

文章编号:1673-0062(2012)01-0010-05

β 计数法测定水环境中的 ^{131}I

彭安国¹, 周 鹏², 肖静水¹, 赵 力², 赵志伟¹

(1. 南华大学 核资源与核燃料工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 国家海洋局南海环境监测中心, 广东 广州 510300)

摘 要: ^{131}I 是核医学应用中非常重要的核素, 同时也是核泄漏事故中释放的主要裂变核素之一, 其准确测定对于环境保护具有非常重要的意义. 本文详细描述了不同水环境中的 ^{131}I 的 β 计数测定法, 并对海水、放射性废水等不同水环境样品进行了检测, 结果表明: 1) 本研究中碘的化学回收率为 85.39% ~ 94.47%, 平均值为 90.90%; 2) 海水样品平行样中 ^{131}I 的体积比活度为 0.673 4 ~ 0.735 1 Bq/m³, 放射性废水平行样中 ^{131}I 的体积比活度为 16.80 ~ 17.43 Bq/m³, 平行样研究结果表明此方法的重现性很好.

关键词: β 计数; ^{131}I ; 水环境

中图分类号: TL816⁺.2; X837

文献标识码: A

Determination of ^{131}I in Water Environment by β Counting Method

PENG An-guo¹, ZHOU Peng², XIAO Jing-shui¹, ZHAO Li², ZHAO Zhi-wei¹

(1. School of Nuclear Resources and Nuclear Fuel Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. South China Sea Environment Monitoring Center, State Oceanic Administration People's Republic of China, Guangzhou, Guangdong 510300, China)

Abstract: ^{131}I is a very important nuclide applied in nuclear medicine; also it is one of the most important fission nuclides released from nuclear leak accidents, so accurate determination of ^{131}I is very important for environment protection. First, we described β counting method in detail for ^{131}I in different water environment; Second, we determined ^{131}I in ocean water and radioactive waste water by this method. The experimental results showed that 1) The full chemical recovery rates of iodine varied from 85.39% to 94.47% and the average is 90.90%; 2) The volume activities of ^{131}I in four parallel samples of ocean water were 0.673 4 ~ 0.735 1 Bq/m³, while in radioactive waste water, the volume activities of ^{131}I were 16.80 ~ 17.43 Bq/m³; the results of parallel sample determination suggested that reproducibility was good for this method.

key words: β counting; ^{131}I ; water environment

收稿日期: 2011-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40806031); 南华大学科研基金资助项目(WT-KF-2010-01; 2007 × QD36)

作者简介: 彭安国(1974-), 男, 湖南邵阳人, 南华大学核资源与核燃料工程学院副教授. 主要研究方向: 环境放射化学.

¹³¹I, 又称为碘-131, 半衰期为 8.040 ± 0.001 d, 是元素碘中的一种重要人工放射性核素, 主要来自于²³⁵U的裂变、¹³¹Te的β衰变等过程. 在核医学中,¹³¹I可直接用于甲状腺功能检查和甲状腺疾病治疗, 还可用来标记许多化合物, 供体内或体外诊断疾病用. 除了核医学方面的应用外,¹³¹I还可用来寻找地下水和测定地下水的流速、流向, 查找地下管道泄漏、测定油田注水井各油层吸水能力及其变化等, 应用非常广泛. 但由于¹³¹I是一种挥发性很强的放射性核素, 在大气中的传播速度很快, 而且¹³¹I衰变产生的射线可以导致细胞表达异常, 变性或坏死, 异化后形成恶性肿瘤. 同时, 水体中的¹³¹I通过被水生生物吸附或吸收进入水产品, 通过传递代谢在生物链中积累, 进而造成对人体的危害.

