

固体样品液化装置用于水中天然放射性核素监测

郑蓓, 王新, 李红岩

(中国科学院生态环境研究所, 北京 100085)

摘要: 本文研发了一种固体样品液化装置, 将高分辨电感耦合等离子体质谱仪与低本底 $\alpha\beta$ 测量仪联合, 实现对水中单一天然放射性核素活度和浓度的同步监测。利用该装置建立的方法验证结果表明对水中天然放射性核素活度检测的精密度在 6% 以内, 真实性在 5% 以内; 对浓度检测的精密度在 5% 以内, 真实性在 4% 以内, 均符合分析化学要求, 利用该装置建立方法的检出限对水中天然放射性核素的活度与浓度的检出限、定量限达到痕量/超痕量级别, 为国家饮用水安全管理政策提供了技术支撑。

关键词: 农村饮用水; 天然放射性核素; 总 α/β 放射性活度; 固体样品液化装置

Solid sample liquefaction device for natural radionuclide monitoring in water

Zheng Bei, Wang Xin, Li Hongyan

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences Beijing 100085)

Abstract: In this paper, a solid sample liquefaction device was developed to combine a high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometer with a low background α,β measurement instrument to achieve simultaneous monitoring of the activity and concentration of a single naturally occurring radionuclide in water. The validation results of the method established using this device show that the precision of the activity detection of natural radionuclides in water is within 6% and the authenticity is within 5%; the precision of the concentration detection is within 5% and the authenticity is within 4%, all of which meet the analytical chemistry requirements. The method provides technical support for the national drinking water safety management policy.

Keywords: rural drinking water; natural radionuclide; radioactive level of gross alpha/beta; solid sample liquefaction device

1 引言

天然放射性核素是普遍存在于大气、土壤、水中的放射性物质，特别是来自地下水的饮用水，可能含有天然放射性核素，这是自然过程（例如从土壤中吸收）或工艺过程（例如矿砂开采和加工或磷肥生产）的结果。中国约 70%的人口饮用地下水，其中 95%为农村居民^[1]。由于浸没、渗透和水力侵蚀过程，进入人体的地下水中自然产生的放射性核素的剂量可能远高于其他水源，由于饮用水中天然放射核素的辐射剂量通常高于人工产生的放射性核素，因此更值得关注。当天然放射性核素累积时，发射的 α 辐射（ α ）和 β 辐射（ β ）可能会造成无法轻易治疗的辐射损伤^[2]。 α 和 β 是短程辐射，无法深入组织。然而，如果饮用含有放射性核素的水，人体的内部器官会受到内部辐射，随后可能导致 DNA 损伤或突变以及相关癌症。因此，世界卫生组织（WHO）致力于对辐射暴露源的控制进行大量研究^[3-5]。

目前，地下水中的天然放射性核素种类被假定为 ^{238}U （ α ）、 ^{232}Th （ α ）， ^{226}Ra （ α ）和 ^{40}K （ β ）；然而，没有放射性数据能够证实这一推测，不利于风险预防和污染控制^[6-9]。出于饮用水安全考虑，WHO 与包括中国在内的多个国家只能根据假设的成人年饮水量和辐射有效剂量等参数评估出总 α 、 β 放射性活度指导水平^[10-12]。值得注意的是指导水平不是限值，超出后人体健康不一定受到影响，环境与卫生管理部门一直希望获得饮用水中天然放射性核素的浓度达到危害人类健康的量值数据，用来修订饮用水水质标准和应对突发污染事件，受监测技术的限值，但截至目前，同时获得饮用水中某一种痕量/超痕量的天然放射性核素的浓度和活度及其对生物体的致癌风险评价尚的研究工作尚未开展^[13-14]。用于核素活度分析的低本底 $\alpha\beta$ 测量仪只能分析固体样品中的总放射性活度，高分辨电感耦合等离子体质谱（HR-ICP-MS）仅能实现液体样品中的核素浓度分析，均不能满足研究的迫切需求。

