

基于锶(Sr)树脂处理的对环境水样中 ^{210}Pb 活度分析研究

李双双, 王金龙, 闻德运, 何旭, 於国兵

安徽省辐射环境监督站, 安徽 合肥 230071

摘要: 目的 为快速准确测量环境水中 ^{210}Pb , 利用锶(Sr)树脂分离纯化环境水中的 Pb。方法 对 7 个环境地表水样品与 2 个加标样品的分析表明, 锶(Sr)树脂分离纯化方法的环境样品的化学回收率范围为 84.13% ~ 95.48%, 加标样品的化学回收率范围为 92.47% ~ 94.11%。与强碱性阴离子交换树脂分离纯化方法进行对比, 两种方法分析结果的相对偏差范围为 -18.59% ~ 8.80%, 而强碱性阴离子交换树脂分离纯化方法的环境样品的化学回收率范围为 45.24% ~ 81.99%, 加标样品的化学回收率范围为 65.78% ~ 71.25%。从实验操作难易、分析周期长短对上述两种方法进行对比分析。结果 锶(Sr)树脂分离纯化方法化学回收率较高、稳定性较好。结论 锶(Sr)树脂可用于环境水样 ^{210}Pb 的测量分析。

关键词: ^{210}Pb 放射性活度; 锶(Sr)树脂; 分离

中图分类号: O615.13 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2017)06-0698-04

Analysis of ^{210}Pb determination in environmental water using a Sr - resin column

LI Shuangshuang, WANG Jinlong, WEN Deyun, HE Xu, YU Guobing

Environmental Radiation Surveillance Station, Environmental Protection Department of the Anhui Province, Hefei 230071 China

Abstract: **Objective** To determinate ^{210}Pb in environmental water using a Sr-resin column. **Methods** The study selected 7 environmental water samples and 2 samples of added standard radionuclide source. The Sr-resin column was used for radio-chemical separation and ^{210}Pb is measured by Alpha-beta counter. Meanwhile, it was Compared with using an anion exchange resin. The range of chemical recovery of environmental water samples using a Sr-resin column is 84.13% ~ 95.48%. The range of chemical recovery of samples of added standard radionuclide source is 92.47% ~ 94.11%. Meanwhile, the range of chemical recovery of environmental water samples using an anion exchange resin column is 45.24% ~ 81.99%, the range of chemical recovery of samples of added standard radionuclide source is 65.78% ~ 71.25%. **Results** The advantages of this method are higher chemical recovery and stable. **Conclusion** The Sr-resin column can be used for analysis of ^{210}Pb determination in environmental water samples.

Key words: Radioactivity of ^{210}Pb ; Sr-Resin Column; Separation

放射性核素 ^{210}Pb 广泛存在于周围环境中, 通过吸入、食入等方式或经皮肤、伤口接触等进入人体内, 其中食入是 ^{210}Pb 进入人体内的主要途径, 对人体造成内照射危害。水中 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 通过直接饮用和食物链两种方式进入人体, 产生的有效剂量占天然辐射照射所致有效剂量的比例达到 80% 以上, 同时, ^{210}Pb 的子体 ^{210}Po 属于高放射性、高化学毒性的放射性元素, 若进入人体内, 会造成内照射伤害, 引起中毒或急性放射疾病, 这些都引起社会的广泛关注^[1-6]。因此, 了解环境水体中 ^{210}Pb 的放射性水平, 分析环境水样中放射性

核素 ^{210}Pb 的活度浓度是十分必要的。

目前行业中现行分析环境水中的 ^{210}Pb 的监测方法是 1994 年 10 月 24 日发布的《水中铅-210 的分析方法》^[7]与《环境水中 ^{210}Pb 核素放射性活度的快速分析方法》^[8]。两者的测量原理均是通过测量 ^{210}Pb 的子体 ^{210}Bi 的 β 射线的放射性, 获得 ^{210}Pb 的活度浓度, 测量周期均是一个月。但是前者的缺点是无法确定 ^{210}Bi 的回收率, 实验的精密度较差, 不利于及时分析环境样品中 ^{210}Pb 的活度浓度。后者的方法依据是《Standard Test Method for Lead-210 in water》(《水中 ^{210}Pb 的标准测试方法》)^[9], 美国材料与实验协会标准, 编号为 (D7535-2009), 该方法可以通过确定整个分析过程的 Pb 的化学回收率, 提高实验分析的准确度, 弥补了

