

海水氚分析方法研究

曾宪章 陈燕南 徐胜利 留籍援

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门)

摘 要

1. 提出“定期定量添加水样”电解富集氚回收率的公式。
2. 研究不同添加方式对氚回收率及回收率重现性的影响。提出海水氚的分析程序。使用Fe-Ni电极, 电解温度 $2 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 分离因子 β 达到20, 250cm^3 及 500cm^3 水浓缩到 8cm^3 , 氚回收率达83%和76%。
3. 提出常温使用的Triton-X-100—甲苯基闪烁液比较合适的配比。
4. 编制了不同添加方式电解富集测定氚的计算机程序, 建立氚数据资料库。

氚是氢的放射性同位素, β 衰变, 半衰期12.43年。

1945—1978年全世界共进行422次大气层核试验, 产生了 $1.7 \times 10^{20}\text{Bq}$ 氚^[1], 使宇宙射线诱发产生的氚稳定贮量($2.6 \times 10^{18}\text{Bq}$)黯然失色。大气层核试验产生的氚到下世纪会衰减到本底水平。20多年来核电站蓬勃发展, 核反应堆源源不断地将氚释放到环境。估计下世纪初核电站累积产生的氚要超过大气层核试验残存的氚。

宇宙射线、大气层核试验产生的氚, 核电站排出的氚最终几乎都进入海洋, 氚的分析测定是海洋放射性监测的重要项目。氚以HTO形式参予水圈循环, 和普通水的物理化学性质几乎完全一样, 是海洋学、水文地质、气象、环境科学等领域研究的理想示踪剂。

环境氚测定的难处在于:

氚的 β 射线平均能量仅5.7keV, 只有少数探测器对其 β 射线敏感。

环境水中氚含量很低, 通常都需要富集。目前普遍采用的是碱式电解富集, 低本底液闪谱仪(或计数器)测量。

一、水电解富集氚回收率数学模式的建立

轻同位素构成的分子比重同位素分子有较高的零点能, 原子间结合键力较弱。在水电解时, 普通水分子更易于分解成氢、氧气, 电解液中富集氚。定义氢和氚的分离系数 β :

$$\beta = \frac{dn_p/n_p}{dn_T/n_T}, \quad (1)$$

式(1)中 n_P 、 n_T 、 dn_P 、 dn_T 为任一时刻电解液中 ^1H 、 ^3H 的原子个数及电解损耗。
对式(1)积分及变换可得:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/\beta} \frac{V_0}{V}, \quad (2)$$

$$R_S = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/\beta}. \quad (3)$$

式(2)、(3)中, T_0 、 T 和 V_0 、 V 为电解富集过程中氙的始末浓度和水的始末体积; R_S 为氙电解富集的回收率.式(3)仅在电解过程不加水方成立.这种电解过程不添加水的称“减容电解”, R_S 为减容电解回收率.

通常电解池的有效容积 V_2 比待电解水样体积 V_0 小,电解过程加水样是难免的.水样添加可采用下面二种方式:

1. 保持电解过程电解液体积始终为 V_2 ,即任一时刻加入的和电解消耗的水相等,称等容电解,其回收率为^[2]:

$$R_C = [\beta - (\beta - 1)e^{-\frac{V_0 - V_2}{V_2\beta}}] \frac{V_2}{V_0}. \quad (4)$$

2. 每隔一定时间加入一定量的水样.把水样多余的部份($V_0 - V_2$)等分为 N 份,每份体积为 $\Delta V = (V_0 - V_2)/N$,每当电解到体积为 V_2 时加入一份,这就是“定期定量”添加电解.每次加样后电解到 V_2 时氙的浓度分别为:

$$\begin{aligned} T_1 &= R_S \frac{V_2 + \Delta V}{V_2} T_0, \\ T_2 &= R_S \frac{V_2 + \Delta V}{V_2} \cdot \frac{T_1 V_2 + T_0 \Delta V}{V_2 + \Delta V} \\ &\vdots \\ T_N &= R_S \frac{V_2 + \Delta V}{V_2} \cdot \frac{T_{N-1} V_2 + T_0 \Delta V}{V_2 + \Delta V}. \end{aligned}$$