大量数据证实，通过蒸发和水中放射性核素浓度形成的矿物晶体的质量和放射性水平符合定量线性方程^[15-18]。基于此，本研究将自主研发了用于天然放射性核素分析的固体样品液化装置，将低本底 $\alpha\beta$ 测量仪分析后的固体样品液化，再利用 HR-ICP-MS 进行分析，实现同时获得水单一核素活度、浓度的目的。

2 材料和方法

2.1 试剂与仪器

天然放射性核素标准物质由国家计量研究所提供，辐射类型和放射性活度如表 1 所示。制备了 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 和 ^{40}K 标准溶液，活度范围为 0.02 mBq/L 至 1 Bq/L。使用大面积屏幕电离室 α 光谱仪（YH，中国原子能研究所，CHN）测量总 α 放射性，并使用 LB-6 低本

底 β 测量仪（中国北京高能科迪科技有限公司）测量总 β 放射性。使用 HR-ICP-MS（Element 2 with Apex IR, Thermo Fisher Scientific, GER）和电感耦合等离子体原子发射光谱仪 ICP-OES（ICPE-9820, SHIMADZU, JPN）测定目标核素的浓度。

2.2 固体样品液化装置

自主研发的固-液转化系统可以对样品进行消解-液化，详见图 1。该装置包括六个部分：进样注射器、气体吹扫、消化室、酸喷雾、振动消化、液体收集和定容稀释。固体样品通过载气，由进样注射器推动，进入聚四氟乙烯制成的腔室，关闭进样注射器，启动酸喷雾装置。用于消化的酸是硝酸，借助超声波振动，固体被消化和液化。在载气的作用下，液体从液体喷嘴中喷出，收集并稀释至恒定体积进行测试。

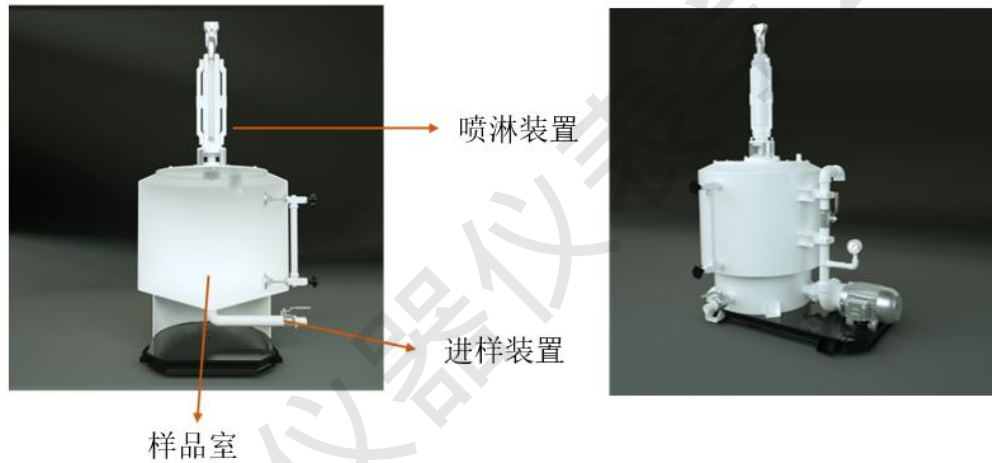


图 1 固体样品液化装置

2.3 方法验证

标准溶液要进行浓缩-盐化-灰化处理，所得残留物的总质量必须大于 $0.1A \text{ mg}$ （ A 是用于放射性核素活性分析的测量板的面积， mm^2 ）。如果无法获得足够数量的样品，将添加 $0.13A \text{ mg}$ 硫酸钙[19-22]。使用 HR-ICP-MS 测定放射性核素浓度并建立放射性浓度标准曲线。由于氩气载气的干扰，HR-ICPMS 无法直接测量 ^{40}K 浓度。首先用 HR-ICP-MS 测量 ^{39}K 和 ^{41}K 的 count per second(CPS)，然后用 ICP-OES 测定 K 元素的质量浓度。根据国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）提供的同位素丰度，使用方程式 1 计算 ^{40}K 质量浓度[20-27]。为了防止玻璃容器吸附痕量/超痕量放射性核素，导致数据不准确，实验中涉及的玻璃容器都被盐化[28]。

$$c_{40} = c_K \left(1 - N_{39} - \frac{M_{41}N_{39}}{M_{39}} \right) \quad (1)$$