基金项目: 安徽省省级环保科研项目 (2015-006)

作者简介: 李双双 (1983-), 女, 安徽宿州人, 工程师, 硕士, 主要从事辐射防护与环境保护工作。

通讯作者: 於国兵, E-mail: yuguobing@sina.com

前者的不足。

《环境水中²¹⁰Pb 核素放射性活度的快速分析方法》采用强碱性阴离子交换树脂分离 Pb, 随着新型材料的研发, 快速有效分离纯化 Pb 成为可能, 特别是锶(Sr)树脂。本文研究利用新型材料锶(Sr)树脂分析测量地表水中的²¹⁰Pb, 并与强碱性阴离子交换树脂方法进行对比。

1 实验试剂与仪器设备

1.1 实验试剂 高锰酸钾溶液、过氧化氢、盐酸、硝酸、氨水、硫酸、饱和硫酸钠溶液、无水乙醇、氨水(NH₃·H₂O)、Pb 载体(含量为 10 mgPb/mL)、Fe 载体(含量为 20 mgFe/mL)、柠檬酸铵溶液(0.05 mol/L)、碳酸铵固体、²¹⁰Pb-²¹⁰Bi 平衡标液(Eckert & Ziegler Analytics 生产)、闪烁液(Ultima Gold™ AB, PerkinElmer Inc. 生产)、抗坏血酸溶液(1 mol/L)等, 除特别说明外, 制样时均使用分析纯试剂, 水为去离子水。

1.2 仪器设备 BH1227 型低本底测量仪(北京中核核仪器厂)、电子天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司)。

2 实验步骤

2.1 Sr 树脂色层柱分离纯化 Pb 步骤 ①加入铅载体, 用于确定 Pb 的化学回收率。量取 5 L 样品(pH 值为 2), 加入 20 mg 铅载体, 边搅拌边滴加高锰酸钾溶液, 直至呈现浅红色。②富集水中 Pb。加入 100 mg 铁载体, 滴加氨水, 直至 pH 值为 8.5~9.2, 吸附载带水中的²¹⁰Pb 和稳定铅, 用 10 mL 2.0 mol/L HCl 盐酸溶解沉淀, 10 mL 2.0 mol/L HCl 盐酸清洗滤纸, 清洗液合并入烧杯中。③分离纯化 Pb。分离纯化 Pb 的步骤^[10]具体操作如下: 首先预处理 Sr 树脂色层柱: 使用 10 mL 2 mol/L HCl 对 Sr 树脂色层柱进行预处理, 使得树脂床的环境为 2 mol/L HCl; 预处理结束后, 向 Sr 树脂色层柱中倒入上述溶解液, 通过重力作用流过色层柱; 溶解液过柱完毕后, 向色层柱中加入 10 mL 2 mol/L HCl, 分离溶解液中²¹⁰Bi; 然后依次加入 10 mL 1 mol/L HNO₃、20 mL 0.1 mol/L HNO₃, 分离溶解液中的²¹⁰Po; 最后向色层柱中加入 20 mL 0.05 mol/L 柠檬酸铵溶液, 洗涤²¹⁰Pb, 保留流出液。向上述流出液中加入(NH₄)₂CO₃ 固体, 生成 PbCO₃ 沉淀。④确定 Pb 化学回收率。用差重法计算化学回收率。⑤测量。样品放置一个月后, 在 BH1227 型低本底测量仪进行测量。

