

· 综述 ·

# 镭-226检测方法研究进展

曹艺耀<sup>1</sup>, 任鸿<sup>1</sup>, 谷文浩<sup>2</sup>综述; 楼晓明<sup>1</sup>审校

1. 浙江省疾病预防控制中心, 浙江 杭州 310051; 2. 中国科学院大学杭州高等研究院分子医学院

**摘要:** 近年来, 天然放射性核素镭-226对人类健康的影响越来越受到重视, 国内外围绕镭-226的检测方法开展了一系列研究。目前常用的镭-226检测方法有射气闪烁法、 $\gamma$ 能谱法、液体闪烁计数法、 $\alpha$ 能谱法和 $\alpha$ 计数法。射气闪烁法是镭-226的经典检测方法, 发展较为成熟,  $\gamma$ 能谱法和液体闪烁计数法的研究进展较快。由于镭-226的辐射特性, 这些检测方法依然存在样本需求量大、检测周期长、步骤烦琐、探测限高和回收率低等问题。本文对镭-226常用的5种检测方法研究进行综述, 并评述其优缺点, 为不同类型样品检测方法的选择和优化、我国标准方法的完善提供参考。

**关键词:** 镭-226; 检测; 辐射

**中图分类号:** R144      **文献标识码:** A      **文章编号:** 2096-5087 (2021) 08-0789-04

## Advance of methodology for determination of <sup>226</sup>Ra

CAO Yiyao\*, REN Hong, GU Wenhao, LOU Xiaoming

<sup>1</sup>Zhejiang Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hangzhou, Zhejiang 310051, China

**Abstract:** Recent years have witnessed more attention paid to the health effects of the natural radionuclide <sup>226</sup>Ra, and a series of research carried out on the detection methods of <sup>226</sup>Ra at home and abroad. The common <sup>226</sup>Ra detection methods are emanation scintillation, gamma spectrometry, liquid scintillation counting, alpha spectrometry and alpha counting. Emanation scintillation is mature enough as a classical method, while gamma spectrometry and liquid scintillation counting proceed fast. Due to the radiation of <sup>226</sup>Ra, these detection methods still have the problems such as the requirement for large samples, long detection periods, complicated steps, high detection limits and low recovery rates. This paper reviews the five methods above and summarize their advantages and disadvantages, so as to provide the reference for selecting and optimizing the detection methods for different samples as well as perfecting the standard method in China.

**Keywords:** <sup>226</sup>Ra; determination; radiation

镭-226 (<sup>226</sup>Ra) 为天然放射性核素, 具有生物半衰期长、亲骨性、强放射性、化学毒性大、辐射危害性大等特点, 世界卫生组织 (WHO) 明确将其列为一类致癌物<sup>[1-3]</sup>。鉴于镭-226对生态环境的影响和对人群健康的危害, 加强检测具有重要意义。我国镭-226检测的国家标准方法已不能满足低水平检测及核辐射应急条件下的快速分析需求, 需及时更新和改进。近年来随着 $\gamma$ 能谱仪、液体闪烁计数仪、 $\alpha$ 能

谱仪等设备在放射性核素检测中的广泛应用, 国内外围绕这些检测设备及相应的技术开展了一系列研究。但由于镭-226的辐射特性, 这些检测方法依然存在样本需求量大、检测周期长、步骤烦琐、探测限高和回收率低等问题。本文对低水平镭-226的国内外标准检测方法研究进展进行综述, 对射气闪烁法、 $\gamma$ 能谱法、液体闪烁计数法、 $\alpha$ 能谱法和 $\alpha$ 计数法5种检测方法的优缺点进行比较, 为更新和完善国家标准, 建立适用于核与辐射突发公共卫生事件情况下的镭-226快速分析方法提供参考。