式中, C_{40} 为 ^{40}K 的质量浓度, C_K 为 K 元素的质量浓度, N_{39} 为 IUPAC 中 ^{39}K 的同位素丰度, 93.258%, M_{39} 、 M_{41} 为 ^{39}K 、 ^{41}K 的 CPS。

表 1 天然放射性核素标准物质信息

天然放射性核素	射线类型	活度 (Bq/g)
^{238}U	α	124
^{232}Th	α	40.6
^{226}Ra	α	300
^{40}K	β	84.4

方法验证从精密度、真实性和检出限开展。精密度验证选取自备模拟水样 10L, 含有 4 种天然放射性核素, 前处理方法与标准曲线实验过程一致, 利用痕量/超痕量尺度多设备耦合方法测定 ^{40}K 、 ^{238}U 、 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 的活度和浓度, 测量次数 7 次, 真实性根据公式 2 进行计算^[29], 精密度用相对标准偏差 (RSD) 进行评价。

$$T(\%) = \frac{c_x - c_0}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

式中 C_x 和 C_0 分别代表标准物质浓度和测量浓度

HR-ICPMS 和 ICP-OES 对 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 和 ^{40}K 的检出限 (Limit of detection LOD) 和 (Limit of Quantitation LOQ) 根据公式 3-4^[24]进行计算, α 和 β 能谱仪活度探测下限依据中国国家环境保护标准并参照 International Organization for Standardization 制定的标准进行计算^[19-22]。

$$\text{LOD} = 3\text{SD}/m \quad (3)$$

$$\text{LOQ} = 10\text{SD}/m \quad (4)$$

m 为标准曲线的斜率, SD —为单个空白样品测定的标准偏差

$$L_d = (K_\alpha + K_\beta) \frac{\alpha_s \times m \times 1.02}{(R_s - R_0) \times 1000 \times V} \times \sqrt{\frac{R_0}{t_x} \left(1 + \frac{t_x}{t_0}\right)} \quad (5)$$

$$L_d = (K_\alpha + K_\beta) \frac{\beta_s \times m \times 1.02}{(R_s - R_0) \times 1000 \times V} \times \sqrt{\frac{R_0}{t_x} \left(1 + \frac{t_x}{t_0}\right)} \quad (6)$$

L_d 为样品中总 α 或 β 测量探测下限, K_α 为与预选的错误判断放射性存在的风险几率 (α) 相应的标准正态变量上限百分数值, K_β 为与探测放射性存在的预选置信度 ($1-\beta$) 相应的值, α_s 、 β_s 为标准源的总 α 或 β 放射性活度浓度, Bq/g, m 为样品蒸干、灼烧后的残渣总质量, mg, 1.02 为校正系数, 即 1020ml 酸化样品等价于 1000ml 原始样品, R_0 为本底的总 α 或 β 计数率 S^{-1} , t_x 为样品的测量时间 s, R_s 为标准源的总 α 或 β 计数率 S^{-1} , V 为样品取样体积 L, t_0 为本底的测量时间 s。

