

生活饮用水总 α 、总 β 放射性含量检测方法优化

罗丹*

(广东产品质量监督检验研究院, 佛山 528300)

摘要: **目的** 优化测定生活饮用水中的总 α 、总 β 放射性数值的条件, 提高实验准确性。**方法** 在测定生活饮用水的残渣量基础上, 通过改进蒸发、浓缩过程, 优化试剂条件, 测定生活饮用水中的总 α 、总 β 放射性测定数值。**结果** 本研究制备的样品残渣量增加, α 、 β 放射性数值增大, 且试验用时较传统方法减少。**结论** 该方法在提高结果准确性及试验效率方面有明显成效, 但仍可进一步优化, 在实验室测量的质量控制方面提供了一定的研究意义。**关键词:** 总 α 放射性; 总 β 放射性; 生活饮用水

Optimization of detection methods for total α and total β radioactivity content in drinking water

LUO Dan*

(Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Foshan 528300, China)

ABSTRACT: Objective To optimize the conditions for the determination of total α and total β radioactivity in drinking water and improve the accuracy of the experiment. **Methods** On the basis of measuring the residue content in drinking water, the total α and β radioactivity values in drinking water were determined by improving evaporation and concentration process and optimizing reagent conditions. **Results** In this study, the amount of residue, α and β radioactivity increased, and the test time was reduced compared with the traditional method. **Conclusion** The method significantly improves the accuracy of results and testing efficiency and can be further optimized. It provides certain research significance in the quality control of laboratory measurements.

KEY WORDS: total α radioactivity; total β radioactivity; drinking water

0 引言

水是人类赖以生存的重要资源, 也是人类摄入天然放射性物质的主要途径之一^[1], 饮用水的安全关系着人类的各项健康。随着工业的发展, 放射性物质普遍存在我们的周围, 核试验、核工业污染进入空气中的各种人工放射性核素, 可被雨雪、降尘带入水中, 所形成的各种水溶物随着水流进入到饮用水中。放射性污染物进入人体后, 其放出的 α 、 β 射线伤害人体组织, 并积聚在人体内部^[2]。水中总 α 、总 β 放射性含量可以反映出水体的放射性水平, 作为水质放射性水平监测的一个重要指标^[3]。因此饮用水中放射性元素检测在日常生活中的重要性日益凸

显。饮用水中总 α 、总 β 放射性测量具有活度浓度低、干扰因素多、操作手续复杂、准确测量困难等多方面的特点^[4], 使得准确测定其含量较为困难。新版 GB 5749-2022《生活饮用水卫生标准》规定了生活饮用水水质要求, 其中总 α 放射性指标指导值为 0.5 Bq/L, 总 β 放射性指标指导值为 1 Bq/L。一般情况下, 生活饮用水中总 α 、总 β 放射性活度值较低, 在测量过程中, 需先将一定体积的水样蒸干, 然后测定干燥后残渣的放射性活度^[5]。常采用电热板微沸蒸发浓缩至一定体积后, 加入浓硫酸后再在探照灯下缓慢蒸发至干的方法, 该方法耗时长, 温度控制不当容易导致液体飞溅, 造成结果不准确。

鉴于此, 本研究采用独立二路低本底 α 、 β 测量仪建立同时

* 通信作者: 罗丹, 工程师, 主要研究方向: 食品安全检测。E-mail: 1624625604@qq.com

*Corresponding author: LUO Dan, Engineer, Guangdong Testing Institute of Product Quality Supervision, Foshan 528300, China. E-mail: 1624625604@qq.com

检测生活饮用水中总 α 、总 β 放射性的方法,通过比较残渣量的损失大小,试验时间的长短,总 β 放射性数值的比较来优化试验过程,得出相应的质量控制措施,为进一步提升放射性检测技术提供了方法参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

FYFS-400X 低本底 α 、 β 测量仪(湖北方圆环保科技有限公司);ML204 电子分析天平(感量为 0.1 mg,德国赛多利斯公司);SX2-10-12N 箱式电阻炉、HWS-28 型电热恒温水浴锅(上海一恒科技有限公司)。

1.2 材料与试剂

自来水厂出厂水(编号①~⑤)。

α 标准源(241 Am)、 β 标准源(40 K)(国家标准物质中心);硝酸、浓硫酸(分析纯,广州化学试厂);硝酸(优级纯,默克化工);氯化钾(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);无水乙醇(分析纯,广州化学试厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的保存与采集

