

· 监测技术 ·

# 放置平衡法分析污染砂土样品中 $^{90}\text{Sr}$

张瑞荣, 李伟平, 王江, 王煜

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

**摘要:** 研究了放置平衡法分析污染砂土样品中  $^{90}\text{Sr}$  的适用性, 结果表明, 参标样的相对误差  $\leq 12.4\%$ , 平行样的 RSD  $\leq 10.8\%$ , 样品除杂效果良好, 回收率稳定, 实际样品比对分析表明测量结果可靠, 适用于大批量砂土样品的流水作业分析。

**关键词:**  $^{90}\text{Sr}$  放置平衡法; 污染砂土

中图分类号: O 657. 4

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2010)04-0040-04

## Analysis of $^{90}\text{Sr}$ in Contaminated Sandy Clay by Deposited Balance Method

ZHANG Ruirong LI Weiping WANG Jiang WANG Yu

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an, Shanxi 710024 China)

**Abstract** The applicability of  $^{90}\text{Sr}$  analysis in the contaminated sandy clay was studied by deposited balance method. The results indicated that relative error of adding standard samples was  $\leq 12.4\%$  and RSD of parallel sample was  $\leq 10.8\%$ . Results of actual sample in comparative analysis were reliable. The method could easily get rid of impurity and had steady recoveries for flow analysis of large quantities of sandy clay samples.

**Key words**  $^{90}\text{Sr}$ ; Deposited balance method; Contaminated sandy clay

$^{90}\text{Sr}$  是一种高毒性人工放射性核素 ( $T_{1/2} = 28.8 \text{ a}^{[1]}$ ), 由于其生物可给性强, 易通过生物链进入人体, 并累积在骨骼中<sup>[2]</sup>, 对人类产生危害, 因而是环境放射性分析的重要对象。

砂土含有大量基体元素和其他  $\alpha$ 、 $\beta$  放射性核素, 测定  $^{90}\text{Sr}$  含量前必须去除。分离纯化  $^{90}\text{Sr}$  的方法中, 比较成熟的有发烟硝酸共沉淀法<sup>[3-6]</sup>、液-液萃取法<sup>[7]</sup>和离子交换法等<sup>[8]</sup>, 这些方法费时, 费力, 处理成本高, 污染严重<sup>[9]</sup>。文献 [10-11] 研究了萃取色层法分析土壤中的  $^{90}\text{Sr}$  而成分复杂的砂土样品易使色层柱老化<sup>[12]</sup>, 只适用于少量样品的分析。沙连茂等<sup>[12]</sup> 采用离子交换法分析土壤中的  $^{90}\text{Sr}$  为实现 Sr-Ca 分离, 需使用大量 EDTA<sup>[13]</sup>。刘扬等<sup>[14]</sup> 采用发烟硝酸-萃取色层法分离测定土壤中的  $^{90}\text{Sr}$  结果准确, 但操作繁琐, 需消耗大量浓硝酸, 且使用发烟硝酸<sup>[15]</sup> 会对仪器产生腐蚀危害。文献 [16-17] 表明, 影响测定结果准确性的主要原因不是 Sr 或  $\gamma$  同位素的干扰 (受核试验或核事故近期影响的样品除外), 而是方法对某些杂质分离不完全。

今研究了污染砂土样品中  $^{90}\text{Sr}$  的放射分析方法——放置平衡法的适用性, 通过对参标样品、平行样品的分析及放射源纯度检验来验证方法的可行性和实用性, 实际样品比对分析结果表明, 该方法测量结果可靠。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

LD5-2A 型低速离心机, 北京医用离心机厂; LXJ-II B 型大容量低速离心机, 上海安亭科学仪器厂; MNI20  $\alpha/\beta$  低本底测量仪, EURISYS MEASURES HYP 消化炉, 上海纤检仪器有限公司; MZ 1000-1 型行星式球磨机, 南昌通用化验制样机厂; MARS-5 型微波消解仪, 美国 CEM 公司。

浓硝酸 (GR); 浓盐酸 (GR); 浓氨水 (AR); 过氧化氢 (AR); 0.3 mol/L 铬酸钠溶液; 10 g/L  $\text{Fe}^{3+}$  溶液; 20 g/L  $\text{Ba}^{2+}$  溶液; 6 mol/L 乙酸溶液; 3 mol/L

