

文章编号: 0254-5357(2005)02-0109-03

电解浓缩-液闪仪计数法分析天然水中 氚含量的影响因素

张向阳

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 正定 050803)

摘要: 文章对在电解浓缩-液闪计数法分析天然水中氚含量的复杂分析系统中, 蒸馏、称重、电解、计数等每一过程中的影响因素进行了分析讨论。

关键词: 氚; 电解浓缩; 液体闪烁

中图分类号: O613.2; O657.4

文献标识码: B

在水文地质研究工作中, 对天然水中的放射性同位素氚的应用越来越广泛。水中氚的分析方法, 目前国内外多采用电解浓缩-液闪计数法, 笔者根据一些新的文献^[1,2]和实践经验, 对该方法在分析过程中影响最终结果的因素作了分析讨论。

1 氚的性质

氚是一种 β 衰变放射性核素 ($E_{\max} = 18.6$ keV)。氚在水中以氚水 (HTO) 形式存在, 它是水的组成部分。

氚的半衰期: $T_{1/2} = 4\,500 \pm 8$ (d)^[2] (折合 12.32 a), 氚的衰变常数: $\lambda = (1.5403 \pm 0.0027) \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ 。

氚的浓度在水质分析中叫做氚的活度 (Bq/kg)。氚单位 (TU) 也仍然广泛应用。1 氚单位定义为:

$$1\text{ TU} = \left[\frac{{}^3\text{H}}{{}_1\text{H}} \right] = 10^{-18}$$

1TU 相当于 0.11919 ± 0.00021 Bq/kg。

2 方法原理

本方法主要有两个部分: ① 水样纯化后电解浓缩; ② 用液体闪烁谱仪进行放射性测量。一般,

每批电解通常包括若干个水样, 三个标准水和两个无氚水 (本底水样)。每批液体闪烁计数器测量包括若干个浓缩水样, 三个浓缩标准, 两个浓缩后的本底水 (无氚水), 三个直配本底水, 三个直配标准水。

测量后用公式 (1) 计算所测水样中氚的放射性活度。

$$A_T = \frac{N_{SA} \cdot A_{ST}}{N_{ST} \cdot Z_1} \cdot D \quad (1)$$

式中: A_T —所测水样中氚的放射性浓度 (Bq/kg); N_{SA} —水样净计数率 (计数/分); N_{ST} —标准净计数率 (计数/分); A_{ST} —标准富集后的放射性活度 (Bq/kg); Z_1 —给定水样氚的富集因子; D —采样时间到测试时间的衰变率。

式中测量时使用的标准水和所测水样的质量相同, 并且测量条件完全相同。总计数率和净计数率定义为:

$$N_{SA} = N_{GSA} - N_B \quad (2)$$

$$N_{ST} = N_{GST} - N_B \quad (3)$$

$$N_{GSA} = \sum_{i=1}^n \frac{N_{GSA,i}}{n} \quad (4)$$

$$N_{GST} = \sum_{i=1}^m \frac{N_{GST,i}}{m} \quad (5)$$

收稿日期: 2004-07-05; 修订日期: 2004-11-22

作者简介: 张向阳 (1978-), 男, 河北辛集人, 助理工程师, 主要从事同位素实验工作。

$$N_B = \sum_{i=1}^k \frac{N_{B,i}}{k} \tag{6}$$

式中： N_{GSA} —水样的平均计数率； N_B —本底的平均计数率； N_{GST} —标准的平均计数率； $N_{GSA,i}$ —水样的每次测量平均计数率； n —水样的计数次数； $N_{GST,i}$ —标准的每次测量平均计数率； m —标准的计数次数； $N_{B,i}$ —本底每次测量的平均计数率； k —本底的计数次数。

富集因子一般通过比较浓缩后标准水和直配标准水的净计数率求得。

Z_{IS} 为给定电极中标准水富集因子，得自下面公式：

$$Z_{IS} = \frac{N_{SPF}}{N_{SPI}} \tag{7}$$

式中： N_{SPF} —浓缩后标准水的净计数率； N_{SPI} —浓缩前标准水(直配标准水)的净计数率。

直配标准的净计数率的计算方法和水样的净计数率方法相同(同于式2,4,6)，衰变校正系数 D 计算方法如下：

$$D = \exp(-\lambda \cdot t) \tag{8}$$

式中： D —采样时间到测试时间的衰变率，即样品的衰变校正系数； λ —氚的衰变常数，等于 $(1.5403 \pm 0.0027) \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ ； t —取样到测试所间隔的时间[d]。

3 实验步骤及需控制的因素

3.1 水样的初次蒸馏

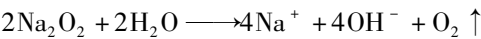
这一步骤低氚水可能被污染,要注意蒸馏系统的气密性和蒸馏量的控制。这里可采用插入本底水(无氚水)蒸馏,分别测量蒸馏过的无氚水和未蒸馏过的无氚水,通过比较计数值来观察蒸馏的污染水平。

3.2 电极和蒸馏的水样称重

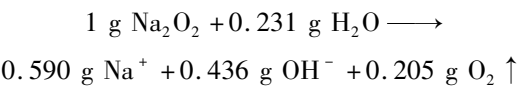
需要考虑如下几个因素：

- ① 电子天平的不确定度。天平检定证书一般给出,达到万分之一即可。
- ② 浮力因素。在称重过程中还需考虑浮力校正,因为加入水样后的电极与空的电极相比比重减小,可在确定质量时作少许估计。
- ③ 化学反应中气体逸出的质量损失。电解浓

