

DOI:10.13491/j.issn.1004-714x.2019.05.013

· 辐射监测/论著 ·

CaCO₃ 悬浮法测量¹⁴C 准确度影响因素分析

王利华, 沈乐园, 陶盛辉, 孙玉玉

江苏省核与辐射安全监督管理中心, 江苏 南京 210019

摘要: **目的** 研究影响 CaCO₃ 粉末悬浮法测量¹⁴C 准确度的因素。**方法** 采用 2 种本底样品和 4 种标准物质分别与 2 种闪烁液混匀、测量, 找出最适合本底样品、闪烁液和最佳测量道宽, 并根据实验结果对 1 个考核和 2 个比对样品进行测试。**结果** 采用自配 CaCO₃ 粉末做本底, 甲苯-Triton X-100 乳化液做闪烁液、最佳测量道宽为 67~369, 选择与待测样品来源相同的标准物质时, 考核和比对结果满意, 与参考值的相对偏差分别为 4.7%、11.7% 和 0.2%。**结论** 影响 CaCO₃ 悬浮法测量¹⁴C 准确度的主要因素主要是本底样品、闪烁液、标准物质, 开展实际样品测量时, 应选择较低水平的本底样品, 适合的闪烁液和标准物质以及最佳测量道宽, 提高测量准确度。

关键词: CaCO₃ 悬浮法; ¹⁴C; 本底; 闪烁液; 优值因子

中图分类号: O615 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2019)05-0521-04

Discussion on accuracy of determination of ¹⁴C as CaCO₃ by suspension method

WANG Lihua, SHENG Leyuan, TAO Shenghui, SUN Yuyu

Jiangsu Nuclear and Radiation Safety Supervision and Management Center, Nanjing 210019 China

Abstract: **Objective** Discussion on accuracy of counting ¹⁴C as CaCO₃ by suspension method. **Methods** The lower level background samples, the optimum scintillation solution, the appropriate standard sample and the best spectral analysis width were found by measuring two kinds background samples, four Standard samples in two kinds scintillation solutions. Then one examining sample and two comparison samples were measured by conclusions. **Results** Self-made CaCO₃ power, Methylbenzene-Triton X-100 scintillation solution, the best spectral analysis width(67-369) and the appropriate standard samples were used to measure the examining sample and the comparison samples. The results are all acceptable, the relative deviation is 4.7%, 11.7% and 0.2% respectively. **Conclusion** The background level, the scintillation solution and the standard samples are the key influencing factors, should be selected carefully.

Key words: CaCO₃ Suspension Method; ¹⁴C; Background; Scintillation Solution; The Best Measuring Track Width

¹⁴C 既是天然放射性同位素,也是重要的人工放射性核素,来源于宇宙射线的核反应、核反应堆的运行以及核爆实验等^[1]。¹⁴C 的半衰期为 5 730 年,纯 β 射线辐射体,最大能量仅为 156 keV,因其能量低,没有外照射的风险^[2]。但是,由于¹⁴C 广泛分布于生物圈内,且 C 元素是人体、动植物体的重要组成部分(植物干物质中的占 45%),以¹⁴CO₂ 形态存在的¹⁴C,流动性强,易扩散,会和空气中的非放射性 CO₂ 混合,通过大气循环和动植物代谢过程,参与植物的光合作用,进入到环境介质和生物体中,再由陆生植物和水生植物的摄取和吸收而进入食物链,对人类产生内照射。由于¹⁴C 长寿期的特性,其对动物有长期内照射风险,累

积的辐射剂量不容忽视^[3-5]。

随着核能与核技术的发展,¹⁴C 已成为向环境排放的关键放射性核素^[4],已经成为环境放射性监测的一个重要对象。

环境样品中¹⁴C 收集主要有鼓泡法吸收法、碱液吸收法、高温氧化法、加热过硫酸盐氧化法等,样品制备方法有 CaCO₃ 粉末悬浮法、直接吸收法、苯合成法等,测量方法有液闪测量法、加速器质谱法等^[6-9]。现行标准《空气中¹⁴C 的取样与测定方法》(EJ/T 1008—1996),采用氢氧化钠溶液吸收空气中 CO₂,加入饱和 CaCl₂ 溶液,转化成 Ca₂CO₃ 沉淀,沉淀干燥后与闪烁液混匀制成悬浮溶液,置于液闪谱仪上测量¹⁴C 的 β