上述各式同除 T_0 ,并令 $K_N = T_N/T_0$,则:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{V_2 + \Delta V}{V_2} R_S, \\ K_2 &= \frac{V_2 + \Delta V}{V_2} R_S^2 + \frac{\Delta V}{V_2} R_S, \\ K_3 &= \frac{V_2 + \Delta V}{V_2} R_S^3 + \frac{\Delta V}{V_2} (R_S^2 + R_S), \\ &\vdots \\ K_N &= \frac{V_2 + \Delta V}{V_2} R_S^N + \frac{\Delta V}{V_2} (R_S^{N-1} + R_S^{N-2} + \dots + R_S) \\ &= \frac{V_2 + \Delta V}{V_2} R_S^N + \frac{\Delta V}{V_2} \frac{R_S - R_S^N}{1 - R_S}. \end{aligned}$$

设“定期定量”添加电解氙的回收率为 R_r ,显然 $K_N = R_r \frac{V_0}{V_2}$,则定期定量添加时氙回

收率为：

$$R_r = \frac{V_2 + \Delta V}{V_0} R_S^N + \frac{\Delta V}{V_0} \frac{R_S - R_S^N}{1 - R_S}$$

令 $K = V_0/V_2$ 、 $B = N/(K + N - 1)$ ，则：

$$R_r = \frac{1}{BK} B^{N/\beta} + \frac{K-1}{NK} \frac{B^{1/\beta} - B^{N/\beta}}{1 - B^{1/\beta}} \quad (5)$$

由式 (3)、(4)、(5) 可以看出不同电解方式其回收率是不一样的。

二、实 验

(一) 主要器材

1. 带贮样分液漏斗的氟电解池 (见图 1)；
2. 控温冷却槽；
3. CO₂ 制备及纯化装置 (见图 2)；
4. 红外加热炉和集液冷阱 (见图 3)；
5. 6CA 型半导体硅整流器；
6. DDS-11A 型电导率仪；
7. FH-1915 型低本底液闪计数器；
8. 带蛇型冷凝器的蒸馏器 (1 dm³)。

(二) 主要试剂

1. 高锰酸钾、无水碳酸钠、浓硫酸、过氧化钠均为分析纯。
2. Trilon-X-100。
3. 甲苯，优级纯。
4. PPO、POPOP，均为闪烁纯。
5. 铜粉，200目，99.9%。
6. 标准氟水，用无氟水配成 $n \times 10^5$ dpm/cm³ 和 $n \times 10^2$ dpm/cm³ 作示踪利用。
7. 液氮。

(三) 分析程序

1. 海水脱盐及纯化

将未经酸化处理的海水用 0.45 μm 微孔滤膜进行真空抽滤，取滤液 800 cm³ 加入无水碳酸钠 1g，高锰酸钾和铜粉各 0.5g，在蒸馏器里常压蒸馏，先蒸出的 20 cm³ 弃去，若蒸出液常温时电导率大于 $6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 需再次蒸馏纯化，纯化水样保存在磨口瓶中。

