

· 监测技术 ·

厚源法测量水中总 α 放射性

王利华¹, 陆照², 沈乐园¹

(1. 江苏省核与辐射安全监督管理中心, 江苏 南京 210019;

2. 南京市第二十九中, 江苏 南京 210036)

摘要:采用厚源法测定地表水、废水中总 α 放射性,并通过6家实验室间比对验证厚源法的重复性、再现性和准确性。结果表明:方法探测下限不高于0.043 Bq/L。对总 α 放射性水平为0.046 Bq/L的地表水和25.6 Bq/L的废水样品重复性限为0.021 Bq/L和5.29 Bq/L,再现性限为0.022 Bq/L和8.69 Bq/L,加标回收率最终值为(104 \pm 17.6)%和(103 \pm 11.6)%。

关键词:总 α 放射性;厚源法;地表水;废水

中图分类号:X837

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2019)04-0043-03

Determination of Gross Alpha Activity in Water by Thick Source Method

WANG Li-hua¹, LU Zhao², SHEN Le-yuan¹

(1. Jiangsu Nuclear and Radiation Safety Supervision and Management Center, Nanjing,

Jiangsu 210019, China; 2. Nanjing No. 29 Junior High School, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: Gross alpha activity in surface water and waste water was determined by thick source method. The repeatability, reproducibility and accuracy of the method were verified by six laboratories. The results showed the method lower detection limit was not more than 0.043 Bq/L. For the surface water with the gross alpha activity of 0.046 Bq/L and the waste water with the gross alpha activity of 25.6 Bq/L, the repeatability limits were 0.021 Bq/L and 5.29 Bq/L, the reproducibility limits were 0.022 Bq/L and 8.69 Bq/L, the end value of recoveries were (104 \pm 17.6)% and (103 \pm 11.6)%, respectively.

Key words: Gross alpha activity; Thick source method; Surface water; Wastewater

水中总 α 放射性测定是辐射环境监测工作的重要内容之一,作为一项筛选技术,通过测定水中总 α 放射性可以初步判断样品的放射性污染水平,为管理部门提供评价依据^[1]。目前世界各国对各类水体和废水中总 α 放射性均有相应的控制标准,我国也规定了生活饮用水和废水中总 α 放射性的限值,如《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定饮用水中总 α 放射性不得超过0.5 Bq/L,《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中规定废水中总 α 排放限值为1.0 Bq/L。我国出台了多项标准指导不同水体中总 α 放射性的测定,如《生活饮用水卫生标准检验法》(GB 5750—2006)《饮用天然矿泉水中总 α 放射性的测定方法 蒸发法》(GB 8538.56—1987)《水中总 α

放射性浓度的测定》(EJ/T 1075—1998)和《地下水水质检验方法》(DZ/T 0064.1~0064.80—93)等。然而,适用于废水中总 α 放射性的测定方法仍未建立国家标准。今针对地表水和废水开展总 α 放射性测定方法研究,并组织6家实验室开展实验室间比对,确定方法的重复性、再现性和准确性。

1 试验

1.1 主要试剂和仪器

²⁴¹Am 标准溶液(分析纯),标准值1.344 Bq/g,

收稿日期:2018-05-25;修订日期:2019-05-15

基金项目:国家环境保护标准制修订基金资助项目(1207.2)

作者简介:王利华(1979—),女,江苏东海人,高级工程师,硕士,主要从事环境辐射监测和评价工作。

不确定度 4.0% ($k=2$), ^{241}Am 粉末标准源(分析纯), 比活度均为 13.38 Bq/g, 北京计量科学研究院; MPC 9604 型低本底 α 、 β 测量仪, 流气式正比计数管仪器本底: $\alpha \leq 0.05$ cpm ($\phi 45$ mm 样品盘), $\beta \leq 0.1$ cpm ($\phi 45$ mm 样品盘); BH1216 型低本底 α 、 β 测量仪, 闪烁体探测器, 本底: $\alpha \leq 0.05$ cpm ($\phi 45$ mm 样品盘), $\beta \leq 0.1$ cpm ($\phi 45$ mm 样品盘)。

1.2 样品采集

采集 3 个地表水、6 个废水样品作为研究对象, 选择一个地表水和一个废水样品为实验室间方法验证样品, 确定方法的重复性、再现性和准确性。

采样前先洗净采样设备和采样桶, 并用样水洗涤 3 次后再采集样品。样品采集后, 为防止水中放射性核素附着于塑料桶壁或随水中悬浮物沉降, 按每升水样加入 20 mL 体积分数 80% 的硝酸溶液, 将水样酸化至 pH 值为 1~2^[2]。水样采集后, 应尽快分析测定, 若不能及时分析则保存时间一般不得超过 2 个月。