核电厂、核燃料后处理厂等正常运转情况下排放的废气、废水等都会含有一定量的¹³¹I, 但含量较低, 而且¹³¹I衰变速度很快, 因此, 对周围环境的影响较小, 但核事故却不同, 其所排放的废气和废水中¹³¹I含量非常很高. 譬如: 2011年3月, 日本福岛核事故发生后, 几十公里远的福岛县饭馆村被测出每公斤自来水的碘放射性活度达965贝可, 比日本原子能安全委员会制定的标准高3倍以上^[1], 然后, 在我们国家的上海、广州等地也有监测出, 这表明日本核泄漏的放射性物质随大气扩散及海水扩散可能已抵达我国境内^[2]. 由此可见, 对核电站、乏燃料后处理厂等附近环境的大气和水体, 尤其是非正常排放过程释放的¹³¹I, 必须进行长期的监测, 这对防治放射性污染, 保护环境、保障人体健康、促进核能、核技术的开发与和平利用都具有重要而深远的意义.

目前国内外对¹³¹I研究的报道大多局限于生物、大气、食品中¹³¹I或总碘量的测定^[3-11], 对海水和放射性废水中¹³¹I研究的报道非常少. 直到日本福岛核事故出现后, 国内外才陆续发表了一些关于¹³¹I研究的报道^[3-5, 10], 但测定的方法大都局限于质谱法、中子活化分析等方法^[3-5, 9-11], 这些方法对仪器的要求很高, 其实用性受到很大限制. 本文在参考了大气中、牛奶和植物中¹³¹I的各种测定方法^[3-4, 8, 13-14]等基础上对分析流程进行了修改, 初步拟定了海水、放射性废水中¹³¹I的测定步骤, 旨在建立一个适合于海水、放射性废水等组份复杂并与其他放射性核素干扰的情况下的¹³¹I测定方法, 为以后不同环境水体中¹³¹I的简易分析提供参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 次氯酸钠溶液、亚硫酸钠溶液、四氯化碳溶液、硝酸银溶液、无水乙醇、¹³¹I参考溶液、碘载体溶液、¹³⁷Cs参考溶液等溶液. 实验用水为二次蒸馏水.

仪器: BH1227型4路低本底α/β测量仪(北京核仪器厂)和CPA1003S电子天平(北京赛多利斯天平有限公司). BH1227型4路低本底α/β测量仪的探测器型号由GG14/BH1-CR120型低噪声光电倍增管和GG14/BH1-ST-1221型低本底α、β闪烁体组成, 其性能指标: 对于⁹⁰Sr-⁹⁰Y β源, 效率比≥50%时, 本底≤ $0.20 \frac{1}{(\text{cm}^2 \cdot \text{min})}$; 对于²³⁹Pu α源, 效率比≥80%时, 本底≤ $0.008 \frac{1}{(\text{cm}^2 \cdot \text{min})}$. CPA1003S电子天平的相关参数: 精度为0.001 g; 量程为1 000 g; 称盘尺寸为φ=110 mm, 三角秤盘的平均响应时间≤1.5 s.

1.2 样品的采集及处理

1.2.1 样品的采集

本次试验中, 用聚乙烯塑料桶取海水、某放射性废水样品各0.2 m³, 各自搅匀后都平均分装于4个容器中, 这样获得4个海水平行样品和4个放射性废水平行样品, 依次标为“海水1、海水2、海水3、海水4、废水1、废水2、废水3、废水4”, 每个样品各0.05 m³.

1.2.2 ¹³¹I的富集

每个样品经澄清过滤后, 取上清液, 在水样品中加入2 mL碘载体(载体碘浓度: 1 mg/mL), 搅匀. 依次加入5.0~8.0 mL 3.0%次氯酸钠溶液、1.5~2.0 g盐酸羟胺晶体、1.0~1.5 g亚硫酸钠固体, 搅匀. 用氢氧化钠溶液或硝酸溶液调整pH=6~7, 搅拌30 min, 将溶液通过强碱性NO₃⁻型阴离子树脂, 用100 mL超纯水洗柱, 弃去流出液. 然后用250 mL 3.0% NaClO解析液通过阴离子交换柱, 收集流出液. 再用100 mL超纯水洗涤, 收集流出液. 合并流出液, 转入1 000 mL分液漏斗中.