2. 电解富集

取 2g 过氧化钠放入洗净烘干恒重的电解池中，加入约 6 cm³ 纯化水样，摇动，待过氧

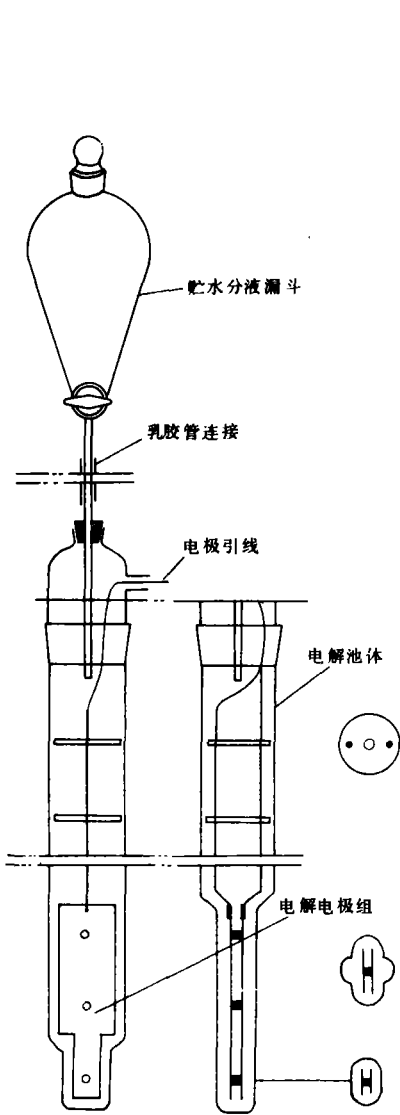


图 1 电解池

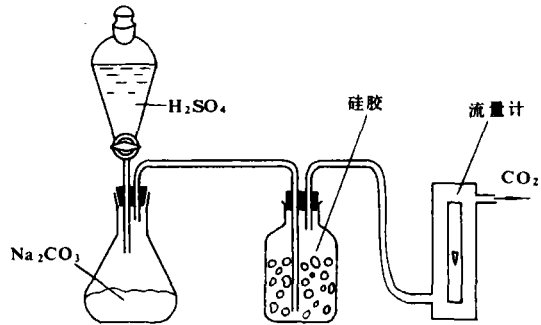
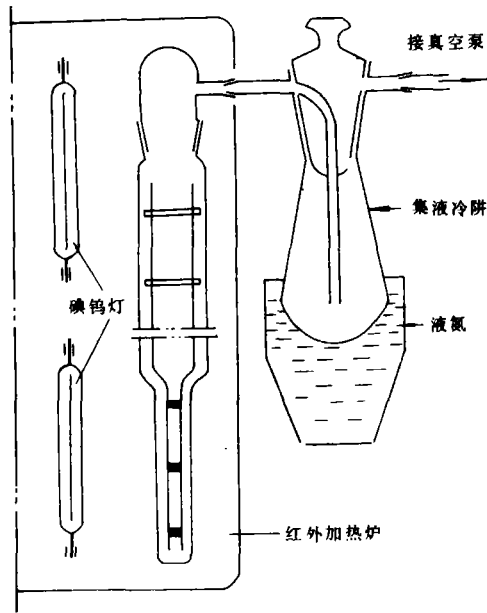
图 2 CO₂ 制备及纯化装置

图 3 红外加热及集液冷阱

化钠全溶后继续加到 150cm^3 。其余水样贮存在电解池上方的分液漏斗中。把电解池插入冷却槽中，把Fe-Ni电极放入电解池中，各池电极引线串联。(注意：Ni电极接电源正极，Fe电极接电源负极)。

将电解电流缓慢提高到6A，在此电流下电解，直到电解液剩下 90cm^3 。由分液漏斗加入 60cm^3 水样，继续电解，依此循环，最后一次加液后要电解到剩下 60cm^3 。将电流降为3.5A，以后每隔24h都将电流降为原来的 $3/5$ ，约4天后最终体积 V_3 约 8cm^3 。

电解期间冷却槽均保持 $2 \pm 0.5 \text{ C}$ 。

3. CO_2 中和

将 $\phi 3 \times 0.2$ 聚四氟乙烯管插入上述剩余电解液中, 通入 CO_2 约 20 min。

4. 真空冷凝蒸馏

将电解池连同电极组放入红外加热炉并和已称重的集液冷阱、真空泵联接。抽真空 1 min 再用液氮冷却冷阱 3 min 后加热电解池到 85 C , 约 30 min, 电解池中水转移到集液冷阱。加热温度提高到 130 C , 恒温 30 min, 关真空泵。取下冷阱, 冰化后擦干冷阱外壁, 称重。

5. 测量样制备

在 20 cm^3 聚四氟乙烯测量瓶中加入 13 cm^3 Triton - X - 100 - 甲苯基闪烁液和 7 cm^3 真空冷凝蒸馏液, 关紧瓶盖, 在 $38 - 42 \text{ C}$ 温水中不停晃动 3 min, 擦干样品瓶, 乳化液呈透明胶状, 无气泡。