取出厂水(编号①~⑤)各 15 L,各加入 300 mL 硝酸,装入聚乙烯桶内,于暗处保存。

1.3.2 水样蒸发

量取 1 L 水,加入 2 L 于石英烧杯中,在可调温电陶炉上加温,保持微沸蒸发,直至水样浓缩至大约 50 mL。将浓缩液转入已预先恒量的瓷蒸发皿,用 10 mL 去离子水分 3 次仔细洗涤烧杯,洗涤液并入瓷蒸发皿。

1.3.3 硫酸钙化与灼烧

将上述蒸发皿置于水浴锅上进行缓慢加热、蒸干。取出置于可调节功率电陶炉上,加入 1 mL 硫酸,充分旋转混合后,开启电陶炉,加热直至将烟雾赶尽,注意在此过程中调节功率使得残渣不飞溅。将蒸发皿连同残渣放入马弗炉,于(350±10)°C 下灼烧 1 h,冷却至室温后。准确称量瓷蒸发皿连同固体残渣的质量,从而得出残渣质量。

1.3.4 样品源制备

用不锈钢样品勺将固体残渣刮下,在瓷蒸发皿内用研钵研细、混匀。取 10 Amg(A 为样品盘面积 15.896 cm²,即 160 mg)的固体残渣放入已称量的样品盘,滴加 3~6 滴无水乙醇,保证样品盘中粉末能晃动但不洒出,借助回形针将固体粉末铺设均匀、平整。于干燥塔中放置至样品盘表面干燥。若水中无机盐含量很低,灼烧后无法称取 160 mg 样品时,需尽可能将蒸发皿中的样品刮下,记下重量后添加已烘干至恒重的 CaSO₄ 至 160 mg。

1.3.5 测量

(1) 标准源制备

分别称取 160 mg α 标准源(241 Am)和 β 标准源(40 K)置于样品盘中,加入 3~6 滴无水乙醇将固体粉末铺设均匀、平整。

随后放入干燥塔,直至表面干燥后放入低本底 α 、 β 测量仪,连续测量 4 次,单次测量时间为 6000 s。

(2) 本底测量

每次测定样品前取空白样品盘放入仪器中,连续测量 10 次,每次时间为 6000 s,确保仪器数据的稳定可靠。

(3) 样品测量

将制备好的样品盘置于设备中,连续测量 4 次,单次测量时间 6000 s。

(4) 仪器条件

仪器探测 1 路: α 阀(4.000 V);反符合阀(0.050 V); β 低阀(0.150 V); β 高阀(0.750 V);主探测器高压(610 V);反符合高压(650 V);置信系数 K (2.000)。

仪器探测 2 路: α 阀(4.000 V);反符合阀(0.020 V); β 低阀(0.200 V); β 高阀(0.800 V);主探测器高压(590 V);反符合高压(650 V);置信系数 K (2.000)。

1.4 数据分析与处理

采用 Excel 2017 记录数据差异,通过比较残渣量大小及计算相对标准偏差得出结论。

2 结果与分析

2.1 试剂纯度对提取蒸发残渣过程的影响

分别选用分析纯和优级纯硝酸加入水样中,进行水样蒸发、浓缩、灼烧,发现在试验过程中加入的硝酸为分析纯时,样品始终为熔融状态,无法浓缩近干,导致在加入硫酸形成硫酸盐的过程中,容易发生飞溅,残渣量显著降低,影响实验结果。当加入的硝酸为优级纯时,样品在水浴锅蒸发过程能得到较好的浓缩,在加入硫酸形成硫酸盐时能得到稳定的固体残渣,确保样品源制备的结果准确可靠。以出厂水 1 为例,取 1 L 水样,经过相应的实验步骤后,加入分析纯硝酸试剂制得的固体残渣量为 0.1876 g,而当加入的硝酸试剂为优级纯时,制得的固体残渣量为 0.2004 g。由于在制备样品时,样品盘需满足 10 Amg 根据计算,需刮取 160 mg 残渣量,由于在制样过程中存在部分残渣无法刮下的情况,因此残渣量为 0.1876 g 时无法准确制备,需加入相应的 CaSO₄ 试剂使得刮取的固体残渣质量达到 160 mg,相比较于能准确刮取 160 mg 试样的残渣量,检测结果明显偏低。由于水样中 α 含量较低,且 GB/T 5750.13-2023《生活饮用水标准检验方法》的检出限分别为 0.02 Bq/L,因此该影响可忽略不计;放射性 β 含量较高,标准的检出限分别为 0.03 Bq/L,结果影响显著。因此选择适合的试剂纯度可以避免在制样过程中液体飞溅,使得实验结果更为准确。实验结果详见表 1。

