

# 水和食品中氚的测定

## 一、一般介绍

氚的物理半衰期为12.6年,能够获得较高的比放射性,因而被广泛地应用于化学、生物学和医学等科学中。根据国际辐射防护委员会的报告,人体内氚水的生物半衰期只有10天,在气温较高,饮水较多的情况下,可以少到6.5天以内,不至于长期留在体内。这对于氚以示踪方法应用于医学,生物学具有特殊的优越性。

但是,氚作为水或气的形式极易被肺和皮肤吸收,并且有极少数的氚化物可以长期停留在细胞中,对放射性最敏感的人体部位进行局部照射。

因此,随着生产斗争和科学实验的发展,特别是我国和平利用原子能事业的迅速发展,氚越来越多的被人们利用。为了确保人民的健康,我国“放射防护规定”中已对氚在露天水源及氚在放射性场所空气中规定了最大容许浓度分别为 $3 \times 10^{-7}$ 居/升及 $5 \times 10^{-9}$ 居/升。鉴于氚是生物界无处不在的元素,制订氚在饮用水及食品中的最大容许浓度就成为迫切要求解决的课题,那就首先要解决水和食品中氚的分析测定方法,以便调查水和食品中氚的含量,为制订标准提供依据;另外,为了粉碎两个超级大国的核垄断和核讹诈,适应外贸的需要,对进出口食品进行氚的监测有着十分重要的意义。

环境水样的氚浓度从0到几百个T.U. ( $1\text{T.U.} = 1$  氚单位相当于  $(T)/(H) = 10^{-18}$ ,  $1\text{T.U.}$  有氚放射性3.2微微居/升)<sup>[1], [2]</sup>;食品中氚的浓度一般在 $n \times 10^{-9}$ 居/升(此值为食品水份中的氚含量)<sup>[3] [4]</sup>。

在这个范围内的放射性测量就需要特殊低水平计数装置,且需要用较大量的样品来获得足够的准确性。一般常用二种计数技术:气体计数器(正比及盖革)以及液体闪烁计数器。一般来说,气体计数器比液体计数器有较低的本底和较好的重复性,因而有较小的探测极限;但气体法的制样过程复杂,计数器的外屏蔽要求高,一般单位不易筹建;液体闪烁测量方法是近20年来迅速发展起来的一种放射性测量新技术,这种方法是将低能的放射性物质溶解或悬浮于闪烁液中,或吸附于支持物上浸入闪烁液中,与闪烁液接触密切,自吸收较少,几何条件接近 $4\pi$ ,有较高的探测效率,操作较简单。此法较气体法最大的优点是制样要简单得多,方法易于掌握。液体法经不断改进和提高,测量精度已完全可和气体法相比较<sup>[5]</sup>。但由于水和食品中的氚浓度如此之低,因此对于如何提高现有液体闪烁计数器的探测灵敏度和探测效率,降低本底是特殊必要的。

## 二、低水平液体闪烁测量技术

液体闪烁测量的能量转换过程大致为:射线被溶剂分子吸收,溶剂分子激发后回到基态时放出能量传递给闪烁剂,使闪烁剂分子激发后再回到基态时,多余的能量以光子(亦称荧光)的形式释出,此光子打到光电倍增管的光阴极经各级放大,到阳极上形成足够大的脉冲,在测量装置上被记录。

由于氚的 $\beta$ 能量弱,一个 $\beta$ 粒子平均每次只能产生39个光子,到达光阴极的光子也只有25~30%能产生光电子,因而在能量转换过程中有一定的损失;在能量传递过程也有一定的损失,诸如闪烁体的发光效率、化

学淬灭、闪烁光在杯子与光电倍增管之间的损失等等。

我们采用国产FJ-353型双道液体闪烁计数器测量水和食品中的氡放射性。由于我们所分析的样品放射性很低，因此要求该测量系统必须具有高效率和本底，最主要的是对样品杯、外屏蔽等采取一定的措施，使之更适合于低水平测量的需要。

