

分析与监测

生活饮用水中放射性活度测定方法的探究

李红岩, 郑蓓, 李春甫, 郑佳乐, 张梦鸽

(中国科学院生态环境研究中心 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室,
北京 100085)

摘要: 建立了水浴盐化-高温灰化前处理技术,用于生活饮用水中总 α 和总 β 放射性活度测定。对模拟水样的测定发现,标准差控制在0.002~0.007 Bq/L之间,相对标准偏差控制在0.049%~0.665%之间,相对误差控制在0.161%~0.706%之间,均符合分析化学要求。对实际水样的测定发现,与国标方法平行样结果评判标准平行相对标准偏差 η 值小于5%,说明新技术与《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750—2006)有很好的重现性,样品的加标回收率在81.29%~117.95%之间,符合分析化学要求。自制控温红外线热波管水浴干燥系统解决了飞灰粉尘污染和暴沸外溅样品损失的问题,大大降低了方法整体的检出限,总 α 放射性活度检出限为0.001 Bq/L,总 β 放射性活度检出限为0.002 Bq/L。

关键词: 总 α 放射性; 总 β 放射性; 生活饮用水; 水浴盐化; 高温灰化

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)16-0113-06

Study on the Detection of the Radioactivity Activity in Drinking Water

LI Hong-yan, ZHENG Bei, LI Chun-fu, ZHENG Jia-le, ZHANG Meng-ge

(Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: This study established a water bath salinization - high temperature ashing pretreatment technology for detecting total alpha and total beta radioactivity in drinking water. Through simulated water samples tests, the standard deviation of this method was controlled at 0.002 - 0.007 Bq/L, and its relative standard deviation and relative errors were 0.049% - 0.665% and 0.161% - 0.706%, respectively. That met the requirements for analytical chemistry. When testing tap water samples, it was found that the parallel standard deviation, η value, of this method to the current *Standard Examination Methods for Drinking Water* (GB/T 5750 - 2006), was less than 5%, which meant that both method had good reproducibility. The spiked recoveries of tap water samples ranged from 81.29% - 117.95%, and the detection limits for the total alpha and total beta radioactivity were 0.001 Bq/L and 0.002 Bq/L, respectively. This water bath drying system with temperature-controlled infrared heat wave tube solved the problem of fly ash dust pollution and loss of bumping and splashing of samples.

Key words: total alpha radioactivity; total beta radioactivity; drinking water; water bath

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07201005-001)

通信作者: 李红岩 E-mail: hyl@rcees.ac.cn

salinization; high temperature ashing

为保障生活饮用水水质健康,我国 1985 年颁布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—1985)中就增加了放射性指标的指导规定。现行《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中,总 α 和总 β 放射性指标依旧为水质常规指标,检测方法为《生活饮用水标准检验方法 放射性指标》(GB/T 5750.13—2006)。

一般情况下,生活饮用水中总 α 、总 β 放射性活度值较低,因此在测量过程中,须先富集一定体积的水样蒸干,测定干燥后残渣的放射性活度。目前国内常用的方法有比较法和厚源法,方法检出限除取决于低本底 α 、 β 测量仪本底计数率和探测效率外,还与样品的前处理手段密切相关,前处理方法的效率越高,方法的检出限越低^[1-4]。

国标方法中前处理步骤可分为浓缩、盐化和灰化三个阶段,而浓缩和盐化过程存在耗时长、多次转移样品流失等问题,使得检测结果精密度低,准确度不高。

以高效率获得高质量样品源为目标,参照国家标准检测方法的基本理论,建立了水浴盐化—高温灰化前处理方法(见图 1),并自制了温和蒸发装置——恒温红外线热波管水浴干燥系统作为辅助手段,开展饮用水中总 α 和总 β 放射性活度的测定,为优化生活饮用水放射性指标的检测方法提供技术支持。

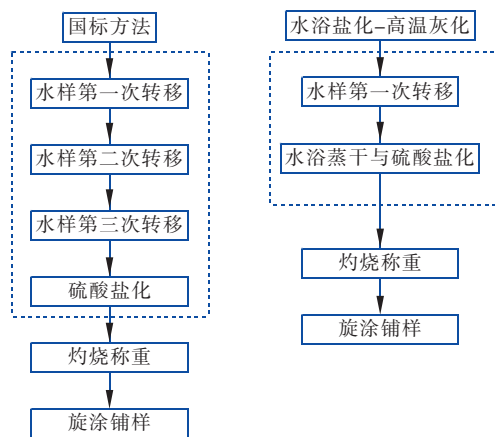


图 1 水浴盐化—高温灰化前处理技术流程

Fig. 1 Flow chart of water bath salinization - high temperature ashing pretreatment