### 1 镭-226检测方法

**1.1 射气闪烁法** 射气闪烁法是镭-226的经典检测方法。通常情况下镭-226的直接检测比较困难<sup>[1]</sup>, 目前我国相关检测标准中使用最多的仍是射气闪烁

**DOI:** 10.19485/j.cnki.issn2096-5087.2021.08.008

**基金项目:** 浙江省基础公益研究计划项目 (LGC21H260001); 浙江省卫生健康科技计划 (2021KY613); 浙江省疾病预防控制中心疾控英才孵育项目

**作者简介:** 曹艺耀, 博士在读, 主管医师, 主要从事职业与放射性检测与评估工作

**通信作者:** 楼晓明, E-mail: xmlou@cdc.zj.cn

法。首先对样品进行预处理,生成沉淀后分离,沉淀溶解后置于扩散器中积累氦-222,转入闪烁室,待氦-222与其子体平衡后,在氦钍分析仪上进行检测,再通过氦-222与镭-226的活度关系计算镭-226的放射性活度<sup>[1, 4-5]</sup>。射气闪烁法只需把样品转化为溶液状态,土壤和食品样品需经过熔融、溶解处理,才能转化为溶液<sup>[1]</sup>。镭-226的分离富集主要采用共沉淀法,常用的载带方法有氢氧化铁-碳酸钙载带法和硫酸钡-硫酸铅载带法2种,其中后者应用较多,铬酸铅、磷酸钙也可作为载体进行共沉淀<sup>[1]</sup>。GB 11214—89《水中镭-226的分析测定》<sup>[6]</sup>采用了氢氧化铁-碳酸钙作为载体和硫酸钡作为载体2种方式共沉淀镭-226,该标准方法适用于天然水、铀矿冶排放废水和矿坑水,适用范围广,探测限低,但耗时长,一般需要10~20 d。2001年,原国家国防科学技术工业委员会发布了核工业行业标准EJ/T 1117—2000《土壤中镭-226的放射化学分析方法》<sup>[7]</sup>,该方法将土壤样品与硝酸钡、过氧化钠、无水碳酸钠和氢氧化钠一起熔融分解后冷却,混合酸溶解后用射气闪烁法检测溶解液中氦-222含量,计算镭-226活度。该标准方法适用于土壤和尾矿渣中镭-226的测定,但探测限高、检测周期较长(3~20 d),对含镭-226较低的样品还需额外增加检测时间,并要使用本底尽可能低的闪烁室。GB 8538—2016《饮用天然矿泉水检验方法》<sup>[4]</sup>以硫酸钡为载体共沉淀镭,以碱性乙二胺四乙酸(EDTA)溶解沉淀后积累氦-222,该方法最低检测浓度为 $3 \times 10^{-3}$  Bq/L,相对标准偏差小于10%。GB 14883.6—2016《食品安全国家标准 食品中放射性物质镭-226和镭-228的测定》<sup>[5]</sup>先将样品灰化成灰,灰样经碱熔融、用盐酸溶解水浸取后的不溶物,以铅、钡为载体,钡-133为示踪剂,硫酸盐沉淀浓集镭,产生的沉淀用乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)碱性溶液溶解后封存于扩散器,以射气闪烁法检测子体氦-222,继而计算镭-226。该标准方法适用于各类食品中镭的测定,检出限较低,但样品前处理烦琐,耗时较长,一般需要10~20 d。2011年,美国材料与试验协会发布ASTM D3454—11《水中镭-226的标准检测方法》<sup>[8]</sup>,该方法采用放射化学法分离沉淀样品后,射气闪烁法检测,但存在耗时较长,准确度不高等问题,美国材料与试验协会于2018年对其进行了完善<sup>[9]</sup>。

射气闪烁法操作简单,选择性好,无需分离提纯镭-226,只需将其转化为溶液,进气时间15 min即可满足检测要求,灵敏度较高<sup>[1]</sup>,是一个成熟且适

用于多种类型样品的检测方法。但射气闪烁法缺点也较多:样本需求量大、需要氦气积累、全过程耗时长,一般要进气3 h后才能达到最佳检测效率;无内标评估单个分析的质量;氯化钡(钙)试剂中的镭-226会影响本底值;刻度闪烁室使用的镭-226标准源会影响检测值<sup>[1, 5, 7-9]</sup>。针对存在的问题,曹娟等<sup>[10]</sup>提出可从回收率、检测时刻和仪器选择等方面对上述标准方法进行改进,实现现场快速检测。

