

利用液体闪烁测定法定量分析空气中的 ^{222}Rn 和 ^{220}Rn

松冈信明等：分析化学 30(8): 499, 1981(日文)

研究了应用液体闪烁计数器(LSC)定量分析空气中 Rn 的基本条件。用含液体闪烁体(LS)的简单装置吸收 Rn ,以(LSC)测定放射性。在LSC的积分计数法中,采用淬灭校正法作为求得零水平外推值的方法是适用的。能把检出限降到1/10。使用商售大容量的LSC,测定100分钟时, ^{222}Rn 的检出限为 $0.1 \text{ pCi} \cdot \text{L}^{-1}$ (2倍标准偏差),对含 ^{220}Rn 比 ^{222}Rn 多的样品,结合使用Bunney曲线法进行 ^{220}Rn 和 ^{222}Rn 的分离是可能的。

根据本法,定量分析了地面上1米处空气中的 ^{222}Rn ,其值为 $0.1 \sim 0.4 \text{ pCi} \cdot \text{L}^{-1}$,并作了地热井喷气中 ^{222}Rn 及 ^{220}Rn 的同时定量, ^{222}Rn 为 $3.1 \times 10^{-11} \text{ Ci} \cdot \text{L}^{-1}$, ^{220}Rn 为 $1.37 \times 10^{-8} \text{ Ci} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

一、序 言

空气中存在的 ^{222}Rn 及 ^{220}Rn ,被认为是放射化学、地球化学或气象学等领域内许多现象的极其重要的示踪剂。因不能简单地测定,故至今尚未予以充分利用。此外,伴随原子能设施的运转,排放到环境中的放射性稀有气体,对人体影响评价的方法仍未确立,这也是今后与原子能工业有关的亟待解决的重要问题。所以现在有必要了解天然放射性稀有气体 ^{222}Rn 及 ^{220}Rn 在空气中的浓度。其测定方法,目前虽有电离室法、 γ 射线测定法及二次过滤法等,但这些方法,因装置、测定时间及采样到测定的时间等方面存在的问题,而不适宜用于野外测量。

由于 Rn 在甲苯及对-二甲苯等有机溶剂中溶解度很高,曾有将此性质用于定量分析水中 ^{222}Rn 及 ^{220}Rn 的实例,但对空气样品则未进行过定量分析。

本文将报告关于探讨以LS吸收空气中的 Rn ,并用LSC定量分析时的基本条件的研究结果。由于看到有实用的可能性,对实际空气样品中 ^{222}Rn 及 ^{220}Rn 进行了初步的定量测定。

二、实 验

1. 装置

LSC: Aloka制低本底装置LSC-LB1。

吸收装置,如图1所示,由过滤器G3(玻璃过滤

器)、氯化钙干燥管、二连吸收管、及气体流量计组成。泵为东京理化制RP-30型真空泵,吸收管为LSC的测定容器(聚四氟乙烯制,125ml)。

γ 射线测定装置:带Ge(Li)半导体探测器的4000道脉冲幅度分析器(ORTEC8001~1521 $\Delta\Delta$)

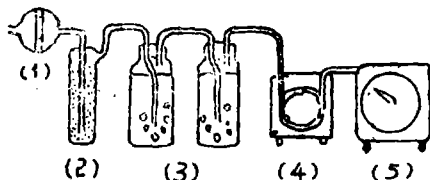


图1 吸收装置

(1)玻璃过滤器,(2)氯化钙,(3)吸收管,
(4)真空泵,(5)气体流量计。

2. 试剂

LS: 将4g 2,5-二苯基恶唑及0.25g 1,4-双-2-(5-苯基恶唑)-苯溶于特级甲苯或对-二甲苯中,稀释为1升。

含 ^{222}Rn 的空气,用硫酸及氢氟酸分解沥青铀矿,干固后用硝酸溶解,并以水稀释,在密闭系统内保存数周,把通过此硝酸溶液的空气捕集于聚四氟乙烯制的袋中。

3. 定量操作

把空气样品收集于聚四氟乙烯袋(体积为100升)中,与吸收装置连接。吸收管内加入100ml LS,以200ml/分的速度吸收40分钟。吸收完毕,将吸收管存放于暗室,约经四小时后,在LSC的测定条件定为放大率0.9,下限甄别器水平为50(上限水平为 ∞)及测定时间为100分钟的情况下,进行放射性测量。在无 ^{220}Rn 的情况下,可经一次测定给出 ^{222}Rn 含量,当 ^{222}Rn 和 ^{220}Rn 共存时,一天内连续测定4~6次,可按照Bunney曲线法进行二者的同时定量。