1 实验部分

1.1 主要仪器设备

低本底 α 、 β 测量仪(LB-6 北京高能科迪科技有限公司);自制控温红外线热波管水浴干燥系统;马福炉(SGM-2840b, 洛阳西格马实验电炉有限公司)。

1.2 主要试剂

^{241}Am 标准源粉末(比活度为 10.3 Bq/g, 北京高能科迪科技有限公司); ^{40}K 标准源粉末(比活度为 14.4 Bq/g, 北京高能科迪科技有限公司);硝酸(优级纯, 国药集团, $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$);硫酸(优级纯, 国药集团, $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$);无水乙醇(分析纯, 国药集团, 纯度 $\geq 95\%$);硫酸钙(优级纯, 国药集团)。

1.3 模拟水样品制备和保存

将干燥好的 ^{241}Am 标准源粉末和 ^{40}K 标准源粉末分别称取 0.1、0.2、0.4、0.6 g, 用超纯水稀释至 2 L, 计算出对应的活度真值, 如表 1 所示。模拟水样加入 40 mL 硝酸储存于聚乙烯扁桶中低温保存。

表 1 模拟水样总 α 和总 β 活度真值

Tab. 1 Simulated water samples and its values of total α and total β activity Bq · L⁻¹

模拟水样放射性类型	活度真值
^{241}Am 模拟水样品 (总 α 放射性)	0.515
	1.030
	2.060
	3.090
^{40}K 模拟水样品 (总 β 放射性)	0.689
	1.372
	2.793
	4.205

1.4 实际水样品采集与保存

本研究采集了长江(株洲)、黄河(兰州)、海河(天津)、太湖(无锡)、松花江(哈尔滨)、辽河(沈阳)、黄浦江(上海)、淮河(连云港)、巢湖(巢湖)共 9 个流域对应的原水和出厂水, 按每 1 L 水样加入 20 mL 硝酸的比例将样品储存于聚乙烯扁桶, 数字 1 代表水源水, 数字 2 代表出厂水。

1.5 自制控温红外线热波管水浴干燥系统

自制控温红外线热波管水浴干燥系统为密闭加热系统, 内置 4 个无阻电炉用于大体积水样浓缩, 同时还设有 8 个水浴孔位, 可实现大体积样品浓缩后

的样品批量处理。整个系统分为加热温控系统、水浴系统、酸气净化系统3部分。加热温控系统由12个红外线热波管和温控集成电路板组成,水浴系统主要由感温电偶和电阻丝组成,样本可以通过红外线热波管和水浴从上下双向进行温和加热,在不发生暴沸的基础上快速完成盐化过程。酸气净化系统主要由风机和酸气中和液组成,可对盐化过程产生的酸气有效吸收,防止酸气对人体的伤害。密闭系统可以有效防止灰尘进入样品中,降低环境干扰因素。

仪器装置结构如图2所示。

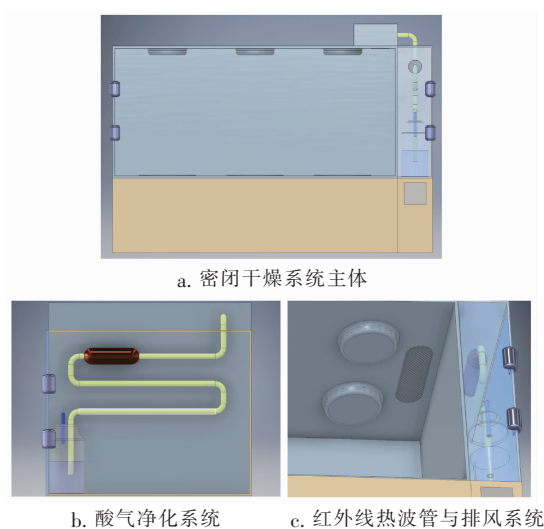


图2 自制控温红外线热波管水浴干燥系统

Fig.2 Water bath drying system with temperature-controlled infrared heat wave tube