收稿日期: 2009-12-09 修订日期: 2010-05-19

作者简介: 张瑞荣 (1977-), 女, 安徽宣城人, 工程师, 硕士, 从事放射化学分析工作。

乙酸铵溶液; 饱和碳酸铵溶液; 400 g/L 氢氧化钠溶液。

铈载体溶液 (约 50 g/L): 溶解 153 g  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  于 1% 硝酸溶液中, 用 1% 硝酸溶液定容至 1 L 容量瓶内。质量浓度标定: 在 4 个 100 mL 烧杯内分别加入 2.00 mL 铈载体溶液和 10 mL 水, 用氨水调至碱性, 加入 10 mL 饱和碳酸铵溶液, 煮沸, 分别转移至已称量过的干燥塑料离心管内, 冷至室温, 离心, 弃去上清液, 用 10 mL 水洗沉淀一次, 离心, 弃去上清液, 于 60 °C 干燥 24 h 称量, 标定结果为 49.3 g/L。

钇载体溶液 (约 20 g/L): 溶解约 90 g  $\text{YNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  于 100 mL 6 mol/L 硝酸溶液中, 用水定容至 1 L 容量瓶内。质量浓度标定: 在 4 个 100 mL 烧杯内分别加入 2.00 mL 钇载体溶液和 10 mL 水, 用氨水调至 pH 值  $\approx 2$  加入 10 mL 饱和草酸溶液, 煮沸, 分别转移至已称量过的干燥塑料离心管内, 离心, 弃去上清液, 用 10 mL 水洗沉淀一次, 离心, 弃去上清液, 于 60 °C 干燥 24 h 称量, 标定结果为 21.3 g/L。

## 1.2 放射分析测量步骤

### 1.2.1 样品前处理

对放射性较强的样品, 采用微波全溶法消解; 对放射性较弱的样品, 采用酸浸取法消解。

微波全溶法: 准确称量 0.5 g~0.6 g 土壤样品于微波消化管中, 加入 1.00 mL 铈载体溶液、2 mL 氢氟酸、5 mL 浓硝酸、3 mL 浓盐酸, 用 MARS-5 型微波消解仪消解后, 在上清液中加入 5 mL 100 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  溶液, 用氨水调节 pH 值为 8~9 离心分离。将上清液转移至 250 mL 烧杯中, 沉淀用 30 mL 0.4 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  溶液洗涤两次, 离心, 弃去沉淀, 合并上清液, 用新鲜氨水调节 pH 值为 8~9 在上清液中加入 10 g 碳酸铵, 用电炉加热煮沸, 冷却后陈化 4 h, 倾去大部分上清液, 沉淀转移至 100 mL 离心管中, 于 4 200 r/min 下离心 3 min 弃去上层清液。

酸浸取法: 准确称量 20 g~50 g 土壤样品于玻璃消化管中, 加入铈载体溶液 1.00 mL 和王水 (1:2) 50 mL~150 mL, 加热浸取 1 h, 滴加约 3~5 滴  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 继续煮沸 1 h 将沉淀连同浸取液转移至 400 mL 离心杯中, 于 4 200 r/min 下离心分离 5 min, 用 100 mL 水洗沉淀 2~3 次, 离心分离。将上清液合并入 500 mL 烧杯中, 用新鲜氨水调节 pH

值为 8~9 加入 15 g 碳酸铵, 用电炉加热煮沸, 冷却后陈化 4 h, 倾去上清液, 沉淀转移至 100 mL 离心管中, 于 4 200 r/min 下离心 3 min 弃去上层清液。

### 1.2.2 分离富集

前处理得到的沉淀用硝酸溶解, 加入 0.5 mL 三氯化铁溶液, 煮沸后, 滴加 2~3 滴新鲜浓氨水至出现红褐色絮状沉淀, 继续煮沸使絮状沉淀凝聚, 趁热离心分离, 弃去沉淀, 记录铈钇分离时刻  $t_0$ 。

在上清液中加入 1 mL 钇载体溶液、1 mL 乙酸铵溶液、2 mL 乙酸铵溶液, 煮沸, 搅拌下滴加 3 mL 铬酸钠溶液, 煮沸, 冷至室温, 离心分离, 弃去沉淀。将上清液转移至容量瓶中, 加入 1.00 mL 钇载体溶液, 用 4 mol/L 硝酸溶液定容至 50 mL, 放置 14 d 以上。

