西安加速器质谱中心¹²⁹I加速器质谱分析方法建立 及其在我国核环境示踪中的应用

陈 宁^{1,2},周卫健^{1,2,3},侯小琳^{1,2},张路远^{1,2},刘 起^{1,2},贺朝会^{2,3}, 罗茂益^{2,3},范煜坤^{1,2,4},王志文^{2,3},付云翀^{1,2}

(1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室,西安 710075; 2. 西安加速器质谱中心,西安 710052; 3. 西安交通大学,西安 710049; 4. 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘 要:随着中国核电的快速发展,核环境安全问题成为备受关注的基础性问题。¹²⁹I的加速器 质谱(AMS)分析能够为我国核环境安全监测提供新的手段。新建立的西安加速器质谱中心对 ¹²⁹I测定的灵敏度达2×10⁻¹⁴,精度1.75%,为开展¹²⁹I的应用研究提供了良好的基础。西安加速 器质谱中心已经建立了¹²⁹I-AMS分析的日常测量方法,建立了水样、土壤、植物等多种类型样 品的制样方法,创新性地开发了无载体样品制备方法,解决了低碘含量样品中超低水平¹²⁹I的分 离和制备技术难题。利用新建立的方法分析了我国一个核电站周边环境的¹²⁹I水平,结果表明 ¹²⁹I/¹²⁷I比值范围为(0.8~1.1)×10⁻¹⁰,与报道的大范围环境大气沉降本底水平一致,这说明没有 明显可测量的¹²⁹I 从核电厂排放到海水中,其周边环境安全可靠。 关键词:西安加速器质谱;¹²⁹I;样品制备;无载体;核环境安全 中图分类号: P318.4; P595 文献标志码:A 文章编号: 1674-9901(2010) 02-0105-09

Analytical methods for the determination of ¹²⁹I established at the Xi'an Accelerator Mass Spectrometry Center and application of ¹²⁹I as a tool to trace nuclear environmental safety in China

CHEN Ning^{1, 2}, ZHOU Wei-jian^{1, 2, 3}, HOU Xiao-lin^{1, 2}, ZHANG Lu-yuan^{1, 2}, LIU Qi^{1, 2}, HE Chao-hui^{2, 3}, LUO Mao-yi^{2, 3}, FAN Yu-kun^{1, 2, 4}, WANG Zhi-wen^{2, 3}, FU Yun-chong^{1, 2}

(1.State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China; 2.Xi'an AMS center, Xi'an 710052, China; 3.Xi'an JiaoTong University, Xi'an 710049, China; 4.Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Nuclear safety and environmental protection is a fundamental concern for the growing nuclear power industry in China. ¹²⁹I can be used as an efficiency tool to trace nuclear environmental safety. The newly established 3MV Accelerator Mass Spectrometry (AMS) facility in Xi'an, with an instrument background and analytical precision of 2×10^{-14} and 1.75% respectively for ¹²⁹I/¹²⁷I ratio, provides analytical capabilities to carry out ¹²⁹I tracer studies. Methods for different type samples preparation have been established in Xi'an AMS Center, including soil, water, plant etc. We develop a carrier free method for AMS measurement of low level ¹²⁹I/¹²⁷I ratios from $(0.8 \sim 1.1) \times 10^{-10}$, which is in same order of magnitude with the reported environmental background data, reflecting a safe nuclear environment in terms of ¹²⁹I. **Key words:** Xi'an AMS; ¹²⁹I; sample preparation; carrier free; nuclear environmental safety

收稿日期: 2010-09-10

基金项目:中科院重要方向项目(KZCX2-YW-BR-13, KZCX2-YW-147, KZCX2-YW-JS106);科技部创新方法工作专项 项目(2010IM031200);国家自然科学基金项目(41040016)

通讯作者: 周卫健, E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn

1 ¹²⁹I 及其应用

碘元素只有一种稳定同位素¹²⁷I,和唯一的长 寿命放射性核素¹²⁹I,其他碘的同位素都是短寿命 的放射性核素(半衰期小于2个月)。¹²⁹I作为一 种铀和钚的裂变产物,化学性质活泼,一旦释放到 环境中,易于迁移扩散,已被作为一种有效的示踪 剂用来示踪人类核活动对环境的影响,例如示踪核 试验、核燃料后处理对周边环境的影响,以及大气 运动、水循环等环境过程。自然成因的¹²⁹I由于其 半衰期长达15.7 Ma,可以用作长尺度定年的工具。

自然成因的¹²⁹I主要产生于大气上层中宇宙射 线与氙元素的核反应,部分来源于地壳中²³⁸U的 自发裂变以及热中子诱发的²³⁵U裂变,少量来源于 核反应¹²⁸Te(n, Y)¹²⁹I 与¹³⁰Te(n, 2n)¹²⁹I。自然成因 的¹²⁹I的总量估计为 250 kg (Hou et al, 2009)。 国际上通常采用¹²⁹I/¹²⁷I(原子数的比值)表征样品 中的¹²⁹I水平,已报道的核前时代¹²⁹I/¹²⁷I比值 处于 10⁻¹³~10⁻¹² 量级 (Fabryka-Martin et al, 1985; Fehn and Holdren, 1986; Moran et al, 1998), ¹²⁹I/¹²⁷I 比值 1.5×10⁻¹² 被建议作为海洋系统的初始 值 (Moran et al, 1998; Fehn et al, 2007), 并在此基础上开展了¹²⁹I测定海洋水合物与海洋有 机质年代的研究(Tomaru et al, 2007; Moran et al, 1995)。然而,目前还没有建立可靠的陆地环境 ¹²⁹I/¹²⁷I初始值数据,尽管已有1945年前(核前时代) 陆地环境样品¹²⁹I/¹²⁷I比值的报道,但其从10⁻¹⁰到 10⁻¹³ 变化较大 (Szidat et al, 2000; Schmidt et al, 1998),这可能是不恰当的样品储存与制备方法造 成的。由于国际上没有建立低碘含量样品超低水平 ¹²⁹I的分离和制备的可靠方法,阻碍了¹²⁹I/¹²⁷I初始 值的研究。¹²⁹I/¹²⁷I初始值是地质测年的基本参数之 一,这一现状,使得陆地环境¹²⁹I测年工作的广泛 开展难以进行。

