

· 辐射剂量、损伤与防护 ·

水中总 α 、 β 放射性测量概述

王丽琴 屈喜梅 焦玲 丁艳秋 武权 张文艺

【摘要】 核能的利用在给人类带来巨大利益的同时也带来了不少潜在的核威胁。总 α 、 β 测量作为放射性分析手段中最简便的方法之一,已被广泛地用于环境监测和工业应用中。该文简单地介绍了水中总 α 、 β 放射性测量的常用方法及其各自的优缺点。

【关键词】 α 粒子; β 射线; 水污染物, 放射性; 放射测量术

Measurement of gross α and gross β radioactivity in water WANG Li-qin, QU Xi-mei, JIAO Ling, DING Yan-qiu, WU Quan, ZHANG Wen-yi. Tianjin Key Laboratory of Molecular Nuclear Medicine, Institute of Radiation Medicine, Chinese Academy of Medical Sciences, Tianjin 300192, China
Corresponding author: ZHANG Wen-yi, Email: wzhang.irm@163.com

【Abstract】 Nuclear energy brings human tremendous interest and potential nuclear threat as well. As one of the simplest radioanalytical procedures, gross α and gross β radioactivity measurement has been widely applied in the field of environmental monitoring and industrial applications. This paper introduced the common methods that used for measuring gross α and gross β radioactivity in water and compared their advantages and disadvantages briefly.

【Key words】 Alpha particles; Beta rays; Water pollutants, radioactive; Radiometry

随着我国核事业的蓬勃发展,核能在能源、工业、医学方面的利用已越来越广泛,核电站的建设速度也在不断加快。然而核能在给人类带来巨大利益的同时,也不同程度地增加了环境放射性污染和放射性工作人员以及公众接触放射性污染和受照的可能性。为评价放射性污染所造成的危害,对环境中的空气、水以及生物等进行放射性监测是最常用的手段。本文将简要地介绍水中总放射性的测量方法及其测量中面临的问题。

1 理论依据及国内外发展概况

水中核素一般分为稳定核素和不稳定核素两大类。不稳定核素通过放射性衰变自发地从核内释放出 α 粒子、 β 粒子、 γ 光子以及其他射线,从而衰变成为另外一种元素。 α 、 β 射线可以通过直接或间接的电离作用,使人体的分子发生电离或激发,

产生多种自由基和活化分子,严重的还会导致人体细胞或机体的损伤和死亡。由于 α 、 β 粒子的射程短,其对人体的伤害主要是通过吸入、食入等产生的内照射。部分核素(如镭和钷等)易在人体内沉积,对人体产生内照射,且内照射主要是由 α 、 β 粒子造成的,因此,对 α 、 β 粒子放射性的测量意义重大。

总 α 、 β 放射性测量是最简单的放射分析过程之一,它作为一项筛选技术被广泛地用于放射生物学、环境检测和工业应用等方面。其测量意义主要有:①初步判断样品的污染水平;②为是否需要对样品继续进行核素分析提供筛选指标;③在样品中核素的大概组成不明的情况下,以总 α 、 β 放射性代替单个核素的分析;④特殊情况下,以总 α 、 β 放射性测定的数据作为各部门放射性管理的依据^[1]。

在过去的几十年里,公众接受的天然辐射的大小受到人们的广泛关注。世界卫生组织^[2]已将饮用水中的有效剂量参考值定为 100 μ Sv 每年。这个值不包括来源于 ^3H 、 ^{40}K 、 ^{222}Rn 以及氡的衰变产物的放射性水平,只包括其他的 α 、 β 放射体的放射性核素。

我国对水中放射性的测量工作开展已久,并颁布了一系列的标准、规范来指导水中放射性水平的

DOI: 10.3760/cma.j.issn.1673-4114.2012.03.011

基金项目:卫生部行业基金(H1132);中国医学科学院放射医学研究所探索基金(1215);中国医学科学院放射医学研究所学科发展基金(1211)