基金项目:江苏省环保厅科研课题(2016005)

作者简介:王利华(1979—),女,江苏东海人,硕士研究生,高级工程师,主要从事环境辐射监测和评价。E-mail:wanglihua0222@163.com

射线能量。根据测量操作步骤,本底、标准物质、闪烁液、测量模式的选择是影响测量的主要因素^[10-11]。

1 材料与方法

(1) 无水碳酸钠(Na_2CO_3),纯度 $\geq 99.0\%$ 。

(2) 碳酸钙(CaCO_3),纯度 $\geq 99.0\%$ 。

(3) 饱和氯化钙(CaCl_2)溶液。

(4) Hisfase III 闪烁液,光谱纯,溶剂为二异丙基萘。

(5) 甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液,第一闪烁体为 2,5 二苯基恶唑(PPO),第二闪烁体为 1,4-双-[5-苯基恶唑基-2]-苯(POPOP),溶剂为甲苯,与乳化剂乙二醇聚氧乙稀异辛基酚醚 Triton X-100 的比例为 2.5:1。

(6) $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末源,活度:75.137 Bq/g,误差 $\pm 3\%$,中国计量科学研究院(以下简称中国计量院)提供。

(7) $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 标准溶液,活度:715.83 Bq/g,误差 $\pm 3\%$,中国计量院提供。

(8) $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末源,编号: $^{14}\text{C}-\text{CaCO}_3$,活度:10.8 Bq/g,误差 $\pm 3\%$,国防科工委(以下简称科工委)提供。

(9) $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 标准溶液,编号:C-14-150924,活度:42.8 Bq/g,误差 $\pm 3\%$,国防科工委提供。

(10) 超低本底液闪谱仪,标准 ^{14}C 源效率大于 65%,本底小于 2 cpm。

(11) 分析天平,感量 0.1 mg,量程大于 10 g。

2 结果

2.1 本底测量 所谓本底是指待测样品中,除感兴趣的核素以外的其他因素(包括样品的干扰核素)在辐射探测器中产生的信号,既包括仪器本底也包括化学试剂本底。

CaCO_3 粉末悬浮法测量 ^{14}C 的本底样品通常选用市售优级纯 CaCO_3 粉末。但是,由于生产工艺不同,市售的优级纯 CaCO_3 粉末往往会由含有 ^{14}C 的石油及有机矿物制品制成,其 β 放射性水平较高,为了获得较低水平的本底样品,应采用优级纯 Na_2CO_3 制备成 CaCO_3 粉末作本底样品。

①优级纯 CaCO_3 粉末。准确称取 2.0000 g CaCO_3 粉末,加入 4.00 ml 本底水和 14 ml 闪烁液,混匀,暗适应后,置于超低本底液谱仪上采用 ^{14}C 测量模式测量 300 min。

②自配 CaCO_3 粉末。准确称取 20.0584 g 市售优级纯 Na_2CO_3 粉末溶解于去除 CO_2 气体的去离子水中,加入饱和氯化钙溶液,生产 CaCO_3 沉淀,过滤收集沉淀,烘干后,准确称取 2.0000 g CaCO_3 粉末,加入 4.00 ml 本底水和 14 ml 闪烁液,混匀,暗适应后,置于超低本底液谱仪上采用 ^{14}C 测量模式测量 300 min。

两种本底样品测量结果见表 1。可见,无论是采用甲苯-Triton X-100 乳化闪烁还是 Hisfase III 闪烁液,在同一测量道宽下,自配 CaCO_3 粉末的本底计数率均比市售优级纯 CaCO_3 粉末的本底计数率低。

表 1 本底 CaCO_3 测量结果

单位:cpm

样品	测量道宽				闪烁液类型
	1-1024	5-320	67-369	67-392	
优级纯 CaCO_3 粉末	3.920	0.860	1.201	1.412	甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液
	4.931	0.719	1.088	1.309	
自配 CaCO_3 粉末	3.572	0.563	0.856	0.993	Hisfase III 闪烁液
	3.415	0.505	0.822	0.952	
优级纯 CaCO_3 粉末	4.050	0.986	1.467	1.733	Hisfase III 闪烁液
	4.331	0.848	1.508	1.824	
自配 CaCO_3 粉末	4.179	0.662	1.010	1.235	