自 1945 年以来,人类核活动制造了大量¹²⁹I 并向环境中排放,主要的几个来源包括:全球大 气核试验估计释放了 57 kg 的¹²⁹I (NCRP Report, 1983);核事故例如 1986 年的切尔诺贝利事故 向环境释放了 1.3~6 kg 的¹²⁹I (Paul et al, 1987; Aldahan et al, 2007);到 2007 年,法国拉乏与英 国塞拉菲尔德核燃料后处理厂分别向海洋中释放了 3800 kg 和 1400 kg 的¹²⁹I,这两个处理厂连同法国 马库勒、德国卡尔斯鲁厄和美国汉福德核燃料后处 理厂,共向大气排放了 715 kg 的¹²⁹I (Hou et al, 2009);核电反应堆内铀燃料的裂变也产生了大量

的¹²⁹I,每百万瓦日(MW·d)产生约7.3 mg的¹²⁹I (NCRP Report, 1983),它们都封闭在核燃料包 层内, 仅有一小部分在核燃料后处理过程中释放到 环境中去。因此,人类核活动已成为¹²⁹I的主要来源, 特别是核燃料后处理厂的释放,这一来源的¹²⁹I已 显著提升了特定区域的¹²⁹I水平,例如受英法等国 核燃料后处理厂的影响,欧洲地区海水的¹²⁹I/¹²⁷I比 值已提高至10-8~10-6,陆地样品的比值高达10-8~ 10⁻⁴ (Hou et al, 2000), 远高出人类核活动前的水平, 这很容易通过对环境样品中¹²⁹I的测试分析分辨¹²⁹I 的来源。学术界利用¹²⁹I成功示踪了人类核活动释 放的放射性核素在环境中扩散的速度、范围与途 径,这方面的研究对于评估放射性污染的影响具有 重要意义。此外,人类核活动释放的¹²⁹I已被用作 示踪剂研究海水交换运动、大气运动以及稳定碘的 地球化学循环 (Yiou et al, 1994; Raisbeck et al, 1995: Hou et al, 2007)。发达国家高度重视¹²⁹I核 环境示踪与监测,然而国内这一领域的研究十分有 限,这主要是由于过去缺乏高灵敏度的加速器质谱 计(AMS),相关研究起步较晚,仅有原子能科学 研究院等开展了少量基础研究(崔安智等, 1992; 郭起凤等, 1994; 蒋菘生等, 1994, 2000; Jiang et al, 2005; 谢运棉等, 1998; 何明等, 1997; 李 柏等,2005;李金英和姚继军,2000;张彩虹等, 2002; 刘广山和纪丽红, 2010)。国内目前还没有 建立全面的、不同类型样品的制备方法,在核环境 安全监测与¹²⁹I环境本底水平研究方面所做的工作 还十分有限。

¹²⁹I-AMS 是分析 ¹²⁹I 最为灵敏的方法,检出限 可以低至 10⁵个原子(10⁻¹⁷g),¹²⁹I/¹²⁷I 比值低至 10⁻¹⁴也可被 AMS 所测量,这高出了常规分析方法 3 个数量级以上。20 世纪 80 年代以来随着 AMS 技 术的发展,具有超高灵敏度的 ¹²⁹I-AMS 分析方法得 到迅速发展和应用,促进了 ¹²⁹I 相关研究的快速发 展。

西安加速器质谱中心的核心设备是荷兰高压 工程公司 (High Voltage Engineering Europa, HVEE) 制造的 3MV 的加速器质谱计 (Zhou et al, 2006, 2007)。2007 年中心通过验收并正式运行。中心成 立后的主要任务是分析 ¹⁴C 与 ¹⁰Be 样品,并逐步拓 展到其他核素。2007 年 ¹²⁹I 实验室开始筹建, 2008 年初步完成了实验室基础设施与实验设备建设,并 于 2009 年开展了 ¹²⁹I 制样方法研究与应用研究,建 立了一系列环境样品的制备方法,例如土壤、沉积 物、水体样品,创新性地开发了无载体样品制备方 法,解决了低碘含量样品中超低水平¹²⁹I的分离和 制备技术难题,并利用新建立方法开展了我国核环 境安全示踪研究与¹²⁹I的地质年代学探索(Zhou et al, 2010; Hou et al, 2010)。本文将对¹²⁹I 实验室 新建立的分析方法,以及在环境示踪方面的应用进 行介绍。

2 西安加速器质谱中心超低水平¹²⁹I测定

西安 AMS 的技术特性已有详细报道(Zhou et al, 2006, 2007),¹²⁹I-AMS 测量也已进行了介绍 (Zhou et al, 2010; Hou et al, 2010)。AMS 测量 可直接获得¹²⁹I/¹²⁷I的同位素比值,不受样品中碘浓 度、储存与制备过程中损失、稀释与富集的影响, 相比¹²⁹I浓度数据更具有可对比性。

