

天然水中氚的测量

李美芬

(中国科学院生物物理研究所)

氚来自自然界和核试验、核设备。在大气上层中,宇宙射线高能粒子与氧、氮作用而生成氚;热核试验在同温层中产生了大量的氚。氚原子通过光化学反应或交换反应,与氧结合成为氚标记水分子,与雨水一起降落到陆地、海洋。由于水的循环和转移,使江、河、湖、海及地下水都含有一定量的氚。因此,环境中氚的测量日益受到重视。水文、地理和地质工作者已用测氚的峰值来研究地下水的居留时间、运动方式和贮量;在海洋学中利用测氚法来查明海面升降及洋流;氚法还可用于冰川分布的研究和环境污染等问题,也是气象学、化学、生物学和考古学等的重要研究手段之一。

天然水中氚浓度用 T.U. 表示。T.U. 为氚单位,即每 10^{18} 个氢原子中含有一个放射性的 ^3H 原子,即 $1 \text{ T.U.} = \text{T}/\text{H} = 10^{-18}$, 相当于比放射性为每升水 3.24×10^{-12} 居里。由于氚浓度极低,研究“氚的低本底测量系统”是十分必要的。早在 1953 年,利比指出,可利用氚测定地下水年龄。二十多年来,在测定方法和仪器上都有了很大改进。目前测定天然水中的氚一般采用气体计数法或液体闪烁计数法^[2]。用后者测定天然水中氚的浓度,被测材料可以分为两种:一种是直接测水,将浓缩后或未经浓缩的样品水加入水溶性闪烁液或乳化剂闪烁液中进行计数^[5,6]。

另一种是以苯作为被测材料,将样品水转化成苯,再把闪烁体加入苯中进行计数。为提高测量灵敏度,需要高灵敏度的液体闪烁计数器及好的闪烁液系统。一般用最小可探测的活性 Y(MDA) 来比较低水平液体闪烁计数系统^[3]。计数时间 t 分钟,68% 的置信限时:

$$\begin{aligned} Y &= \frac{\sqrt{B}}{2.22 \times E \times M \times \sqrt{t}} \text{ nCi/l} \\ &= \frac{\sqrt{B}}{0.00714 \times E \times M \times \sqrt{t}} \text{ T.U.} \end{aligned}$$

这里 B 为本底 (cpm); E 为效率 (cpm/dpm); M 为样品水体积 (ml)。因此对于一个测水系统,本底越低,效率越高,含水量越多时,测量灵敏度就越高。

1980 年 10 月我们用本所研制的 DYS-I 型低本底液体闪烁计数器,研究了用乳化剂闪烁液测量氚的方法,提高了测量水中氚的灵敏度。对乳化剂 Triton X-100 闪烁液与二氧六环闪烁液的容水量及优值进行了比较,选出了较好的 Triton X-100 乳化剂闪烁液的配方,其容水量多,效率高,而且能在比较宽的温度范围(11—28℃)下使用。

一、材料、方法和样品制备

材料 所用二氧六环闪烁液由二氧六环、萘、PPO 和 PBD 组成,采用 262 厂成品。乳化剂闪烁液由 Triton X-100 和甲苯闪烁液 (6gPPO + 0.45gPOPOP/l 甲苯) 组成。甲苯闪烁液: Triton X-100 为 2:1 和 2.7:1, 以下分别简称为乳闪液 a 和乳闪液 b。标准氚水强度为 $0.453 \times 10^5 \text{dpm/g}$ (1981 年 4 月 1 日), 据英国放射化学中心于 1976 年 6 月 1 日标定, 由比强度为 $5.29 \times 10^6 \text{dpm/g}$ 的标准氚水稀释而成。本底水采用“增三”水, 近无氚。

制样方法 预先作样品制作的重复性实验, 标准氚水用量(体积)先用移液管准确移液至样品瓶中, 然后用五位天平精确称量, 以重量算其强度。实验结果表明: 用此法制作样品, 强度的重复性好于千分之三。

本底水经重蒸后除去杂质。按实验要求, 将要测量的样品水如图 2 所示: 水量 1ml, 1.25 ml, 1.5 ml, 1.75 ml, 2 ml, 2.1ml, 2.25 ml, 2.5 ml, 3 ml, 4 ml 分别加入各样品瓶中, 然后再加乳闪液 a 使总体积为 10 ml, 封好瓶盖。把样品瓶放在 32℃ 左右的恒温箱中, 待样品瓶中的乳胶恒温到上述温度, 轻轻摇动样品瓶, 这时样品瓶中乳胶变为透明。在这个温度下静置片刻, 让其微小的空气泡跑出。然后停止恒温, 暗适应 24 小时。乳闪液 b 含水量在 40% 时, 可在室温 20℃ 左右制样摇至透明, 暗适应、静置 24 小时。样品制作及换样时都在红灯下进行。