三、结果和讨论

1. 理论基础

(1) 空气中的 Rn 在LS中的吸收,根据空气中的 Rn 在LS中吸收的模型可按照色层分离法中不连续流

型之分级理论进行处理。含Rn浓度为 C_0 的空气,当通过体积为 $V_G \times n$ 时,对在一级及二级液相中的Rn浓度为 C_n 及 C_n' 时,如果液相组分不挥发,且与通气速度无关,则给出下面的关系式:

$$C_n = K C_0 [1 - (K V_L / (K V_L + K V_G))^n] \quad \dots (1)$$

$$C_n' = K C_0 [1 - (K V_L + V_G + n V_G / (K V_L + V_G))^n] \quad \dots (2)$$

V_G : 柱中的空气相(移动相)体积。

V_L : 柱中的液相(固定相)体积。

n : 通气体积/ V_G 。

其中, K 为Rn在液相及气相间的分配系数,当气温(T)为 $5^\circ \sim 40^\circ \text{C}$ 时,甲苯及对-二甲苯的 K 值分别近似于下面的关系式:

$$K = 18.2 \exp(-T/46.5) \text{ (甲苯)} \quad \dots (3)$$

$$K = 19.6 \exp(-T/67.1) \text{ (对-二甲苯)} \quad \dots (4)$$

其中(4)式为以前由作者中的二人所提出的。在(1)式及(2)式中,要使 n 很大,即要通过相当体积的空气,这样 C_n 及 C_n' 就近似于 $K C_0$ 。因此根据 C_n 及 C_n' 的测定结果及由(3)式或(4)式得到的 K 值,就可求出空气中的浓度 C_0 。

(2) 利用LSC测定

当 ^{220}Rn 可以忽略不计,如果只考虑 ^{222}Rn ,测定效果很好。即通气完毕, ^{222}Rn 和子体核素间达到放射性平衡后,如测其放射性,可由下式给出空气中 ^{222}Rn 浓度 C_0 :

$$C_0 (\text{pCiL}^{-1}) = 90 S^{222}\text{Rn} \exp(\lambda t) / K V_L \quad \dots (5)$$

其中 $S^{222}\text{Rn}$ (cpm) 表示第一级或第二级的LS积分计数率测量中的零水平外推值。 t 及 λ 分别为通气完毕至开始测量的时间及 ^{222}Rn 的衰变常数。

在 ^{220}Rn 浓度较高的情况下,根据解析衰变曲线或Bunney曲线法,可同时定量 ^{222}Rn 和 ^{220}Rn 。即用Bunney曲线法求出 ^{222}Rn 零水平外推值和 ^{220}Rn 的子体 ^{214}Pb 的零水平外推值。 ^{222}Rn 在空气中的浓度,可由 ^{222}Rn 零水平外推值代入(5)式计算出。 ^{220}Rn 则可按通气完毕经四小时后的 ^{214}Pb 零水平外推值 $S^{220}\text{Rn}$ (cpm) 用下式求得。但因 ^{220}Rn 半衰期非常短,故其严格定量很困难。

$$C^{220}\text{Rn} (\text{pCiL}^{-1}) = 1.37 \times 10^5 S^{220}\text{Rn} / K V_L \quad \dots (6)$$

2. 吸收曲线

把制备的含 ^{222}Rn 空气,用吸收装置以200ml/分的速度吸收于LS中。吸收后的 ^{222}Rn 和子体间达到放射性平衡后,利用LSC测定放射性。在逐次改变通气

体积的条件下,研究了空气总流量和LS中 ^{222}Rn 含量的关系。在使用100ml LS和25ml空气相的大吸收管的情况下,LS中 ^{222}Rn 的浓度,随空气总流量的增加而升高。大约通8升的气体达到饱和。以上事实与(1)和(2)式完全一致。

当空气的流速在0.1~1.5升/分范围内,认为无影响。由于流速大会使LS蒸发加快,故在样品测定中,流速控制为200毫升/分,空气总流量为8升。

3. 零水平外推值的确定

按照LSC积分计数法,在原理上一旦样品淬灭很大,积分计数率曲线的低水平范围内的斜率就会增大。因此,以四氯化碳作为淬灭剂,逐次添加0~25微升,就每个样品而言,分别求出3道计数法的零水平外推值(n_0),下限甄别器水平为50(上限水平为 ∞)的计数值(n_{50})及外部 ^{137}Cs 标准源的比率(external standard ratio)。由结果可知, n_0/n_{50} 和淬灭强度之间,如图2所示,保持一定的曲线关系。利用此关系,可用 n_{50} 一次测定求得 n_0 ,探测灵敏度也在一位以上。在对-二甲苯LS中通过8升空气样品的 n_0/n_{50} 值,都在1.04附近,因此认为样品几乎没有差异。

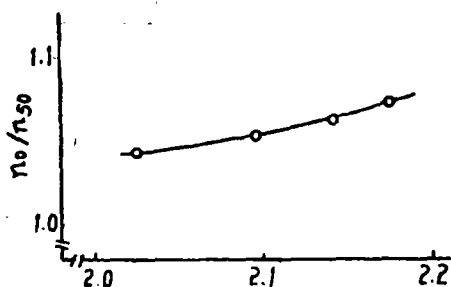


图2 ^{137}Cs 外标准源比率与 n_0/n_{50} 的曲线关系。

4. 定量性的研究

对制备的含 ^{222}Rn 空气中的 ^{222}Rn 浓度,应用本法和使用大型分液漏斗的气液萃取法进行了测定,另外还用由干冰-乙醇浴冷却的活性炭吸附 ^{222}Rn ,用Ge(Li)半导体探测器测量子体的 γ 射线(^{214}Bi 609 KeV)来求出 ^{222}Rn 的浓度。实验当中是用 ^{152}Eu 溶液源校正了Ge(Li)探测器。结果示于表1。