在使用低本底 α 、 β 测量仪时,需要在仪器中输入样品残渣量数值,再通过测定得到相应放射性数值。因此残渣量的含量大小可以直接影响放射性 α 和 β 的测量数值,从表 1 中可以看出使用优级纯试剂制作的样品残渣量大于使用分析纯试剂制得的样品残渣量,放射性 β 含量测定结果更加准确。

表 1 实验结果表

Table 1 Experimental result table

测量水样	出厂水 1		出厂水 2		出厂水 3		出厂水 4		出厂水 5	
	分析纯	优级纯	分析纯	优级纯	分析纯	优级纯	分析纯	优级纯	分析纯	优级纯
样品残渣(mg)	187.6	200.4	190.8	211.2	180.6	196.7	177.2	200.9	196.3	178.5
α 测定结果(Bq/L)	0.001	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.003	0.005	0.003
β 测定结果(Bq/L)	0.102	0.117	0.095	0.110	0.089	0.106	0.079	0.096	0.072	0.087

2.2 优化前处理过程对提取的残渣量的影响

GB/T 5750.13-2006《生活饮用水标准检验方法放射性指标标准》水样品的取样量以是否能准确制备 160 mg 残渣粉末为准,不设定具体取样体积,因此测定结果准确,误差小。新实施的 GB/T 5750.13-2023 改变了取样量的要求,固定取样量为 1 L,由于南方水源水质相对较软,含有较少的钙、镁化合物,不容易产生残渣,得到的水样残渣远远低于上机要求,为得到较好的重复性和稳定性结果,探究最佳实验条件在测定过程中有较大的作用。水样在测定放射性指标时根据 GB/T 5750.13-2023《生活饮用水标准检验方法 第 13 部分:放射性指标》需进行硫酸钙化,即在水样蒸发浓缩至 50 mL 左右加入 1 mL 硫酸,持续蒸发浓缩、缓慢加热,防止溅出,浓烟基本赶尽时,放入马弗炉灼烧,称量固体残渣。为减少残渣量

的溅出,在实际操作过程中,改进了实验过程,即量取 1 L 水样于石英烧杯中,置于电陶炉上煮沸,调整功率至水样缓慢蒸发至水样体积接近 80 mL,转移至已事先进行恒重的瓷蒸发皿中,于 100°C 水浴锅中蒸发浓缩,水样全部蒸发完全后转移至电陶炉上,加入 1~2 mL 硫酸,旋转瓷蒸发皿使得残渣与硫酸进行充分的接触,加热蒸发,直至浓烟基本赶净。对比 GB/T 5750.13-2023,改进后的操作可以避免在水中加入浓硫酸,且无需等待样品冷却,减少实验时间,实验更为安全,且能同时多批次处理,在电炉上加热蒸干浓硫酸的操作可以确保残渣与浓硫酸反应更加充分,避免在赶烟过程中残渣飞溅,能有效减少前处理时间。以出厂水为例,标准方法为方法 1,改进后方法为方法 2,放射性 β 有明显变化,其测定结果、残渣量及实验用时详见表 2。

表 2 不同方法测定结果表

Table 2 Table of results of different methods

测量水样	出厂水 1		出厂水 2		出厂水 3		出厂水 4		出厂水 5	
	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2
实验用时(h)	6.0	5.0	6.0	5.2	6.2	5.0	6.2	5.2	5.8	5.0
残渣量(mg)	193.2	198.8	184.6	191.2	177.9	185.3	197.1	208.6	174.7	185.2
β 含量(Bq/L)	0.096	0.105	0.100	0.108	0.103	0.097	0.089	0.083	0.112	0.109

从表 2 可以看出优化后的实验结果良好,在缩短实验用时的同时能确保残渣量不丢失,不减少,保证了实验效率。

2.3 样品源及标准源的制备对实验的影响

在放射性实验中,制源是一个非常重要的环节,样品和标准品在马弗炉中进行灰化后的灰样必须充分研细和混匀,制备的源必须保证平整且均匀地平铺在样品盘上,在整个制备过程要确保粉末不外溅、无颗粒、干燥的样品源均匀一致。制作标准源时需注意由于 α 、 β 标准源粉末都非常细,所以不能在通风的环境中制作标准源,以防止粉末扩散,造成环境污染^[6]。同时在制样过程中需充分研磨样品,保证样品是均匀一致的粉末,且在研磨完成后需立即进行称量制样,防止粉末吸潮,容易导致样品在加入无水乙醇进行混匀时无法制备平整,容易出现块状的小颗粒。

