

# 基于 $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-CaCO}_3$ 载带的水中 $^{228}\text{Ra}$ 的 $\gamma$ 能谱分析方法

夏明明<sup>1,2</sup>, 梁永广<sup>1</sup>, 於国兵<sup>3</sup>, 陈志<sup>1,\*</sup>

(1. 中国科学技术大学 物理学院, 安徽 合肥 230027;

2. 中国核动力研究设计院 核反应堆系统设计技术重点实验室, 四川 成都 610213;

3. 安徽省辐射环境监督站, 安徽 合肥 230071)

**摘要:**建立了一种基于  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-CaCO}_3$  载带的水中  $^{228}\text{Ra}$  的  $\gamma$  能谱分析方法, 适用于环境水中  $^{228}\text{Ra}$  的分析。采用  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-CaCO}_3$  共沉淀法富集水中的  $^{228}\text{Ra}$ , 将富集后的  $^{228}\text{Ra}$  采用  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  共沉淀法进一步载带,  $^{133}\text{Ba}$  示踪法确定  $^{228}\text{Ra}$  的全程回收率, 使用高纯锗  $\gamma$  谱仪测量与  $^{228}\text{Ra}$  达到放射性平衡的衰变子体  $^{228}\text{Ac}$  的特征  $\gamma$  能量, 从而获得  $^{228}\text{Ra}$  的分析结果。通过对 5 L 水样的加标验证可知,  $^{228}\text{Ra}$  回收率为 81.8%~87.5%, 加标水样测量结果与添加量的相对偏差为 1.7%~5.3%, 此方法的探测限为 57.2 mBq/L。

**关键词:**  $^{228}\text{Ra}$ ;  $\gamma$  能谱分析; 方法回收率; 探测限

中图分类号: TL99; O657.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2020)09-1699-05

doi: 10.7538/yzk.2019.youxian.0743

## $\gamma$ Spectrometry Analysis Method for $^{228}\text{Ra}$ in Water Based on $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-CaCO}_3$ Carrier

XIA Mingming<sup>1,2</sup>, LIANG Yongguang<sup>1</sup>, YU Guobing<sup>3</sup>, CHEN Zhi<sup>1,\*</sup>

(1. School of Physics Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

2. Science and Technology on Reactor System Design Technology Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China;

3. Anhui Radiation Environment Supervision Station, Hefei 230071, China)

**Abstract:** The  $\gamma$  spectrometry analysis method for  $^{228}\text{Ra}$  in water based on  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-CaCO}_3$  carrier was developed, which is suitable for the analysis of  $^{228}\text{Ra}$  in environmental water. The enrichment method of  $^{228}\text{Ra}$  in water was carried out by  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-CaCO}_3$  co-precipitation method. The enriched  $^{228}\text{Ra}$  was further loaded by  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  co-precipitation method, and  $^{228}\text{Ra}$  was determined by  $^{133}\text{Ba}$  tracer method. The full recovery rate was measured using high-purity Ge  $\gamma$  spectrometer to measure the characteristic  $\gamma$  energy of the decaying daughter  $^{228}\text{Ac}$ , which reached the radioactive equilibrium with  $^{228}\text{Ra}$ ,

收稿日期: 2019-10-09; 修回日期: 2019-12-20

作者简介: 夏明明(1994—), 女, 河南周口人, 硕士研究生, 从事辐射防护与环境保护研究

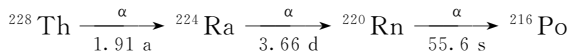
\* 通信作者: 陈志, E-mail: zchen@ustc.edu.cn

网络出版时间: 2020-03-23; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2044.TL.20200320.1321.006.html>

thereby obtaining the analysis result of  $^{228}\text{Ra}$ . Through the calibration of 5 L water sample, it is known that the recovery rate of  $^{228}\text{Ra}$  is in the range of 81.8%–87.5%. The relative deviation of the water sample measurement is 1.7%–5.3%, and the detection limit of this method is 57.2 mBq/L.