2.1 离子源头部改造

通过与 HVEE 公司合作,对 AMS 离子源的头 部进行了改造,提高了¹²⁹I 的分析水平。原有设计 中电离器底座没有冷却系统,并且整个离子源头部 的空间相对封闭,不利于抽真空,样品被溅射时产 生的杂质离子和过剩的 Cs 离子易在其表面形成沉 积(武振坤等,2008),特别是 AgI 样品容易在高 温下分解,造成离子源内污染,必须频繁清洗。通 过对离子源头部进行理论计算,并重新设计和加工 (Lu et al, 2008),克服了以上问题。在一个批次 的测量中,我们没有发现本底样品(¹²⁹I/¹²⁷I 比值为 10⁻¹³量级)的测量结果受到较高¹²⁹I 水平样品(¹²⁹I/¹²⁷I 比值为 10⁻¹¹ 量级)的影响,在¹²⁹I 测量中未发现记 忆效应,如图 1 所示。



图 1 同一测量批次中标准样品与本底样品测量结果⁴ Fig.1 Analytical results of ¹²⁹I/¹²⁷I (atoms/atoms) ratio of standard and low background iodine samples in a batch measurements

*按样品排列顺序依次测量,每个样品测量5分钟,全部完成 为一轮测试。图1显示了同一测量批次前三轮的结果。D0234、 D0235为标准样品,D0244、D0245为本底样品。图例为样品实验 室编号(下同)。

2.2 ¹²⁹I-AMS 分析灵敏度、精度和测量范围

我们利用¹²⁹I系列标准样品和超低¹²⁹I水平环 境样品检验了西安AMS对¹²⁹I的分析灵敏度、精 度以及分析方法的测量范围。

¹²⁹I标准采用¹²⁹I标准溶液(NIST-SRM-4949c) 与稳定碘溶液(¹²⁹I/¹²⁷I比值小于3×10⁻¹³)进行同 位素稀释配置,制备成AgI沉淀。干燥后AgI粉末 与325目金属铌粉按照质量比1:3混合,按照4mg 混合物压入靶中计算,靶中实际含大约1mgAgI。 超低水平碘样品(NaI)被用于评估仪器测量¹²⁹I的 本底,这种NaI与铌粉按照制备标准的比例直接混 合,该样品由加拿大多伦多大学IsoTrace实验室提 供。

标准与低本底碘样品的测量结果(表1)表 明西安加速器质谱中心对¹²⁹I标准样品分析精度达 1.7%,仪器¹²⁹I/¹²⁷I的灵敏度达2×10⁻¹⁴。低水平碘 的测量精度低,是由于极低的¹²⁹I浓度产生了较高 的统计误差。

Table 1	表 1 标准和低水平碘的测量结果 [*] able 1 Results of ¹²⁹ I/ ¹²⁷ I (atoms/atoms) ratio of standard					
样品编号	样品	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I 测量值	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I 测量精度			
XAI60124	¹²⁹ I 标准	$(1.05\pm0.02)\times10^{-10}$	1.75%			
XAI60124L	低水平碘化钠	(2.03±0.85)×10 ⁻¹⁴	42%			

*样品经过 15 轮测试,每个样品在每轮测试中分析时间为 5 min,测量结果为 15 轮测量值的平均值及 1 倍标准偏差。

溶解 Woodward 公司的稳定碘晶体(丹麦技术 大学 Risoe 国家实验室提供)制备成溶液(具有超低¹²⁹I水平),再用该溶液与具有已知¹²⁹I/¹²⁷I比值 的标准溶液(NIST-SRM-4949c)进行逐级同位素 稀释配置,按照 Woodward 碘溶液与标准原液的比 例计算,稀释后的标准溶液系列的¹²⁹I/¹²⁷I比值从 2×10⁻¹³到 2.6×10⁻¹⁰包含了 4 个数量级,利用西安 AMS 分析了该标准系列。

分析结果(图 2)表明标准系列样品中¹²⁹L/¹²⁷I 测定值与参考值呈良好线性关系(*R*²=0.9998),这 说明¹²⁹L/¹²⁷I比值为10⁻¹³到10⁻¹⁰的样品都处于西安 AMS的测量范围之内。如果样品具有较高的¹²⁹I水 平(¹²⁹L/¹²⁷I比值大于10⁻⁹量级),有可能在离子源 内造成交叉污染和记忆效应。对于这类样品,采用 稳定碘载体加入的方法对其进行同位素稀释,最终 样品中的¹²⁹L/¹²⁷I比值处于10⁻¹⁰~10⁻¹¹量级,此水平 AgI 样品中的¹²⁹I 信号在AMS 测试时远高于仪器的



图 2 标准系列样品测定值与已知值对比 Fig.2 Measured results compared with reference values of ¹²⁹I/¹²⁷I (atoms/atoms) ratio in series ¹²⁹I standard samples

本底水平,有利于保证测量精度。因此西安 AMS 的测量范围能够满足日常分析的需求。

为了检验分析质量,我们对丹麦 Risoe 国家实验室的标准、瑞典乌普萨拉大学的 AgI 标准进行了测试。分析结果(图3)表明测量值与已知参考值吻合得很好,误差小于3%。这说明我们的分析结果是可靠的。





Fig.3 Measured results compared with reference values of ${}^{129}I/{}^{127}I$ (atoms/atoms) ratio in standard samples

^{*}样品经过10轮测试,每个样品在每轮测试中分析时间为5min,测量结果为10轮测量值的平均值及1倍标准偏差。 D0460、D0461为丹麦Risoe国家实验室提供的标准样品(Risoe¹²⁹I-st2),D0464、D0466为瑞典乌普萨拉大学提供的标准样品 Uppsala-TIS-standard。实线表示参考值,虚线表示误差范围。