作者单位:300192 天津,中国医学科学院放射医学研究所,天津市分子核医学重点实验室

通信作者:张文艺 (Email: wzhang.irm@163.com)

测量。1986年,我国对实施的《生活饮用水卫生标准》^[1]进行修订,增加了总 α 放射性指标,并限定总 α 的放射性不得超过0.1 Bq/L;2006年,又进一步修改颁布新的《生活饮用水卫生标准》^[4],将总 α 的放射性限值调整为0.5 Bq/L。与此同时,我国还颁布了《污水综合排放标准》^[5]、《生活饮用水标准检验法》^[6]等标准,用于指导不同水质中放射性水平的测量。

总之,总 α 、 β 放射性测量作为较简单的放射性分析过程已被广泛地用于饮用水中放射性核素的初步筛选。由于总 α 、 β 放射性测量的不确定性,其测量方法常常是讨论和争议的热点。总 α 、 β 放射性测量的样品前处理方法主要有:溶剂萃取法、吸附沉淀法和蒸发浓缩法等。由于溶剂萃取法和吸附沉淀法操作过程较繁琐、测量误差大且不能将样品中的 α 、 β 辐射体完全萃取或载带下来而逐渐被蒸发浓缩法所代替。

另外,随着探测技术的不断更新和计算机水平的不断提高,总 α 、 β 放射性的探测技术得到了长足的发展,测量装置的探测性能得到了快速的提高和改善。目前主要的探测技术有硫化锌塑料闪烁体法、液体闪烁计数法(liquid scintillation counting, LSC)、流气式正比计数管法、盖革管法等,这几种探测技术各有优缺点,下面就对其中几种关键测量技术作下简介和比较。

2 总 α 、 β 放射性的测量方法

饮用水中总 α 、 β 放射性的测量存在放射性活度低、影响测量的因素多、准确测量困难等特点^[7]。因此,如何快速、准确地获得饮用水中的总放射性活度水平一直是科研工作者和环境监测部门探索 and 关注的问题。

2.1 流气式正比计数法

流气式正比计数法测量水中总 α 、 β 放射性的一般步骤是将已知体积的水样缓慢蒸发浓缩至少量(约50 ml),转移至蒸发皿中于电热板上进行炭化,最后置于马弗炉中高温(约350℃)灰化,研磨成粉末后置于流气式正比计数探测器中进行测量。此法虽然简单易行,但由于其影响因素较多,结果往往不够精准。

样品制备在能否获得可靠的结果方面起着关键作用。由于水中总 α 、 β 的活度较低,需要处理大

量的样品才能获得需要的灰量,因此在样品的整个前处理过程中,操作者须认真仔细地控制取样、转移、浓缩、洗涤、蒸干、灰化、称重、铺样等每一个环节。试验的设计也应尽量避免样品的损失,水样浓缩时温度不能过高,以免样品溅出和个别核素的挥发。灼烧时,也应保证样品不溅出。铺样时要保证铺样厚度的统一性和均匀性,为了获得最佳的铺样厚度,一般都要称取一系列质量不等的样品进行测量,并画出其效率刻度曲线^[8]。

水样的处理方法对样品活度的测量也有一定的影响。陈勇和朱海燕^[9]通过比较发现,不同的蒸发方式对样品残渣量的影响较大。凌永平等^[10]提出用“聚乙烯薄膜加热法”处理水样的方法,通过实验得到的结果比较理想。

此外,标准源的选择也必须慎重。放射性测量中一般采用与样品源中放射性核素的有效能量相接近的标准源作为比较测量。一般选择²⁴¹Am作为 α 标准源,选用高纯度的KCl作为 β 标准源。标准源的表面密度也必须予以考虑,因为它影响在最后沉淀中的 α 和 β 粒子的自吸收。表面密度应该按照不同的标准和协议中的规定严格控制^[11-12]。一般选0.5~25 mg/cm²,以便获得比较满意的计数统计结果。