2.2 探测效率的测量 CaCO_3 粉末悬浮法测量 ^{14}C 采用的是相对测量法,测量前,需要用 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准物质制成标准样品预先对液闪测量谱仪的探测效率进行刻度,然后用测得的探测效率校正待测样品中 ^{14}C 的 β 计数率,获得待测样品中 ^{14}C 的实际计数率,从而获得待测样品中 ^{14}C 的活度浓度。因此,标准样品的测量条件应与待测样品的测量条件尽可能保持一致。

实验室现有四种标准物质,分别对仪器进行效率

刻度。

对 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末源,直接称取 2.000 g,与甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液混匀后,加入 4.00 ml 本底水和 14 ml 闪烁液,混匀,暗适应后,置于超低本底液谱仪上采用 ^{14}C 测量模式测量 300 min。

对 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 标准溶液,应先将溶液转化成固体 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 粉末,再按标准物质制备步骤进行仪器刻度。测量结果见表 2 和表 3。

由表 2 和表 3 可见,在同一闪烁液、同一测量道宽情况下,不同的标准物质测量的仪器探测效率均不同,说明各个标准物质间存在着一定的量值和溯源偏差。因此,在开展样品考核测量时,应先了解样品配制的单位,样品的基质、性状、来源,对标准物质进行准确地核实和比较,选择与考核样同源、同性的标准物质作参考。

2.3 最佳测量道宽的选择 为提高样品测量准确度,降低样品中可能存在一定的淬灭的影响,测量样品时,采用优值因子选择最佳的计数道宽,优值因子越大,测量越准确。优值因子按式(1)计算。

$$FM = E^2 / B$$

1)

式中:FM – 优值因子;E – 仪器探测效率,%;B –

仪器本底。
采用自配 CaCO₃ 粉末和上述四种标准物质测量的探测效率,优值因子见表 3。可见,当测量道宽为 67 ~ 369 时,优值因子最大,则 67 ~ 369 为测量最佳道宽。

2.4 闪烁液的选择 实验室常规用到的闪烁液主要有:甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液和 Hisfase III 闪烁液。准确称取 2.0000 g 标准物质分别与上述两种不同闪烁液混匀后,于超低本底液闪谱仪上测量,测量结果见表 4。

可见,同一种标准物质情况,采用甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液的探测效率明显高于采用 Hisfase III 闪烁液的探测效率。

表 2 标准物质测量结果

标准物质名称	参数	测量结果		
		5 ~ 320	5 ~ 650	67 ~ 369
中国计量院 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末(活度:75.137 Bq/g)	计数率/cpm	3 097.699	4 561.026	4 156.626
	效率/%	34.32	50.49	46.0
	优值因子	2 095.8	592.6	2 532.1
自配中国计量院 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末(活度:251.79 Bq/g)	计数率/cpm	6 737.296	9 881.466	9 077.596
	效率/%	22.24	32.6	30.0
	优值因子	883.0	247.9	1 075.6
科工委 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末(活度:10.8 Bq/g)	计数率/cpm	176.797	193.449	190.192
	效率/%	13.6	14.6	14.6
	优值因子	328.4	49.4	254.4
自配科工委 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末(活度:40.4 Bq/g)	计数率/cpm	1 329.831	1 880.089	1 741.554
	效率/%	27.4	38.7	35.9
	优值因子	1 335.3	347.3	1 536.6
自配科工委 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末(活度:38.4 Bq/g)(平行)	计数率/cpm	1 283.59	1 777.927	1 659.924
	效率/%	27.8	38.5	36.0
	优值因子	1 377.0	343.7	1 545.1
本底/cpm		0.563	4.31	0.839

表 3 仪器效率测量结果比较一览表

序号	标准物质	活度/(Bq/g)	取样量/g	效率/%	本底/cpm	最佳道宽
1	自配中国计量院 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末	251.79	2.0048	30.0	0.839	67 ~ 369
2	自配科工委 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末	40.40	2.0007	35.9	0.839	67 ~ 369
3	自配科工委 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末	38.40	2.0008	36.0	0.839	67 ~ 369
4	中国计量院 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末	75.137	2.0019	46.0	0.839	67 ~ 369
5	科工委 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末	10.8	2.0019	13.6	0.563	5 ~ 320