2.3 ¹²⁹I-AMS 分析质量控制

为了监控样品制备与测试环节的质量,我们建 立了样品日常分析规范。西安 AMS 离子源的靶轮 共有50个靶位,每批次测量时,同时放入标准样 品(2~3个),纯金属铌粉样品(2~3个),待测 样品,以及实验流程空白样品。标准样品一方面用 于调节 AMS 的测量参数,以达到最佳测量条件; 另一方面,用于效率刻度,以校正仪器传输效率不 同造成的测量结果偏差。一般采用与待测样品¹²⁹I 水平具有相近量级的标准样品进行校正。纯金属铌 粉样品由于不含¹²⁹I和¹²⁷I,极低¹²⁹I的计数与¹²⁷I 束流反应了仪器的背景噪声,用来监控仪器在测量 过程中是否存在交叉污染。1291水平处在不同量级的 待测样品安排在不同的测量批次,以避免高¹²⁹I水 平样品对低¹²⁹I水平样品可能产生的干扰。在每批 样品制备过程中均要制备空白样品,采用超低¹²⁹I 水平稳定碘经过与待测样品一致的实验流程制备, 用于监控样品制备环节中有没有受到污染,稳定碘 由丹麦 Risoe 国家实验室提供, 空白校正通过扣除 空白样品的测量值完成。

由于¹²⁵I与¹²⁷I、¹²⁹I具有相同的化学性质,但 其寿命很短(仅为59.4天),发射低能 Y 射线, 因此¹²⁵I作为示踪剂在样品分析前加入,从而监控 实验各个环节和总流程中碘的回收率,保证实验的 质量并计算最终样品中¹²⁹I浓度。

一个测量批次的结果(图4)表明,标准样品、 待测样品的¹²⁹I/¹²⁷I 比值均在10⁻¹¹量级,远高于空白 (2×10⁻¹³),说明实验流程可靠,未对空白造成污 染,待测样品扣除流程空白,用标准样品校正AMS 测量结果。Nb 粉中的¹²⁹I 计数在5分钟的测量时间 内大约为0~5,¹²⁷I 在5分钟内电荷水平为10⁻⁸ 库仑, 远低于标准样品的¹²⁹I 计数(10²~10³ counts/5min) 和¹²⁷I 电荷(10⁴~10⁻⁵ 库仑)的水平,表明 Nb 粉在 测量时未受到污染,测量金属 Nb 粉可作为测量过 程监控的有效方法。

3 ¹²⁹I-AMS 分析的样品制备

环境和地质样品中的碘大多处于微量水平,仅 有少数环境样品具有较高的碘浓度,例如海藻、卤 水。因此必须用化学方法分离样品中的碘并加以富 集,最终制备为 AgI 沉淀。西安加速器质谱中心 ¹²⁹I 实验室已经建立了多种样品分离制备方法,包 括溶剂萃取、高温热解后萃取或沉淀、无载体共沉 淀法,分别适用于不同类型的样品,下面对这些方 法做一简单介绍。

实验所用的主要设备包括: 高温热解炉 (Pyrolyser-4 Trio[™], 英国 Raddec 公司); y 放射



图 4 同一测量批次中标准、待测样品、空白¹²⁹I/¹²⁷I 比值以 及铌粉¹²⁹I 计数、¹²⁷I 电荷 *

Fig.4 ¹²⁹I/¹²⁷I (atoms/atoms) ratio of standard, actual, blank samples and ¹²⁹I counts and ¹²⁷I charge in Niobium powder in a batch measurements

*样品经过5轮测试,每个样品在每轮测试中分析时间为 5min,测量结果为5轮测量值的平均值及1倍标准偏差。图(a)中, D0257为标准样品(Risoe¹²⁹I-st2),D0267、D0268为待测样品, D0261为空白样品。图(b)中,D0258、D0300为Nb粉,D0256 为标准样品。

免疫计数器(FJ2021型,西安核仪器厂);精密气动压力机(J13 03/GBWN型,中国奥德铆压设备有限公司)与自行开发的压靶模具,用于靶源压制;碘[¹²⁵I]化钠溶液(成都中核高通同位素股份有限公司,稀释至 2000~3000 Bq·mL⁻¹)。实验所用试剂均为优级纯,溶液用二次去离子水(18.2 MΩ·cm)配制。

3.1 溶剂萃取法分离水样中的碘

西安 AMS 中心建立了水样中微量碘的溶剂萃 取分离方法。水样首先经过过滤,去除悬浮的杂质。 加入 2 mL 1 mol·L⁻¹ NaHSO₃ 溶液,用 HNO₃ 调节 pH 值小于 2,目的是将所有水溶性碘还原为碘离子, 使水样中的碘具有相同的化学形态。向水样中加入 适量¹²⁵I 示踪剂(200~300 Bq),用于监控碘的回 收率。加入 1 mg 稳定碘载体(低¹²⁹I 水平碘试剂, Woodward 公司生产),目的是对微量碘起载带作用, 提高碘分离制备的回收率。将水样转移至分液漏斗, 加入 CCl₄,大约 1 L 样品加入 40~50 mL CCl₄,之 后加入 1 mol·L⁻¹的 NaNO₂ 溶液,并摇动分液漏斗, 碘离子被氧化为碘分子,由于碘分子在 CCl₄中的 溶解度远大于水溶液,分子碘被萃取至有机相,有 机相呈现粉红色或紫色。为了提高回收率,重复进 行萃取工作,直至新加入的 CCl₄萃取后呈无色。 将有机相合并并转入分液漏斗,然后加入1 mol·L⁻¹ 的 NaHSO₃ 溶液,还原有机相中碘分子为碘离子, 使之重新进入水溶液,即为反萃取的过程。向反萃 液中加入1 mL1 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 溶液,生成 AgI 沉淀。在 4000 rpm 的转速下离心以分离 AgI 沉淀, 最后在 60℃下将 AgI 沉淀干燥。