**Key words:**  $^{228}\text{Ra}$ ;  $\gamma$  spectrometry analysis; method recovery rate; detection limit

Ra 与其他碱土金属(Ca、Sr、Ba)的化学性质和生物学行为相似,通过饮用水获得的 Ra 易沉积在人体骨骼,对人体进行持续内照射,增加人体受照剂量。因此,水中 Ra 同位素的测定极为重要<sup>[1-2]</sup>。 $^{228}\text{Ra}$ 是 $^{232}\text{Th}$ 衰变链的第 1 个子体,为  $\beta$  放射性核素,半衰期较长( $T_{1/2} = 5.75 \text{ a}$ ),



$^{228}\text{Ac}$ 为 $^{228}\text{Ra}$ 的第 1 个衰变子体,也是  $\beta$  放射性核素,其半衰期为 6.13 h,并伴随产生特征  $\gamma$  射线,能量为 911.2 keV (25.8%)。分离纯化后的 $^{228}\text{Ra}$ 放置约 2 d 即能与 $^{228}\text{Ac}$ 达到放射性平衡。

我国目前发布的环境和生物样品中 $^{228}\text{Ra}$ 的分析方法标准,仅《GB 14883.6—2016 食品中放射性物质镭-226 和镭-228 的测定》是有关于 $^{228}\text{Ra}$ 的分析方法<sup>[3-5]</sup>。这种方法以 Pb、Ba 为载体,将分离出的 $^{228}\text{Ra}$ 放置约 2 d,使 $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Ac}$ 达到放射性平衡,萃取法分离出 $^{228}\text{Ac}$ ,在低本底  $\beta$  测量仪上测量,间接测定 $^{228}\text{Ra}$ 的活度,这种方法没有示踪剂,且 $^{228}\text{Ac}$ 的半衰期很短,分离出的 $^{228}\text{Ac}$ 很快衰减。国内其他研究机构提出的关于 $^{228}\text{Ra}$ 的分析方法主要是针对于海水中 $^{228}\text{Ra}$ 的测量,采用 Mn 纤维富集大体积(400 L 以上)海水中的 Ra,并在  $\gamma$  谱上测量<sup>[6-7]</sup>。这种方法富集效率较低,且需对大体积的水样进行富集,不适用于实验室的常规分析。

国外对水中 $^{228}\text{Ra}$ 的分析较多,多采用  $\gamma$  能谱法和液态闪烁体法进行分析。Semkow 等<sup>[8]</sup>采用  $\gamma$  能谱法,通过测量 $^{228}\text{Ra}$ 的衰变子体 $^{228}\text{Ac}$ 进行间接测定, $^{133}\text{Ba}$  作示踪剂可获得较低的探测限,但要求使用超低本底  $\gamma$  能谱仪,对谱仪性能要求较高。Cook 等<sup>[9]</sup>采用液态闪烁体分析 $^{228}\text{Ra}$ ,但无回收率的测量和计算方法。Nour 等<sup>[10]</sup>使用液态闪烁体分析 $^{228}\text{Ac}$ 间

接测量 $^{228}\text{Ra}$ , $^{133}\text{Ba}$  作示踪剂,但前处理方法较复杂。

本研究提出基于  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-CaCO}_3$  载带的  $\gamma$  能谱分析水中 $^{228}\text{Ra}$ 的方法,优化样品的前处理过程,建立 1 套合适的水样中 $^{228}\text{Ra}$ 的富集、回收及测量的方法。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂和仪器

试剂: $^{133}\text{Ba}$ 标准溶液,4 Bq/mL;标准稳定 Ba 溶液,10 mg/mL;Ca、Fe 混合载体溶液,称取 14.5 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  和 20.8 g 无水  $\text{CaCl}_2$ ,溶于 40 mL 水中,加入 40 mL HCl,并用水稀释至 1 L; $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,170 g/L<sup>[3]</sup>;HCl; $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;饱和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液(25 °C)。若无特别说明,所用试剂均为分析纯,所用水均为去离子水。

仪器:美国 Canberra 公司生产的 GC4019 P 型高纯锗  $\gamma$  谱仪,能量响应范围为 2~30 MeV,具有很好的能量分辨率和峰形;抽滤装置,抽滤头直径为 42 mm。

### 1.2 样品前处理

1) 采用  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-CaCO}_3$  载带法富集水中的 $^{228}\text{Ra}$ ,沉淀用 HCl 溶解后,采用  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  共沉淀法载带富集后的 $^{228}\text{Ra}$ ,抽滤  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  共沉淀制备样品;