3 结果与讨论

3.1 浓度-放射性活度定量关系曲线标刻

水体中天然放射核素的活度也是浓度的表达形式,与质量浓度不同的是它主要体现处于某一能态的放射性核在单位时间内的衰变数,如果活度与浓度两个变量之间存在一次方函数关系,就可以建立浓度-活度一元线性回归方程用于定量分析。在实际工作中,当两个变量间并不是严格线性关系,数据的偏离较严重时,这时虽然也可以求得一条回归直线,但这条回归直线是否有意义,可用相关系数(r)来检验。用判断线性关系好坏时,考虑测量次数及置信度,若计算出的相关系数大于检验相关系数的临界值表^[33]中相应数值,则表示两变量间是显著相关的。通过检索 $r_{99.9\%, 8}=0.925$ 。由图 2 可以看出,水中 ^{40}K 、 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 四种天然放射性核素的浓度与活度的回归直线对应的 r 值范围在 0.9990-0.9999 之间,符合分析化学对定量条件的要求^[33],通过固体样品液化装置建立的多设备联合技术可用于放射性核素的浓度和活度的定量分析。

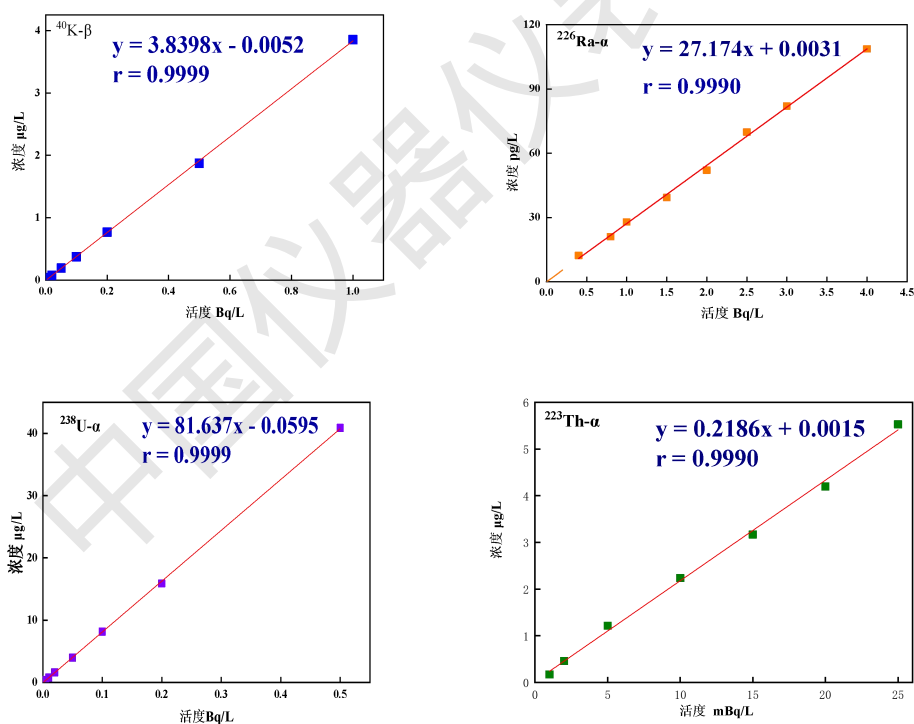


图 2 水体中天然放射性核素浓度-放射性活度关系曲线

3.2 精密度、真实性、检出限和定量限

精密度表示的是检测结果再现性,这是保证方法稳定的先决条件,真实性 (Trueness) 可很好的反应测定值与标准物质真值的接近程度,是评价新建方法可行性的重要依据^[34]。由表 2 可以看出,通过自制装置建立的痕量/超痕量尺度多设备耦合方法对水中天然放射性

核素进行活度分析时精密度在 2.7-5.9%之间，真实性在-3.8-4.9%之间；对水中天然放射性核素浓度进行分析时精密度在 1.7-4.9%之间，真实性在-2.6-3.9%之间。精密度和真实性实验证实了新建方法符合分析化学要求。痕量/超痕量尺度多设备耦合方法对天然放射性核素活度的 $L_d(\alpha)$ 为 0.00023 Bq/L, $L_d(\beta)$ 为 0.015 Bq/L；对浓度的 LOD 为 0.000008-0.000128 μ g/L, LOQ 为 0.000025-0.000426 μ g/L 具备痕量/超痕量分析能力要求。