1.6 测量仪性能的测定

进行样品检测前,需对低本底 α 、 β 测量仪的工作源效率、仪器本底和标准源效率进行测量,用以验证仪器的性能是否正常,校准仪器的准确度。

仪器工作源效率测量需选用材质为 α - ^{239}Pu 、 β - $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 的电镀源,将其置于低本底 α 、 β 测量仪内,测量周期24次,单次测量时间为3 600 s,测量结果满足 α 源效率 $\geq 65\%$ 、 β 源效率 $\geq 35\%$ 即符合分析化学要求^[5]。

仪器本底测量需取未用过、无污染的样品盘,样品盘面积为 15.896 cm^2 ,洗涤后用无水乙醇浸泡2 h,取出烘干,置于低本底 α 、 β 测量仪内,测量周期24次,单次测量时间3 600 s连续测量仪器的总 α 和总 β 本底计数率, α 本底 $\leq 0.017\text{ cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ (0.005 cps)、 β 本底 $\leq 0.5\text{ cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ (0.133

cps)即符合分析化学要求^[5]。

标准源效率是为了对仪器进行校准。标准源效率刻度的准确与否直接影响样品测量的精确度。该过程需称取160 mg总 α 固体标准物质 ^{241}Am 或总 β 固体标准物质 ^{40}K 在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥恒重,旋涂铺在样品盘中,制成标准源,连续测量6次,测量周期3次,单次测量时间为3 600 s。

方法检出限依据文献报道^[6]进行计算,采用水浴盐化-高温灰化前处理技术,按照样品分析的全部步骤,重复7次空白试验,计算7次平行测定结果的标准偏差,根据下式计算方法检出限(试验选用硫酸钙作为空白,使用前硫酸钙需在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥恒重,保存于干燥器内):

$$\text{MDL} = t_{(n-1, 0.99)} \times S \quad (1)$$

式中 MDL——方法检出限

n ——样品的平行测定次数

t ——自由度为 $n-1$,置信度为99%时的 t 分布,3.143^[6]

S —— n 次平行测定的标准偏差

1.7 用于模拟水样测定

取2 L带有放射性物质模拟水样,放入自制控温红外线热波管水浴干燥系统中的电阻炉部分,于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下蒸发浓缩。待全部水样浓缩至大约250 mL时,再将浓缩液转移至预先在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒重的瓷蒸发皿中,用少量的硝酸溶液分次洗涤玻璃结晶皿,合并淋洗液于瓷蒸发皿中,在瓷蒸发皿中缓慢加入1 mL浓硫酸,进行水浴盐化,直至水样本全部蒸干,该过程大约需要1 h。

将蒸发皿连同固体残渣一起放入马福炉中,在 $(350 \pm 10)\text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧1 h,取出,转移至干燥器中冷却至室温。待冷却至室温后,多次称取蒸发皿连同固体残渣的质量,待恒重时,准确记录蒸发皿和固体残渣的质量,差减法计算样品质量。

将瓷蒸发皿中固体残渣刮下,用玻璃棒研磨成细粉末后,准确称取160 mg残渣放入准备好的样品盘中,用无水乙醇作载体,固体粉末平铺在样品盘表面,转移至干燥器内,待测使用。依照上面的方法,每个样品测定6次,按照文献^[7]报道的方法计算标准偏差和相对标准偏差用以验证方法的准确度及精密度。

1.8 用于实际水样测定

实际水样选自9个流域的原水和出厂水,按照

文献^[7]报道的方法计算加标回收率。为了验证新技术与国标方法测定同一样品的重现性,进行平行样实验,分别用水浴盐化-高温灰化前处理技术和《生活饮用水标准检验方法 放射性指标》(GB/T 5750.13—2006)进行分析,依据下式计算相对标准偏差:

$$\eta = \frac{x_1 - x_2}{(x_1 + x_2)/2} \times 100\% \quad (2)$$

表2 低本底 α 、 β 测量仪工作源效率、仪器本底和标准源效率

Tab.2 Working source efficiency, instrument background and standard source efficiency of total α , β measuring instrument

项 目	一路	二路	三路	四路	五路	六路
α 本底/cps	0.000 28	0.000 14	0.000 42	0.000 42	0.000 69	0.000 14
β 本底/cps	0.062 64	0.074 31	0.056 67	0.062 92	0.070 97	0.076 25
α 工作源效率 $\alpha/\%$	80.10	80.35	74.92	74.24	80.85	80.26
β 工作源效率 $\beta/\%$	42.89	47.89	45.38	46.79	43.86	42.89
α 标准源效率(α)/%	15.89	14.77	16.45	13.80	15.07	14.88
β 标准源效率(β)/%	37.46	44.51	31.77	41.30	33.23	34.49

