

# 某退役铀矿山周边地表水中 $^{210}\text{Po}$ 的检测方法 ——铜片自沉积法

黄宇琦<sup>1,2</sup>, 钟春明<sup>1,2</sup>, 张鑫<sup>1,2</sup>

(1. 核工业 230 研究所, 湖南长沙 410007;

2. 湖南省伴生放射性矿产资源评价与综合利用工程技术研究中心, 湖南长沙 410007)

**摘要:** 研究并建立了退役铀矿山周边地表水中 $^{210}\text{Po}$ 的检测方法(铜片自沉积法), 调查了铀矿山周边地表水中 $^{210}\text{Po}$ 的活度水平。铜片自沉积法以氢氧化铁为载体, 吸附水样中的 $^{210}\text{Po}$ , 在盐酸-氯化钠体系中使 $^{210}\text{Po}$ 自沉积于铜片上, 并在低本底 $\alpha$ 、 $\beta$ 测量仪上测量, 方法检出限 0.001 Bq/L, 精密度优于 10%, 加标回收率为 93.4%~106.6%。研究结果表明, 退役铀矿山周边地表水中 $^{210}\text{Po}$ 活度浓度为 0.001~0.223 Bq/L, 存在通过饮用水和食物链转移到人、致居民内照射剂量升高的风险, 需加强对铀矿山周边地表水的监测和公众照射的评价。

**关键词:** 退役铀矿山; 地表水;  $^{210}\text{Po}$ ; 环境监测; 铜片自沉积; 内照射

**中图分类号:** TL75; X832 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2024)03-0063-05

**DOI:** 10.13426/j.cnki.yky.2024.01.04

退役铀矿山是指因资源枯竭或其他原因无法继续开采, 经过一定清理、处理和修复工作后, 停止生产并退役的矿山<sup>[1]</sup>。在铀矿山退役过程中, 应对周边地表水进行监测,  $^{210}\text{Po}$  是重要的监测因子之一。 $^{210}\text{Po}$  可通过饮用水和食物链进入人体, 造成居民内照射剂量升高<sup>[2]</sup>。应加强对退役铀矿山周边地表水中 $^{210}\text{Po}$ 的监测, 评估其对环境和人类健康的潜在威胁<sup>[3]</sup>。

$^{210}\text{Po}$  具有 $\alpha$ 放射性, 半衰期为 138.4 d, 是所有天然钋同位素中半衰期最长的; 其主要来源于铀系天然放射性核素, 广泛存在于自然界中<sup>[4]</sup>。有研究表明,  $^{210}\text{Po}$  可通过大气循环和水循环进入食物链, 最终在人体内累积,  $^{210}\text{Po}$  在个人有效剂量中占比达 80%<sup>[5]</sup>。铀矿山辐射环境监测需要每季度进行, 地表水中 $^{210}\text{Po}$  是其中一项重要的监测指标。当前, 对铀矿山周边地表水分析主要依据《水中钋-210的分析方法》(HJ 813—2016)<sup>[6]</sup>, 该标准的操作要点不详细、回收率不高、检测成本偏高, 在每个地表水样品中均需添加示踪剂, 并用银箔作制源材料。因铀矿山周边地表水监测频次

高, 样品量大, 导致示踪剂和银箔消耗量大, 不利于控制实验室检测成本。

因此, 以某铀矿山作为调查研究对象, 采集周边地表水, 在《水中钋-210的分析方法》基础上, 优化试验条件, 以期提高检测速度和准确度, 降低检测成本。

## 1 试验部分

### 1.1 样品采集

南方某铀矿山 2016 年正式进入退役程序, 矿山半径 20 km 内为辐射环境影响评价范围<sup>[7]</sup>。该范围涉及多个乡镇, 丘陵林立, 地表水系发达, 有数条河流, 1 个水库; 该河流和水库是居民饮用水水源和农业灌溉水来源。

2022 年分 4 个季度在评价范围内采集地表水样。根据工业活动、地形环境、河流流向、居民点分布情况等设置取样点<sup>[8]</sup>。选取了矿井水排放口、废水排放口、尾矿库排放口、河流上下游, 村镇地表水、水库等典型位置(图 1), 在无雨天用塑料采样桶采集 10 L 水样, 按 1% 的加入量添加铊

收稿日期: 2024-01-12

第一作者简介: 黄宇琦(1992—), 男, 湖南郴州人, 学士, 工程师, 主要从事物理分析。

通信作者简介: 张鑫(1981—), 男, 宁夏隆德人, 硕士, 正高级工程师, 主要从事分析化学、辐射环境监测及实验室管理。

酸,全年共采集地表水样 56 个,采集过程严格遵守相关技术规范<sup>[9]</sup>。



图 1 采样点分布示意图

Fig. 1 Distribution diagram of sampling points

## 1.2 主要仪器与试剂

主要仪器:MPC9604 型流气式低本底  $\alpha$ 、 $\beta$  测量仪,美国 ORTEC 公司;水浴恒温振荡器,常州金坛良友仪器有限公司;可控温电炉,上海上仪有限公司;烘箱,北京永光明有限公司。