吸取放置的样品溶液 1.00 mL, 用水定容至 50 mL, 用 ICP-AES 测量铈的回收率。

将剩余溶液转移至离心管中, 用氨水调节 pH 值为 8~9 离心分离, 弃去溶液。记录铈钇分离时刻  $t_2$ , 作为钇开始衰变的时刻。用硝酸溶解沉淀, 重复上述操作两次, 转移溶液至 100 mL 烧杯中, 加入 5 mL 饱和草酸溶液, 用氨水调节 pH 值为 1.5~2。微火加热使沉淀凝聚, 取下置于冷水浴中冷却至室温。在可拆卸漏斗上抽滤沉淀于已称重的滤纸上, 依次用 5 mL 水、5 mL 无水乙醇洗涤, 在红外灯下烘干至恒重, 放入干燥器中冷却 2 min, 称量, 计算钇的回收率  $Y_Y$ 。

将制备好的样品源放入 MN20  $\alpha/\beta$  低本底测量仪中测量, 计算砂土样品中<sup>90</sup>Sr 含量。

放置平衡法分析砂土样品中<sup>90</sup>Sr 的流程: ①称量砂土样品; ②王水浸取或微波全溶, 转成碳酸盐沉淀, 用浓硝酸溶解; ③ $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀分离铈钇, 除镭的子体及稀土裂变产物, 取清液; ④ $\text{Ba}(\text{CrO}_4)_2$  共沉淀除镭, 取清液; ⑤定容至 50 mL, 取 1.00 mL 稀释至 50 mL, ICP-AES 测量铈的回收率; ⑥溶液放置 14 d 后进行铈钇分离, 并制成  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  源, 用 MN20  $\alpha/\beta$  低本底测量仪测量, 计算<sup>90</sup>Sr 含量, 称重法计算<sup>90</sup>Y 的回收率。

### 1.2.3 <sup>90</sup>Sr 含量计算

<sup>90</sup>Sr 含量的计算公式为:

$$A_{\text{Sr}} = \frac{N_Y \times 1000}{60 \times m \times Y_{\text{Sr}} \times Y_Y \times \eta_Y \times [1 - e^{-\lambda(t_2 - t_1)}] e^{-\lambda(t_3 - t_2)}}$$

式中:  $A_{\text{Sr}}$  为样品<sup>90</sup>Sr 的质量活度, Bq/kg  $N_Y$  为

样品  $^{90}\text{Y}$  的净计数率,  $\text{cpm}; m$  为取样质量,  $g$ ;  $Y_{\text{Sr}}$  为锶的回收率;  $Y_{\text{Y}}$  为钇的回收率;  $\eta_{\text{Y}}$  为低本底仪器对  $^{90}\text{Y}$  的探测效率;  $e^{-\lambda(t_3-t_2)}$  为  $^{90}\text{Y}$  的衰变因子;  $t_1$  为第一次锶钇分离时刻 (钇开始生长时刻),  $t_2$  为第二次锶钇分离时刻,  $t_3$  为  $^{90}\text{Y}$  测量到一半的时刻,  $t_1 \lambda = 0.693/T$ ,  $T$  为  $^{90}\text{Y}$  的半衰期,  $64.2 \text{ h}$ ;  $60$  为时间转换系数;  $1.000$  为质量转换系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 参标样品分析

参标样品分析是验证方法准确度的重要手段。取 4 个深层砂土样品各  $50 \text{ g}$  分别加入活度为  $0.45 \text{ Bq}$  的  $^{90}\text{Sr}$  经过放化分析流程, 测量得到  $^{90}\text{Sr}$  的结果, 参标样的相对误差  $\leq 12.4\%$ , 说明该方法具有良好的准确性。参标样品分析结果见表 1。

表 1 参标样品分析结果

Table 1 Results of standard sample analysis

样品	加入 $^{90}\text{Sr}$ 活度	测量结果	相对误差 <sup>①</sup>
	$A_{\text{Sr}}/\text{Bq}$	$A_{\text{Sr}}/\text{Bq}$	$Y_{\text{Y}}/\%$
1	0.45	0.445	-1.1
2	0.45	0.48	6.7
3	0.45	0.458	1.8
4	0.45	0.506	12.4

①相对误差 = (测量结果 - 加入  $^{90}\text{Sr}$  活度) / 加入  $^{90}\text{Sr}$  活度。

### 2.2 平行样品分析

平行样品分析是验证方法精密度和重复性的重要手段。取 3 个砂土样品, 经过放化分析流程, 测量得到  $^{90}\text{Sr}$  的结果,  $\text{RSD} \leq 10.8\%$ , 说明该方法分析结果的精密度良好。平行样品分析结果见表 2。