2.2 强碱性阴离子交换树脂分离纯化 Pb 步骤 富集

水中 Pb、确定 Pb 化学回收率与测量步骤同 2.1。水样中的 Pb 富集后, 用 10 mL 1.5 mol/L HCl 盐酸溶解沉淀, 10 mL 1.0 mol/L HCl 盐酸清洗滤纸, 清洗液合并入烧杯中。将上述溶解液交换柱储液池中, 用少量 1.0 mol/L HCl 清洗烧杯, 控制过柱速度为 15~20 s 每滴。溶液流过玻璃纤维至树脂界面后加入 40 mL 1.0 mol/L HCl 继续过柱, 待溶液流过玻璃纤维至树脂界面后再加入 100 mL 1.0 mol/L HCl 继续过柱。当溶液流过玻璃纤维至树脂界面后加入 10 mL 去离子水继续过柱。当溶液流过玻璃纤维至树脂界面后加入 70 mL 去离子水, 用 100 mL 烧杯接洗脱液, 继续过柱直至树脂中水全部流出。将洗脱液至于电热板上直接加热蒸发至近干后, 换用水浴蒸发的方式继续加热直至溶液全部蒸干。加入 20 mL 去离子水在水浴中溶解, 冷却后加入两滴 2.0 mol/L H₂SO₄, 再加入 1 mL 饱和硫酸钠, 充分搅拌 2 min 以上, 直至出现大量白色沉淀。沉淀采用可拆卸式漏斗抽滤, 依次用去离子水和无水乙醇洗涤, 沉淀在 45℃ 烘箱中烘 1 h 以上。

3 仪器效率刻度

3.1 Sr 树脂色层柱分离纯化 Pb 仪器效率刻度步骤

取 2 个 100 mL 烧杯, 分别加入 20 mg 稳定铅载体、放射性活度约为 17.70 Bq 的²¹⁰Pb-²¹⁰Bi 平衡标液和 20 mL 2.0 mol/L HCl, 充分搅拌。Sr 树脂色层柱分离纯化 Pb 步骤同 2.1。

3.2 强碱性阴离子交换树脂分离纯化 Pb 的仪器效率刻度步骤 取 2 个 100 mL 烧杯, 分别加入 20 mg 稳定铅载体、放射性活度约为 17.70 Bq 的²¹⁰Pb-²¹⁰Bi 平衡标液和 20 mL 1.0 mol/L HCl, 充分搅拌。强碱性阴离子交换树脂分离纯化 Pb 步骤同 2.2。

4 实验结果与讨论

4.1 数据处理 化学回收率计算公式如下:

$$R_y = \frac{m_s}{m_0} \quad (1)$$

式中, R_y 为化学回收率, m_s 为样品源中铅的质量, g; m_0 为加入的铅载体的质量, g。

仪器探测效率的计算公式为:

$$E = \frac{N}{KYA_0} \quad (2)$$

式中, E 为²¹⁰Bi 的探测效率, %; N 为样品源净计数率, min⁻¹; K 为转换系数, 当 A 以 Bq/L 表示时, K 为 60 计数/(min·Bq); Y 为铅的回收率, %; A_0 为加入

的²¹⁰Pb 活度, Bq。

水中²¹⁰Pb 活度浓度计算公式如下:

$$A = \frac{N}{KEVR_y} \quad (3)$$

式中, A 为水中²¹⁰Pb 活度浓度, Bq/L; N 为样品源净计数率, min^{-1} ; K 为转换系数, 当 A 以 Bq/L 表示时, K 为 60 计数/($\text{min} \cdot \text{Bq}$); E 为仪器的探测效率, %; V

为取样体积, L; R_y 为铅的回收率, %。

4.2 数据处理结果 本次研究所用水样为安徽省局部区域地表水。分析方式为样品测量与加标测量。实验分析中, 取样体积均为 5 L, 铅载体加入量均为 20 mg, 铁载体加入量均为 100 mg, 样品测量时间均为 25 h。环境地表水样中²¹⁰Pb 活度浓度分析结果见表 1。加标样品回收率结果见表 2。

表 1 环境水样(地表水)中²¹⁰Pb 活度浓度分析结果

序号	样品编号	Pb 的化学回收率(%)		²¹⁰ Pb 的活度浓度(mBq/L)		²¹⁰ Pb 活度浓度 相对偏差(%)
		强碱性阴离子交换树脂	Sr 树脂	强碱性阴离子交换树脂	Sr 树脂	
1	样品 1	81.99	89.95	12.45 ± 2.72	13.18 ± 3.05	-5.86
2	样品 2	45.24	84.13	12.73 ± 3.86	11.61 ± 2.97	8.80
3	样品 3	61.15	90.34	10.63 ± 1.84	12.05 ± 2.71	-13.36
4	样品 4	61.84	91.50	10.54 ± 2.02	9.80 ± 1.74	7.02
5	样品 5	62.52	93.83	10.65 ± 1.83	12.63 ± 2.32	-18.59
6	样品 6	66.28	88.01	9.86 ± 1.55	11.69 ± 2.25	-18.56
7	样品 7	70.03	95.48	10.47 ± 2.01	10.05 ± 1.92	4.01