2) 将过滤后的水样转移到烧杯中,加入 3 mL  $^{133}\text{Ba}$ 溶液作示踪剂,加入 10 mL Ca、Fe 混合载体溶液,搅拌均匀;

3) 再加入 75 mL  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,搅拌 3~5 min,使溶液的 pH 为 9~10,将沉淀静置澄清后,倾倒出上层清液;

4) 将上述沉淀转移到 200 mL 烧杯中,再次静置澄清后,倾倒出上层清液;

5) 往沉淀中加入 10 mL 浓 HCl,使沉淀溶解完全,实现 $^{228}\text{Ra}$ 的富集;

6) 在富集后的液体中加入 1 mL 标准稳定 Ba 溶液;

7) 不断搅拌加入 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液与 5 mL 饱和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 静置 30 min 以上;

8) 将生成的沉淀在抽滤装置上进行抽滤制样, 将滤纸烘干后粘到不锈钢盘片上, 将样品放置约 2 d, 待<sup>228</sup>Ra与<sup>228</sup>Ac达放射性平衡后再在 γ 能谱仪上测量。

### 1.3 分析参数

#### 1) 回收率

由于 Ra 与 Ba 的化学性质非常类似,<sup>133</sup>Ba 可作为测量<sup>228</sup>Ra 的产量示踪剂。<sup>133</sup>Ba 的测量值与添加量的比值是<sup>133</sup>Ba 在样品前处理过程中的回收率,<sup>133</sup>Ba 的回收率等于<sup>228</sup>Ra 的回收率。本研究使用的<sup>133</sup>Ba 特征 γ 射线能量为 356 keV, 该能量的射线强度较高。回收率采用式(1)进行计算。

$$Y_{133\text{Ba}} = \frac{N_{133\text{Ba}}}{\epsilon_{133\text{Ba}} \eta T A_{133\text{Ba}}} \quad (1)$$

式中: $Y_{133\text{Ba}}$  为<sup>133</sup>Ba 示踪法测得的回收率; $N_{133\text{Ba}}$  为<sup>133</sup>Ba γ 射线能量为 356 keV 的全能峰面积的净计数; $\epsilon_{133\text{Ba}}$  为<sup>133</sup>Ba γ 射线能量为 356 keV 的全能峰效率; $\eta$  为<sup>133</sup>Ba γ 射线能量为 356 keV 的发射率, 取 62.1%; $T$  为样品谱的测量时间, s; $A_{133\text{Ba}}$  为加入<sup>133</sup>Ba 的活度, Bq。

#### 2) 活度

<sup>228</sup>Ra 的活度是通过测量<sup>228</sup>Ra/<sup>228</sup>Ac 平衡后<sup>228</sup>Ra 的衰变子体<sup>228</sup>Ac 发射的 γ 射线能量确定的。本研究中采用的<sup>228</sup>Ac 特征 γ 射线能量为 911 keV, 该能量射线的分支比较高, 且附近没有其他干扰核素的全能峰存在。样品中<sup>228</sup>Ra 的活度计算如式(2)所示。

$$A = \frac{N}{\epsilon \eta T Y f} \quad (2)$$

式中: $A$  为待测样品中<sup>228</sup>Ra 的活度, Bq; $N$  为

<sup>228</sup>Ac γ 射线能量为 911 keV 的全能峰面积的净计数; $\epsilon$  为<sup>228</sup>Ac γ 射线能量为 911 keV 的全能峰效率; $\eta$  为<sup>228</sup>Ac γ 射线能量为 911 keV 的分支比, 取 27.7%; $T$  为样品谱的测量时间, s; $Y$  为回收率; $f$  为衰变修正因子。

#### 3) 最小可探测活度浓度

最小可探测活度浓度是评价 1 个放射性分析方法质量的重要参数, 如果待测样品的活度浓度低于最小可探测活度浓度, 则分析结果不可靠。最小可探测活度浓度采用式(3)计算<sup>[11]</sup>。

$$\text{MDA} = \frac{4.66\sqrt{B} + 2.71}{TE_t Y V e^{-\lambda t}} \quad (3)$$

式中:MDA 为最小可探测活度浓度, Bq/L; $T$  为样品测量时间, s; $B$  为与样品相同测量时间内本底的总计数; $E_t$  为仪器的探测效率; $V$  为水样的取样体积, L; $e^{-\lambda t}$  为衰变修正因子, $\lambda$  为衰变常量, $t$  为衰变时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加标量测量结果