测实际样品时采用乳闪液 a 系统, 含水量为 40%; 10 ml 样品瓶中放入 4 ml(g) 水样和 6 ml 乳闪液。20 ml 样品瓶加入 8 ml(g) 水样和 12 ml 乳闪液。浓缩样品用 10ml 样品瓶, 如浓缩水样不够 4 ml(g), 可加入本底水至 4 ml(g) 使含水量为 40%。

二、实验结果和讨论

1. 液体闪烁系统的选择

(1) 二氧六环系统的效率及优值

图 1 为二氧六环系统含水量与效率及优值(含水量×效率)的关系。可以看出, 二氧六环系统的效率随着含水量的增加而下降, 优值却增加。含水量在 17.5%—20% 时优值最大, 而含水量超过 21% 时, 优值下降。

(2) 乳化剂闪烁系统的效率及优值

图 2 为甲苯-Triton X-100 闪烁液含水量与效率、优值的关系, 乳闪液 a 系统含水量在 10—16% 时, 效率即随着含水量的增加而下降, 而优值则增加, 样品均匀透明。含水量

表 1 闪烁溶液含水量与效率

名 称	含水量(%)	效率(%)	效率×含水量
乳闪液 a	40%	18.63	745.2
乳闪液 b	40%	19.50	780.0
二氧六环	20%	19.50	390.0

在 17.5% 左右时, 由于分层, 样品上层透明而下层为乳胶, 效率曲线出现低谷。含水量在 19—21% 时, 效率比含水量为 17.5% 的区间有所回升。含水量在 22.5% 以上时, 随着

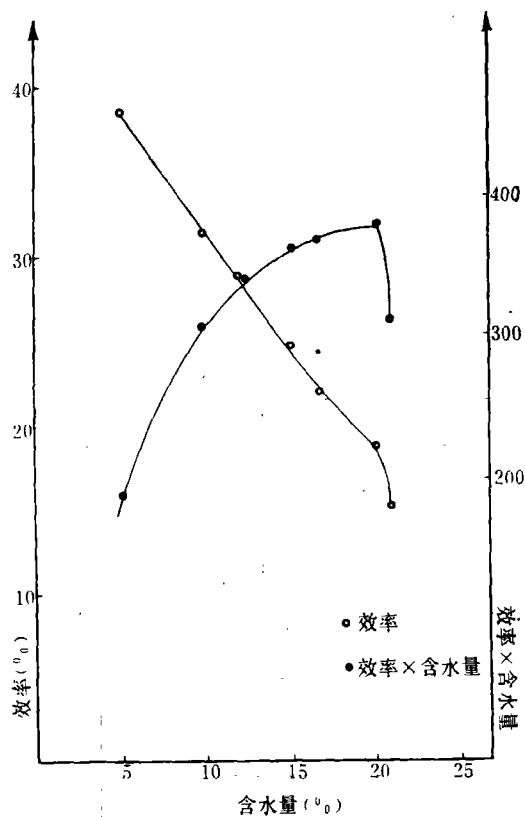


图 1 二氧六环闪烁液含水量与效率

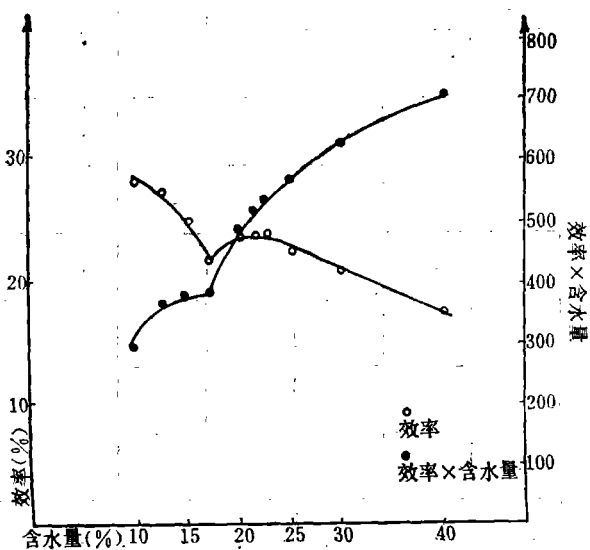


图 2 甲苯-Triton X-100 闪烁液含水量与效率、优值的关系

含水量的增加效率则下降,而优值增加。含水量在 40% 时,则有比较好的优值。

(3) 不同闪烁溶液系统的比较

由表 1 可见,乳闪液 a, b 和二氧六环闪烁液具有相同或相当接近的效率时,二氧六环闪烁液只能容纳 20% 的水量,而乳闪液 a, b 含水量却高达 40%,由此可见乳化剂闪烁液系统在低水平测量中的优越性。

