

## 环境氡测定方法概述

花 威, 文万信

中图分类号: R144 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2008)01-0250-02

氡是氢的同位素, 与氢有许多相似的性质。氡半衰期为 12.33a 发射  $\beta$  粒子后衰变为稳定性元素  $^3\text{He}$ 。氡的  $\beta$  粒子平均能量 5.72 keV 最大能量为 18.6 keV 故射程很短, 在铝中最大射程为 0.6 mg  $\cdot$  cm $^{-2}$ ; 在空气中平均射程为 0.56 m 不会对人造造成外照射危害, 国际放射防护委员会 (ICRP) 只把它定为低毒类放射性核素。然而, 氡是氢的同位素, 氢是生物的基本组成元素之一, 故氡能存在于一切生物之中; 与同浓度的氮-85相比, 空气中氡化水 (HTO) 蒸汽的躯体和遗传效应要高 10 和 50 倍; 氡极易经呼吸、饮水和饮食途径进入人体; 进入人体的氡能在细胞内产生电离, 导致基因突变; 体内氡的生物半排期虽不长 (约 8~10 d), 但其中尚有很难排出的一部分氡, 其半排期可达 300~600 d 据对氡致癌效应、致遗传效应及杀死生殖细胞的效应等研究证明, 氡  $\beta$  粒子的品质因数 Q 变化范围在 1.7~2.4 之间, 所以氡是一种与公众健康密切相关的核素。

### 1 环境中氡的来源

1.1 天然氡 天然氡主要是宇宙射线中大于 4 MeV 的中子轰击上层大气中的氮, 发生  $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{T})^{12}\text{C}$  核反应生成的。氡在地球大气表面的平均年生成率约为  $7.2 \times 10^{16}$  Bq 储量  $1.3 \times 10^{18}$  Bq 此外, 太阳耀斑爆发所产生的氡随太阳风到达地球及  $^6\text{Li}(\text{n}, \text{T})^4\text{He}$  反应也对天然氡作出贡献。NCRP 估计在太阳耀斑活动稳定情况下的天然氡产生率平均为 0.19 原子  $\cdot$  cm $^{-2}$   $\cdot$  s $^{-1}$ , 太阳耀斑活动激烈期间天然氡产生率增加到 0.4 原子  $\cdot$  cm $^{-2}$   $\cdot$  s $^{-1}$ 。天然氡构成了环境氡的“稳定”本底, 其中 99% 转化为氡化水, 并参与正常水循环。因雨水输送、空气与海水间水蒸气交换, 积存量的 75% 储于海洋, 且按 35% 和 30% 的比例分配于混合层和深层。表层海水氡浓度约为 0.1 Bq/L 淡水氡浓度略高为 0.4 Bq/L。

1.2 人工氡 目前, 地球上氡的主要来源是人工氡。人工氡主要来源于核爆炸和核反应堆, 氡是伴随核能开发的重要污染物。从核爆炸的 1952 年到 1961 年不到十年的时间里, 大气中氡的浓度比自然状态的高出了两个数量级。截止到 1982 年, 全世界核爆炸实验所产生的氡累积量已达到  $3.7 \times 10^9$  Bq 据估算核爆炸裂变和聚变产额分别为  $2.6 \times 10^{13}$  Bq  $\cdot$  Mt $^{-1}$  和  $7.4 \times 10^{17}$  Bq  $\cdot$  Mt $^{-1}$ 。大气层核爆炸所产生的氡, 大部分注入同温层, 在若干年内逐渐与对流层混合, 氧化为氡水并随雨、雪降到地球表面; 地下核爆炸时, 岩石中的铀俘获中子形成氡。核反应堆的氡来源于核燃料的三裂变, 以及氡、硼和锂等轻元素的中子活化。从 20 世纪 50 年代商业堆运行开始到 1994 年, 核电站释放的气态氡和液态氡总计约为  $1.3 \times 10^{18}$  Bq $^{[1]}$ , 随着全球核电生产的增长, 其对环境氡贡献的比重将愈来愈大, 尤其是在以重水作为慢化剂的反应堆中, 氡俘获中子可产生大量的氡, 故目前对重水堆核电站环境氡水平监测应引起足够重视。