表 2 加标样品测量结果

序号	样品编号	Pb 的化学回收率(%)		²¹⁰ Pb 的活度浓度(mBq/L)		加标回收率(%)		²¹⁰ Pb 活度浓度 相对偏差(%)
		强碱性阴离子 交换树脂	Sr 树脂	强碱性阴离子 交换树脂	Sr 树脂	强碱性阴离子 交换树脂	Sr 树脂	
1	样品 2 加标	65.78	94.11	2811 ± 158	2753 ± 121	93.2	91.4	2.06
2	样品 3 加标	71.25	92.47	2872 ± 175	2917 ± 195	95.4	96.8	-1.57

注:1、样品加标活度均为 3 Bq;2、结果中扩展不确定度取 $k=2$ 。

4.3 讨论 表 1 中, Sr 树脂与强碱性阴离子交换树脂分离纯化 Pb 的化学回收率范围分别为 84.13% ~ 95.48%、45.24% ~ 81.99%。表 2 中, Sr 树脂与强碱性阴离子交换树脂分析加标样品的化学回收率范围分别为 92.47% ~ 94.11%、65.78% ~ 71.25%。Sr 树脂分离纯化的 9 个样品的化学回收率全部在 80% 以上, 其中 6 个样品的回收率在 90% 以上; 强碱性阴离子交换树脂分离纯化处理的 7 个样品中, 1 个样品的回收率在 50% 以下, 1 个样品的回收率在 80% 以上, 其余 7 个样品的回收率在 60% ~ 80% 之间。由此可见, 在同等的²¹⁰Pb 放射性活度水平的样品处理中, 采用 Sr 树脂分离纯化 Pb 的化学回收率较高, 并且稳定性较好。

根据厂家提供的产品说明可知, Sr 树脂为溶于辛醇的 dicyclo-hexano-18 crown-6 衍生物, 在不同的硝酸浓度下, 对不同的金属离子吸附能力不同。具体情况见下图。Sr 树脂对 Pb 的吸附能力较强。在使用 20 mL 0.05 mol/L 柠檬酸铵溶液洗提²¹⁰Pb 后, 从理论上可获得较高的化学回收率。

强碱性阴离子交换树脂为 201 × 7 季铵 I 型苯乙烯, 交换容量(干) ≥ 3.0 mol/kg。共沉淀富集²¹⁰Pb, 用盐酸溶解后, 大部分以络阴离子 PbCl_3^- 、 PbCl_4^{2-} 的形式存在。阴离子交换树脂对 PbCl_3^- 、 PbCl_4^{2-} 进行交换。

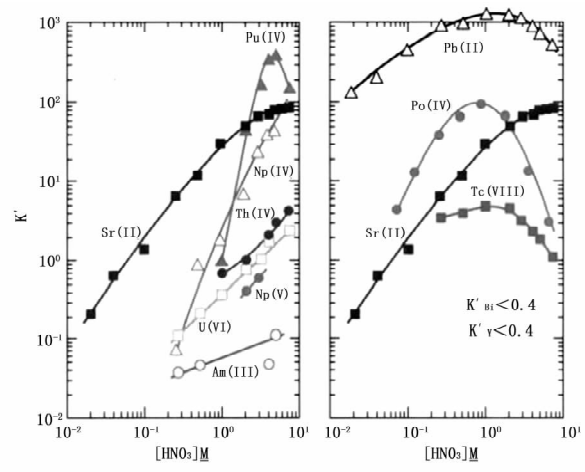


图 1 不同硝酸浓度下 Sr 树脂对不同金属离子的吸附能力图

采用强碱性阴离子交换树脂分离 Pb 时, 需要严

格控制液体过柱速度与溶液体积,尤其是临届点时的过柱速度的调试,对实验人员的操作要求较高。如若实验人员没有控制好实验条件,把握好实验操作,皆有可能造成 Pb 的化学回收率降低,稳定性较差。而采用 Sr 树脂分离 Pb,对过柱速度没有严格要求,便于操作,从而使 Pb 的化学回收率趋于稳定。