(一) 效率、品质因数、灵敏度、测量时间<sup>(6)</sup>：

1. 效率E：探测器的效率是指探测器的计数率（计数/分）与被计数样品的强度—蜕变率（蜕变/分）的比值。

$$E = \frac{c}{a} \times 100\%$$

(E—效率；c—计数率；a—蜕变率)

2. 品质因数M：也有的称优值，是指探测器的效率平方与本底计数率的比值。

$$M = E^2 / B \quad (B—本底计数率)$$

如果被测样品的放射性比较弱，样品的计数率与本底计数率可以相比，甚至比本底计数率更低时，在进行测量时，我们就不只希望仪器的探测效率高，而且希望仪器有尽可能低的本底，也即选用优值高的仪器。

3. 灵敏度Y：灵敏度Y值的定义比较多，现举一个用得比较广泛的Y值的定义。

$$Y = \frac{\sqrt{B}}{2.22EM} \quad (\text{微微居里/克})$$

=毫微居里/升)

这是在 $1\sigma$ 的置信限内，样品和本底的计数时间各为1分钟时，样品计数率与本底的统计偏差一样时，仪器可测到的最小可测量值。其中，M为样品量（克），2.22为常数，

对于食品样品来说，虽然样品的氡浓度较低，但样品是可以大量取的。对仪器的要求是：在比较短的时间内，以一定的偏差，能测出最小的浓度，也就是选用灵敏度数值Y小的仪器。

4. 一定精度下测量所需的时间t：

$$t = 10^4 (FN + B) / P^2 \cdot F^2 \cdot N^2$$

其中，F为仪器对每个氡单位的氡样品的计数率（cpm），样品的强度为N氡单位（1T.U.=1氡单位=7.2dpm/升水=3.2微微居/升水），P是样品净计数率C的相对百分标准偏差。

这主要用来衡量仪器对水中氡的测量本领，在一定程度下，测量的时间越短越好。

(二) 样品杯的选择

在液体闪烁测量中，测量用的样品杯是影响测量准确度与精度的重要因素。样品杯既是闪烁体与样品的容器，又是闪烁体发射的光子（荧光）到达光阴极之前的必经之路，它的质量和厚度直接影响到荧光能量的传递。

目前常用的样品杯有用低钾玻璃、石英玻璃、聚乙烯及聚四氟乙烯、尼龙等材料做成的，各种材料样品杯的本底不一样。经实验证明<sup>(7)</sup>，用上海核子所研制的YSP-76型液闪谱仪测量各种材料样品杯的本底和探测效率，得到结果是聚四氟乙烯样品杯的本底最低（~4cpm），效率最高（~70%），是用作低水平测量的最理想的材料，但由于聚四氟乙烯材料本身比较贵，目前加工还是用棒料车制，因此成本较高，若能吹塑成型，将是很有前途的。其余三种样品杯比较起来，低钾玻璃样品杯用于医学生物示踪测量基本可满足要求，本底在10cpm左右<sup>(7)</sup>，但由于即使是同一批生产的样品杯其本底差异也较大，用于低水平测量时引进测量误差也较大。因此在没有条件使用聚四氟乙烯样品杯时，必须对FJ-353所带的低钾玻璃杯进行挑选，选用其中本底低的杯子作低水平测量用；石英玻璃样品杯的本底较低（5~6cpm），效率较高，优于低钾玻璃、但不如聚四氟乙烯，由于成本太高，一般不易多用；聚乙烯样品杯虽然也具备本底较低（7

~8 cpm)、效率较高(在杯壁比较薄时),特别是成本最低的优点,但它对甲苯、二甲苯等有机溶剂有严重的渗透作用,据报导15毫升甲苯闪烁液,每天能损失100毫克。低水平测量需要长时间测量,对甲苯、二甲苯闪烁液体系就无法选用聚乙烯样品杯。但它对二氧六环体系无影响,可以考虑在二氧六环闪烁液体系选用聚乙烯样品杯,由于瓶壁厚度对效率影响很大,在加工过程中,瓶壁厚薄一定要均匀。