此外加速器使用氡靶释放的氡, 工业中用氡制造发光涂料, 生物医学领域氡标记化合物等都有可能对环境造成一定程度的污染。

### 2 环境氡测定方法

人们用来测定氡含量的主要方法是基于记录它的辐射, 如电离室、正比计数器、盖革-米勒计数器、闪烁计数器、半导体检测器、光乳胶等方法。目前, 最流行的方法是用低本底液体闪烁谱仪。放射性样品直接溶解或悬浮在闪烁液中, 样品与闪烁液接触密切, 几何条件接近 4  $\pi$  样品或器皿对射线的吸收少, 基本上消除了自吸收、散射和反散射以及几何条件的影响, 大大提高了探测效率, 所以特别适宜对于低能  $\beta$  射线的测量。与其他方法不同, 在液闪测量中, 首先要进行样品的制备处理, 这是一个重要的步骤直接关系到测量的准确性, 也是各类环境氡测定方法的主要区别所在。

2.1 空气中氡测定方法 氡在空气中主要以氡化水蒸汽 (HTO) 状态存在, 也有少量以气态的  $\text{T}_2$  和 HT 存在。由于 HTO 对人体的危害远远大于  $\text{T}_2$  和 HT 因此有必要对空气中的 HTO 和  $\text{T}_2$ +HT 浓度分别进行测定。通常, 收集空气中氡化水蒸汽的方法有干燥剂法、分子筛法、鼓泡器法和冷冻法等, 其中最常用的是干燥剂法。如: 用硅胶作干燥剂来吸附、浓集空气中的 HTO 然后加热解吸, 收集冷凝氡化水, 用液体闪烁计数器进行测量, 其检测限对低湿度空气可达  $1.48 \times 10^{-3}$  Bq  $\cdot$  L $^{-1}$ 。空气中气态的  $\text{T}_2$  和 HT 可用一种装有催化剂的催化灶在加热条件下将其转化为 HTO 水蒸气, 然后用干燥剂吸附浓集, 最后用液体闪烁计数器测量。白书明 $^{[3]}$ 报道过干旱地区空气中氡浓度测定的改进方法: 实验采用硅胶吸附法, 把 1.5 kg 在干燥箱中 110 $^{\circ}\text{C}$  烘干 24 h 后装入纱布袋放入玻璃采样瓶中, 用泵抽空气通过硅胶直至硅胶变成粉红色取出置于蒸馏瓶中蒸馏, 收集蒸馏液液闪测量, 监测结果与冷凝法相比有较好的准确度, 方便快捷, 并且取样成本低、易操作, 尤其适合空气湿度较低区域空气氡测定。

2.2 水中氡测定方法 对于氡浓度大于 10 TU 的环境水可以直接将水样混入闪烁液中 $^{[4]}$ , 用低本底液体闪烁计数器进行测量。但是, 环境水中的氡浓度一般都低于 10 TU 因此要采用浓缩的方法提高待测水样品中氡的浓度。常用的浓缩方法有电解法、色谱法和热扩散法等。电解法的原理是根据 HTO 较  $\text{H}_2\text{O}$  难于电解, 通过电解使水中氡的浓度相对增加而达到浓缩的目的。然后将浓缩电解液中的氡化水蒸馏出来, 与闪烁液混合, 用液体闪烁计数器进行测量。

现行氡测定方法中大多是把含氡样品预处理后, 转化为氡水用低本底液闪仪测量。因此对于氡水的测定显得尤为重要。在国标 GB12375-90 中详细规定了水中氡的分析方法: 向含氡水样中加高锰酸钾, 进行常压蒸馏, 碱式电解浓缩, 二氧化碳中和, 真空冷凝蒸馏。然后将一定量的蒸馏液与一定量的闪烁液混合, 用低本底液体闪烁谱仪测量样品的活性。标准适用于测量环境水 (江、河、湖水和井水等) 中的氡, 方法的探测下限为 0.5 Bq/L。

2.3 土壤中氡测定方法 土壤中的氡主要来自一些核设施的排放废液及空气中氡随雨水沉积渗透。氡以氡水 (HTO) 的形式存在于土壤的间隙水中, 由于微生物的作用, 扩散进入土壤中的氡气 (HT 和  $\text{T}_2$ ) 将全部转化为氡水。土壤中氡的化学状态主要分为两类, 即氡水和有机结合氡。由于氡的  $\beta$  射线能量很低, 大部分被样品吸收, 因而土壤样品中的氡不可能用非破坏性的分析方法定量测定, 必须经过物理或化学方法处理