6. 样品测量、计数效率标定

将仪器调到测氡状态。测量瓶避光 24 h 后即可测量, 计数时间 500 min。

样品的计数效率用内标法标定。从仪器测量室取出测量瓶, 在暗室中往测量瓶中加入 $V_i = 5 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ 比度 $A_i = n \times 10^5 \text{ dpm/cm}^3$ 的标准氡水, 混匀, 计数时 20 min, 计数效率为:

$$E_i = \frac{N_E}{V_i A_i} \quad (6)$$

式 (6) 中 N_E 为内标净计数率 (cpm)。

7. 样品氡含量计算

标准样分离系数计算:

标准样的回收率

$$R_{ST} = \frac{N_S}{E_i A_S} \quad (7)$$

式 (7) 中, N_S 为标准样净计数率 (cpm), A_S 为标准样放射性活度 (dpm)。

根据不同的添加方式选用式 (3)、(4)、(5) 中的一个计算 β 。同一批样的 β 可采用同时串联电解的几个标准样的 β 的平均值。

样品氡含量计算:

计算样品氡回收率 R 的公式和标准样计算 β 的公式相同, 其差异仅是以 β 求 R 罢了。

样品氡含量

$$A = \frac{V_3 N_S}{PYV_M V_0 E_i R D} \times 10^3 \quad (8)$$

式 (8) 中 V_3 为富集后水样体积 (cm^3); N_S 为样品净计数率 (cpm); P 为换算系数, 当 A 的单位分别为 dpm/dm^3 、 T.U. 、 Bq/dm^3 时, P 取值 1、72 和 60; Y 为真空冷凝蒸馏回收率; V_M 为测量水样体积 (cm^3); V_0 为电解水样体积 (cm^3); E_i 为样品计数效率 (cpm/dpm); R 为氡电解回收率; D 为样品中氡衰变校正系数。

三、结果与讨论

(一) 电解温度对分离系数 β 的影响

分离系数 β 对回收率影响很大, β 值越大回收率越高. 在电解富集过程中, 影响 β 值的主要因素是电极材料尤其是阴极材料^[3]及其表面性质、电解温度、电流密度、电解质及其浓度^[3-5]. 我们采用目前认为较为理想的铁-镍电极. Roy^[4]的实验表明, 温度每升高 1°C, β 值下降 1.3%. 温度的提高也加剧电解液的蒸发, 在冷却条件较差时, 蒸发的影响十分显著. 电解温度由 0°C 提高到 40°C, 分离系数和回收率由大约 20 和 80% 降到 5 和 50% 左右.

表 1 电解温度对分离系数 β 和回收率的影响

电解温度	序 号	1	2	3	4	5	6	7	平 均
	项 目								
0°C	β	20.8	21.1	20.5	20.2	15.0	21.9	24.1	20.6
	R (%)	83.7	83.6	84.0	83.1	78.1	84.2	85.7	82.3
10°C	β	4.8	4.9	4.5	5.2	5.1	4.9	4.6	4.9
	R (%)	47.1	48.3	44.3	53.7	47.7	47.1	44.9	47.6

(二) 水样添加方式对回收率的影响

电极材料和电解温度确定后, β 值基本上就确定了, 但是水样的添加方式及参数不同, 氚的回收率差别相当大. 图 4 给出 $\beta = 20$ 、30 时, 不同添加方式在不同始末体积比 K 时的回收率曲线.

由图 4 可以看出:

β 值大, 回收率 R 高; 始末体积比 K 增加, R 下降; β 和 K 相同时, “减容” 电解的回收率 R 最大, “等容” 电解最小; “定期定量添加” 电解居于二者之间, 而且随添加次数 N 增加趋向于 “等容” 电解.

其实当添加次数 $N = 1$ 、 ∞ 时, 式 (5) 可以简化为式 (3)、(4), 故可以认为式 (5) 是氚电解回收率的一般公式.

(三) 电解回收率的重现性

由于各电解池 β 的离异, 同一批样各池的回收率不同, 即使同一电解池在相同条件下电解, 各次的回收率也有差别. 为定量研究回收率的变化规律, 定义回收率重现性因子 Q_E :

$$Q_E = \frac{dR/R}{d\beta/\beta} \quad (9)$$

Q_E 反映了 β 的相对变化对回收率相对变化的影响, Q_E 越小回收率的重现性越好.