采用 Fe(OH)<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 载带法富集水中的<sup>228</sup>Ra, Ba(Ra)SO<sub>4</sub> 共沉淀法进一步载带富集后的<sup>228</sup>Ra, 抽滤共沉淀制备样品源, 测量结果列于表 1。<sup>133</sup>Ba 示踪法计算出的<sup>228</sup>Ra 回收率为 81.8%~87.5%, 平均为 84.7%,<sup>228</sup>Ra 的测量值与实际值之间的相对偏差为 1.7%~5.3%, 平均为 3.7%, 其中测量值均略大于实际添加量, 分析其原因, 可能与 Ra、Ba 两者在水中的溶解度不同有关(BaSO<sub>4</sub> 在水中的溶解度大于 RaSO<sub>4</sub> 的), 造成测得的回收率较实际的偏小, 测量结果略偏大。<sup>228</sup>Ra 的测量值与实际添加量之间相对偏差较小, 说明采用这种方法分析水中的<sup>228</sup>Ra 结果较准确。

表 1 Fe(OH)<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 富集法对应抽滤制样的测量结果

Table 1 Measurement result of Fe(OH)<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> enrichment method corresponding to suction filtration

样品编号	加入 <sup>228</sup> Ra活度/Bq	回收率/%	<sup>228</sup> Ra活度测量值/Bq	相对偏差/%
1	12	87.5	12.6±1.2	4.9
2	12	85.6	12.2±1.1	1.7
3	12	85.1	12.6±1.2	5.3
4	12	81.8	12.3±1.1	2.3
5	12	83.3	12.5±1.0	4.4

## 2.2 水样检测结果

分析的废水样和环境水样为生产锆系列新材料公司的总排口废水、排口附近河流的水以及深度处理废水等样品。这些水样中含有 U、Th、Ba、Sr、Ca、Mg、Fe、K、Na 等元素, pH 为 2~3。

取 5 L 水样, 过滤去除漂浮物及沉降性固体物。采用  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-CaCO}_3$  载带法富集水中的  $^{228}\text{Ra}$  后, 再采用  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  共沉淀法载带  $^{228}\text{Ra}$ , 抽滤  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  共沉淀制备样品源,  $^{133}\text{Ba}$  作示踪剂。待  $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Ac}$  达放射性平衡后, 在  $\gamma$  能谱上测量。水样中  $^{228}\text{Ra}$  的活度浓度结果列于表 2。采用  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-CaCO}_3$  富集水中的  $\text{Ra}$ ,  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  共沉淀法载带  $^{228}\text{Ra}$  的方法探测限为 57.2 mBq/L, 当水中  $^{228}\text{Ra}$  的活度浓度接近方法探测限时, 方法具有较高的不确定度。

表 2 水样中  $^{228}\text{Ra}$  活度浓度的测量结果

Table 2 Measurement result of  $^{228}\text{Ra}$  activity concentration in water sample

采样地点	回收率/%	$^{228}\text{Ra}$ 活度浓度/ (Bq · L <sup>-1</sup> )
总排口	53.9	2.24 ± 0.20
深度处理废水	59.5	9.82 × 10 <sup>-2</sup> ± 3.60 × 10 <sup>-2</sup>
外排口下游 180 m	55.2	1.68 × 10 <sup>-1</sup> ± 9.00 × 10 <sup>-2</sup>
外排口上游 250 m	52.3	<MDA