### (三) 外屏蔽:

液体闪烁谱仪的本底,一般分为外部来源和内部来源两部分。外部的主要指宇宙射线和周围环境中的放射性,内部有来自光电倍增管、屏蔽材料和探头结构物质材料中的放射性、萤光、磷光、化学发光、静电现象产生的计数。

为降低宇宙射线和周围环境中放射性对本底的贡献,可以对探头部分采用铅屏蔽。一是在光电倍增管周围加铅屏蔽,使原3厘米厚的铅屏蔽(其中1厘米是铁)增至10厘米厚,方法是在光电倍增管周围有空隙的地方都垫上铅板,见缝就塞;另外在机箱的后半部也即位于光电倍增管周围的上、左、右三侧加5厘米的铅砖(或用铅板垒起来)砌成“墙”作屏蔽。FJ-353的本底即可从22cpm下降到10cpm左右<sup>[8]</sup>。可见,铅屏蔽对低水平测量是有效的。

## 三、样品制备

### (一) 水样的直接测量:

当水样中氚的含量高于200~300 T.U.时,也即相当于比放射性高于 $6.4 \sim 9.6 \times 10^{-10}$ 居/升时,可以将水样直接加到闪烁液内测量<sup>[9]</sup>。主要有两种测量:均相测量和乳化液测量。

1、均相测量:样品和闪烁液系统呈均匀透明的一相,所用闪烁液主要是二氧六环

为溶剂的各种闪烁液。

2、乳化液测量:<sup>[10]</sup>,<sup>[11]</sup>,<sup>[12]</sup>把非离子表面活性剂和甲苯(或二甲苯)闪烁液按一定比例混合,当水加入这种闪烁液时,因配比的不同,或呈清液,或呈乳化液。目前使用比较成功的乳化体系为二甲苯-TritonX-H<sub>2</sub>O,最成功的乳化剂为TritonX-100,结合简单的富集方法,此乳化体系可作氚浓度低于25 T.U.的快速测定<sup>[10]</sup>。还有报导乳化剂TritonN-101优于TritonX-100,另外还有IgepalCO-210, Gafac RM-510, Tween66, Pluromic1-35等各种类型的乳化剂<sup>[11]</sup>。

### (二) 水样的纯化和浓缩:

环境水样的氚含量一般是低的,且水中一般都含有杂质,影响氚的测量。因此必须进行水的纯化和氚的富集。通常采用蒸馏法除去水中杂质,粗蒸除盐,在酸性和碱性条件下加少许高锰酸钾进行氧化回流以除去无机及有机杂质,再行简单蒸馏,可将水直接提纯到电导率小于 $1.6 \times 10^{-6}$ 欧姆·厘米<sup>-1</sup>。(水中含杂质的多少影响电导的大小,即电导的大小反映了水的纯度)<sup>[2]</sup>。纯化水样可直接供液体闪烁测量,为避免蒸馏过程中引起的氢氧同位素分离效应,测量样品可取蒸馏的中部或全部样品<sup>[2]</sup>。

由于仪器的灵敏度有限,纯化水直接测量有时比较困难,因此有必要采用电解浓缩的方法富集水中氚<sup>[13]</sup><sup>[14]</sup>。电解浓缩是利用氢、氧在电极反应时的同位素效应,电解进行时产生的氢中氚的比例低于溶液中氚的比例,因此氚被浓集于溶液之中,即获得氚水<sup>[2]</sup>。(也有用热扩散法和色谱法富集水中氚)浓缩水样即可直接测量。

Cameron评论了不同实验室的各种电介富集方法<sup>[13]</sup>。对最常用的电极材料阳极和阴极分别为Ni和Fe、不锈钢和软钢、不锈钢和不锈钢、Ni和Ni、Pt和Pt等作了比较;电介在碱溶液中进行,最常用NaOH