表 2-1 核素活度验证结果

核素类型	真值 (Bq/L)	测定值 (Bq/L, n=7) Mean + SD	RSD (%) (n=7)	真实性 (%)	射线 种类	L_d (Bq/L)
^{238}U	0.05	0.052 \pm 0.003	5.9	3.6		
	0.1	0.098 \pm 0.003	2.7	-1.5		
	0.5	0.506 \pm 0.016	3.1	1.2		
^{232}Th	0.001	0.0010 \pm 0.00004	3.4	4.9		
	0.002	0.0021 \pm 0.00007	3.3	4.7	α	0.00023
	0.005	0.0052 \pm 0.00022	4.3	3.6		
^{226}Ra	0.05	0.052 \pm 0.002	4.4	4.0		
	0.10	0.104 \pm 0.004	4.1	4.5		
	0.20	0.207 \pm 0.2489	3.9	3.6		
^{40}K	0.05	0.049 \pm 0.002	4.0	-2.0		
	0.1	0.096 \pm 0.005	4.8	-3.8	β	0.015
	0.2	0.196 \pm 0.008	4.3	-2.2		

表 2-2 核素浓度验证结果

核素类型	真值 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$, n=7) Mean + SD	RSD (%) n=7	真实性 (%)	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)
	4.0	4.04±0.07	1.8	1.4		
^{238}U	8.0	8.17±0.16	1.9	0.04	0.000014	0.000045
	41.0	40.80±0.70	1.7	-0.2		
	0.02	0.026±0.001	4.9	3.4		
^{232}Th	0.05	0.050±0.002	4.9	1.4	0.000063	0.000210
	0.12	0.121±0.005	4.5	-2.6		
	0.0001	0.00014±0.000007	4.7	3.5		
^{226}Ra	0.0003	0.00027±0.000008	3.0	2.6	0.000008	0.000025
	0.0006	0.00056±0.000025	4.4	2.1		
	0.2	0.19±0.006	3.1	-1.8		
^{40}K	0.4	0.39±0.010	2.5	3.9	0.000128	0.000426
	0.8	0.78±0.016	2.0	1.2		

基于固体样品液化装置建立的天然放射性核素痕量/超痕量尺度多设备耦合分析技术可以对饮用水中单一核素的活度和浓度准确定量。方法的精密度、真实性和检出限验证结果均满足痕量/超痕量分析要求，适用于天然放射性核素分析，可以在水质监测行业中推广。

参考文献:

- [1] 尚晓晨. 中国农村地下水有机微污染物的浓度水平及分布[D].大连: 大连理工大学,2017:3-20.
- [2] Forte M, Bertolo A, Alberti F, *et al.* Standardized methods for measuring radionuclides in drinking water[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006, 269(2) : 397-401.
- [3] Kurtio P, Salonen L, Ilus T, *et al.* Well water radioactivity and risk of cancers of the urinary organs[J]. Environmental Research, 2006, 102(3): 333-338.