表 4 不同闪烁液测量比较

标准物质	闪烁液	效率%	本底/cpm	FM
中国计量院 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末	甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液	46.0	0.839	2 522
	Hisfase III 闪烁液	41.0	1.010	1 664
自配中国计量院 Ca ¹⁴ CO ₃ 标准粉末	甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液	30.0	0.839	1 073
	Hisfase III 闪烁液	21.6	1.010	462

2.5 实际样品测量 根据上述实验结果,使用自配 CaCO_3 粉末做本底样品、甲苯-Triton X-100 乳化液做闪烁液、最佳测量道宽为 67 ~ 369 是 CaCO_3 悬浮法测量 ^{14}C 的最适宜条件。

选择实验最适宜条件,分别采用实验室现有四种标准物质刻度仪器探测效率,测试环保部组织的水中 ^{14}C 考核样和苏州热工院组织的水中 ^{14}C 、固体中 ^{14}C 的比对样,测量结果见表 5、表 6。

表 5 环保部水中 ^{14}C 考核样品测量结果

平行样	取样量/g	测量结果/(Bq/ml)			
		中国计量院 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末	科工委 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末	自配中国计量院 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末	自配科工委 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末
1	2.0021	0.297	0.835	0.447	0.321
2	2.0039	0.277	0.963	0.430	0.356
3	2.0033	0.340	0.893	0.511	0.369
4	2.0018	0.320	1.109	0.495	0.410
均值 ± 标准差		0.309 ± 0.027	0.95 ± 0.12	0.471 ± 0.038	0.364 ± 0.037
相对偏差(%)		31.3	111.1	4.7	19.1
参考值		0.45 ± 0.016			

由表 5 可见,环保部组织的水中 ^{14}C 考核样测量结果与参考值的相对偏差范围为 4.7% ~ 111.1%,由于环保部提供的考核样采用中国计量院提供的标准 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 溶液配制,因此采用实验室自配的中国计量院 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 粉末刻度的探测效率,测量结果与参考值符合性较好,相对偏差为 4.7%;而采用科工委直接提

供的 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末源刻度的仪器探测效率,考核样测量结果与参考值的相对偏差达 111.1%,经初步沟通和分析,该 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末源中可能掺杂一定成分的 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 粉末,与实际样品的性状不同,而造成测量结果的偏差较大。

表 6 苏州热工院组织的 ^{14}C 比对样品测量结果

结果标准物质	比对结果			
	固体粉末/(Bq/goc)	相对偏差/%	水溶液/(Bq/ml)	相对偏差/%
自配计量 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 粉末	1.02	32.5	141.4	53.9
计量 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 粉末	0.68	11.7	92.1	0.2
自配科工委 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 粉末	0.85	10.4	117.8	28.2
科工委 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 粉末	2.26	193.5	311.9	239.4
参考值	0.77 ± 0.05		91.9 ± 4.1	

苏州热工院组织的比对测量中,固体粉末中 ^{14}C 测量结果与参考值的相对偏差范围为 10.4% ~ 193.5%,水中 ^{14}C 测量结果与参考值的相对偏差范围为 0.2% ~ 239.4%。其中参考科工委提供的 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末,两个样品的测量结果均不满意;而参考中国计量院提供的 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末源,两个样品测量结果与参考值符合性较好,相对偏差分别是 11.7% 和 0.2%,这可能与比对样品采用中国计量院提供的 $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 标准粉末源制备有关。

3 讨论

通过对本底样品、闪烁液、标准物质、测量道宽的测量和比较,可见:

(1) 将优级纯 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 粉末溶解,滴加饱和 CaCl_2 溶液,生成 CaCO_3 沉淀,烘干后作为本底样品,

可降低本底 β 放射性水平。

(2) 采用 CaCO_3 粉末悬浮法测量 ^{14}C , 甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液比 Hisfase III 闪烁液的探测效率高,若测量高活度样品,两种闪烁液对测量结果影响不大,但测量低水平样品时,应选择甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液。

(3) 由于优值因子与本底计数率和探测效率密切相关,当仪器本底水平或标准物质发生改变时,应及时测量优值因子,找出最佳测量道宽,确保测量结果的准确性。

(4) 不同计量机构提供的标准物质之间由于制备方式、物质性状、成分不同,可能存在一定的溯源差异,实验室在采购标准物质时,应详细了解实际需求,确认物质的成份和性状,确保满足实际工作要求,条件许可情况下,可选择不同机构的标准(下转第 533 页)