2.4 样品源和标准源的烘干方式对实验的影响

制备好的样品在加入无水乙醇后铺设均匀、平整。在红外线干燥灯下烘干,置于干燥器中冷却至室温,准确称量。此方法容易导致样品盘中制备好的粉末过度加热,不好控制烘干时间导致样品开裂,影响上机结果。为此对上述方法进行改进,在加入无水乙醇平铺完成后,直接放入干燥塔干燥,利用干燥塔的吸湿属性,直至样品盘呈现干燥平整的状态可进行上机测定。由于吸湿后的源将增大自吸收,导致计数效率显著降低,检测数据偏低,因此在上机前需确保样品盘干燥平整。在制备样品时,无论标准源还是样品源,粉末要求要研细,达到面粉状。标准源研磨得好坏,是获得较高的标准源效率的前提^[7]。由于称取的样品量较少,采用压样法较难使样品均匀铺开,压样时容易聚成块,且制好的源易因操作不当带来震动而散开变形^[8],因此可借助回形针,因为环形针的接触面积小,从而减少了残渣在铺样过程中的损失^[9]。

2.5 本底测量对实验结果的影响

由于饮用水中总 α 、总 β 的活度浓度非常低,其活度一般只有略高或接近于本底的水平,因此本底测量至关重要。低本底 α 、 β 测量仪的本底计数应满足泊松分布,以此确保仪器工作状态正常。定期对测量仪器进行本底测量时,应尽可能保证较长的测量时间^[10]。一般来说,在使用低本底 α 、 β 测量仪进行本底测量时时间控制在 6000 s/次,平均测定 10 次,确保本底数值结果准确稳定。若本底计数偏离很大,应重新校正^[6]。在进行实验前都需要进行本底测量,仪器本底计数率则要求保持空白盘清洁^[11],最大程度地保证样品盘的洁净度能确保数据的准确有效。仪器本底测量需取未用过、无污染的样品盘,洗涤后用无水乙醇浸泡 2 h^[12],取出烘干再进行仪器测量。

2.6 检出限

选用一级水作为空白测定样品,连续测定 7 次, α 数值的标准偏差 S 为 0.006,查找得 t 为 3.143。则方法检出限 $=S \times t = 0.006 \times 3.143 = 0.019$ Bq/L。同理计算得 β 数值的标准偏差 S 为 0.009,查找得 t 为 3.143。则方法检出限 $= 0.009 \times 3.143 = 0.028$ Bq/L。

2.7 加标回收率

以出厂水①为研究样品,添加 3 种浓度梯度的 α 、 β 放射活度浓度进行测定,平行测定 3 次,取其平均值,进行回收率的测定,测定结果如下表 3。

当被测组分含量在 0.1~1.0 时,回收率范围在 80%~110% 之间。如表 4 所示, α 、 β 放射活度的平均回收率在 80%~85%,说明此方法准确性良好。

2.8 方法及仪器的准确性实验

由于生活饮用水中 α 放射性数值远低于方法检出限,因此选用重复测定水样中的 β 放射性数值作为验证方法的准确性

和稳定性。在同一实验条件下,以出厂水①为研究对象,按改进后实验方法对样品进行8次平行测试,计算其相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),结果见表4。

总 α 、总 β 放射性测量过程中,本底计数率直接参与计算,并关系到检出限^[13],对测量结果影响大。低本底 α 、 β 测量仪是

相对测量装置,仪器探测效率的稳定是测量仪器量值准确的保证,因此选用本底 α 和 β 的平均计数率 cps ,通过计算其相对标准偏差,确保仪器的稳定性,结果见表3, β 放射性的RSD<5%, α 、 β 本底源的平均计数率 cps 值RSD<5%,说明该方法精密度良好,仪器稳定性高。