表 2 平行样品分析结果

Table 2 Results of parallel sample analysis

样品	S3	S4	S7
	测定值 $a/(Bq \cdot kg^{-1})$	1 354	171
	2 298	176	9.35
	3 346	164	10.4
	4 341	182	12.1
平均值 $a/(Bq \cdot kg^{-1})$	335	173	10.6
标准偏差 $a/(Bq \cdot kg^{-1})$	25.1	7.55	1.14
RSD /%	7.5	4.4	10.8
测量时间 $t/(\text{min})$	240	240	400

### 2.3 样品源的放射性纯度检验

样品源的  $\beta$ 、 $\gamma$  放射性纯度直接影响测量结果的准确性。用  $\gamma$  谱仪测量 3 个草酸钇源, 结果表明, 源中不含  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{152}\text{Eu}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  等放射性杂质。对这 3 个草酸钇源放置不同时间进行  $\beta$  测量, 用计数率的自然对数对衰变时间作图, 结果见图 1。

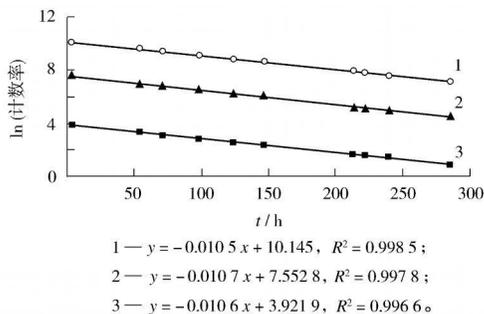


图 1  $^{90}\text{Y}$  源计数率随时间的变化示意

Fig 1  $^{90}\text{Y}$  source count rate of change over time

根据图 1 中拟合直线的斜率 ( $-\lambda$ ), 计算得到 3 个源的半衰期分别为  $66.01 \text{ h}$ 、 $64.78 \text{ h}$ 、 $65.39 \text{ h}$ , 平均值为  $65.39 \text{ h}$  与  $^{90}\text{Y}$  的半衰期  $64.2 \text{ h}$  相近, 可以看出源中不含其他  $\beta$  放射性杂质。

### 2.4 样品源的化学纯度检验

采用称重法计算钇的化学回收率。平衡  $14 \text{ d}$  后的  $\text{Sr}-\text{Y}$  溶液, 如果其中的钙和锶与钇分离不完全, 则  $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  源会由于带入  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  及  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  杂质而使钇的回收率偏高, 导致测量结果偏低。取 4 个  $\text{Sr}-\text{Y}$  平衡样品, 加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液使锶、钇分离, 取上清液并加入足量  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  饱和溶液, 将所得沉淀 ( $\text{SrCO}_3$  和  $\text{CaCO}_3$ ) 抽滤于已称重的滤纸上, 烘干称重, 结果见表 3。

表 3 洗涤次数对样品源化学纯度的影响

Table 3 Effect of washing times on chemical purity of sample

洗涤次数	$\text{SrCO}_3$ 和 $\text{CaCO}_3$ 沉淀净质量 $m/\text{mg}$	
	1#	2#
1	1.530	1.220
2	40.4	33.2
3	0	0
4	0	0

由表 3 可见, 经过 3 次  $\text{Sr}(\text{Ca})-\text{Y}$  分离后, 上清液中已经不含锶 (钙), 钇的回收率不会受到样品溶液中大量钙和锶的影响。用硝酸溶解样品源,

稀释 50 倍, 观察 CP-AES 对溶液中几种常量金属离子的响应, 发现草酸钷沉淀源中几乎不含其他杂质离子, 样品源的化学纯度很高。

### 2.5 实际样品比对分析

为了检验方法的可靠性, 采用快速发烟硝酸沉淀法<sup>[15]</sup>和放置平衡法分析某污染场区 10 个砂土样品中  $^{90}\text{Sr}$  的含量, 结果见表 4。

表 4 实际样品比对分析结果

Table 4 Results of actual sample in comparative analysis

样品	测量结果 $a/(Bq \cdot kg^{-1})$		相对偏差 /%
	快速发烟硝酸沉淀法	放置平衡法	
1	10.4	10.6	-1.9
2	9.35	10.3	-9.7
3	4.75	4.57	3.9
4	0.86	0.99	-14.1
5	0.63	0.54	15.4
6	106	104	1.9
7	215	237	-9.7
8	101	103	-2.0
9	222	219	1.4
10	231	244	-5.5