**1.2  $\gamma$ 能谱法**  $\gamma$ 能谱仪近年来被广泛应用于食品、生物灰样、沉积物等样品中 $\gamma$ 放射性核素的检测<sup>[3]</sup>,但目前国内外尚无采用 $\gamma$ 能谱仪检测镭-226的标准方法。2015年,YING等<sup>[11]</sup>尝试利用碘化钠闪烁探测器对油气勘探过程中非常规水力压裂产生的返排和废水中的天然放射性物质进行检测,通过标准源对仪器进行效率校准,可准确定量镭-226、同位素及其相关的衰变子体,实现对废水放射性污染的评估。2018年,YADAV等<sup>[12]</sup>在印度拟建核电站周围采集了46份小麦样品(每份约1 kg),小麦籽粒去壳,并将根部附带土壤上的碎屑去除后,110℃烘干,350℃灰化至灰烬完全变白;将均质后的灰样胶带密封保存在圆柱形塑料容器至少28 d,待镭-226及其短暂子体之间建立长期平衡后采用 $\gamma$ 能谱仪检测。2019年,MILENA-PÉREZ等<sup>[13]</sup>将化妆品样品置于105℃烘干至恒重,除去水分后均质化并放入60 mL圆柱形聚乙烯烧瓶中,密封至少4周,待镭-226与它的短寿命衰变产物之间建立长期平衡后用 $\gamma$ 能谱仪测定。2020年,ABBASI等<sup>[14]</sup>采用手动管芯和金属表面框架收集来自地中海沿岸9个采样点的海底沉积物(每份沉积物1 kg,深5 cm),将样品置于聚乙烯容器中,室温下干燥2周,再在100℃下干燥20 h后放入500 mL烧杯中,使用配备同轴P型屏蔽高纯锗探测器(HPGe)的 $\gamma$ 能谱仪检测,根据镭-226的短命子体铅-214(295.2 keV和351.9 keV)和铋-214(609.3 keV)的活性计算沉积物中镭-226的放射性浓度。这一方法与YADAV等<sup>[12]</sup>用于检测小麦中镭-226的 $\gamma$ 能谱法类似。

$\gamma$ 能谱法为镭-226的快速检测提供了新的思路和技术手段<sup>[3, 12-14]</sup>。 $\gamma$ 能谱法适用于食品、生物样品等的灰分检测,优点是特异性高、仪器干扰小,缺点是探测限高、灵敏度低,建立平衡所需时间长,需要配备低本底和高纯度锗的 $\gamma$ 能谱仪,对实验室环境及仪器配置要求较高,仍需进一步优化。

**1.3 液体闪烁计数法** 液体闪烁计数法测定镭-226是近年来研究进展较快,也是国外研究机构重点研究

和使用的方 法之一。美国环境保护署 (EPA) 1971—1995 年先后批准的镭-226 检测方法有 17 个, 主要采用沉淀分离法, 液体闪烁计数仪检测<sup>[15]</sup>。2013 年, 国际标准化组织 (ISO) 推荐使用液体闪烁计数法测定水中镭-226 含量<sup>[16]</sup>。2014 年, 国际原子能机构 (IAEA) 发布 IAEA-AQ-39 《饮用水中镭-226 和镭-228 的快速测定——液体闪烁计数法》<sup>[17]</sup>。该方法以硫酸铅 (钡) 作为载体从水中共沉淀镭, 纯化沉淀后用液体闪烁计数仪检测, 简便、灵敏、检测周期短, 具有引起  $4\pi$  立体角的优越几何检测条件, 放射源的自吸收可忽略, 探测效率较高, 可用于应急快速检测; 缺点是检测限较高 (0.01 Bq/L), 易受共存放射性核素的干扰, 背景高, 需要预先测试脉冲形状分析 (pulse shape analysis, PSA, 有些液闪测量仪称之为脉冲整形因子) 水平, 合适的 PSA 值可选择调控正确的分割线, 进而实现  $\alpha$ 、 $\beta$  射线的快速甄别和同时探测, 还可降低  $\beta$  计数的背景值, 但摸索合适的 PSA 水平耗时较长, 淬灭问题也需要引起重视<sup>[3, 15-18]</sup>。建议更新相关国家标准时考虑液体闪烁计数法。