据报道^[4],用甲苯(或二甲苯)乳化剂系统测量水中氚时,在含水量不同的情况下,为达到稳定的测量效果,测量温度也要严格控制,如表 2 所示。对乳闪液 a,含水量 40% 时,从 1981 年 2 月 23 日至 7 月 18 日,室温 11—28℃,对四个平行瓶观察,未发现分层现象。乳闪液 b 含水量为 40% 时,使用温度为 18—24℃。

表 2 乳化剂使用温度范围

乳 化 剂	甲苯(二甲苯): Triton	含水量(%)	温度范围
Triton N-101 二甲苯	2.75	40	18—26
Triton N-101 二甲苯	2.75	44	20—26
Triton N-101 二甲苯	2.75	48	22—26
Triton X-100 甲苯	2.75	32	19—23

乳化剂系统化学发光比较弱,如果一个样品有化学发光,暗适应 24 小时后,即能达到

表 3 浓缩 48—73 倍后天然水中含氚量的实测结果(1980 年 10 月)

样品名称	宋 ₂	宋 ₃	宋 ₄	宋 ₅	宋 ₆	宋 ₇	宋 ₈	宋 ₁₆	宋 ₁₉	宋 ₂₀
计数 (cpm)	10.106 ±0.137	6.500 ±0.116	7.670 ±0.119	10.139 ±0.137	6.782 ±0.115	9.074 ±0.130	10.341 ±0.142	9.980 ±0.136	10.693 ±0.141	10.700 ±0.141
本底 (cpm)	1.380 ±0.051	1.227 ±0.051	1.317 ±0.049	1.380 ±0.051	1.206 ±0.047	1.317 ±0.049	1.380 ±0.051	1.206 ±0.047	1.317 ±0.049	1.380 ±0.051
样品净计数 (cpm)	8.626 ±0.146	5.273 ±0.115	6.353 ±0.129	8.759 ±0.107	5.576 ±0.125	7.757 ±0.139	8.961 ±0.151	8.774 ±0.144	9.376 ±0.149	9.320 ±0.149
样品重量 (g)	3.00	3.600	4.040	3.354	4.042	3.025	4.003	3.928	3.910	3.538
V _i (ml) 起初体积	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
V _f (ml) 最终体积	3.644	3.671	4.811	3.420	4.675	3.127	4.754	4.102	5.167	3.679
$E_v = \frac{V_i}{V_f}$ 浓缩倍数	68.608	68.105	51.968	73.095	53.471	79.941	52.584	60.941	48.367	67.961
$E_T(E_v R)$ 浓缩倍数×回收率	41.30	41.00	31.28	44.00	32.19	48.12	31.66	36.69	29.12	40.91
K	8.03	6.74	7.96	6.74	7.65	6.83	7.85	6.90	8.70	6.87
T. U.	70.07 ±1.17	35.54 ±0.77	50.58 ±1.02	59.04 ±0.72	42.66 ±0.55	52.98 ±0.95	70.35 ±1.18	60.54 ±0.99	81.57 ±1.30	64.03 ±1.03

10ml 样品瓶,效率 14%。

表 4 天然水中含氚量实测结果 (1980 年 10 月)

样品名称	阳 ₁	阳 ₂	西 ₁	西 ₂
总计数 (cpm)	2.392±0.048	2.382±0.048	2.174±0.046	2.265±0.047
本底 (cpm)	2.051±0.045	2.166±0.046	2.051±0.045	2.166±0.046
样品净计数 (cpm)	0.341±0.066	0.216±0.067	0.123±0.064	0.099±0.066
样品重量(g)	8.000	8.060	8.012	8.000
T. U.	39.00±7.54	24.78±7.71	14.09±7.36	11.41±7.56