依据式(1)计算水浴盐化-高温灰化前处理技术的方法检出限并与国标方法进行比对,如表3所示。

表3 水浴盐化-高温灰化前处理技术和国标方法检出限

Tab.3 The detection limits of the improved technology and the standard method $\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$

项 目	α 活度	β 活度
水浴盐化前处理技术	0.001	0.002
国家标准方法	0.016	0.028

由于水浴盐化-高温灰化前处理技术减少了水样的转移次数,所应用的自制控温红外线热波管水浴干燥系统密闭负压,降低了飞灰粉尘的污染风险,同时上下双向的温和快速加热手段防止了暴沸飞溅造成的样品损失,故而大大降低了整个方法的检出限,新技术的总 α 放射性活度的检出限为0.001 Bq/L,总 β 放射性活度的检出限为0.002 Bq/L,均低于国家标准方法的检出限。

2.2 用于模拟水样测定

采用水浴盐化-高温灰化技术对含有放射性物质的模拟水样进行测定,结果如表4($n=6$)所示。由表4中的数据可见,新技术对模拟水样测定的总 α 和总 β 结果的标准差控制在0.002~0.007 Bq/L之间,相对标准偏差控制在0.049%~0.665%之间,相对误差控制在0.161%~0.706%之间。这表明水浴盐化-高温灰化前处理技术获得了很好的准确度和精密度,其测定结果完全符合分析化学

式中 η ——平行双样相对标准偏差

x_1, x_2 ——同一水样两次平行测定的结果

2 结果与讨论

2.1 测量仪性能的测定

LB-6型低本底 α 、 β 测量仪共有6路测量通道,为此分别测量其工作源效率、仪器本底和标准源效率,如表2所示。可见,低本底 α 、 β 测量仪的工作源效率和仪器本底参数满足分析化学要求。

要求^[8]。

表4 采用新前处理技术对模拟水样的测定结果

Tab.4 Determination results of simulated water samples by improved technology

项 目	真值/ ($\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均值 标准偏差/ ($\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 标准 偏差/%	相对 误差/ %
^{241}Am 模拟 水样品 (总 α 放射性)	0.515	0.519 ± 0.002	0.379	0.706
	1.030	1.032 ± 0.007	0.665	0.450
	2.060	2.061 ± 0.005	0.248	0.161
	3.090	3.093 ± 0.003	0.098	0.578
^{40}K 模拟 水样品 (总 β 放射性)	0.689	0.692 ± 0.004	0.625	0.514
	1.372	1.373 ± 0.003	0.203	0.161
	2.793	2.792 ± 0.002	0.077	0.225
	4.205	4.204 ± 0.002	0.049	0.161

2.3 用于实际水样测定

采用水浴盐化-高温灰化前处理技术和国标方法同时对我国9大流域代表性城市的水源水及出厂水中总 α 和总 β 放射性活度进行检测,用 η 值和样品加标回收率进行技术验证。结果见图3、4。可见,两种方法对同一水样的 η 范围在0.05%~3.63%之间,18个样品中仅有2个样品黄浦江(上海)-1和黄河(兰州)-2的 η 值超过3%,但控制在5%以内; η 值超过1%控制在3%以下的样品有7个,9个样品的 η 值控制在1%以下,根据分析化学要求,分析结果质量浓度水平在0.1~0.01 mg/L范围内时, η 值控制在10%~20%之间^[9],可以看