1.3 测定方法

量取适当体积的水样置于烧杯中, 在可调温电热板上缓慢加热, 电热板温度为 80 $^{\circ}\text{C}$, 蒸至 50 mL 左右, 放置冷却。浓缩后的样品全部转移到恒重过的蒸发皿中, 用少量热的去离子水洗涤烧杯, 以防止盐类结晶附着于杯壁, 将洗液一并倒入蒸发皿中。沿器壁向蒸发皿中缓慢加入 1 mL 硫酸, 水浴锅(90 $^{\circ}\text{C}$)加热至硫酸冒烟, 蒸发皿放到电热板上(温度低于 350 $^{\circ}\text{C}$), 继续加热, 蒸发至酸雾赶尽。

将装有残渣的蒸发皿在马弗炉内 350 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 1 h 后取出, 在干燥器内冷却, 冷却后准确称量, 用差重法求得灼烧后残渣的质量。将残渣全部转移到研钵中, 研磨成细粉末状, 准确称取不少于 0.1A mg (A 为测量盘的面积, mm^2) 的残渣粉末置于测量盘中央, 用滴管吸取少量无水乙醇滴到残渣粉末上, 使浸润乙醇的残渣均匀平铺在测量盘内。将测量盘晾干, 置于低本底 α 、 β 测量仪上测量 α 的计数率^[3], 按公式(1)计算水中总 α 的放射性水平。

$$C_{\alpha} = \frac{R_x - R_0}{R_s - R_0} \times \alpha_s \times \frac{m}{1\,000 \times V} \times 1.02 \quad (1)$$

式中: C_{α} 为样品中总 α 放射性活度浓度, Bq/L; R_x 为样品源的总 α 计数率, s^{-1} ; R_0 为空白测量盘本底的总 α 计数率, s^{-1} ; α_s 为标准粉末源的总 α 放射性活度浓度, Bq/g; m 为样品蒸干、灼烧后的总残渣质量, g; 1.02 为校正系数, 即 1 020 mL 加酸水样

等价于 1 000 mL 体积的初始水样; R_s 为标准粉末源的总 α 计数率, s^{-1} ; V 为样品取样体积, L。

2 结果与讨论

2.1 样品源饱和和厚度的测定

α 粒子为带电荷粒子, 质量大, 射程短, 具有很高的电离损失率。铺盘测定时, 上层样品会阻挡下层样品发射的 α 粒子, 使得下层样品发射的 α 粒子偏离初始方向或能量损失, 无法达到测量仪器监测探头, 这种现象就是自吸收现象。对同一尺寸的测量盘, 铺盘量不同, 厚度就不同, 自吸收程度也不同, 因而探测效率不同。

分别称取 80 mg、100 mg、120 mg、140 mg、160 mg、180 mg、200 mg、220 mg、240 mg 的 ^{241}Am 标准粉末源, 均匀平铺在 $\phi 45$ mm 测量盘底部, 晾干后分别置于流气式低本底 α 、 β 测量仪(正比计数器)和 BH 1216 型低本底 α 、 β 测量仪(闪烁体探测器)上测定每个标准源的 α 计数率。当 ^{241}Am 标准粉末的铺盘量为 80 mg~160 mg 时, ^{241}Am 标准源的 α 净计数率呈线性增长趋势; 当铺盘量超过 160 mg 时, ^{241}Am 标准源的 α 净计数率不再随着铺盘量的增加而增大, 达到一个基本稳定不变的水平, 而拐点处对应的铺盘量 160 mg 就是厚源法的最小取样量, 在 $\phi 45$ mm 的测量盘内厚度为 0.1 mg/mm^2 , 就被确定为 ^{241}Am 的饱和厚度。理论上, 对不同直径的测量盘, 可直接通过 0.1A mg 计算厚源法的最小取样量。

2.2 仪器本底和化学试剂空白测量

为防止测量盘制作材料内可能含有的放射性核素, 应取未使用过、无污染的测量盘, 洗涤后用酒精浸泡 1 h 以上, 烘干后置于低本底 α 、 β 测量仪上测量仪器的总 α 计数率, 重复测量 10 次以上, 取均值作为仪器的本底计数率, 以计数率 R_0 (s^{-1}) 表示。

空白试验可检验试验用水、试剂、器皿、环境及操作过程中沾污等影响因素^[4]。为防止化学试剂和去离子水中可能存在微量放射性核素, 从而影响待测水样中总 α 放射性测量结果, 需要做全过程化学试剂空白测量。在酸化过的 2 L 去离子水中, 加入 (0.13A \pm 1) mg 的分析纯 CaSO_4 粉末, 按样品前处理方法蒸发、浓缩、灼烧、铺盘和测定。全过程化学试剂空白试样的总 α 计数率应保持在仪器的本底计数率的 3 倍标准偏差范围内, 否则应选用放射性水平更低的化学试剂, 或采用全过程化学试剂

