

专项比武放射化学实验分析组解读

Interpretation of Radiochemical Experimental Analysis Group in the special competition

技术的不断进步和人才的持续培养是确保全国辐射环境监测工作高质量发展的关键。为进一步提升全国各省级辐射环境监测站的技术水平和实战能力,专项比武中特别设置了放射化学实验分析赛项。该赛项共包括一项现场操作项目——水中钍的定量测量和两项前置分析项目——水中铈-90的定量测量、水中氚的定量测量,旨在通过实际操作和理论考核,全面检验各地在放射化学领域的专业技能和综合素养,促进技术交流与经验分享。本文将对放射化学实验分析组中涉及的分析项目做相应介绍,并进行赛项解读。

一、水中钍的定量测量

(一) 钍的基本性质

钍(Th)是一种天然放射性金属元素,一般以难溶性的氧化物或硅酸盐形式广泛存在于自然界中。钍的矿物种类比较少,主要矿物是独居石,其主要成分是钍和稀土元素的混合磷酸盐;其次是二氧化钍和二氧化铀共生的方钍石和以硅酸钍为主要成分的钍石。此外,钍也是核能领域的重要次级核燃料,通过中子轰击天然钍,钍-232俘获一个中子生成钍-233,经2次 β 衰变生成易裂变核素铀-233。

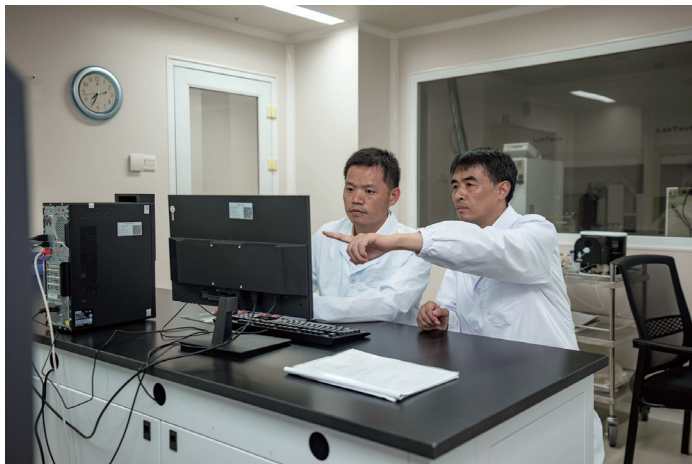
钍在自然环境中的扩散主要通过水循环、大气沉降和土壤侵蚀等方式进行。含钍的矿石经过风化、侵

蚀,释放出钍元素进入土壤和水体,再通过水流进入河流、湖泊、海洋,进而通过食物链富集到水生生物体内。此外,人类活动如含钍矿石的开采、冶炼,核能利用等也会导致钍的释放,产生含钍的工业废水、矿山废水等,进一步增加其在环境中的浓度。

(二) 水中钍的分析方法

水中钍的分析测定主要是基于其化学性质和放射性特性,目前国内的测量标准有《水中钍的分析方法》(GB 11224—1989)、《食品中放射性物质检验天然钍和铀的测定》(GB 14883.7—1994)。据悉,目前全国辐射环境监测机构对水中钍的分析方法大多采用以N235为萃取剂的溶剂萃取-分光光度法,它结合了以上两个国家标准的分析方法,适用于天然水体和工业废水中钍的测定。

N235为萃取剂的溶剂萃取-分光光度法的步骤为:首先,对采集的水样进行必要的预处理,如调节pH值、过滤去除悬浮物等,以确保后续萃取过程的顺利进行。其次,将N235作为萃取剂,利用其与水中钍离子形成稳定络合物的特性,实现钍与其他元素的分离。在适当的条件下(如控制酸类型、酸度、萃取剂用量、萃取时间等),钍离子被有效萃取到有机相中,而大部分杂质则留在水相中。最后,为了后续测量,通常需要将有机相中的钍反萃取到水相中,并进行适当的