出,水浴盐化-高温灰化前处理技术与国标方法相比,具有很好的重现性。

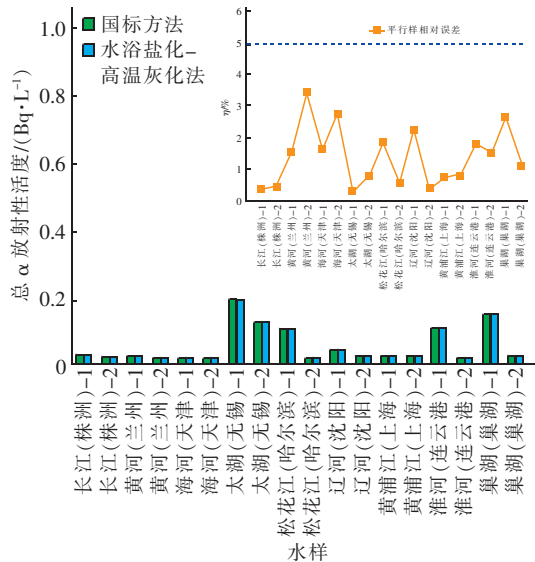


图3 总 α 放射性活度与平行样相对标准偏差

Fig. 3 Total alpha activity and relative standard deviation of parallel samples

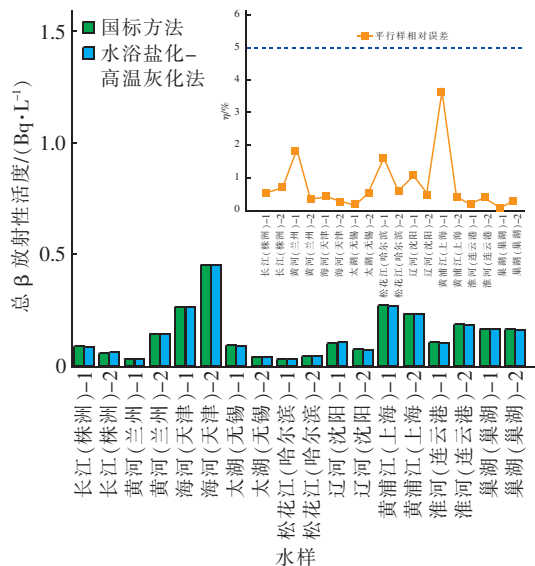


图4 总 β 放射性活度与平行样相对标准偏差

Fig. 4 Total beta activity and relative standard deviation of parallel samples

表5和表6为水浴盐化-高温灰化技术应用用于实际水样测定总 α 和总 β 放射性活度的加标回收实验结果。9大流域的水源水及出厂水中总 α 和总 β 放射性活度样品加标回收率范围为81.29%~117.95%,符合分析化学中规定的70%~130%之间的要求^[10]。

表5 新前处理技术对实际水样总 α 放射性活度测定结果

Tab. 5 Determination results of total alpha activity of actual water samples by improved technology

样品名称	活度/ (Bq · L ⁻¹)	加标量/ (Bq · L ⁻¹)	加标水 样活度/ (Bq · L ⁻¹)	加标 回收 率/%
长江(株洲)-1	0.215	0.108	0.325	101.90
长江(株洲)-2	0.089	0.044	0.131	94.71
黄河(兰州)-1	0.061	0.031	0.088	87.73
黄河(兰州)-2	0.032	0.016	0.050	113.48
海河(天津)-1	0.147	0.074	0.221	100.48
海河(天津)-2	0.265	0.132	0.382	88.41
太湖(无锡)-1	0.454	0.227	0.670	94.96
太湖(无锡)-2	0.092	0.046	0.130	82.61
松花江(哈尔滨)-1	0.043	0.022	0.069	118.71
松花江(哈尔滨)-2	0.032	0.030	0.060	92.33
辽河(沈阳)-1	0.046	0.030	0.071	84.33
辽河(沈阳)-2	0.104	0.052	0.156	100.58
黄浦江(上海)-1	0.073	0.037	0.112	106.43
黄浦江(上海)-2	0.272	0.136	0.401	95.07
淮河(连云港)-1	0.236	0.118	0.344	92.02
淮河(连云港)-2	0.107	0.053	0.152	84.91
巢湖(巢湖)-1	0.189	0.095	0.285	101.11
巢湖(巢湖)-2	0.166	0.083	0.235	82.45

表6 新前处理技术对实际水样总 β 放射性活度测定结果

Tab. 6 Determination results of total beta activity of actual water samples by improved technology

样品名称	活度/ (Bq · L ⁻¹)	加标量/ (Bq · L ⁻¹)	加标水 样活度/ (Bq · L ⁻¹)	加标 回收 率/%
长江(株洲)-1	0.028	0.014	0.042	95.77
长江(株洲)-2	0.023	0.011	0.035	108.37
黄河(兰州)-1	0.026	0.013	0.037	84.62
黄河(兰州)-2	0.021	0.010	0.031	99.52
海河(天津)-1	0.019	0.009	0.029	111.83
海河(天津)-2	0.019	0.009	0.028	102.70
太湖(无锡)-1	0.199	0.099	0.280	81.69
太湖(无锡)-2	0.130	0.065	0.190	92.31
松花江(哈尔滨)-1	0.108	0.054	0.170	114.81
松花江(哈尔滨)-2	0.018	0.030	0.045	90.33
辽河(沈阳)-1	0.045	0.030	0.071	86.67
辽河(沈阳)-2	0.026	0.013	0.040	106.51
黄浦江(上海)-1	0.028	0.014	0.039	81.29
黄浦江(上海)-2	0.025	0.012	0.039	115.79
淮河(连云港)-1	0.113	0.057	0.175	109.73
淮河(连云港)-2	0.020	0.010	0.031	117.95
巢湖(巢湖)-1	0.154	0.077	0.225	92.21
巢湖(巢湖)-2	0.027	0.013	0.038	86.79