空白试样的总 α 计数率代替仪器的本底计数率。

2.3 仪器探测效率

厚源法测量为相对测量法,测量前需要测量仪器对 α 粒子的探测效率。准确称取 2.5 g 的 CaSO₄粉末于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 体积分数 50% 的硝酸,搅拌后加入 100 mL 的去离子水,在电热板上小心加热溶解固态物质。溶液全部转入 200 mL 已恒重过的蒸发皿中,准确加入 5 Bq ~ 10 Bq 的 ²⁴¹Am 标准溶液,在水浴锅上缓慢蒸干后于马弗炉内 350 °C 下灼烧 1 h。取出蒸发皿,放入干燥器内冷却后称重,获得掺有 ²⁴¹Am 的 CaSO₄标准粉末。根据加入的 ²⁴¹Am 总活度和灼烧后得到的 CaSO₄残渣总质量,计算 CaSO₄标准粉末的总 α 放射性活度浓度 α_s。已研细的粉末准确称取不少于 (160 ± 1) mg 到测量盘中铺平,在低本底 α 测量仪上测量标准物质的总 α 计数率,以 R_s (s⁻¹) 表示^[5]。按公式(2)计算仪器探测效率,正比计数器的探测效率为 6.1% ~ 7.2%,闪烁探测器的探测效率为 5.7% ~ 6.6%。

$$E = \frac{R_s - R_0}{\alpha_s} \quad (2)$$

2.4 探测下限

探测下限反映一种特定测量(包括仪器、方法和样品特征等)的技术指标,用于评价一种测量的检测能力^[6],按公式(3)计算方法的探测下限。结果以正比计数器为测量仪器的方法探测下限为 0.017 Bq/L ~ 0.036 Bq/L,以闪烁体为测量仪器的方法探测下限为 0.040 Bq/L ~ 0.050 Bq/L,满足辐射环境监测对方法质量控制的要求^[7]。

$$LLD = \frac{4.66 \sqrt{\frac{R_0}{T_0}} \times m \times 1.02}{E \times V \times 1\ 000} \quad (3)$$

2.5 实验室内方法精密度和准确度

采集不同地表水和伴生放射性矿冶炼企业处理后废水(以下简称废水)样品,在实验室内重复测量 6 次,结果见表 1。由表 1 可知,地表水中总 α 测量 6 次结果的 RSD 为 7.5% ~ 28.2%,废水中总 α 测量 6 次结果的 RSD 为 6.0% ~ 20.0%,满足环境监测对方法质量控制的要求^[7]。选择 1 个地表水和 1 个废水样品,加入不同活度的 ²⁴¹Am 标准样品,做加标回收试验。地表水中 ²⁴¹Am 加标量分别为 0.5 Bq/L、1.0 Bq/L 和 2.7 Bq/L,每个样品测定 6 次,平均加标回收率为 94.0% ~ 117%。废水中 ²⁴¹Am 加标量分别为 0.5 Bq/L 和 40.32 Bq/L,每个样品测定 6 次,平均加标回收率为 105% ~ 106%,满足辐射环境监测对方法质量控制的要求^[7]。

表 1 实验室内精密度测定结果

Table 1 Measurement results of precision in laboratory

水样		测定均值	标准偏差	RSD/%
		C _α /(Bq · L ⁻¹)	C _α /(Bq · L ⁻¹)	
地表水	九乡河水	0.015 1	0.001 1	7.5
	蔺家坝河水	0.046 0	0.004	8.7
	石浦湖水	0.071 0	0.02	28.2
废水	样品 1#	0.044 0	0.008	18.2
	样品 2#	0.120	0.015	12.5
	样品 3#	0.550	0.03	6.0
	样品 4#	1.85	0.37	20.0
	样品 5#	2.23	0.27	12.1
	样品 6#	28.7	1.94	6.8

2.6 实验室间方法比对

组织 6 家实验室采用厚源法测量地表水和废水中总 α 放射性,每个样品分别测定 6 个平行样和 6 个加标样,其中地表水取样 500 mL,测定值为 0.04 Bq/L ~ 0.10 Bq/L,残渣量为 0.7 g/L ~ 0.8 g/L,加标量为 1.344 Bq/L;废水取样 50 mL,测定值为 23.0 Bq/L ~ 34.4 Bq/L,残渣量为 42 g/L ~ 44 g/L,加标量为 40.32 Bq/L。比对结果见表 2。

表 2 6 家实验室比对结果

Table 2 Comparison results of six laboratories

验证结果		地表水	废水
6 家实验室平均活度 C _α /(Bq · L ⁻¹)		0.046	25.6
精密度	实验室内测定结果 RSD/%	8.5 ~ 25.5	3.7 ~ 13.8
	实验室间测定结果 RSD/%	8.8	10.1
	重复性限 r/(Bq · L ⁻¹)	0.021	5.29
	再现性限 R/(Bq · L ⁻¹)	0.022	8.69
准确度	加标回收率/%	94.8 ~ 120	96.9 ~ 110
	加标回收率最终值/%	104 ± 17.6	103 ± 11.6

(下转第 56 页)