化学回收率通过采用 Y 放射免疫计数器同时 测定所制备的 AgI 沉淀的 ¹²⁵I 计数以及 ¹²⁵I 标准的 计数,进行计算而获得。经过反萃取后,碘的化学 回收率在 70%~90%。制备的 AgI 最终与三倍质量 的铌粉混合后采用压靶系统压入铜靶。由于样品中 加入了稳定碘载体,¹²⁹I/¹²⁷I 的测量结果是加入载体 后稀释的同位素比,经流程空白扣除后,可得到样 品中真实的 ¹²⁹I/¹²⁷I 值。一定体积的水样(体积用 V 表示,单位:L)中 ¹²⁹I 的浓度(用 C_{129} 表示, g·L⁻¹)可通过 ¹²⁹I/¹²⁷I 测量结果 (R)、水样总碘浓 度 (C_1 ,g·L⁻¹)与 ¹²⁷I 的添加量 (W_{127} ,g)来计算: $C_{129}=R \times (W_{127}+C_1 \times V) /V$ 。

采用溶剂萃取方法,有效分离了样品中的碘, 并最终制备成为AgI 沉淀。样品中的碘与载体中的 碘尽管具有不同的¹²⁹I/¹²⁷I 比值,但通过萃取一反萃 取过程,碘元素经过氧化、还原,达到同位素的交 换平衡,AMS 的测量结果反应了经过同位素稀释 后的AgI"混合物"的¹²⁹I/¹²⁷I 比值,而不是未经过 充分平衡的"一部分碘"的¹²⁹I/¹²⁷I 比值,保证了 AMS 测量结果的可信度。另一方面,溶剂萃取方 法在分离碘的同时,能够有效地去除其他元素,并 最终制得较为纯净的AgI 产物,有利于AMS 测量 时获得稳定的¹²⁷I 束流与¹²⁹I 计数。

低水平 Woodward 碘经溶剂萃取法制备(表2), ¹²⁹I/¹²⁷I 测量值与 NSF-Arizona AMS 实验室报道的数 据一致(Biddulph et al, 2000),表明制样方法可靠。 但该测量值比超低水平碘样品(表1)高出一个数 量级。溶剂萃取法的流程空白中的¹²⁹I 计数归因于 分离碘所使用的试剂、大气及玻璃器皿含有的的微 量¹²⁹I,以及稳定碘载体中的¹²⁹I。化学流程空白用 于校正所有样品¹²⁹I/¹²⁷I 的测量值。

3.2 高温热解法分离固体样品中的碘

西安加速器质谱中心¹²⁹I实验室配备了经过改造的高温热解炉(英国 Raddec 公司),用于分离

Table 2 Comparation of analytical results of samples prepared by different methods					
样品编号	样品信息	制备方法	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I比值参考值	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I比值测量值	
XA-I090078	Woodward 碘	溶剂萃取法 ^{a)}	$(2.1 \pm 0.3) \times 10^{-13}$	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-13}$	
XA-I100148	¹²⁹ I 标准	高温热解法;无载	$(1.14\pm0.05)\times10^{10}$	$(1.06 \pm 0.03) \times 10^{-10}$	
XA-I100149	¹²⁹ I 标准	体共沉淀法 b)	$(1.14 \pm 0.05) \times 10^{-10}$	$(1.16 \pm 0.08) \times 10^{-10}$	

表 2 不同样品制备方法的测量结果*

^{*}样品经过5轮测试,每个样品每轮分析时间为5min,测量结果为5轮测量值的平均值及1倍标准偏差。a)Woodward 碘 用于溶剂萃取法的流程空白制备,加入2mg载体,参考值为美国亚利桑那大学加速器实验室对Woodward碘的实测值经普渡 大学标准校正的结果(Biddulph et al, 2000); b)0.1g碘的标准(Risoe¹²⁹I-st1)用高温热解法和共沉淀法制备。

固体样品中的碘。图 5 所示为热解炉的示意图。热 解炉工作管出口采用细管,并直接与鼓泡捕集器连 接,高温热解炉外工作管与捕集器距离小于 2 cm。 考虑了碘的物理化学特性,特别是碘易凝华的特点, 这些改造避免了碘在工作管壁的吸附和沉积以及在 塑料管(原设计采用塑料管连接工作管与捕集器) 上的吸附,避免造成样品损失与交叉污染。经改造 后的高温热解炉成功应用于¹²⁹I的分析。





样品首先在 90~100℃下干燥,然后研磨并过 200目的筛子,精确称量 20.0g样品放入石英舟内, 加入一定量 ¹²⁵I示踪剂(1000~2000 Bq)与样品充 分混合。石英舟放入工作管内,置于热解炉燃烧区 的第一温区。根据样品类型不同,高温热解炉采用 不同的升温方式,以保证对碘的最优分离效率以及 仪器的稳定性,例如黄土样品采用特定的工作曲线 (罗茂益等, 2011)。