**1.4  $\alpha$  能谱法** 2014 年, ISO 发布 ISO 13165-2—2014 《水质 镭-226 第二部分: 使用辐射计的检测方法》<sup>[19]</sup>。该方法采用放射化学法分离沉淀后, 使用  $\alpha$  能谱仪检测, 背景低、灵敏度高、特异性强, 但是耗时较长, 样品制备完成后需尽快检测。对从事镭及其制品相关工作的从业人员进行健康体检时, 体内镭-226 滞留量主要通过尿检<sup>[20]</sup>。2007 年, KEHAGIA 等<sup>[21]</sup>取 1 L 尿样蒸发将镭-226 进行浓缩, 然后通过干灰和灰分分解有机物, 使用阳离子交换树脂纯化镭-226, 使用  $\alpha$  能谱法检测镭-226, 但方法耗时较长, 约 2 d。2019 年, GUÉRIN 等<sup>[22]</sup>对 KEHAGIA 等<sup>[21]</sup>的方法进行了优化, 使用氯化锰提纯镭-226 提高  $\alpha$  能谱分辨率: 先将 28 g 四水氯化锰溶于 400 mL 水中, 加入 18 mol/L 硫酸溶液 1 mL, 离心去除沉淀后在 0.1  $\mu\text{m}$  过滤器上过滤溶液, 溶解过滤物于水中, 添加数滴羟胺将微量的二氧化锰还原为锰后检测, 该方法总时长可控制在 5 h 内, 检测效率明显提升。

$\alpha$  能谱法的优势在于检测效率可在内部校准、准确度高, 污染探测器的风险较低, 在无氡-222 及其子体积累时也可检测<sup>[3]</sup>, 且探测限比高纯锗  $\gamma$  能谱仪和低本底液体闪烁计数器低 2 个数量级。但操作复杂, 样品制备较难, 特别是在制备样品过程中采用的电沉积法对实验人员的铺样要求非常高, 对检测镭的放射性同位素时对示踪剂选择的要求也较

高<sup>[3, 8, 21-22]</sup>。

**1.5  $\alpha$  计数法**  $\alpha$  计数法的前处理步骤较为烦琐, 需要采用化学方法从样品的大量杂质中分离出镭-226。GB 11218—89 《水中镭的  $\alpha$  放射性核素的测定》<sup>[23]</sup>以氢氧化铁-碳酸钙作为载体共沉淀浓集镭, 在柠檬酸体系中以硫酸铅钡为混合载体共沉淀镭, 冰乙酸重沉淀后, 硫酸钡 (镭) 置于低本底  $\alpha\beta$  计数仪上检测  $\alpha$  计数, 该标准适用于天然地表水、地下水和铀矿冶排放废水中镭的  $\alpha$  放射性核素的测定。本法测得的结果以镭-226 当量表示, 如果样品存在镭-226、镭-223、镭-224 且三者比例情况不明, 则需要查阅镭-226 子体增长系数后进行修正 (若检测水样的计数相当低, 可不修正)<sup>[23]</sup>。与 GB 11214—89 《水中镭-226 的分析测定》<sup>[6]</sup>中的射气闪烁法相比,  $\alpha$  计数法精密度好, 但探测限高 ( $8 \times 10^{-3}$  Bq/L), 在沉淀硫酸铅钡时硫酸溶液用量不能过多, 需避免硫酸钙析出, 这 2 种标准方法的共同问题是耗时较长。

$\alpha$  计数法有一定的优点, 如检测限低、无需氦气积累、计数率高、可同时计算镭-223 和镭-224 的浓度; 缺点在于需用化学方法从样品中去除杂质后分离提纯镭, 对复杂样本操作较困难。若需检测镭-223 和镭-224 的浓度, 仍需采用射气闪烁法再次检测镭-226, 然后通过镭-223、镭-224 和镭-226 的比例关系计算<sup>[1, 24]</sup>, 因此  $\alpha$  计数法使用较少。目前, GB 11218—89 《水中镭的  $\alpha$  放射性核素的测定》<sup>[23]</sup>一直未更新, 已被调整为推荐性<sup>[25]</sup>。2015 年谷河泉<sup>[18]</sup>使用镭延迟符合计数器 (RaDeCC) 检测了海水和地下水中镭-226 含量, 通过测定氡和钋等  $\alpha$  放射性核素间接测定镭-226 及其同位素含量, 检测误差平均值为 4.5%。

## 2 问题与展望

近年来, 虽然已经开展镭-226 检测方法的一系列研究, 但由于不同环境中含量差异明显及受实验室条件限制等影响, 检测方法明显存在样本需求量大、检测周期长、步骤烦琐、探测限高、回收率低等缺点。本文对 5 种方法的优缺点进行了评述, 可根据主要实验目的和检测样品类型选择最合适的检测方法。液体闪烁计数法检测水中镭-226、 $\gamma$  能谱法检测食品及生物灰中镭-226 是值得研究的方向。建议将先进的样品处理方法和分离技术应用于低水平镭-226 的分析研究中, 并系统性地提出高效分离和快速检测镭-226 的技术流程, 为现场快速应急检测和国家标准的修订提供理论基础和技术支撑。

