cossonnet C, et al. Organically bound tritium (OBT) behaviour and analysis: outcomes of the seminar held in Balaruc-les-Bains in May 2012[J]. Radioprotection, 2013, 48(1): 127-144.
- [11] Jaeschke B C, Bradshaw C. Bioaccumulation of tritiated water in phytoplankton and trophic transfer of organically bound tritium to the blue mussel, *Mytilus edulis*[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2013, 115: 28-33.
- [12] Povinec P P, Breier R, Coppola L, et al. Tracing of water masses using a multi isotope approach in the southern Indian Ocean [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2011, 302(1): 14-26.
- [13] Povinec P P, Lee S H, Kwong L L W, et al. Tritium, radiocarbon, ^{90}Sr and ^{129}I in the Pacific and Indian Oceans[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, 268(7): 1 214-1 218.
- [14] Tonosaki K, Kudoh H, Kimura H. Tritium concentrations of natural waters in Rokkasho-Mura[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2000, 243(2): 579-585.
- [15] Pujol L, Sanchez-Cabeza J A. Optimisation of liquid scintillation counting conditions for rapid tritium determination in aqueous samples[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1999, 242(2): 391-398.
- [16] Jakonic I, Todorovic N, Nikolov J, et al. Optimization of low-level LS counter Quantulus 1220 for tritium determination in water samples[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2014, 98: 69-76.
- [17] Varlam C, Stefanescu I, Dului O G, et al. Applying direct liquid scintillation counting to low level tritium measurement[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2009, 67(5): 812-816.
- [18] Thomson J. Quench and quench curves[C]//Mobius S, Noakes J, Schonhofer F. Advances in liquid scintillation spectrometry. Karlsruhe: University of Arizona, 2001: 65-73.
- [19] 张向阳, 刘福亮, 张琳, 等. 液闪法测量水中氚放射性活度的淬灭效应[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 469-471.
- [20] 林瑞芬, 卫克勤, 王洪波. 天然水中氚的测定方法[J]. 地球化学, 1979, 8(4): 347-352.
- [21] 温雪莲, 杨海兰, 吴斌, 等. SPE 固体电解质氚水浓集装置及其应用[J]. 核电子学与探测技术, 2003, 23(6): 583-586.
- [22] 潘竞舜, 李加兴, 文富平, 等. 水中氚的电解浓集装置设计[J]. 辐射防护, 2015, 35(6): 351-355.
- [23] Nikolov J, Todorovic N, Jankovic M, et al. Different methods for tritium determination in surface water by LSC[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2013, 71(1): 51-56.
- [24] 任天山, 赵秋芬, 陈炳如, 等. 中国环境水氚浓度及其变化[J]. 中华放射医学与防护杂志, 2001, 21(5): 381-387.
- [25] 许家昂, 陈卫宁, 李全太, 等. 海阳核电厂周边海水中氚放射性水平[J]. 中国辐射卫生, 2013, 22(6): 732-734.
- [26] 梁梅燕, 马永福, 倪士英, 等. 秦山核电基地外环境氚水平分析[J]. 辐射防护, 2009, 29(4): 255-260.
- [27] 曾宪章, 陈燕南, 徐胜利, 等. 海水氚分析方法研究[J]. 海洋学报, 1990, 12(6): 723-732.
- [28] 柳宪民, 董振芳, 孔繁荣. 海水中氚的测定[J]. 海洋环境科学, 1989, 8(3): 75-82.

Optimization of liquid scintillation counting conditions for tritium determination in sea water

LIN Feng, YU Tao

(Laboratory of Marine Isotopic Technology and Environmental Risk Assessment,
Third Institute of Oceanography, SOA, Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to measure tritium activity in sea water with low-level liquid scintillation counter PE Quantulus 1220 spectrometer, we studied the measurement time, appropriate background of water, scintillation cocktail and sample/scintillation ratio. The minimal detectable activity of this method is 1.07Bq/dm^3 after optimizations. In order to test the reliability of the method, we participated in the comparison measurement of IAEA seawater samples.

The result of our sample is $2.91 \pm 0.35 \text{ Bq/dm}^3$ which is only 3.9% to the relative deviation of IAEA reference value ($2.80 \pm 0.06 \text{ Bq/dm}^3$). It proves the feasibility of our method. Compare with the value reported, it is considered that the method is suitable for tritium measurement in waters adjacent to the nuclear power station.

Key words;marine chemistry; ^3H ; liquid scintillation counter;optimal conditions; sea water

DOI;10.3969/J. ISSN. 2095-4972. 2016. 04. 017

(责任编辑:肖 静)