“减容”、“等容”、“定期定量添加” 电解回收率重现性因子分别为:

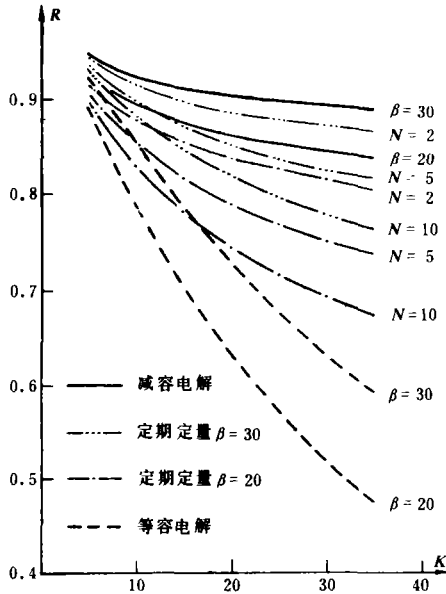
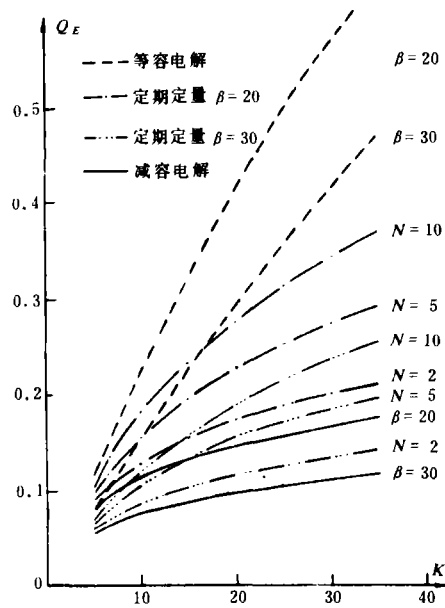


图 4 不同添加方式的回收率曲线

图 5 Q_E 与 β 、 K 、添加方式关系

$$Q_{ES} = \frac{\ln(1/K)}{\beta}, \quad (10)$$

$$Q_{EC} = \frac{\beta}{KR_C} [1 - e^{-(K-1)/\beta} - (K-1) \left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\beta^2}\right) e^{-(K-1)/\beta}], \quad (11)$$

$$Q_{Er} = \frac{1}{R_r} \left\{ \frac{-N \ln \beta}{BK\beta} B^{N/\beta} - \frac{(K-1) \ln \beta}{NK\beta(1-B^{1/\beta})^2} [B^{1/\beta} - NB^{N/\beta} + (N-1)B^{(N+1)/\beta}] \right\}. \quad (12)$$

图 5 反映了重现性因子 Q_E 和 β 、 K 及添加方式间的关系：

β 越大， Q_E 越小，重现性越好； K 越大， Q_E 越大，重现性变差，而且 β 的变化引起 Q_E 变化增加；“减容”电解 Q_E 最小，“等容”电解 Q_E 最大，“定期定量添加”介于二者之间，且随 N 的增加趋向等容电解。

综上所述可以得出：

1. β 值高，回收率高重现性好，因而必须选择合适的电极材料，采用较低的电解温度。
2. 水样的添加方式及参数对回收率及重现性有很大影响。大体积水样进行浓缩必然要添加，可以采用二段电解，第一段样品添加段采用定期定量添加方式，第二段可采用“减容”电解，这样可得到较高的电解回收率。