3 结论

水浴盐化-高温灰化前处理技术减少了样品转移次数,降低了样品在转移过程中流失的风险;自制的控温红外线热波管水浴干燥系统因具有密闭、负压的空间而使沉降颗粒、飞灰等具有干扰风险的物质无法随着样品前处理环节潜伏在样品内而影响数据的准确度。同时该系统温和的上下双向加热体系在确保待测物质不因暴沸外溅造成损失的前提下,快速浓缩样品,大大缩短了前处理时间,提高了样品分析效率。该技术获得了低于《生活饮用水标准检验方法 放射性指标》(GB/T 5750.13—2006)一个数量级的方法检出限。对模拟水样的测试结果表明,水浴盐化-高温灰化前处理技术的相对标准偏差控制在0.049%~0.665%之间,相对误差控制在0.161%~0.706%之间,精密度和准确度均符合分析化学要求。对实际水样的测试结果表明,水浴盐化-高温灰化前处理技术获得与国标方法很好的重现性,并且样品的回收率范围在81.29%~117.95%之间。该前处理技术不仅提高了总 α 和总 β 放射性活度检测灵敏度,也降低了实验技术人员的安全风险,具备行业推广价值和广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 沈乐园,王利华,徐萍. 水中总 α 、总 β 放射性测定中标准物质的选取[J]. 污染防治技术,2013,26(4):74-76.
Shen Leyuan, Wang Lihua, Xu Ping. Standard material selection for the determination of gross Alpha, Beta radioactivity in water[J]. Pollution Control Technology, 2013,26(4):74-76(in Chinese).
- [2] Gharbi F, Baccouche S, Abdelli W, *et al.* Uranium isotopes in Tunisian bottled mineral waters [J]. J Environ Radioact,2010,101(8):589-590.
- [3] Bronzovic M, Marovic G. Age-dependent dose assessment of Ra-226 from bottled water intake[J]. Health Phys,2005,88(5):480-485.
- [4] Kim Y S, Park H S, Kim J Y, *et al.* Health risk assessment for uranium in Korean groundwater[J]. J Environ Radioact,2004,77(1):77-85.
- [5] JJG 853—2013,低本底 α 、 β 测量仪[S]. 北京:中国质检出版社,2013.
JJG 853-2013,Low Background Alpha/Beta Measuring Instruments [S]. Beijing: China Quality Inspection Press,2013(in Chinese).
- [6] HJ 168-2010,环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.
HJ 168-2010, Environmental Monitoring—Technical Guideline on Drawing and Revising Analytical Method Standards [S]. Beijing: China Environmental Science Press,2010(in Chinese).
- [7] Yang L, Yan Q H, Cao Y P, *et al.* Determination of mineral elements of some coarse grains by microwave digestion with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. J Chem,2012,9(1):93-98.
- [8] Zheng B, Li W T, Li H Y, *et al.* Separation and determination of estrogen in the water environment by high performance liquid chromatography - fourier transform infrared spectroscopy[J]. Sci Rep,2016(6):1-9.
- [9] GB/T 5750—2006,生活饮用水标准检验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
GB/T 5750-2006, Standard Examination Methods for Drinking Water [S]. Beijing: Standards Press of China,2007(in Chinese).
- [10] HJ 898—2017,水质 总 α 放射性的测定 厚源法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2017.
HJ 898-2017, Water Quality—Determination of Gross Alpha Activity—Thick Source Method [S]. Beijing: China Environmental Science Press,2017(in Chinese).



作者简介:李红岩(1976-),女,山东威海人,硕士,高级工程师,从事水质分析与监测技术、水中病原微生物检测及风险评估技术研发工作,已在专业期刊上发表相关学术论文40余篇。

E-mail:hyli@rcees.ac.cn

收稿日期:2019-02-28