测量分析数据

富集处理,以提高测量的灵敏度。

二、水中锶-90的定量测量

(一) 锶-90的基本性质

锶(Sr)由英国化学家汉弗里·戴维在1808年首次分离。自然界中锶的含量较少,约占地壳质量的0.042%,主要存在于海水中。在锶的同位素中,天然存在的稳定同位素为锶-84、锶-86、锶-87、锶-88,其余均为放射性同位素。其中,大部分为短寿命放射性核素,锶-90是最重要的长寿命放射性核素。锶-90可用作核电池、 β 辐射源等,在军事、科研、发光仪表制造及医学上均有重要应用。

锶-90是铀-235和钚-239的裂变产物,在乏燃料后处理厂废物中锶-90的含量较高。自然界中的锶-90主要有三种来源:核爆炸落下灰、核事故的释放和核燃料循环后段设施运行的排放。在环境中植物通过根对锶-90的吸收很少,锶-90主要沉降在叶片上。锶-90进入人体和动物体内的主要途径是摄入含有锶-90的叶类蔬菜。锶与钙的生化性质类同,是一种典型的亲骨性核素。锶-90进入生物体后,超过99%的锶-90蓄积于骨骼和牙齿中,其排出生物体内所需的时间长,生成的高能 β 射线会对骨骼组织和造血器官产生较大的辐射损伤,远期效应可以致癌。

(二) 水中锶-90的分析方法

1. 发烟硝酸法

发烟硝酸法是一种利用钙、锶和钡的硝酸盐在浓硝酸中的溶解度差别来分离锶-90的分析方法。首先,用碳酸盐沉淀法使钙、锶和钡等元素共沉淀。将沉淀溶解后,用发烟硝酸(浓度90%~97.5%)沉淀钡和锶,去除钙和大部分其他干扰元素。将沉淀再次溶解后,用氨水去除稀土等放射性核素,接着用铬酸钡沉淀去除钡、镭和铅等元素。最后从纯化后的锶样品溶液中沉淀出碳酸锶,并放置14天后,用低本底 α 、 β 装置进行测量。

发烟硝酸法准确度和精密度高,使用该方法回收海水样品中锶-90的回收率为90%,纯度达到99%,但操作较为繁琐,且发烟硝酸腐蚀性强,故不适用于大量样品的测定。

2. 二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)萃取色层法

由于锶与钙、钡及镭属于同族元素,分离困难,而锶-90的衰变子体钇-90属于稀土元素,与碱土金

属离子分离较容易,所以可以通过锶-90的衰变子体钇-90的含量来确定锶-90的活度。

二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)萃取色层法包括快速法和放置法。快速法的步骤是:将水样酸化后,加入草酸盐沉淀,然后用硝酸溶解,通过涂有磷酸的聚三氟氯乙烯色层柱定量吸附钇,使钇与锶、铯等低价离子分离。再以不同浓度的硝酸淋洗色层柱,清除钇以外的其他被吸附的铈、铈等稀土离子,最后以草酸钇沉淀形式进行 β 计数。放置法的前处理与快速法相同,将过柱后的溶液保留,加入钇载体,放置14天以上,使锶-90和钇-90重新达到放射性平衡,再次通过色层柱分离和测定钇-90。

萃取色层快速法具有化学分离速度快的特点,便于对环境样品进行分析监测,适用于批量样品的测定。

3. 锆特效树脂法

锆特效树脂法采用碳酸铵和氯化铵作为沉淀剂,在铵根离子的存在下,有效抑制镁的沉淀,使样品中的锶和钙以碳酸盐的形式共沉淀,从而实现锶的浓集;用稳定锶作为载体,计算锶-90的化学回收率;使用锆树脂分离纯化样品中的锶。