表3 加标回收率

Table 3 Standard recovery

加标量(Bq/L)		测定值(Bq/L)						平均值(Bq/L)		平均回收率(%)	
α	β	1		2		3		α	β	α	β
		α	β	α	β	α	β				
0.10	0.10	0.083	0.079	0.080	0.086	0.078	0.082	0.0803	0.0823	80.3	82.3
0.20	0.30	0.168	0.251	0.156	0.242	0.162	0.238	0.1620	0.2437	81.0	81.2
0.30	0.50	0.254	0.429	0.235	0.418	0.245	0.413	0.2447	0.4200	81.6	84.0

表4 重复性测定结果

Table 4 Repeatability test results

实验次数	1	2	3	4	5	6	7	8	RSD(%)
β 含量(Bq/L)	0.117	0.112	0.109	0.120	0.114	0.111	0.117	0.121	3.76
1通道 α 平均计数率 cps	0.014	0.013	0.014	0.013	0.014	0.014	0.014	0.015	4.62
1通道 β 平均计数率 cps	0.036	0.036	0.037	0.037	0.036	0.038	0.038	0.039	3.03
2通道 α 平均计数率 cps	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	4.75
2通道 β 平均计数率 cps	0.028	0.029	0.028	0.026	0.028	0.027	0.028	0.030	4.27

3 讨论与结论

人们对环境中弱放射性关注程度不断提高,测量 α 、 β 放射性已经成为生活饮用水的必检项目^[14]。饮用水中总放射性测量大多为低水平测量,因此,测量过程中受各种因素的影响,测量结果也容易出现较大偏差^[15]。其中,低本底 α 、 β 测量仪在测定时,需输入准确的残渣量数值从而得出总 α 、总 β 放射性数值,因此测定过程中残渣量的准确与否至关重要。研究结果表明,选用优级纯试剂,改进蒸发浓缩方式,可以得到更为准确的水样残渣量。批量样品浓缩方法的优化,使得样品残渣量稳定,实验时间缩短,极大地提高实验效率。同时对水样品及本底源进行重复性测试,通过计算RSD均在5%范围内,加标回收率在80%~85%,表明实验方法的准确性。改进后方法结果准确、操作简单、缩短实验时间、简化实验过程,切实有效地提高了实验效率。

参考文献

- [1] 魏敏,姜华军,管淑霞.生活饮用水中总 α 、总 β 放射性的同时检测[J].食品安全导刊,2020,(03):101,103.
- [2] 于利.我国饮用水放射性水平现状及检测方法探讨[J].中国辐射卫生,2013,22(03):293-295.
- [3] 曹宏宝.生活饮用水中总 α 、总 β 放射性测量的几点探讨[J].资源节约与环保,2019,(04):88.
- [4] 杜昕,刺文刚.饮用水中总 α 、 β 测量因素的探讨及实验室质量控制[J].江西化工,2022,38(02):4-8.
- [5] 解联合,田野.微波蒸发浓缩技术在生活饮用水放射性指标测定中的应用[J].食品安全导刊,2022,(11):82-85.

- [6] 王晓波,田立平,郑振魁,等.生活饮用水中放射性指标检测技术的探讨[J].福建分析测试,2021,30(05):46-48.
- [7] 崔海精,郑彬,宁琳琪.生活饮用水总放射性的测定[J].职业与健康,2009,25(21):2279-2280.
- [8] 龚锦瑜.生活饮用水中总 α 总 β 放射性检测技术的探讨[J].广东化工,2018,45(11):244-245.
- [9] 刘芳.生活饮用水总放射性测定结果的影响因素[J].中国卫生工程学,2005,(05):36-37.
- [10] 陈玉娟.低本底 α 、 β 测量仪测量结果影响分析及质量控制[J].能源与环境,2022,(04):98-100.
- [11] 刘文双,焦红波.生活饮用水中总 α 放射性测量不确定度评定[J].黑龙江环境通报,2024,37(06):20-23.
- [12] 李红岩,郑蓓,李春甫,等.生活饮用水中放射性活度测定方法的探究[J].中国给水排水,2019,35(16):113-118.
- [13] 顾俊,叶青华.比较测量法测定饮用水中总 α 总 β 放射性的方法优化[J].中国卫生检验杂志,2011,21(08):2088-2089,2091.
- [14] 区伙生.改进生活饮用水中阴离子合成洗涤剂测定方法的研究[J].城镇供水,2019,(01):40-42.
- [15] 要爽,贾洪波,李涤,等.饮用水放射性测量中样品厚度对探测效率的影响[J].工业卫生与职业病,2022,48(01):87-88.

作者简介



罗丹,工程师,主要研究方向:食品安全检测。