向分液漏斗中加入20 mL四氯化碳, 30 mL亚硝酸钠溶液, 再加入浓硝酸调pH至1后振荡2 min. 静置15 min后将有机相转移到100 mL分液漏斗中. 再用20 mL、15 mL和5 mL的四氯化碳分别进行第二次、第三次和第四次萃取, 合并有机相. 在有机相中加入等体积的超纯水, 再加8滴亚

硫酸氢钠溶液后振荡 2 min,静置分层,将有机相转移到另一个分液漏斗中,备用.将水相转移入 100 mL 烧杯中.在有机相中加入 5.0 mL 超纯水,振荡 2 min,静置分层,弃去有机相,合并水相.将上述烧杯中含碘的水溶液加热至微沸,除去剩余的四氯化碳.冷却后,在搅拌下滴加浓硝酸,当溶液呈金黄色时,立即加入 7.0 mL 硝酸银溶液,产生黄色碘化银沉淀,制备制源.

1.2.3 制源、测量与计算

将碘化银沉淀抽滤后于 110℃ 烘干 15 min,在干燥器中冷却后称重.计算化学回收率.然后将载有沉淀源的不锈钢垫圈放置到透明胶带上,盖上质量厚度为 3 mg/cm² 的塑料膜,用镊子将垫圈周围的粘合在中间,粘牢后取下样品源,剪齐外缘,待测.将待测源置于低本底 β 测量仪中立即测量.记下测量时间(日期和小时).测量时间的长短视源的活度而定.测量相对偏差应小于或等于 15%.

1.2.4 ¹³¹I 的化学回收率的计算

$$Y_{131\text{I}} = \frac{m_2 \cdot M_{\text{I}}}{m_1 \cdot M_{\text{AgI}}} \times 100\%$$

(1)

式中:Y_{131I}表示¹³¹I 的化学回收率,%;m₁表示加入碘载体中碘的重量(忽略碘-131 参考溶液中碘的量),g;m₂表示 AgI 样品源净重,g;M_I表示碘的原子量,126.90;M_{AgI}表示碘化银的化学式量,234.77.

1.2.5 标准源样品绘制自吸收标准曲线

取 7 个 10 mL 烧杯分别加入 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,3.5 mL 碘载体溶液.然后各加入 0.1 mL 碘-131 标准溶液(约 4050 cpm),按照 1.2.2 的方法,制成与样品测定条件一致的薄源,在低本底 β 测量装置上测定放射性活度.各源的放射性活度经化学回收率校正为 I,以 I₀为标准,求出不同样品厚度的碘化银沉淀标准源 I 的自吸收效率 ε,标准源样品的化学回收率计算方法同 1.2.4 中式(1).

1.2.6 ¹³¹I 体积比活度的计算

$$A_{131\text{I}} = \frac{n_s}{\varepsilon \cdot f \cdot \eta \cdot Y \cdot V}$$

(2)

式中 A 表示样品的体积比活度,Bq/L,n_s表示样品的净计数率,cps;η 表示仪器的探测效率,%;Y 表示¹³¹I 的化学分离全程回收率,%;V 为海水水样体积,dm³;ε 表示自吸收效率;f 为衰变引起的时间校正因子,计算公式为 f = e^{-λt},式中 λ 为¹³¹I 的衰变常数,d⁻¹,t 为样品采样到测量的时间间隔,d.

2 结果与讨论

2.1 标准源样品¹³¹I 全程化学回收率结果

按照式(1)分别计算了 7 个标准源的全程化学回收率,结果见表 1.

表 1 ¹³¹I 标准源全程化学回收率

Table 1 The full chemical recovery rates of ¹³¹I criterion

序 号	1	2	3	4	5	6	7
源液/mL	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
载体/mL	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50
AgI 的重量 m ₂ /mg	8.70	18.20	27.62	36.39	45.56	54.52	64.61
碘的初始 m ₁ /mg	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00
回收率 Y _{131I}	94.07	98.40	99.51	98.36	98.50	98.24	99.78
Y _{131I} 平均值	98.12						

2.2 标准源的自吸收曲线

将 1.3 制好的不同质量厚度的碘化银沉淀标准源放入 BH1227 型 4 路底本底 α/β 测量仪进行测

量,通过计算,结果列入表 2.以自吸收系数 ε 为纵坐标,以碘化银沉淀标准源质量厚度为横坐标绘制自吸收标准曲线图(图 1)并给出标准曲线方程.