后,以氚水和有机结合氚的形式进行测定。

氚是某些核设施向环境排放的一种重要核素,它随水在土壤中的扩散、渗透过程,分布情况极为复杂,建立土壤中氚水的测定方法对于研究核设施周围土壤中氚的污染水平,沉积过程和迁移行为都是非常必要的。土壤中氚水的提取一般采用冷冻干燥或恒温蒸馏的方法。贾国纲<sup>[5]</sup>曾介绍过用真空解析的方法进行土壤样品中氚水的测定。实验采用 DGB/20-002 型台式干燥箱在封闭的真空系统下,110℃解析待测土壤样品 2.5 h 用 KF-2 型自动调温式低温浴槽(-20℃,70%乙醇溶液做为冷凝液)冷凝蒸馏出的气样,取部分冷凝水(10~25 ml)于 100 ml 塑料测量瓶中,加入甲苯-曲拉通 X-100 闪烁液,摇动,混匀,用 ALOKA-LB 低本底液体闪烁测量仪测量。当土壤取样量为 120 g 湿度为 20%、方法回收率为 96.7%、仪器对氚的探测效率为 11.1%,探测下限 0.70 Bq/kg。但是该系统所用的加热管、冷凝管、管道与阀门均为玻璃系统,易损坏,且每次解析样品到最后时,收集管壁上总会残留冷凝水珠,这样无疑降低了氚水的化学回收率。温雪莲<sup>[6]</sup>等予以了改进,用吹 N<sub>2</sub> 加热解吸、半导体致冷器冷凝收集蒸出水分的方法,在 2~3 h 可将 5 g 土样中所含的 90% 的水分解吸收集,并证明了对含水量很少的土样,解吸前加入少量无氚水有助于提高整个系统对土样中氚的回收率。这种方法仅适用于土壤样品中氚水的提取,有机氚需采用燃烧及氧化的方法来提取。石正坤<sup>[7]</sup>等人设计了高温解析系统来测量土壤样品中的全氚,温控电炉升温后,系统中通入氧气,使其与土壤解析出来的有机氚、HT(T<sub>2</sub>)混合,再被氩气载带并通过线状氧化铜氧化为 HTQ 由循环冷凝水预冷收集在冷阱的冷凝瓶中,用液闪测量。样品在 550℃ 下解析 3 h 有机结合氚催化剂的氧化效率为 98.6%,冷阱回收效率为 99%,解析系数为 97.8%。该系统的氚回收率高,操作简便,可用于核退役及环境土壤样品的全氚解析测量。

2.4 尿中氚测定方法 氚水和氚水蒸气很容易通过呼吸、皮肤渗透和食入三种途径进入人体,产生内照射。氚气还可以通过同位素交换反应或其他化学反应形成有机化合物进入人体内造成危害。为保证从事氚工作人员的身体健康,必须经常对其尿进行常规监测,因此建立一个适合常规尿氚监测的方法是非常必要的。测定尿中氚的浓度最常用的方法是液体闪烁计数法。由于尿颜色的猝灭效应和尿中有机物、无机盐等杂质的干扰,尿的直接液闪测量方法限制了灵敏度和准确度。因而对待测尿样必须进行预处理。尿样预处理通常采用活性炭脱色法、蒸馏法和氧化蒸馏法等。一般认为活性炭脱色和蒸馏法程序简便、快速,适应于尿中氚水的测定;而氧化蒸馏法程序稍复杂,但适应于尿中总氚(氚水和有机结合氚)的测定。氧化蒸馏法,采用过硫酸钾氧化回流分解有机物,然后蒸馏纯化,取蒸馏液与闪烁液混合制样,用低本底液体闪烁测量仪测定尿中氚活度,探测下限达 7.6 Bq/L<sup>[8]</sup>。去年 Yoko Watanabe 和 Jun Kuwabara<sup>[9]</sup>提出尿样在 10% 双氧水作用下氧化脱色,同时用紫外光照射 2 h 后分解尿中的有机物质,成功抑制了尿氚液闪测量中的颜色猝灭效应,且当尿样和闪烁液的体积比提高到 2:5 探测下限要求在 0.3 Bq/ml 左右时,样品测量时间可以缩短至 0.5 min。这极大方便了对核设施涉氚工作人员进行日常氚的监测,更可以在紧急事故情况下,如发生人员大规模受到氚急性照射时,在短时间内对大量尿氚样本进行快速的处理、测量和分析。Norio Nogawa Yoshihiro Makide<sup>[10]</sup>采用亚沸腾蒸馏法处理尿样,获得低碳含量的蒸馏液,有效降低了尿中<sup>14</sup>C 所引起的本底计数,同时减少颜色猝灭物质,提高计数效率。