溶液,也用KOH和 $K_2CO_3$ 溶液。电解液的浓度并不影响分离系数,通常在1%和20%之间;电流密度在20~500毫安/厘米<sup>2</sup>范围以内。由于电介液的温度影响分离系数,温度降低,分离系数增加,因此为减少热量应考虑用低的电流密度;多级电介可提高分离效率,根据计数系统的可测极限来选择电介槽的数目。以一级电介为例,在电流为10安时,从250毫升浓缩到15毫升,需要三天的时间;要获得氚的回收为90%,则体积减少为15:1;氚回收80%,富集系数为12~15倍。

### (三) 合成苯:

环境水样可用 $Al_4C_3$ 或 $CaC_2$ 转化成甲烷〔1〕或乙炔等〔16〕〔17〕、计数气体供正比计数测量,合成苯〔18〕〔19〕供液体闪烁测量。国内已将合成苯法成功地应用于放射性碳的年代测定,在考古学,古生物学、地质学、水文学等领域有着重要的意义。中国科学院贵阳地球化学研究所和青海盐湖所也已成功地应用合成苯法测定了天然水中氚。

苯是一种较好的闪烁液溶剂,含氢比例大,把水转化成苯,可提高测量效率。含氚水样在一个密闭的系统内先与碳化钙发生水解作用,转化成乙炔;然后用一合适的催化剂将乙炔聚合成苯,〔18〕〔19〕厦门大学系催化教研室介绍的乙炔在附载型氧化铬合成苯催化剂( $Cr_2O_3/SiO_2-Al_2O_3$ )存在下于常温常压下迅速地聚合成苯,并放出大量热。乙炔可全部转化成苯,产品苯的纯度很高,除了溶解的乙炔之外,没有发现其他杂质。

合成的样品苯可用做闪烁液的溶剂,进行直接测量,所以加入的样品中氢含量大,加之测量效率高,因而大大提高了测量灵敏度。

### (四) 食品样品的燃烧:

生物样品中的氚由生物样品所含水份中的氚(也称游离水氚)和有机组织中结合的

氚(也称组织结合氚)所组成,根据样品含水量的不同,游离水氚和组织结合氚的分布也不同〔4〕、关于生物样品中的氚测定已有不少报导,其中有关样品的处理方法有低温吸附法〔20〕、水扩散系统〔20〕、冷冻干燥-燃烧法〔4〕、氧气瓶燃烧〔21〕、氧弹燃烧〔22〕、生物组织及血液样品的处理、尿样的活性炭脱色〔23〕、〔24〕、〔25〕食品的燃烧-蒸馏-电解等方法〔3,4,26,27,28〕

由于食品种类繁多,各类食品的含水量也不一样。例如,1976年在内蒙卫生防护所等单位分析了三种食品样品的氚含量,测得白菜的含水量为93%,土豆为84%,而小麦仅为30%左右〔3〕。对含水量高的样品,例如白菜和土豆,经干馏和一般燃烧处理,将收集的水份进行纯化和电介浓缩,测得的结果基本上可代表样品的氚含量(实际为食品水份中氚)。但如小麦等含水量低的样品在干馏时就有油状有机物馏出,一般的燃烧不易完全,测得的结果就不可靠。因此,准而有效的方法就必须将食品样品先经完全燃烧,也即燃烧得到的残渣全部变成炭,然后将燃烧过程收集的水进行电介浓缩或合成苯,最后在液闪计数器上测出氚放射性。

如上所述,燃烧法有好几种,比较简单且有效的燃烧方法如贵阳地化所介绍的那样:食品样品予先在氮气流中进行干馏,收集干馏水份;经干馏处理的样品在氧气流中燃烧制备水;合并干馏及燃烧制备的水;纯化、富集或合成苯。干馏及燃烧过程都在密闭系统内进行,燃烧管选用石英管。因为食品的氚含量低,因此处理的样品量就大,所用燃烧管及管式电炉相应也要大一些,否则多次加样就会造成氚的损失。