- [4] Auvinen A, Kurttio P, Pekkanen J, *et al.* Uranium and other natural radionuclides in drinking water and risk of leukemia: a case-cohort study in Finland[J]. *Cancer Causes & Control*, 2002, 13(9): 825-829.
- [5] Auvinen A, Salonen L, Pekkanen J, *et al.* Radon and other natural radionuclides in drinking water and risk of stomach cancer: A case-cohort study in Finland[J]. *International Journal of Cancer*, 2005, 114(1): 109-113.
- [6] Ajayi O S, Owolabi T P. Determination of natural radioactivity in drinking water in private dug wells in Akure, Southwestern Nigeria[J]. *Radiation protection dosimetry*, 2008, 128(4): 477-484.
- [7] Liu Y. Discussion on the preliminary screening significance of total alpha and total beta radioactive indicators in national sanitary standards for drinking water[J]. *Chinese Journal of Radiological Medicine and Protection*, 2005, 25(2): 171-172.
- [8] Dávila Rangel J I; López del Río H; Mireles García, *et al.* Radioactivity in bottled waters sold in Mexico. *Applied Radiation and Isotopes*, 2002, 56(6): 931-936.
- [9] 张雷, 张奇志, 李先福. 湖南省生活饮用水总 α 、总 β 放射性水平[J]. *中国辐射卫生*, 2002, 11(2): 93.
- [10] WHO. *Guidelines for Drinking-water Quality, Fourth Edition*[S]. Geneva: World Health Organization, 2011.
- [11] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水标准检验方法: GB/T 5750-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [12] EPA. *Drinking Water Standards and Health Advisories Tables*[S]. Washington: Office of Water U.S. Environmental Protection Agency, 2018.
- [13] Lerebours A, Robson S, Sharpe C, *et al.* Transcriptional changes in the ovaries of perch from Chernobyl[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(16): 10078-10087.
- [14] Frederica radiation database; <https://www.frederica-online.org>.
- [15] 张瑞菊, 涂戡. 水样残渣量与总放射性水平之间的关系分析[J]. *中国辐射卫生*, 2008(02): 155-156.
- [16] Rangel, J.I.D.; del Río, H. L.; García, F.M, *et al.* Radioactivity in bottled waters sold in Mexico[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2002, 56(6): 931-936.
- [17] Tan, H.Y. Low background measurement system to measure radioactivity in water[J]. *Chinese Journal of Radiological Health*. 2005, 14(1), 45-46.
- [18] Jiménez A, Rufo M D. Effect of water purification on its radioactive content[J]. *Water Research*, 2002, 36(7): 1715 -1724.
- [19] 中华人民共和国环境保护部. 水质总 α 放射性的测定厚源法: HJ 898-2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [20] 中华人民共和国环境保护部. 水质总 β 放射性的测定厚源法: HJ 899-2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.

- [21] ISO. Measurement of radioactivity-Determination of beta emitters activities - Test method using liquid scintillation counting: ISO 19361:2017[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2017.
- [22] ISO. Water quality - Gross alpha activity- Test method using thick source: ISO 9696:2017[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2017.
- [23] 梁帮宏,苏冬萍,张劲松,等. ICP-MS 和 ICP-AES 联合分析 ^{63}Ni 活度浓度[J]. 核动力工程,2020,41(01):159-162.
- [24] 王昆,李伟强,李石磊.钾稳定同位素研究综述[J]. 地学前缘,2020,27(03):104-122.
- [25] Meija J, Coplen T B, Berglund M,*et al.* Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2016, 88(3): 293-306.
- [26] Hu Y, Chen X Y, Xu YK,*et al.* High-precision analysis of potassium isotopes by HR-MC-ICPMS[J]. Chemical Geology, 2018, 493: 100-108.
- [27] Amelin Y, Merle R. Isotopic analysis of potassium by total evaporation and incipient emission thermal ionisation mass spectrometry[J]. Chemical Geology, 2020, 559:119976.
- [28] 龚竞莹,张德贞,何碧烟.玻璃器壁硅烷化在放射化学操作中的应用[J]. 原子能科学技术,1988(03):271-276.
- [29] Li H Y, Zheng B, Li C F,*et al.* Trace element determination in high-salinity water using an online ion imprinted helical tube demineralizer combined with ICP-MS. Journal of Analytical[J]. Atomic Spectrometry. 2020, 35(7): 1306-1315.
- [30] ISO. Water quality — Determination of the genotoxicity of water and waste water using the umu-test: ISO 13829:2000[S]. Geneva, International Organization for Standardization, 2000.
- [31] 言野,李娜,刘楠楠,等. 利用改进的 SOS/umu 方法检测水处理过程中污染物的遗传毒性效应[J]. 生态毒理学报,2013,8(6):909-916.
- [32] 朱舟,顾炜旻,安伟,等. 基于 umu 遗传毒性效应的饮用水致癌风险评价的尝试[J]. 生态毒理学报,2008(04):363-369.
- [33] 武汉大学. 分析化学[M].6 版.北京: 高等教育出版社, 2016:66-69.