捕集器内装入 30~35 mL 的 0.5 mol·L⁻¹ NaOH-0.02 mol·L⁻¹ NaHSO₃ 溶液作为捕集液,热解反应所 释放的碘被载气转移并与捕集液发生化学反应而被 吸收,碘的回收率通过¹²⁵I 监测,这一方法对碘的 分离效率高于 95%。由于热解分析系统包含 4 个 炉位,一批可以同时处理 4 个样品,高温热解流程 需要 3~4 h,如果一天运行 2 批,则可处理 8 个样 品,处理效率远高于国际上许多实验室(例如丹麦 Risoe 实验室)所采用的单管热解分析装置(Hou et al, 2009)。这一优势在分析大批量样品时十分显著。通过热解分离后,取出1mL的捕集液分装于10mL离心管用于总碘测定。剩余的溶液用于分离捕集的碘。对捕集液的处理,可采用溶剂萃取法,或无载体样品制备方法(Hou et al, 2010)。标准样品(表2)的分析结果与参考值一致性很好,表明这一方法可靠。

3.3 无载体碘共沉淀分离方法

在低碘含量样品的¹²⁹I分析中,目前国际上普 遍采用稳定碘载体加入法分离样品中的微量碘。该 制样方法十分成熟,适用于具有较高¹²⁹I水平样品 的制备(>10⁻¹⁰),利用这一方法,已经开展了多领 域的研究并取得了系列研究成果。然而对于地球环 境科学和地质学中常见的低¹²⁹I水平样品,往往碘 含量也较低,用常规的方法制备这类样品,稳定碘 载体试剂中含有的微量¹²⁹I 掩盖了低¹²⁹I 样品中的真 实信号,导致难以应用。因此开发一种适合于低碘 含量低¹²⁹I 水平微量样品制备的无载体制样方法十 分重要。

Yiou et al (2004) 报道了利用元素碘可与银粉 反应形成稳定化合物,并吸附于银粉上的特点, 分离溶液中的碘,该方法已用于分离小体积海 水(<100 mL)中的碘,但未报道其对碘的分离效率。 我们通过实验发现,对于 30 mL 捕集液该方法的分 离效率小于 30%,因此不适合对低碘含量溶液中碘 的分离。

西安加速器质谱中心¹²⁹I 实验室创新性地开发 了低碘含量样品中微量碘的无载体分离制样方法, 该方法采用 AgCl 与 AgI 共沉淀实现碘的高效分离, 包括大体积水样离子交换处理后的无载体共沉淀分 离制备,以及固体样品高温热解后的无载体共沉淀 分离制备。这一方法的详细化学流程、可靠性、 化学机理、测量方法、实验条件的优化以及沉积 物样品分析研究等方面已有详细介绍(Hou et al, 2010)。

这一无载体AgI-AgCl 共沉淀方法的意义在于, 解决了低碘含量样品中超低水平¹²⁹I 的分离和 AMS 测定制备技术难题,为利用 AMS 分析核前时代样 品与低污染水平的地质和环境样品中的¹²⁹I 提供了 基础技术方法。

这一新的制样方法还打破了我们过去的认识, 即对于¹²⁹I-AMS分析,国际上普遍在化学制样时尽 可能制备较为纯净的 AgI 样品,甚至采用氨水洗掉 可能存在的 AgCl (Buraglio et al, 2000)。新方法 应用中,AMS测量¹²⁹I/¹²⁷I 比值时,AgI 纯度不够 (如 AgCl 的存在)并不会影响测量结果。共沉淀方法 已证明是一种可靠的方法,实现了无稳定碘载体的 加入 (Hou et al, 2010)。

4 ¹²⁹I 在核环境安全监测中的应用

放射性碘与稳定碘具有相同的化学性质,十分 活泼,易挥发到空气中,离子形态的碘易溶于水, 并随水迁移。¹²⁹I是核燃料的裂变产物,产生于核 反应堆运行时²³⁵U和²³⁹Pu的中子诱发裂变。通常 反应堆运行时,¹²⁹I滞留于燃料包壳内,不会释放 到环境中。一旦核设施的核燃料发生泄漏,放射性 碘就很容易释放到环境中并发生扩散。另一方面, ¹³¹I、¹³²I、¹³³I等短寿命核素尽管危害很大,但很快 衰变,如果事故当时没有及时进行检测,则事后将 难以对其进行直接检测。¹²⁹I可以作为理想的示踪 剂监测核设施(如核电站)周围环境放射性水平, 评估是否存在放射性污染,还可用于重建¹³¹I等短 寿命碘和其他放射性核素的环境水平。

欧洲、美国、日本等发达地区的相关研究未发 现核电厂周围有显著的¹²⁹I浓度的增加,这可能归 因于以下几个方面。核燃料后处理厂释放了大量的 ¹²⁹I,造成欧洲核电厂周围的¹²⁹I主要来源于英法两 座最大的核燃料后处理厂的排放,切尔诺贝利事故 在西欧地区的信号以及英国温斯克尔核事故在爱尔 兰的信号被来自后处理厂的强信号所掩盖而难以分 辨。另一方面,大气核爆炸产生的¹²⁹I通过大气扩 散并最终沉降于地表,也掩盖了一定区域内微小来 源的¹²⁹I信号。已有的个别研究表明,我国环境¹²⁹I 水平低于欧洲表层环境 2 个数量级及以上(Hou et al, 2000;李柏等,2005),因而核活动释放出的 ¹²⁹I信号用超高灵敏度的AMS 易于分辨。目前我们 实验室正在对我国环境¹²⁹I本底水平进行分析,调 查结果不但对以后¹²⁹I的核安全监测十分重要,并 有助于确定我国环境¹²⁹I的来源。