固体残渣的特性对测量结果也有一定的影响。如果固体残渣吸湿性比较强或者存在硝酸盐,则应把测量盘放在石棉网上,用酒精灯或煤气灯加热几分钟以破坏硝酸盐并减少样品中的水分^[9]。

样品的搁置时间也是主要的影响因素之一,例如,半衰期较短的²²⁴Ra($T_{1/2} = 3.66$ d)在水样中是测不到的,因为取样和常规的总 α 放射性分析之间存在时间延误^[13]。由于缺乏关于常规放射性检测中收集到的水样的保存时间的引导法规,因此,按照常规监测规范测得的²²⁴Ra发出的高的 α 放射性活度被损失的可能性较大。为了评估²²⁴Ra对总 α 活度的贡献,样品应该在采样后保存尽可能短的时间(48 h之内),且 α 计数应该在延迟24 h后测量,以便减少氦子体对总 α 活度的影响。一般而言,测量时间可以是几小时或者几天。郭照河和伊利军^[14]分别对同一样品放置不同时间后测量其总 α 、 β 放射性,并对不同时间的测量结果进行了对比,结果发现,样品放置24 h后再测量且单次测量的时间大于60 min时得到的结果比较稳定。

需要注意的是,由于蒸发、灰化过程中要对样

品进行加热,所以蒸发法不能用来测量有挥发性的核素(如 ^3H 、 ^{210}Po 、 ^{137}Cs 等)。因为这些核素在加热过程中会从样品或残渣中挥发出来,使得实验测得的总 α 、 β 的放射性活度浓度比实际偏小。例如, ^{210}Po 在温度超过 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时就会挥发,且损失量随其元素的化学存在形式而改变^[15]。

2.2 LSC

最近一些学者提出了用LSC来测量水中总 α 、 β 放射性^[16-17]。超低本底 α 、 β 液闪计数器,基于其较高的探测效率(达到100%)和低成本计数率,能非常有效地测量总 α 、 β 的放射性^[18]。

LSC的样品准备非常简单。一般而言,将一定量的水样(50~200 ml)酸化至pH为1.5~2.5,然后置于电热板上缓慢蒸发至10 ml即可。有时水样需要搅拌以便消除氦及其子体,并避免盐沉淀^[19]。之后将处理过的水样与闪烁液混合于20 ml低扩散聚乙烯瓶中。瓶子的选择很重要,一般来说,由于 ^{40}K 的缘故,玻璃瓶比聚乙烯瓶的本底略高,但有机溶剂可能会扩散进入聚乙烯瓶瓶壁。为了获得低本底、高探测效率,并避免闪烁液扩散进入计数瓶的瓶壁,可以把聚四氟乙烯涂在低扩散性的聚乙烯瓶上或使用带有合金盖子的低钾玻璃瓶。

在实际样品处理中也会存在化学的、色态的或者物理的淬灭,这些会降低计数效率,因此需要进行淬灭校正。例如,高价铁离子 Fe^{3+} 存在于天然水源之中,如果水源中的高价铁离子没有被去除,则会影响测量。

在LSC中, α 、 β 粒子的能量分离依赖于很多因素,所以,LSC在测量总 α 、 β 放射性的过程中,不同参数的正确设置非常重要^[18]。其他的因素,如核素的物理化学性质,溶液中的阴离子和粒子释放出的能量也影响探测过程。为了实现对相应核素活度的刻度,在测量时应该使用与该核素同样的参数。不过,Rusconi等^[17]提出,获得一组合适的参数资料是比较困难的。

最近使用LSC来测量总 α 活度的研究表明,该法对于饮用水中非挥发性天然 α 放射性核素的筛选分析是可取的,当饮用水中总 α 活度 $>0.05\text{ Bq/L}$ 时,可以使用LSC进行较好的鉴别^[20]。