### (五) 空气中氚的测定:

作为监测的目的,空气中氚的测定也有重要意义。目前常用硅胶吸附法〔3,29,30〕,冷冻法等。硅胶吸附效率高。

简单, 适宜于环境取样, 成为空气中氚的主要监测方法之一。

空气取样一般为抽气取样或自然吸附取样。硅胶吸附法采用自然吸附取样, 取样后将硅胶蒸馏, 收集冷凝液, 再行纯化或电解, 测纯化水或浓缩水的氚放射性。若在污染现场取样, 则硅胶可不经蒸馏直接投入闪烁液中进行测量, 简便易行, 能满足一般现场监测要求。

### 参 考 资 料:

- 1、U.Siegenthalar, H.Oeschger, U.Schotterer and K.Hanni, Inter.J. Appl.Radia.Isotop., 26: 459-464 (1975)
- 2、内蒙卫生防护所等: 未发表资料(1975)
- 3、内蒙卫生防护所等: 未发表资料(1976)
- 4、D.C.Bogen, C.A.Henkel, C.G.C.Whith, G.A.Welford: J. Radioanal.Chem.13:335-341(1973)
- 5、杨守礼: 液体闪烁的低水平测量(1977)
- 6、Sune Larsson: Anal.Biochem. 50: 245-254 (1972)
- 7、夏宗勤: 实验总结 (1977)
- 8、中国科学院考古研究所 $^{14}\text{C}$ 实验室
- 9、IAEA-SM-148/52
- 10、P.H.Williams: Int.J.Appl. Radiat. Isotop. 19: 377 (1968)
- 11、Robert Lieberman and A.A. Moghissi: Int.J.Appl.Radiat. Isotop.21: 319-327 (1970)
- 12、林汉, 杨守礼: 放射医学, 3: 63(1973)
- 13、J.F.Cameron: Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting, IAEA, Vienna, P.543, (1967)
- 14、S.Kaufman, W.F.Libby, Phys. Rev., 93, 1337 (1954)
- 15、M.Tamers, R.Bibron, G. Dflibrias: Tritium in the Physical and Biological Sciences IAEA, Vienna, 303 (1962)
- 16、中国科学院贵阳地球化学研究所 $^{14}\text{C}$ 实验室: 天然氚的测定和应用 (1974)
- 17、中国科学院地质研究所 $^{14}\text{C}$ 实验室: 地质科学, No.4 (1974)
- 18、Pelech HA and Stipp JJ: Int.J. Appl.Radiat.Isotop., 18: 359(1967)
- 19、厦门大学化学系催化教研室: 中国科学 4: 373 (1973)
- 20、J.D.Knapton, R.H.Comer: Health Phys., 20: 345-349 (1971)
- 21、R.E.Ober, A.R.Hanson, D. Mourer, J.Baukema, G.W.Gwynn: Int.J.Appl. Radiat.Isotop., 20: 703-709 (1969)
- 22、A.A.Moghissi, E.W.Bretthauer, E.L.Whittaker and D.N.Mcnelis: Int J Appl Radiat Isotop 26: 339-342 (1975)
- 23、Leonard W.Wetterau, Robert J Huebotter: Health physics, 19: 449 (1970)
- 24、董柳灿, 孔繁仪: 原子能科技, 3: 295 (1976)
- 25、K Irlweck, D.K.Teherani: Health Phys, 30: 407 (1976)
- 26、Mlinko S, Fischer, E, Diehl, J. E.: Z Anal Chem.261: 203 (1972)
- 27、Mlinko, S, Fischer, E, Diehl, J. E: Z Anal Chem, 268: 109 (1974)
- 28、Mlinko S, Fischer, E, Diehl, J.E.: Z Anal Chem, 272: 280(1974)
- 29、Robert, J.Budnitr: Health Phys, 26: 165 (1974)
- 30、姜金岭、李景云、刘乃荣: 原子能科技, 3: 256(1976) (韩佩珍综述 朱昌寿审)