(四) 真空冷凝蒸馏回收率

电解池中装入 2g 过氧化钠和 8g 蒸馏水，按分析程序 3、4 进行真空冷凝蒸馏实验，结

果见表 2。

表 2 真空冷凝蒸馏实验

实验次数	加热温度及时间	真空度	冷凝条件	回收率 (%)
30	85℃、130℃各30min	0Pa	液氮	100 ± 1

(五) 闪烁液配制

衡量闪烁液的优劣通常视其可含水量、抗淬灭能力、稳定性及本底计数率。定义品质因子 Q_s , Q_s 等于所含水量与计数效率 (反映抗淬灭能力) 的乘积。国内目前尚无商品闪烁液供应, 通常以 Triton - X - 100 和含有闪烁体的甲苯配制。常温下 Triton - X - 100、甲苯 (每 dm^3 含 6g PPO、0.3g POPOP) 和水三组份的计数效率和品质因子见图 6。图中虚线 a、b、c、d 代表 Triton 和甲苯比例为 1:1.5、1:2.0、1:2.5、1:3.0。a 和 b 在含水量 20% 左右有一段稳定性不好, 乳化后不久便分层, 但在含水量大于 20% 到 45% 之间稳定性好, 品质因子也处于极大值; c、d 在含水量 30% 以下稳定性好, 计数效率处于极大值区。总的说来 Triton 和甲苯比例由 1:1.5 变化到 1:3.0 计数效率提高, 但稳定性降低。

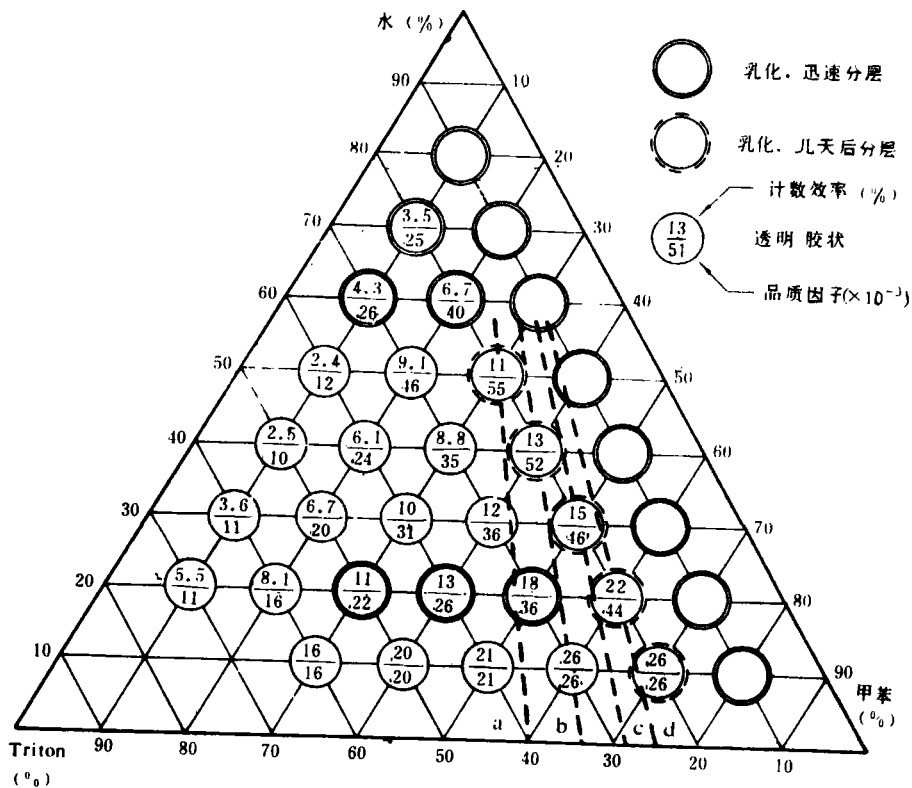


图 6 Triton、甲苯、水不同比例时的计数效率和品质因子

(六) 制样及计数效率标定

样品制备采用加热乳化方法〔6, 7〕, 制成的样品避光24h后测量。

计数效率的标定方法很多, 对低本底液闪计数器精度较高的是“内标法”, 其最大优点是可以对每一个被测样品的化学淬灭、色淬灭及样品瓶的差异同时校正。只要精心操作, 误差可控制在5%以内。表3是不同闪烁液内标法精密度的测定结果。必须注意的是加内标氡水时须将微量进样器($5 \times 10^{-2} \text{cm}^3$)针尖插入到样品中部后才将氡水注入样品。

表3 内标法精密度测定¹⁾

批号	闪烁液	每批样品数	含水量 (%)	内标氡水量 (10^{-3}cm^3)	精密度 (%)
1	Insta-gel	8	0—35	50—190	3.5
2	Aquasol—II	7	0.25—40	46—86	4.3
3	Triton—X—100—甲苯	8	0—43	50	4.0
4	Triton—X—100—甲苯	6	1—40	50	4.6
5	Triton—X—100—甲苯	13	30—35	50	4.0