从实验分析时间上看,通常情况下, Sr 树脂分离 Pb 的过柱溶液体积共为 80 mL,通过重力作用流过色层柱,需要 1 天;强碱性阴离子交换树脂分离 Pb 的过柱溶液体积共为 240 mL,同时需要控制过柱速度,需要 3 天。由此可知,前者分离所需时间是后者所需时间的三分之一。

5 结论

通过采用锶(Sr)树脂对环境水样中的 Pb 核素进行分离实验研究,根据实验结果可知,采用新型材料 Sr 树脂分离 Pb,相对于强碱性阴离子交换树脂分离 Pb,具有化学回收率较高、稳定性较好、实验分析周期短等特点。但是,新型材料 Sr 树脂市场价格昂贵,不利于大批量的样品处理。

参考文献

- [1] 陈秀云,翁德通,杨孝桐. 福建食品和水中的²¹⁰Pb 与²¹⁰Po 放射性

含量及其所致居民内照射剂量估算[J]. 中国辐射卫生,1996,5(4):214-215.

- [2] 蒋衍. 辽宁省饮用水中铅-210 和钋-210 的含量及其所致居民内照射剂量的估算[J]. 中国辐射卫生,1992,1(1):17-19.
- [3] 诸洪达,王守亮,孟玮,等. 我国膳食中⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、²²⁸Ra、²²⁶Ra、²¹⁰Pb 和²¹⁰Po 含量及其所致内照射剂量[J]. 辐射防护,1993,2(3):85-92.
- [4] 陆梅. 我国参考人主要放射性核素膳食摄入量及其所致内照射剂量的现状[J]. 中国辐射卫生,1999,8(2):120-123.
- [5] Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations、Radionuclides、Notice of Data Availability[R]. 2000, Proposed Rule,40 CFR Parts 21;141-142.
- [6] Khater EA. ²¹⁰Pb in marine sediment [R]. 5th international Conference on High Levels of Natural Radiation and Radon Areas. 2002, Radiation Dose and Health Effects, Munich, 4-7.
- [7] 中华人民共和国核行业标准. EJ/T 859-94. 水中铅-210 的分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,1994.
- [8] 黄展常. 环境水中²¹⁰Pb 核素放射性活度的快速分析方法[J]. 核技术,2013,07:49-56.
- [9] American Society for Testing and Materials Standards. D7535. Standard Test Method for Lead-210 in water[S]. 2009.
- [10] BSI Standards Publication. Water quality - Lead-210 - Test method using liquid scintillation counting [S]. 2013, BS ISO 13163.

收稿日期:2017-07-12 修回日期:2017-09-26

(上接第 694 页)

- [4] 沙连茂,王凤英,张彩虹,等. 田湾核电站申请装料许可证阶段环境辐射本底调查质量保证报告[R]. 中国辐射防护研究院,2002.
- [5] 沙连茂. 环境中的²¹⁰Pb[J]. 辐射防护通讯,2004,140(24):14-17.
- [6] 中国原子能科学研究院. EJ/T 1035-1996 环境辐射监测中生物采集的基本规定[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [7] 姜孔华,田庆,苟全录,等. 田湾核电站 2004 年(运行前)的环

境监测[J]. 辐射防护,2005,25(6):321-333.

- [8] 曹钟港,陈赵飞,吴虞华,等. 我国部分地区植物样品中放射性核素水平监测[J]. 辐射防护通讯,2010,30(3):17-26.
- [9] 李树庆,祝汉民,吴复寿,等. 中国近海放射性水平[M]. 北京:海洋出版社,1987.(2):114-121.
- [10] 潘自强,刘森林,马吉增,等. 中国辐射水平[M]. 北京:原子能出版社,2010:24-26.

收稿日期:2017-07-17 修回日期:2017-09-17