## 参考文献

- [1] 沙连茂. 环境样品中镭分析的基本知识与实践经验 [J]. 辐射防护通讯, 2016, 36 (2): 1-16.
- [2] MAXWELL S L. Rapid method for  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in water samples [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2006, 270 (3): 651-655.
- [3] JIA G G, JIA J. Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology [J]. J Environ Radioact, 2012, 106: 98-119.
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法: GB 8538—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中放射性物质镭-226 和镭-228 的测定: GB 14883.6—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [6] 中华人民共和国国家环境保护局. 水中镭-226 的分析测定: GB 11214—89 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [7] 国防科学技术工业委员会. 土壤中镭-226 的放射化学分析方法: EJT 1117—2000 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [8] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Radium-226 in Water: ASTM D3454-11 [S]. ASTM, 2011.
- [9] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Radium-226 in Water: ASTM D3454-18 [S]. ASTM, 2018.
- [10] 曹娟, 李晓凤, 吴贤海. 射气闪烁法测定水中  $^{226}\text{Ra}$  方法的改进 [J]. 核技术, 2015, 38 (9): 24-28.
- [11] YING L, O'CONNOR F, STOLZ J F. Scintillation gamma spectrometer for analysis of hydraulic fracturing waste products [J]. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 2015, 5 (50): 511-515.
- [12] YADAV P, GARG V K, SINGH B, et al. Transfer factors and effective dose evaluation due to natural radioactivity in staple food grains from the vicinity of proposed nuclear power plant [J]. Expo Health, 2018, 10: 27-39.
- [13] MILENA-PÉREZ A, MARTÍNEZ-MARTÍNEZ B R, ÁLVAREZ E, et al. Natural radium isotopes present in some cosmetic products: determination of activity concentration and dose estimation [J]. Radiat Prot Dosimetry, 2019, 187 (1): 28-33.
- [14] ABBASI A, MIREKHTIARY F. Heavy metals and natural radioactivity concentration in sediments of the Mediterranean Sea coast [J/OL]. Mar Pollut Bull, 2020, 154 [2021-04-15]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025326X20301594?via%3Dihub>. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111041.
- [15] 保莉, 高泽全, 杨海兰, 等. 饮用水中镭的快速检测方法 [J]. 四川环境, 2016, 35 (3): 32-35.
- [16] International Organization for Standardization. Radium-226 liquid scintillation counting method: ISO 13165-1-2013 [S]. 2013.
- [17] International Atomic Energy Agency. A procedure for the rapid determination of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in drinking water by liquid scintillation counting [R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2014.
- [18] 谷河泉. 近海水体镭同位素源汇项的定量研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2015.
- [19] International Organization for Standardization. Water quality Radium-226-Part 2: test method using emanometry: ISO 13165-2-2014 [S]. 2014.
- [20] 陆龙根, 刘书田, 王功鹏. 尿中铀钍镭钋的测定方法 [J]. 国外医学 (放射医学分册), 1984, 8 (4): 201-205.
- [21] KEHAGIA K, POTIRADIS C, BRATAKOS S, et al. Determination of  $^{226}\text{Ra}$  in urine samples by alpha spectrometry [J]. Radiat Prot Dosimetry, 2007, 127 (1/2/3/4): 293-296.
- [22] GUERIN N, MCMULLIN D, FABIAN X, et al. Routine method for the determination of trace amounts of  $^{226}\text{Ra}$  in urine by alpha spectrometry [J]. Radiat Prot Dosimetry, 2019, 187 (2): 174-182.
- [23] 中华人民共和国国家环境保护局. 水中镭的  $\alpha$  放射性核素的测定: GB 11218—89 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [24] 朱天侠.  $\alpha$ -计数法测定水中镭 [J]. 原子能科学技术, 1986 (4): 400-406.
- [25] 中国标准出版社第二编辑室. 环境监测方法标准汇编 放射性与电磁辐射 [M]. 2版. 北京: 中国标准出版社, 2009: 261-266.

收稿日期: 2021-02-18 修回日期: 2021-04-15 本文编辑: 徐文璐