参考文献

- [1] Kelly B T, Marsden B J, Hall K, et al. Irradiation damage in graphite due to fast neutrons in fission and fusion systems[J]. IAEA Tecdoc, 2000, 1154.
- [2] 聂鹏. 101 堆废水贮存罐区源项调查[J]. 中国辐射卫生, 2018, 27(1): 58-61.
- [3] 徐世江. 核工程中的炭素材料[J]. 新型炭材料, 1999, 14(4): 1-10.
- [4] 徐洋洋, 邓磊, 杨亚新, 等. 放射治疗外照射的蒙特卡罗计算[J]. 中国辐射卫生, 2016, 25(1): 15-17.
- [5] 洪天祺, 周晓剑, 戴瑜. 10MeV 工业辐照电子加速器辐射防护计算方法研究[J]. 中国辐射卫生, 2014, 23(5): 414-415.
- [6] Stoller R E, Toloczko M B, Was G S, et al. On the use of SRIM for computing radiation damage exposure[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2013, 310(31): 75-80.
- [7] Lagzdina E, Lingis D, Plukis A, et al. Evaluation of the point defects production in neutron irradiated RBMK-1500 graphite[C]/Cyse-ni. 2017.
- [8] Ghazi Ardekani S F, Hadad K. Evaluation of radiation damage in belt-line region of VVER-1000 nuclear reactor pressure vessel[J]. Progress in Nuclear Energy, 2017, 99: 96-102.
- [9] Ardekani S F G, Hadad K. Monte Carlo evaluation of neutron irradiation damage to the VVER-1000 RPV[J]. Nuclear Energy and Technology, 2017, 3(2): 73-80.
- [10] Simmons J H W, Dunworth J V. Radiation damage in graphite [M]. Radiation Damage in Graphite Elsevier, 1965: 114-121.
- [11] Gallego N C, Burchell T D. A review of stored energy release of irradiated graphite[J]. Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-2001/378, Oak Ridge, TN, 2011.

收稿日期: 2019-03-07

(上接第 524 页) 物质, 相互参照; 在开展样品测量和考核时, 应对待测样品的来源进行了解和核实, 尽可能选择与待测样品同批、同源、同性的标准物质。此外, 本文也建议监管部门和实验室统一溯源标准物质, 确保测量结果的准确性和可比性。

参考文献

- [1] 俞誉福. 环境放射性[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1993.
- [2] 谭璞, 周国丰, 白杉, 等. 压水堆核电厂¹⁴C 产生机理与处理技术探讨[J]. 绿色科技, 2016, 54(6): 8-11.
- [3] 孟莉萍, 保莉, 杨海兰, 等. 我国福建和海南部分地区饮用水中¹⁴C 含量测定及内照射剂量估算[J]. 中国辐射卫生, 2017, 26(5): 515-517.
- [4] 孙勋杰, 林清, 王家珏, 等. 大亚湾核电基地环境介质中¹⁴C 水平调查[J]. 辐射防护通讯, 2017, 37(2): 5-12.
- [5] 王钟堂, 胡丹, 许宏, 等. 秦山核电基地外围水体环境中¹⁴C 水平
- [6] 孟莉萍, 保莉, 杨海兰, 等. 水中¹⁴C 的样品制备与分析方法研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(8): 139-142.
- [7] 秦人伟. ¹⁴C 用于天然食品添加剂的检测[J]. 中国食品添加剂, 2015, 26(9): 147-149.
- [8] 高金芳, 冯春生, 杜志忠. ³H, ¹⁴C 标记植物样本液闪测量燃烧制样[J]. 吉林农业科学, 1986, 27(8): 84-87.
- [9] Simona Popoaca, Cristina Bucur, and Vasile Simionov. Determination of ³H and ¹⁴C in Organic Sample after Separation through Combustion Method[J]. Journal of Energy and Power Engineering, 2014, (8): 1687-1694.
- [10] 赵京山, 齐锦生. 液闪测量方式及影响因素评述[J]. 河北医科大学学报, 1998, 19(6): 377-378.
- [11] 张丽民, 孙洁, 陈杞, 等. 几种闪烁液和溶剂的荧光光谱分析[J]. 第二军医大学学报, 1990, 11(3): 263-264.

收稿日期: 2018-12-03