## 2.3 MDA

由于测量时间不同也会影响 MDA, 不同测量时间与 MDA 的关系如图 1 所示。可看

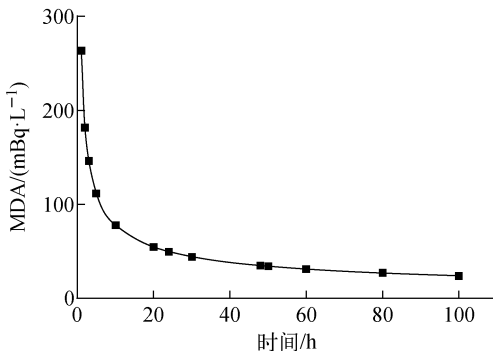


图 1  $\gamma$  谱分析方法中 MDA 与测量时间的关系

Fig. 1 Relationship between MDA and

measurement time in  $\gamma$  spectrum analysis method

出, 在测量时间大于 20 h 时, MDA 不再显著降低, 本研究中测量时间取 20 h。

本研究方法 MDA 为 54.7 mBq/L, 低于刘广山等<sup>[7]</sup>在  $\gamma$  能谱上分析  $^{228}\text{Ra}$  方法的探测限 (MDA = 120 mBq/L)。刘广山等的方法适用于大体积 (400 L 以上) 海水中  $^{228}\text{Ra}$  的测量, 但样品的富集效率较低, MDA 也相对较高。本方法优化样品的前处理方法, 具有较低的 MDA, 但不适用于大体积水的测量, 只适用于实验室的常规分析。

## 3 结论与展望

本文建立了基于  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-CaCO}_3$  载带的水中  $^{228}\text{Ra}$  的  $\gamma$  能谱分析方法。此方法相对于国家标准中  $^{228}\text{Ra}$  的分析方法, 样品前处理方法简单, 缩短了放化前处理周期, 能避免复杂的放化处理过程, 提高了工作效率。本方法回收率高, 测量结果准确度高, 能满足环境水中  $^{228}\text{Ra}$  的分析测定需求。但采用这种方法分析废水中的  $^{228}\text{Ra}$ , 回收率偏低。下一步可开展该方法对不同水样 (如存在的核素种类和含量等不同) 在不同条件 (如 pH 值不同) 下的回收率稳定性研究。

## 参考文献:

- [1] 沙连茂. 环境样品中 Ra 分析的基本知识与实践经验[J]. 辐射防护通讯, 2016, 36(2): 1-16.  
SHA Lianmao. Basics and practical experience of radium analyses in environmental samples[J]. Radiation Protection Bulletin, 2016, 36(2): 1-16 (in Chinese).
- [2] JIA G, TORRI G, OCONE R. Determination of radium isotopes in soil samples by alpha-spectrometry[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007, 273(3): 779-783.
- [3] 国家环境保护总局. GB/T 11214—1989 水中 Ra-226 的分析测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [4] 国家环境保护总局. GB 11218—89 水中 Ra 的  $\alpha$  放射性核素的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [5] 国家环境保护总局. GB 14883. 6—2016 食品中放射性物质 Ra-226 和 Ra-228 的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [6] 王芬芬, 门武, 刘广山. 北黄海水体的  $^{226}\text{Ra}$  和

- $^{228}\text{Ra}$ [J]. 台湾海峡, 2010, 29(2): 265-276.
- WANG Fenfen, MEN Wu, LIU Guangshan.  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in seawater of the North Yellow Sea[J]. Oceanography in Taiwan Strait, 2010, 29(2): 265-276(in Chinese).
- [7] 门武, 刘广山, 陈敏, 等. 中国东海的 $^{224}\text{Ra}$ [J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2011, 36(6): 999-1 008.
- MEN Wu, LIU Guangshan, CHEN Min, et al.  $^{224}\text{Ra}$  in the seawater of the East China Sea[J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2011, 36(6): 999-1 008 (in Chinese).
- [8] SEMKOW T M, PAREKH P P, SCHWENKER C D, et al. Low-background gamma spectrometry for environmental radioactivity[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2002, 57(2): 213-223.
- [9] COOK M, KLEINSCHMIDT R. Simultaneous determination of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in water by liquid scintillation spectrometry[J]. Australian Journal of Chemistry, 2011, 64(7): 880-884.
- [10] NOUR S, EL-SHARKAWY A, BURNETT W C, et al. Radium-228 determination of natural waters via concentration on manganese dioxide and separation using Diphonix ion exchange resin [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2004, 61(6): 1 173-1 178.
- [11] JIA G, JIA J. Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: A review of analytical methodology [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2012, 106: 98-119.