2.5 生物样品含氚量测定方法 在环境放射性监测中,通常根据不同的监测对象选择某几种植物作为指示生物。为了解核设施排放到环境中氚的行为,不仅要监测不同水体中氚的浓度,而且还要监测各种生物中氚的水平。生物体中氚以组织自由水氚(TFWT)和组织结合氚(TBT)两种形式存在,对于生物样品中的自由水氚,一般可用真空蒸馏或共沸蒸馏法收集;对

于组织结合氚则需经燃烧-氧化处理,使结合在有机基质中的氚全部变成氚水,然后用液闪测量。但燃烧-氧化不仅需要燃料-氧化炉装置,操作也繁琐。对于环境监测,测定样品中的组织自由水氚,就足以确定环境中的氚浓度。郑晓敏<sup>[11]</sup>等人用共沸蒸馏法对秦山核电厂附近秦山上松针中组织自由水氚的测量,选择甲苯为共沸蒸馏溶剂。称取 100 g 松针样品,剪碎,放入 500 ml 圆底蒸馏瓶中,加 300 ml 甲苯,共沸蒸馏约 3 h 收集蒸馏出的水分,分离后弃去甲苯,加适量高锰酸钾蒸馏除去水中有机物等杂质,取该蒸馏水液闪测量。

### 3 结束语

从辐射防护的角度来看,氚的分析测定主要是对水、尿、空气、土壤和生物样品中氚的监测。由于氚在自然界中主要是以水分子的状态存在,因此对上述各种介质样品中氚的分析测定都可以归结为水中氚的测定,国标 GB12375-90 中详细规定了水中氚的分析方法,在环境氚监测分析过程中我们可以借鉴并根据实际需要加以改进。

随着电子技术的发展,测量仪器尤其是低本底液体闪烁谱仪研究的不断深入,其探测下限水平越来越能满足不同场合的需求,许多水中氚样品可以直接液闪测量。各种环境样品氚分析测定方法的区别无非在于样品的预处理上,最后都是要归结到水中氚的测定。另外,样品的氚水、全氚的测量也是直接引起预处理方式不同的因素,这一点在辐射环境监测中要注意。在氚分析测定中猝灭效应、氚水回收率、仪器探测效率等问题是直接影响测量结果准确度的因素,国内外的许多研究都致力于改进实验装置、方法来降低诸如此类因素的影响,并且取得了许多进展。随着核能的开发利用,氚已经与人类健康问题息息相关,氚环境的监测要求更加及时、精确,这就要求我们要不断开发出新方法、新设备。

### 参考文献:

- [1] 任天山,赵秋芬,陈炳如,等.中国环境水氚浓度及其变化[J].中华放射医学与防护杂志,2001,21(5):381-387.
- [2] UNSCEAR Sources and effects of ionizing radiation[R]. New York: UNSCEAR, 2000: 89-115.
- [3] 白书明.干旱地区空气中氚浓度测定方法研究[J].冰川冻土,2004,26(2):232-233.
- [4] 强亦忠.简明放射化学教程[M].北京:原子能出版社,1999:59-62.
- [5] 贾国纲.土壤样品中氚水的测量[J].辐射防护,1995,15(4):266-270.
- [6] 温雪莲,吴斌,杨海兰,等.土样中含氚量测定方法[J].辐射防护通讯,2002,12,22(6):26-28.
- [7] 石正坤,但贵萍,苑国琪,等.土壤中全氚的测定[J].核化学与放射化学,2001,5,23(2):125-27.
- [8] 杜秀领,贾国纲.氧化蒸馏-液闪法测定尿中氚[J].辐射防护,1998,18(1):24-27.
- [9] YOKO WATANABE, JUN KUWABARA. Ultraviolet Photolysis of urine for suppression of color quenching prior to liquid scintillation counting of tritium[J]. Anal Bioanal Chem 2006, 384: 547-550.
- [10] NORIO NOGAWA, YOSHIHIRO MAKIDE. A sub-boiling distillation method for the preparation of low carbon content water from urine samples for tritium measurement by liquid scintillation counting[J]. Applied Radiation and Isotopes, 1999, 50: 985-988.
- [11] 郑晓敏,吴宗梅.松针中组织自由水氚的测量[J].辐射防护,1993,13(4):308-309.

(收稿日期:2007-10-30)