对制备的含 ^{222}Rn 空气,用本法进行了10次测量的结果示于表2。由表1可见,本法与气液萃取法结果完全一致,并看出(3)式和(4)式的分配系数对于

• 零水平外推值指的是外推到甄别阈为零时的计数率,下同——审者注。

表1 应用三种方法所得结果的比较

样品	LSC 测定法	活性炭吸附— γ射线测定法
	本法 (pCi·L ⁻¹)	萃取法 (pCi·L ⁻¹)
1	15.4±0.4	15.2±0.4
2	12.8±0.3	12.5±0.3
3	9.1±0.2	9.1±0.2
4	147±3	166±4

表2 方法的重现性

测量次数	²²² Rn pCi·L ⁻¹
1	323
2	319
3	304
4	307
5	328
6	303
7	326
8	333
9	326
10	304
平均值	318
标准偏差	12(4%)

本法照样有效。如把与γ测定法的一致性和表2中的重现性结果同时考虑,则看出本法测出的浓度是准确的。

5. 实际样品的测定

(1) 空气中²²²Rn的测定:

采集距地面上1米处的野外空气,进行了²²²Rn的测定,结果示于表3。在大约三小时内作了三次采样和测定,结果是不恒定的。可见即使是在短时间内空气中²²²Rn的浓度也是在经常变化。由于空气通过LS最少需要40分钟(流速200毫升/分,空气总流量为8升),故把空气样品直接导入吸收装置的方法是不适宜的。而应采用收集袋收集的方法较好。

对地面上1米处的野外空气,每隔2小时连续测量两天,其结果发现²²²Rn浓度在0.1~0.4 pCi·L⁻¹范围内变化。这与过去的报导是一致的。由上述结果可

表3 空气中²²²Rn的测定结果

时 间	计数率 (cpm)	²²² Rn (pCi·L ⁻¹)
1980.10.15		
13:55~14:35	2.89±0.58	0.23±0.05
14:59~15:39	3.48±0.58	0.27±0.05
16:05~16:45	4.21±0.59	0.32±0.05

国内变化。这与过去的报导是一致的。由上述结果可

见,本法是用于野外测定之简便迅速的准确方法。

(2) ²²²Rn及²²⁰Rn的同时测定:

由九州大学九重地热资源开发实验所观测井中测得之结果,得出如图3所示的Bunney曲线。将图7中截距与斜率值(cpm)分别作为S²²²Rn、S²²⁰Rn代入(5)式和(6)式,则²²²Rn为3.1×10⁻¹¹ Ci·L⁻¹。²²⁰Rn为1.37×10⁻⁹ Ci·L⁻¹。

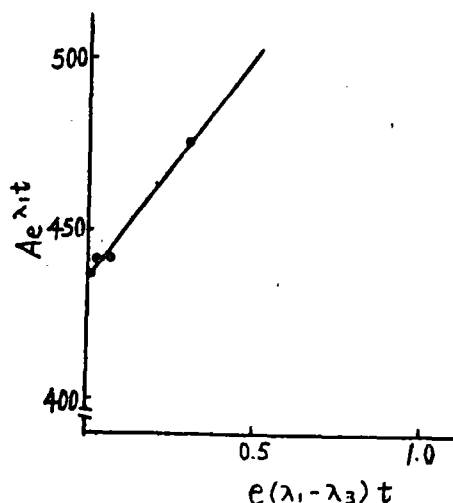


图3 地热喷气的Bunney曲线。 λ_1 :²²²Rn衰变常

数, λ_3 :²¹⁴Pb衰变常数。

t : 达到放射性平衡后的延续时间。

A_i : 计数率(cpm)

4. 结束语

应用简单的装置,将空气中的²²²Rn及²²⁰Rn浓缩于LS中,建立了用LSC测定的迅速简便的测定方法。

当测量时间为100分钟,本底计数为20.00±0.45 cpm时,按照本法得出空气中²²²Rn的检出限约为0.1 pCi·L⁻¹(为放射性计数误差的2倍)。关于实际空气中Rn的定量分析结果为0.1~0.4 pCi·L⁻¹,这与过去的报导近乎吻合。从而利用本法完全可以定量测定地面空气中²²²Rn之浓度。且因本法能结合运用Bunney曲线法,对²²⁰Rn含量高的空气,能同时定量²²²Rn及²²⁰Rn,故可用于地热井中喷气的分析。

此法具有下列优点,适于野外测定:

1. 容易采样,且不受采样场所的限制。
2. 因利用已建立的LSC法,故易于测定。
3. 采样后不必立即测量。
4. 检出灵敏度高。
5. 可进行多样品的连续测量。

(寇荣春译 刘书田审校)