由表 4 可见, 除质量活度  $< 1 Bq/kg$  的样品两种方法测量结果的相对偏差  $> 10\%$  外, 其他样品两种方法测量结果的相对偏差均  $< 10\%$ , 表明放置平衡法的分析结果可靠。

### 3 结语

采用放置平衡法分析污染砂土样品中的  $^{90}\text{Sr}$  参标样的相对误差  $\leq 12.4\%$ , 平行样的  $RSD \leq 10.8\%$ , 样品源的放射性纯度和化学纯度检验中未发现其他  $\beta$ 、 $\gamma$  放射性核素。该方法准确度高, 精密性好, 分析速度快, 样品源纯度高, 实际样品比对分析表明测量结果可靠, 适用于大批量砂土样品的流水作业分析, 并在某污染场砂土  $^{90}\text{Sr}$  含量分析中得到了成功应用。

#### [参考文献]

[1] 齐文启, 陈光, 席俊清, 等. 放射性核素污染及监测 (续完) [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(6): 10-13.  
 [2] 齐文启, 陈光, 席俊清, 等. 放射性核素污染及监测 (续一) [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(5): 12-14.  
 [3] KM C S, LEE M H, KM C K, et al  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$  and

$^{238}\text{Pu}$  concentrations in surface soils of Korea [J]. J. Environ. Radioactivity, 1998, 40(1): 75-88.  
 [4] SKUTERUD L, GWYNN J P, GAARE E, et al  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in lichen and reindeer in Norway [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2005(84): 441-456.  
 [5] RILWECK K, LEN H, FURST A, et al  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  contamination of spruce needles in the northern region of Austria [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 1999(46): 179-185.  
 [6] QUANG N H, LONG N Q, LEU D B, et al  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  inventories in surface soils of Vietnam [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2004(75): 329-337.  
 [7] TORRES JM, TENT J, LLAURADO M, et al A rapid method for  $^{90}\text{Sr}$  determination in the presence of  $^{137}\text{Cs}$  in environmental samples [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2002(59): 113-125.  
 [8] FROIDEVAUX P, GEERING J J, PILLONEL L, et al  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$  and  $^{239/240}\text{Pu}$  in environmental type cheese produced in different regions of Western Europe [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2004(72): 287-298.  
 [9] CHESNOKOV A V, IGNATOV S M, LKSONOV V I, et al A method for measuring in situ a specific soil activity of Sr [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2000(443): 197-200.  
 [10] GUOANG J, TESTA C, DESIDERI D, et al Sequential separation and determination of plutonium, americium-241 and strontium-90 in soils and sediments [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1998(230): 21-27.  
 [11] TORRES JM, LLAURADO M, RAURET G, et al Determination of  $^{90}\text{Sr}$  in aquatic organisms by extraction chromatography: method validation [J]. Analytica Chimica Acta, 2000(414): 101-111.  
 [12] 沙连茂, 郑鸿, 韩玉虎. 土壤中  $^{90}\text{Sr}$  的分析测定 [J]. 辐射防护通讯, 1993(2): 30-34.  
 [13] FROIDEVAUX P, GEERING J J, VALLEY J F.  $^{90}\text{Sr}$  in deciduous teeth from 1950 to 2002: The Swiss experience [J]. Science of the Total Environment, 2006(367): 596-605.  
 [14] 刘扬, 顾明杰. 发烟硝酸-萃取色层法测定土壤中的  $^{90}\text{Sr}$  [J]. 湿法冶金, 2001, 20(1): 44-46.  
 [15] 张瑞荣, 王敬先, 甘宗煜. 土壤样品中  $^{90}\text{Sr}$  放射分析技术研究 [C] // 中国人民解放军防化研究院. 全国第六届核监测学术研讨会论文集. 银川: 核电子学与核探测技术分会核监测专业委员会, 2005: 157-164.  
 [16] BORCHERDING J, NIESH. An improved method for the determination of  $^{90}\text{Sr}$  in large samples of seawater [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1986(98): 127-131.  
 [17] GOUTELIARD E, NAZARD R, BOCQUET C, et al Improvement in  $^{90}\text{Sr}$  measurements at very low levels in environmental samples [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2000(53): 145-151.