表 2 ¹³¹I 标准源自吸收效率的测定结果

Table 2 The results of self absorption efficiency of ¹³¹I criterion

序号	1	2	3	4	5	6	7
AgI 重量 m ₂ /mg	8.702	18.204	27.615	36.394	45.557	54.524	64.609
AgI 质量厚度/(g·cm ⁻²)	0.002 77	0.005 79	0.008 79	0.011 6	0.014 5	0.017 4	0.020 6
自吸收效率 ε	0.978 9	0.934 1	0.889 6	0.847 9	0.804 8	0.761 8	0.714 3

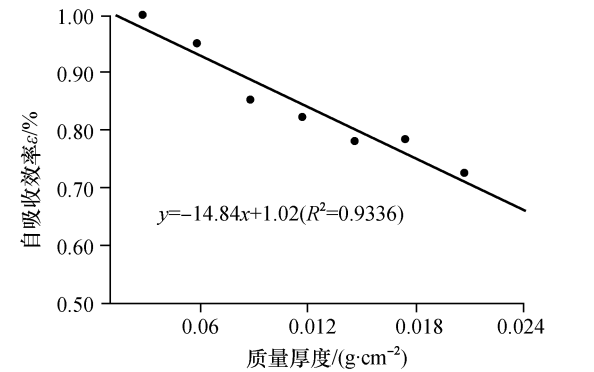


图 1 质量厚度与自吸收效率的关系

Fig. 1 The relation between self absorption efficiency and mass thickness

表 3 水环境样品中¹³¹I 的全程化学回收率及体积比活度

Table 3 The full chemical recovery rates and volume activities of ¹³¹I in water environment samples

序 号	海水 1	海水 2	海水 3	海水 4	废水 1	废水 2	废水 3	废水 4
水样体积 V/ m ³	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
碘的初始量 m ₁ /g	0.020 0	0.020 0	0.020 0	0.020 0	0.020 0	0.020 0	0.020 0	0.020 0
AgI 的重量 m ₂ /mg	0.032 0	0.032 7	0.035 4	0.034 6	0.034 8	0.033 9	0.034 0	0.035 1
质量厚度/(g ·cm ⁻²)	0.010 2	0.010 4	0.011 3	0.011 0	0.011 1	0.010 8	0.010 8	0.011 2
回收率 Y/ %	85.39	87.26	94.47	92.33	92.87	90.46	90.73	93.67
均值 Y/ %	90.90							
净计数率 n _s /cps	0.005 5	0.005 9	0.006 1	0.006 4	0.147 0	0.149 2	0.146 2	0.152 0
探测效率 η/ %	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
时间衰变因子 f	0.917 4	0.917 4	0.917 4	0.917 4	0.917 4	0.917 4	0.917 4	0.917 4
自吸收效率 ε	0.868 8	0.865 5	0.852 7	0.856 5	0.855 6	0.859 8	0.859 4	0.854 2
体积比活度 A/(Bq · m ⁻³)	0.673 4	0.709 6	0.687 9	0.735 1	16.80	17.43	17.03	17.26
均值 A/(Bq · m ⁻³)	0.701 5						17.13	

3 结 论

在参考了大气及牛奶中¹³¹I 的测定方法的基础上,根据¹³¹I 具有β放射性的性质,制定了β计数测定海水、放射性废水等不同水环境样品中¹³¹I 的分析测试方法,具体过程包括样品的采集、离子交换、萃取、制源、β计数等,最后计算出全程化学回收率及体积比活度,从结果来看,可获得以下几点结论:

- 1) 标准源样品的全程化学回收率为 94.07% ~99.78%,平均值为 98.12%,海水及放射性废水样品的全程化学回收率为 85.39% ~94.47%,平均值为 90.90%,略低于标准源样品,这主要是由于后者的体积达到了 0.05 m³,在化学分离过程中有损失.但总体来看,化学回收率仍然较高.
- 2) 标准源样品的自吸收效率与质量厚度之间的关系曲线方程为 $y = -14.84x + 1.02 (R^2 =$

2.3 水环境样品的全程化学回收率及体积比活度

依上述的方法,分别测定了海水样品和放射性废水样品“海水 1、海水 2、海水 3、海水 4、废水 1、废水 2、废水 3、废水 4”,从取样到测量的时间间隔为 1 d,故 $f = e^{-\lambda t} = 0.914 7$.同时,按照上述方法分别计算出每个样品的全程化学回收率 Y_{I-131} 、据 2.2 中的曲线方程计算出自吸收效率 ϵ ,仪器探测效率假定与标准源样品测定时一致,均为 24.0% (根据标准源样品的已知活度与测定结果计算获得),这样通过β计数器的净记数率 cps 依式(2)可计算出样品的体积比活度 A,结果列入表 3.

0.933 6),相关性很好.

3) 海水样品的 4 个平行样的体积比活度为 0.673 4 ~0.735 1 Bq/m³,放射性废水样品的体积比活度为 16.80 ~17.43 Bq/m³,不同水环境样品通过此测定方法,数据重现性很好,说明此方法在测定不同环境水样品是切实可行的.

参考文献:

[1] 新华. 日限制超标农产品上市[J]. 农产品市场周刊, 2011(12):32-32.

[2] 王沛,黄帅. 关注食品放射性检测[J]. 进出口经理人,2011(6):50-51.

[3] Takami Morita, Kentaro Niwa, Ken Fujimoto. Detection and activity of iodine-131 in brown algae collected in the Japanese coastal areas[J]. Science of The Total Environment, 2010, 408(16):3443-3447.

(上接第 13 页)

- [4] Jessica Veliscek Carolan, Catherine E Hughes, Emmy L Hoffmann. Dose assessment for marine biota and humans from discharge of ^{131}I to the marine environment and uptake by algae in Sydney[J]. Australia. Journal of Environmental Radioactivity, 2011, 102(10): 953-963.
- [5] Bolsunovsky A, Dementyev D. Evidence of the radioactive fallout in the center of Asia (Russia) following the Fukushima Nuclear Accident[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2011, 102(11): 1062-1064.
- [6] 温琳. 测定奶粉中痕量碘的方法研究[J]. 山西农业科学, 2009, 37(12): 20-21.
- [7] 周荣荣, 陈建文. 富碘食品含碘量的测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(12): 3234-3236.
- [8] 黄福琴, 王利华. 植物碘— ^{131}I 分析测量中的经验与教训[J]. 污染防治技术, 2010, 23(4): 37-39.
- [9] 陈光, 寇琳娜, 周谔非, 等. 离子色谱—安培检测器测定食品中的碘[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 292-294.
- [10] Luisa Maria Fernández-Sánchez, Pilar Bermejo-Barreira, José Maria Fraga-Bermudez, et al. Determination of iodine in human milk and infant formulas[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2007, 21 (Supplement 1): 10-13.
- [11] 张伟娜, 陈杭亭, 谢学锦, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食盐及其代谢产物中碘的含量[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2010, 31(3): 6-8.
- [12] 林新华, 李春艳, 陈革林. 微分脉冲极谱法测定海水中的碘[J]. 福建医科大学学报, 2001, 35(2): 180-183.
- [13] 赵志飞, 储臻, 方金东. 电感耦合等离子体质谱法测定湖泊水中痕量溴、碘[J]. 资源环境与工程, 2009, 23(3): 324-326.
- [14] 安华娟, 张明杰, 戴雪峰, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中痕量碘[J]. 知识与经验, 2010, 46(6): 692-693.