缩前,待电解水样中应加入电解质,一般加入粉末状 Na_2O_2 ,振荡摇匀。溶解过程中 Na_2O_2 和水反应方程式如下：



根据上述 Na_2O_2 反应方程式,由于有氧气逸出造成剩余溶液质量减少。对于水中 1 g Na_2O_2 的溶解,质量反应式为：



然而,在 20℃ 室温下,这个化学反应是相当慢的,30 min 后,实际逸出的氧的质量只有理论计算值的 1/3^[1]。而且这个缓慢反应过程中还可能会有其他反应介入,例如产生 H_2O_2 ,稍候溶解产生 O_2 。

那么,初始水样的质量为：

$$m_{\text{水}} = m_{\text{初}} - m_{\text{空}} - m_{\text{Na}_2\text{O}_2} + m_{\text{O}_2} \tag{9}$$

即初始称重质量减去空的电极的质量和加入的 Na_2O_2 质量,再加上失去的氧的质量。

3.3 水样的电解

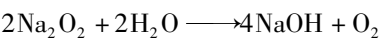
这个步骤的主要影响因素是：

- ① 电流的大小。较小的电流密度有利于氚组分的富集。
- ② 温度的控制。电解过程是一个产热过程,因此必须要有制冷系统。一般来说,同等条件下,温度高时蒸发损失比较大,所以较低的温度能获得较高的回收率。

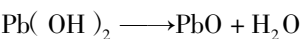
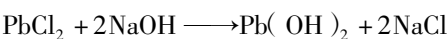
3.4 二次蒸馏水样

电解后中和,蒸馏。这里影响因素由两个：

- ① 蒸馏过程中低氚水有可能被污染。
- ② 蒸馏时 pH 值过高,这是由于电解前加入 Na_2O_2 的缘故：

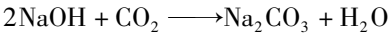


NaOH 中的 H 来自于水样,难以蒸馏出来。通常采用两种办法来调节 pH,一种方法是加入过量 PbCl_2 ,然后在 145℃ 的高温下进行蒸馏^①



另一种方法是通入过量 CO_2 ,然后进行低温真空蒸馏^[3]。

① 刘存富,王恒纯. 环境同位素水文地质学基础. 武汉地质学院试用教材. 1984. 137—144.



3.5 混合闪烁液和放射性测量

将一定量浓缩后的水样按一定比例加上闪烁液放入石英计数瓶,本底和标准同样操作。样品制备好以后,放入液体闪烁谱仪进行测量。这里主要的影响因素是:

① 闪烁液的选取。闪烁液由多种配方,并且各有所长,不同配方的闪烁液适用于不同的环境条件,并且所获得的计数效率不同。配制闪烁液时各种试剂一定要纯,尤其是有机溶剂(如甲苯),最好经过纯化再用。闪烁液一定要密封、避光、干燥处保存。

② 液体闪烁谱仪计数的随机性和长期稳定性。一般液闪仪每个样品采集数据 40~50 次(每 10 min 采集一次),每个样品个别读数与计数平均值的标准偏差为:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{(n - 1)}} \tag{10}$$

N_i —水样的个别总计数率($N_{\text{GSA},i}$ 、 $N_{\text{GST},i}$ 、 $N_{\text{B},i}$);
 $\bar{N}$ —水样的平均总计数率; n —数据采集次数。
数据取舍的依据,水样个别总计数率 N_i 与平均总计数率 $\bar{N}$ 之差超过 2.8 s 的应舍去。

③ 有些环境因素对计数率影响较大,如荧光影响、闪烁液的过度曝光、静电影响(计数瓶外

壁)、还有供电不稳也会引起脉冲起伏。
3.6 标准稀释中的不确定度对结果的影响
购买的氚标准本身有一个不确定度。由于氚含量很高,在使用时要进行稀释,稀释过程中也要产生不确定度。对于低放射性实验室标准,稀释过程的不确定度贡献是可以忽略的。

4 小结

总的来说,在氚的分析过程中首先要控制污染,不能导入水样以外的 H,任何含 H 或含水的试剂都是禁止使用的。第二要控制分馏,除了严格控制实验过程和环境条件以外,样品的保存也应控制蒸发、化学反应等现象的发生。

5 参考文献

[1] ROZANSKI K, GRÖNING M. Quantifying Uncertainties of Tritium Assay in Water Samples Using Electrolytic Enrichment and Liquid Scintillation Spectrometry[OL]. <http://www.iaea.org>. 2003-10-05.
[2] Lucas L L, Unterweger M P. Comprehensive Rview and Critical Evalution of the Half-Life of Tritium[J]. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 2000, 105(4):541—549.
[3] GB 12375-90,水中氚的分析方法[S].

Factors Affecting the Analysis of Tritium in Natural Water by Electrolytic Enrichment and Liquid Scintillation Counting Method

ZHANG Xiang-yang

(The Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, CAGS, Zhengding Hebei 050803, China)

Abstract: A method of tritium measurement in natural water has been developed by using electrolytic enrichment and liquid scintillation counting. Several affacting factors in the proceses such as distillation, electrolytic enrichment, weight, counting etc. are discussed.

Key words: tritium; electrolytic enrichment; liquid scintillation