2.3 α 质子谱和 γ 射线谱综合使用

另一个可用于测量水中总 α 、 β 放射性的方法就是使用 α 质子谱和 γ 射线谱^[21],它包括水样的两

步蒸发。使用一种相对便宜的NaI(Tl)闪烁探测器来计数 γ 射线,并用一种表面势垒型探测器探测 α 粒子。这种结合方法相对比较新,因此还没有普及,并且存在一些局限性,实验室必须同时有这两种探测器且分析者要在数据分析和系统刻度方面有经验才行。纯 β 放射体($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 、 ^{228}Ra)的测定是无法用这个方法实现的。

与其他常规的总 α 、 β 放射性测定技术相比,此法更加复杂且耗时。但是,它也有一些优点,其最重要的优点之一是总 α 、 β 的最小可探测活度分别可以达到 0.001 Bq/L 和 0.03 Bq/L ;其次,该方法不需要特殊试剂和试验器材,且它能够在系统刻度之后直接对特定核素进行鉴别。值得强调的是,此方法并不能给出关于样品中 α 发射体核素的准确定量的信息。核素的具体分析更加复杂且需要使用可靠的方法(如同位素分离之后用 α 光谱测定法或LSC)。

3 不同测量方法之间的比较

3.1 流气式正比计数法

一般情况下,流气式正比计数法被用于探测饮用水中总 α 、 β 的放射性活度。但是,流气式正比计数探测器的一些特性受蒸发获得的干样残渣或沉淀物的样品制备的影响。由于样品基质中 α 、 β 粒子的能量损失和自吸收,其计数效率远小于100%。同时需要注意的是,正比计数探测器不能反映大小且不能测量挥发性核素(^3H 、 ^{210}Po)。

虽然流气式正比计数法有不少缺点,但当需要快速定量分析时,正比计数探测器对于大量样品的筛选是非常实用的, α 和 β 粒子的放射性活度可以同时测量以减少样品分析的时间。

可以获得使正比计数探测器对环境水平的放射性测量有效的低本底。 α 和 β 粒子直接的串扰信号比较低,甚至可以达到统计学意义值以下。多个探测器(4~16个)可以安装在一个探测箱内以便同时测量多个样品。自动样品转换器的使用也可以提高仪器的探测效率。总之,流气式正比计数法虽然精度不够,但是在大规模的样品筛选中还是非常有效且比较及时的。

3.2 LSC

当需要快速分析信息时,LSC对于总 α 、 β 放射性活度的同时测量和在特定情况下对同位素的具体分析来说是非常好的方法,其由于串扰而造成的

α 、 β 粒子的误分辨率低于0.5%。在一定范围内, α 粒子的能量可以彼此区分开,但其分辨率低于 α 粒子光谱测量法。因此,鉴定放射性核素是非常复杂的。由于样品可以完全溶解并与闪烁液均匀地混合且没有自吸收的干扰,LSC的计数效率最高,几乎可以达到100%。LSC的步骤设计通常比较简单、有效且涉及的实验室工作量最小,因此,样品制备不需要太多的经验。LSC的局限性在于一次只能测量一个样品,因为一个装置只安装有一个探测器,但是在大多数情况下,较短的探测时间(100~400 min)就足够了。LSC的样品体积比蒸发法至少小一个数量级,这也使得其样品制备更快。但值得注意的是,必须十分小心地收集和處理放射性有机闪烁废液。

LSC较适合 ^{14}C 和 ^3H 等低能 β 发射体的检测。水中的氡可以使用LSC来测量。LSC在一些国家(如意大利)和新的ISO标准11704中被推荐为测量水样中总 α 、 β 放射性活度的标准方法^[21]。