我们分析了我国一个核电站周围的环境样品, 图 6 所示为这个核电站某排水口附近及距排水 口 2 km、10 km 处表层海水样品的分析数据。所获 得的¹²⁹I/¹²⁷I比值范围为(0.8~1.1)×10⁻¹⁰,没有发 现这三个采样点有明显的区别。这一结果与中国海 岸(青岛、湛江、厦门、威海)1996—1998年采 集的海藻样品的分析结果(1.1~4.1)×10⁻¹⁰(Hou et al, 2000) 基本一致, 与 1999 年采集的中国青 岛附近海水分析结果 6.1×10⁻¹⁰ 无显著差别(李柏 等,2005),也与2006年采集的日本北部青森县 附近海水分析结果 0.65×10⁻¹⁰、日本富士湾海水 分析结果 0.86×10⁻¹⁰ 没有显著差别(Suzuki et al, 2008)。这说明没有明显可测量的¹²⁹I从核电厂排 放到海水中。¹²⁹I为我国核环境安全监测提供了一 种新手段,要全面系统地开展此方面的监测,还需 要对不同类型的样品进行连续采样分析。





Fig.6 Analytical results of ¹²⁹L/¹²⁷I atom ratio in environmental samples at one nuclear power plant in China

*样品经过5轮测试,每个样品每轮分析时间为5min,测量结 果为5轮测量值的平均值及1倍标准偏差。采样时间为2007年7月, 采用溶剂萃取法制备,海水样品量各1L,Woodward碘载体加入量 为2mg,海水总碘浓度采用ICP-MS分析。

¹²⁹I 除了在环境示踪方面具有重要意义,在地质年代学中的应用同样具有重要的科学意义。然而要把 ¹²⁹I 用作地质年代计,必须首先研究清楚测年的基本参数之一,¹²⁹I/¹²⁷I 的初始值,即人类核活动前的 ¹²⁹I 水平。用于初始值研究的样品的 ¹²⁹I 水平 很低,往往总碘含量也低,传统的加载体制样方 法由于会向样品中引入微量的 ¹²⁹I,因此不适合此 类样品的分析。我们已利用新建立的无载体方法开展了一些探索工作(Zhou et al, 2010; Hou et al, 2010),所分析的 ¹²⁹I/¹²⁷I 比值比目前报道的海洋沉 积物的初始值高。因此,陆地环境初始值并不是一 个容易解决的科学问题,目前这一研究正在进行中。

5 结论

1)¹²⁹I 作为一种极为重要的放射性核素,可用 于环境示踪研究和地质年代为 2~80 Ma 的地质样品 的年代测定。

2)西安加速器质谱中心¹²⁹I实验室建立了水 样、土壤、植物等不同类型样品的¹²⁹I分析方法, ¹²⁹I/¹²⁷I测量灵敏度为2×10⁻¹⁴,能够满足日常分析 需求。

3)¹²⁹I 实验室创新性地开发了低碘含量样品中 微量碘的无载体分离制样方法,解决了低碘含量样 品中超低水平¹²⁹I 的分离和 AMS 测定制备技术难 题,为利用 AMS 分析核前时代样品与低污染水平 的地质和环境样品的¹²⁹I 提供了基础技术方法。

4)利用新建立的方法分析了我国一个核电站 周边环境的¹²⁹I水平,分析结果与报道的大范围环 境中大气沉降本底水平一致,这说明没有明显可测 量的¹²⁹I从核电厂排放到海水中,其周边环境基本 安全可靠。核前时代的¹²⁹I水平是建立¹²⁹I地质定 年方法的第一步,这一方面的研究正在进行中。

致谢:感谢加速器质谱中心全体人员在¹²⁹I实验室 建设与发展过程中给予的支持。感谢李琳琅与赵稳 年高级工程师的大力帮助,以及王海峰、李怀斌、 梁旺国的共同努力。感谢赵晓雷研究员的指导。

参考文献

- 崔安智,郭景儒,唐培家,等.1992.放射化学中子活化分析 法测定高放废液中的¹²⁹I[J]. 原子能科学技术,26(2): 48-51.
- 郭起凤,陈璋如,赵云龙,等.1994.从铀矿床及地下水中提 取及纯化¹²⁹I及³⁶Cl的化学方法及应用[J]. *铀矿地质*, 10(4):242-248.
- 何 明,姜 山,蒋菘生,等.1997.加速器质谱法测定¹²⁹I 的研究[J]. *原子能科学技术*,31(4):301-306.
- 蒋崧生,姜山,郭宏,等.1994. 铀矿床中的¹²⁹I 核素研 究[J]. *原子能科学技术*, 28(2):105-107.
- 蒋菘生,何明,谢运棉,等.2000.环境中¹²⁹I的AMS方法测定[J]. 核技术,23(1):43-46.
- 李 柏,章佩群,陈春英,等.2005.加速器质谱法测定环境 和生物样品中的¹²⁹I [J]. 分析化学,33(7):904-908.
- 李金英,姚继军.2000.¹²⁹I分析方法进展[J]. *同位素*,13(1): 28-35.
- 刘广山, 纪丽红. 2010.¹²⁹I的海洋放射年代学及其他应用研 究进展 [J]. *台湾海峡*, 29(1): 140-147.
- 罗茂益,周卫健,侯小琳,等.2011.土壤样品中低水平¹²⁹I 的无载体共沉淀分离及加速器质谱测定[J].分析化学,

39(2): 193-197.