(七) 全程放化回收率

全程放化回收率指加入氡和实际回收的氡按放射性活度计算出来的, 实测加氡的深海水 ($< 1 \text{T. U.}$) 和深井水 (近似无氡水) 各6个, 电解初始体积 250cm^3 和 500cm^3 , 平均回收率 $83 \pm 3\%$ 和 $74 \pm 4\%$ 。

(八) 去污因子测定

根据氡分析程序, 对主要放射性核素 ^{137}Cs 、 ^{54}Mn 、 ^{65}Zn 、 ^{60}Co 进行去污实验, 其步骤为: 取 500cm^3 过滤海水, 加入一定量的 ^{137}Cs 、 ^{54}Mn 、 ^{65}Zn 、 ^{60}Co 示踪溶液, 在Ge(Li) γ 谱仪上测定各个核素的计数, 蒸馏脱盐纯化后再进行计数, 二个计数率的比值即为该段的去污因子。此阶段的去污因子按最坏估计也大于 10^3 (表4), 实际分析流程中真空冷凝蒸馏还有去污作用, 因而全程的去污因子还要高一些。

表4 几个主要核素的去污因子

核素	^{137}Cs	^{54}Mn	^{65}Zn	^{60}Co
样品数	6	6	6	6
蒸馏段去污因子	$> 10^4$	$> 10^3$	$> 10^4$	$> 10^4$

$$1) \text{ 内标法精密度} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\text{标样计数效率} - \text{内标后计数效率}}{\text{标样计数效率}} \times 100\%$$

(九) 方法灵敏度

250cm³ 和500cm³ 水样的分析灵敏度见表5

表 5 不同样品量和计数时间的分析灵敏度

样品用量 (cm ³)	“无氚水”计数率 (dpm)	计数时间 (min)	回收率 (%)	计数效率 (%)	灵 敏 度		
					T. U.	dpm/dm ³	Bq/dm ³
250	< 2	500	> 80	15	1.2	8.4	0.14
500	< 2	250	> 70	15	1.0	7.2	0.12

(十) 计算程序及氚数据资料库

当采用“等容”电解或“定期定量添加”时， β 和 R 的计算相当麻烦，以致有人全部当成“减容电解”，用式(3)进行计算。用计算机计算可以解决此矛盾。本研究编制的程序采用分级式菜单结构，程序由三个功能块组成：内、外标法计数效率计算；分离系数及回收率计算；氚含量计算。所获取的数据连同相关参数，例如航次、站位、水化学参数及有关放射性核素含量一起存入资料库供分析使用。

四、结 语

本文着重从理论上研究水电解浓缩氚过程中水样添加方式对回收率及重现性的影响，提出“定期定量”电解计算氚回收率的数学模式。在此基础上根据计算及实验结果提出较合理的水样添加方式和海水氚分析程序。本分析程序适用于近岸水体、远洋表层水、雨水、地表、地下水的氚分析。空气中的水蒸汽、HT、氚化有机气体转化为水样后同样适用，精度可以满足环境放射性监测和水文地质调查的需要。

参 考 文 献

- [1] World Health Organization, Environmental Health Criteria 25, *Selected Radionuclides*, 1983, 18-28.
- [2] Hartly, P.E., Design and Performance of Tritium Measurement Systems Using Electrolytic Enrichment, *Nuclear Instruments and Methods*, **100** (1972), 229-235.
- [3] 孔繁信等, 用电解浓缩法测定水中氚, 辐射防护, **1** (1981), 4: 43.
- [4] Roy, L.P., Influence of Temperature on the Electrolytic Separation factor of Hydrogen isotopes, *Panadian Journal of Chemistry*, **1** (1962), 7: 40.
- [5] 李培泉等编著, 海洋放射性及其污染, 科学出版社, 1983, 316.
- [6] 林瑞芬等, 天然水中氚的测定方法, 地球化学, 1974, 4.
- [7] Van Der Laarse, J.D., Experience with Emulsion Counting of tritium, *International Journal of Applied radiation and isotopes*, **18** (1967), 485-491.