锆特效树脂法适用于在常规监测和应急监测情况下对水中锶-90的快速测定。

三、水中氚的定量测量

(一) 氚的基本性质

氢-3也被称为氚(T),是氢的放射性同位素。它既是一种天然放射性核素,又是一种人工放射性核素。天然存在的氚是由高能宇宙射线(中子和质子)与大气中的氮和氧相互作用产生的,但其量甚微。核爆炸试验和人工核裂变的释放(核电站与核燃料后处理厂等)是环境中氚的主要来源。环境中的氚主要是以氚化水(HTO)的形式存在。

(二) 水中氚的分析方法

在辐射环境监测中,需要分析测定氚活度浓度的水样有两类,一类是环境水,另一类是核设施(如核电站)的排放水。环境水包括江水、河水、湖水、雨水、井水和海水等。核电站的排放水包括与三回路冷却水混合前的工艺废水,这些工艺废水中的氚活度浓度通常较高。

工业排放物中的氚虽有少量以气体氚化氢、氚气或氚化甲烷的形态存在,但由于它们具有化学不稳定

性（较强的氧化性），在潮湿的空气中能较快地转变成氟化水形态，所以在辐射环境监测中，氟的活度浓度监测一般仅考虑氟化水形态的氟的活度浓度。

目前，我国生态环境部门监测环境水中的氟活度浓度，所采用的是现行的国家标准《水中氟的分析方法》（HJ 1126—2020）。该标准规定了分析水中氟的方法，即向含氟水样中加入高锰酸钾，进行常压蒸馏。对于部分环境水样，可采用电解浓集的方法，利用氘同位素比氟同位素更快被电解成气体的特性，将样品中的氟浓集后进行分析和测量。然后将一定量的蒸馏液与一定量的闪烁液（一种用于液体闪烁计数测量氟的溶液）混合，用低本底液体闪烁谱仪测量样品的活度，从而计算得出样品中氟的活度浓度。

辐射环境监测是国家生态环境监测工作的重要组成部分，是放射性污染防治的基础工作，是客观反映辐射环境质量状况、监督营运单位切实履行达标排放主体责任的重要手段。

目前，国家及地方生态环境部门已经建立了较为完善的辐射环境质量监测网络，该网络覆盖全国地级及以上城市、重要河流湖泊和其他重要边境地区。此外，对国家重点监管的核与辐射设施开展了监督性监测工作，在总结设施的环境影响特征和历年监测经验的基础上，综合周围自然环境和社会环境状况的变化，不断优化设施周围监督性监测方案，实行一设施一方案，以全面、及时地掌握我国境内核与辐射设施

外围环境辐射水平，有效防范辐射环境风险。

通过对空气、沉降物、水、生物和土壤中氟、钍、铈-90等主要放射性核素进行定期监测，以及对核电基地、民用研究堆、核燃料循环设施、废物处置设施、铀矿冶设施等重点核设施进行监督性监测，可以及时掌握环境中放射性核素的分布和变化趋势，从而为环境保护和污染治理提供科学依据。

四、典型案例——重点核设施监督性监测

结合自动监测、采样分析等多种监测手段，生态环境部对国家重点监管核与辐射设施开展监督性监测。2024年，对国家49个国家重点监管核与辐射设施开展监督性监测，包括14个核电基地，3个研究堆，5个综合核基地，5个铀转化、浓缩及元件制造设施，18个铀矿冶，2个放射性废物处置场、1个放射性污染物填埋坑和1个乏燃料后处理工业示范厂。

以某核电基地为例，2023年度共分析该核电基地周边空气、水体、土壤、生物等环境样品358个，结果显示样品的总 α 、总 β 放射性水平及氟、铈-90等20种放射性核素的活度浓度均处于合理范围内。该核电基地气、液态流出物在线监测及实验室分析170个气、液态流出物样品监测结果显示无异常。经与核电基地运行前辐射环境本底调查数据、监督性监测历史数据对比，2023年该核电基地周边辐射环境处于正常的本底水平。

（本文由生态环境部辐射环境监测技术中心提供）



工作人员在实验室做实验