- 武振坤, 卢雪峰, 赵晓雷, 等. 2008. 西安加速器质谱仪的运 行和工作状况 [J]. *原子能科学技术*, 42(S1): 273-275.
- 谢运棉,班 莹,蒋菘生,等.1998. 用串列加速器质谱计测 定环境水中¹²⁹I的浓度[J]. *辐射防护*,3:87-88.
- 张彩虹, 宋海龙, 任晓娜. 2002. 核设施液态流出物中¹²⁹I的 测定 [J]. 核化学与放射化学, 24(4): 210-213.
- Aldahan A, Alfimov , Possnert G. 2007. ¹²⁹I anthropogenic budget: Major sources and sinks[J]. *Applied Geochemistry*, 22: 606-618.
- Biddulph D L, Beck J W, Burr G S, et al. 2000. Measurement of the radioisotope ¹²⁹I at the NSF-Arizona AMS laboratory[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172: 693-698.
- Buraglio N, Aldahan A, Possnert G. 2000. Analytical techniques and applications of ¹²⁹I in natural water[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172: 518-523.
- Fabryka-Martin J, Bentley H, Elmore D, et al. 1985. Natural iodine-129 as an environmental tracer[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 337-347.
- Fehn U, Holdren G R. 1986. Determination of natural and anthropogenic ¹²⁹I in marine sediments[J]. *Geophysical Research Letters*, 13(1): 137-139.
- Fehn U, Moran J E, Snyder G T, et al. 2007. The initial ¹²⁹I/I ratio and the presence of 'old' iodine in continental margins[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 259(1): 496-502.
- Hou X L, Aldahan A, Nielsen S, et al. 2007. Speciation of ¹²⁹I and ¹²⁷I in Seawater and Implications for Sources and Transport Pathways in the North Sea [J]. *Environ Sci Technol*, 41: 5993-5999.
- Hou X L, Dahlgaard H, Nielsen S P, et al. 2000. Iodine-129 in human thyroids and seaweed in China[J]. *The Science of the Total Environment*, 246: 285-291.
- Hou X L, Dahlgaard H, Nielsen S P. 2000. Iodine-129 time series in Danish, Norwegian and northwest Greenland coast and the Baltic Sea by Seaweed[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51:571-584.
- Hou X L, Hansen V, Aldahan A, et al. 2009. A review on ¹²⁹I speciation in the environment[J]. *Anal Chim Acta*, 632: 181-196.
- Hou X L, Zhou W J, Chen N, et al. 2010. Determination of Ultralow Level ¹²⁹I/¹²⁷I in Natural Samples by Separation of Microgram Carrier Free Iodine and Accelerator Mass Spectrometry Detection[J]. *Anal Chem*, 82: 7713-7721.

- Jiang S S, Chang Z Y, Zhao M, et al. 2005. New measurement of ¹²⁹I in IAEA-375 reference material[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 264(3): 549-553.
- Lu X F, Gottdang A, Zhao X L, et al. 2008. Improvements on the SO110 negative ion sputter source[R]. The 11th International Conference on AMS, Roma, poster.
- Moran E J, Fehn U, Hanor J S. 1995. Determination of source ages and migration patterns of brines from the U.S. Gulf Coast basin using ¹²⁹I[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (24): 5055-5069.
- Moran E J, Fehn U, Teng T D. 1998. Variations in ¹²⁹I/¹²⁷I ratios in recent marine sediments: evidence for a fossil organic component[J]. *Chemical Geology*, 152: 193-203.
- NCRP. 1983. Iodine-129: Evaluation of Releases from Nuclear Power Generation[R]. Report of National Council on Radiation Protection and Measurements, Bethesda MD.
- Paul M, Fink D, Hollos G, et al. 1987. Measurement of ¹²⁹I concentration in the environment after the Chernobyl reactor accident[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 29: 341-345.
- Raisbeck G M, Yiou F, Zhou Z Q, et al. 1995. ¹²⁹I from nuclear fuel reprocessing facilities at Sellafield (U.K.) and La Hague (France); potential as an oceanographie tracer[J]. *Journal of Marine Systems*, 6(5-6): 561-570.
- Schmidt A, Schnabel C, Handl J, et al. 1998. On the analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental materials by accelerator mass spectrometry and ion chromatography[J]. *The Science of the Total Environment*, 223: 131-156.
- Suzuki T, Kabuto S, Amano H, et al. 2008. Measurement of iodine-129 in seawater samples collected from the Japan Sea area using accelerator mass spectrometry: Contribution of nuclear fuel reprocessing plants[J]. *Quaternary*

Geochronology, 3: 268-275.

- Szidat S, Schmidt A, Handl J, et al. 2000. Iodine-129: Sample preparation, quality control and analyses of pre-nuclear materials and of natural waters from Lower Saxony, Germany[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 172: 699-710.
- Tomaru H, Lu Z L, Snyder G T, et al. 2007. Origin and age of pore waters in an actively venting gas hydrate field near Sado Island, Japan Sea: Interpretation of halogen and ¹²⁹I distributions[J]. *Chemical Geology*, 236: 350-366.
- Yiou F, Raisbeck G M, Zhou Z Q. 1994. ¹²⁹I from nuclear fuel reprocessing; potential as an oceanographic tracer[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 92(1-4): 436-439.
- Yiou F, Raisbeck G, Imbaud H. 2004. Extraction and AMS measurement of carrier free ¹²⁹I/¹²⁷I from seawater[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 223-224: 412-415.
- Zhou W J, Hou X L, Chen N, et al. 2010. Preliminary Study of radioisotope ¹²⁹I application in China using Xi'an Accelerator Mass Spectrometer[J]. *International Nuclear Chemistry Society News*, 7(1): 9-23.
- Zhou W J, Lu X F, Wu Z K, et al. 2007. New results on Xi'an-AMS and sample preparation systems at Xi'an-AMS center[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 262: 135-142.
- Zhou W J, Zhao X L, Lu X F, et al. 2006. The 3MV multielement AMS in Xi'an, China: Unique features and preliminary tests[J]. *Radiocarbon*, 48: 285-293.