20ml 样品瓶效率 15%, 测量时间 1020 分钟。

本底水平。图 3 是用单光电倍增管观察乳化剂闪烁液化学发光随时间变化的情况 (扣除了噪声本底)。

由上述实验可知选用甲苯-Triton X-100 乳化剂系统探测天然水中氚的含量能提高测量灵敏度。乳闪液 a 含水量 40% 时, 可选择的测量温度范围较宽, 比较适用于实验室没有严格的温度控制和仪器没有附加冷冻设备的系统。

2. 某些天然水中含氚量的实测结果

1980 年 10 月我们用乳闪液 a, 含水量为 40% 时, 对地质力学研究所提供的样品水(天然水样品由该所董宜兰同志浓缩)进行测量, 天然水浓缩 48—73 倍时及未经浓缩时的含氚量实测结果分别如表 3, 4 所示。

结 论

据文献报道, 很多乳化剂可用于低含氚水的测量^[1]。我们选用了 Triton X-100; 6gPPO + 0.45 gPOPOP/l 甲苯闪烁液; Triton X-100: 甲苯闪烁液为 2:1; 含水量在 40% 时, 这样的系统为稳定的系统。用本所研制的 DYS-I 型低本底液体闪烁计数器, 用 20 ml 石英瓶, 效率为 15%, 本底为 2.166 cpm/min 时, 30 分钟的 Y 值为 31.3 T. U., 100 分钟的 Y 值为 17.2 T. U., 1000 分钟的 Y 值为 5.5 T. U.。使用温度范围为 11—28℃。如用甲苯闪烁液: Triton X-100 为 2.7:1, 含水量为 40%, 测量灵敏度还可以稍高些, 使用温度为 18—24℃, 样品制作不用升温。由于 Triton X-100 乳化剂闪烁液水系统的化学发光在制样后 24 小时可降至本底水平, 因而有较低和稳定的本底。

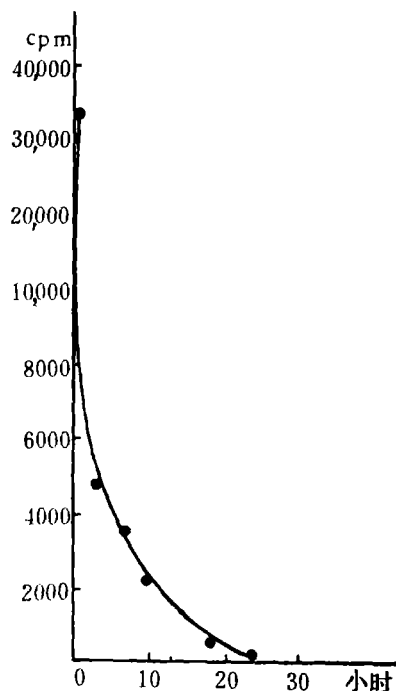


图 3 甲苯-Triton X-100 闪炼液化学发光随时间变化

参 考 文 献

- [1] 中国科学院生物物理研究所“液闪”编译组, 1979。液体闪烁计数及其在生物学中的应用。科学出版社, 84 页。
- [2] Calf. G. E., 1971. *Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting*. Academic Press, New York, p. 719.
- [3] Moghissi. A. A., 1969. Low-level counting by liquid scintillation—I. Tritium measurement in homogeneous systems. *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.* **20**: 145.
- [4] Lieberman R. and A. A. Moghissi, 1970. Low-level counting by liquid scintillation—II. *ibid.* **21**: 319.
- [5] Turner. J. C., 1968. Triton X-100 scintillation for carbon-14 labelled materials. *ibid.* **19**: 557.
- [6] ————, 1969. Tritium counting with the Triton X-100 scintillation. *ibid.* **21**: 499.

MEASUREMENT OF TRITIUM IN NATURAL WATER

Li Meifen

(Institute of Biophysics, Academia Sinica)

ABSTRACT

A detergent-scintillation liquid mixture applied to measure low specific activity of tritium in natural water was studied. The DYS-1 low level liquid scintillation counter designed and manufactured by our institute was employed.

In comparing the Triton X-100 scintillation liquid mixture with the dioxane-based-scintillation liquid, a better formula for Triton X-100 scintillation liquid mixture was determined, the mixture possesses the quality of high water content, high efficiency and low background in measuring tritium in water. Chemiluminescence of the Triton X-100 scintillation liquid mixture can be totally deexcited in short time. It can be employed at ambient temperature 11—28°C.

For 20 ml sample in quartz vials, counting efficiency is 15% with a background 2.17 cpm, $Y=31$ T. U. ($t=30$ min).