3.3 α 粒子光谱测量法

α 粒子光谱测量法的计数效率相对较低且需要复杂的化学分离步骤及样品制备方面的经验。由于其复杂性和时间需求, α 粒子光谱分析法很少用作快速筛选方法。其主要的优点在于可以提供这几种方法中最佳的 α 粒子能量分辨率和最低的本底。它同时也是需要进行同位素的具体测量时的最佳选择。如果以一种合适的方式制备 α 源, α 源自身是没有显著的自吸收的。在样品和源的准备足够细致的条件下,挥发性化合物也可以测到(如 ^{210}Po)。

4 小结

在实践中,常用蒸发正比计数法和LSC这两种基本方法来测量水中总 α 、 β 的放射性活度,因为其操作具有可重复性。

综上所述,蒸发法结合正比计数探测器仍然是总 α 、 β 放射性活度测量的最合适的工具和确保样品即时信息的简单方法。蒸发法相关的不足可以通过使用LSC来克服,因此LSC为通常的蒸发过程提供了一个可行的选择。新的用LSC测量总 α 、 β 的ISO标准也正在制定和评估^[23]。

总之,正比计数法和LSC可以应用于环境水的大批量筛选分析中的低水平放射性测量。这两种技术满足了常规分析和研究的需要,但是他们的适用性和局限性也应该被慎重考虑。

参 考 文 献

- [1] 《水质总 α 放射性的测定厚源法》标准编制组.《水质总 α 放射性的测定厚源法》(征求意见稿),2010.
- [2] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. 3rd ed. Geneva: WHO Press, 2008.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB5749-1985 生活饮用水卫生标准. 北京: 中国标准出版社, 1986.
- [4] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB5749-2006 生活饮用水卫生标准. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB8978-1996 污水综合排放标准. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [6] 中华人民共和国卫生部. GB5750-1985 生活饮用水标准检验法. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [7] 王向东, 程真文. 饮用水总 α 、总 β 放射性测定探讨. 净水技术, 2005, 24(3): 71-72.
- [8] Semkow TM, Bari A, Parekh PP, et al. Experimental investigation of mass efficiency curve for alpha radioactivity counting using a gas-proportional detector. Appl Radiat Isot, 2004, 60(6): 879-886.
- [9] 陈勇, 朱海燕. 饮用水放射性测定中水样蒸发浓缩方式对残渣量的影响. 平原大学学报, 2006, 23(1): 122-123.
- [10] 凌永平, 占永革, 陈飒, 等. 总 α 、 β 放射性测量中水样处理方法的改进. 广西师范大学学报: 自然科学版, 2003, 21(4): 347-348.
- [11] International Organization for Standardization. ISO 9696 Water quality: measurement of gross alpha activity in non-saline water—thick source method. Geneva: International Organization for Standardization, 2007.
- [12] International Organization for Standardization. ISO 9697 Water quality: measurement of gross beta activity in non-saline water. Geneva: International Organization for Standardization, 2008.
- [13] Oural CR, Upchurch SB, Brooker HR. Radon progeny as sources of gross-alpha radioactivity anomalies in ground water. Health Phys, 1988, 55(6): 889-894.
- [14] 郭照河, 伊利军. 饮用水总 α 、总 β 放射性测量的影响因素分析. 地下水, 2003, (3): 174-175.
- [15] Matthews KM, Kim CK, Martin P. Determination of ^{210}Po in environmental materials: a review of analytical methodology. Appl Radiat Isot, 2007, 65(3): 267-279.
- [16] Happel S, Letessier P, Ensinger W, et al. Gross alpha determination in drinking water using a highly specific resin and LSC. Appl Radiat Isot, 2004, 61(2-3): 339-344.
- [17] Rusconi R, Forte M, Caresana M, et al. The evaluation of uncertainty in low-level LSC measurements of water samples. Appl Radiat Isot, 2006, 64(10-11): 1124-1129.
- [18] Wong CT, Soliman VM, Perera SK. Gross alpha/beta analyses in water by liquid scintillation counting. J Radioanal Nucl Chem, 2005, 264(2): 357-363.
- [19] Zapata-García D, Llauroadó M, Rauret G. Establishment of a method