试剂:盐酸、三氯化铁、乙醇,分析纯,株洲星空化玻有限公司;高锰酸钾,分析纯,赛默飞有限公司;氨水、氯化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;抗坏血酸,分析纯,青岛青药生物有限公司。精密 pH 试纸;<sup>210</sup>Po 标准溶液,100 Bq/L,中国计量科学研究院;圆形铜片(直径 20 mm,厚度 0.15 mm,纯度 >95%,一面覆盖耐热环氧涂料,一面用 600 目以上砂纸打磨光亮,在 0.5 mol/L 盐酸溶液浸泡 10 min 后取出,超纯水冲洗干净后使用)。

## 1.3 试验过程

用玻璃烧杯取 5 L 澄清水样,用盐酸调节至 pH < 2,边搅拌边滴加 2~3 滴 2% 的高锰酸钾溶液至溶液呈淡紫色,观察 10 min,如褪色须补加高锰酸钾溶液;加入 5 mL 配制好的三氯化铁溶

液(20 mgFe/mL,0.1 mol/L 盐酸体系),用玻璃棒搅拌均匀,边搅拌边滴加浓氨水,用精密 pH 试纸测量,直至 pH=9.0~9.2,继续搅拌 5 min 后静置;如有氢氧化铁悬液上浮,可继续搅拌使其下沉,静置 4 h 以上再处理。

静置后,虹吸上层清液,虹吸时保持吸管和氢氧化铁沉淀有足够的距离以避免扰动沉淀。将烧杯中剩余的物质用滤纸过滤,并用超纯水冲洗烧杯数次、过滤,过滤后弃去滤液。用 10% 的温热盐酸溶解滤纸上的氢氧化铁沉淀和烧杯壁上的残留沉淀,并用超纯水冲洗滤纸,直至无明显黄色液体,溶液均收集于 100 mL 锥形瓶中。

将收集的溶液用低温电炉加热,蒸干至无蒸汽冒出时取下锥形瓶,加入 30 mL 混合溶液(0.5 mol/L 盐酸+3.5 mol/L 氯化钠),轻轻摇晃锥形瓶至残渣完全溶解。然后加入一定量的抗坏血酸至溶液褪色后,再补加 0.5 g 抗坏血酸。将铜片缠绕在细导线一端,另一端挂于锥形瓶口,以保证铜片始终悬浮于溶液中央,与溶液充分接触。

锥形瓶放入预热到 90 ℃ 的恒温水浴摇床中,设置转速 120 r/min,自沉积 100 min 后取出铜片<sup>[10]</sup>,先用超纯水冲洗,再用无水乙醇冲洗,然后放入烘箱在 80 ℃<sup>[11]</sup>下烘干 1 h。烘干的铜片放置在样品盘中央,用低本底 α、β 测量仪测量 24 h,记录 α 计数。根据 α 计数计算<sup>210</sup>Po 的活度浓度。

#### 1.4 结果计算

水样中<sup>210</sup>Po 的活度浓度计算公式<sup>[12]</sup>

$$C = K(N - N_b)e^{\lambda t} / V,$$

式中: $C$ —水样中<sup>210</sup>Po 的活度浓度, Bq/L;  $K$ —校正因子,无量纲;  $N$ —样品源 α 计数率, 1/s;  $N_b$ —空白铜片 α 计数率, 1/s;  $\lambda$ —<sup>210</sup>Po 衰变常数, 1/s;  $t$ —自沉积中间时刻至测量中间时刻间隔, s;  $V$ —样品体积, L。

水样中<sup>210</sup>Po 的方法检出限计算公式<sup>[13]</sup>

$$MDL = 4.66 K e^{\lambda t} \sqrt{N_b / T_b} / V,$$

式中: $MDL$ —水样中<sup>210</sup>Po 方法检出限, Bq/L;

$N_b$ —空白铜片 α 计数率, 1/s;  $T_b$ —空白铜片 α 计数时间, s;  $\lambda$ —<sup>210</sup>Po 的衰变常数, 1/s;  $t$ —自沉积中间时刻至测量中间时刻间隔, s;  $V$ —样品体积, L;  $K$ —校正因子,无量纲。在  $N_b$ 、 $T_b$ 、 $\lambda$ 、 $t$ 、 $V$ 、 $K$  分别取 0.001 7 1/s、36 000 s、 $5.80 \times 10^{-8}$  1/s、54 000 s、5 L、3.53 的情况下,<sup>210</sup>Po 的方法检出限为 0.001 Bq/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品测量结果

对采集回的地表水样品进行了分析,结果见表 1。可以看出,该退役铀矿山周边地表水中<sup>210</sup>Po 活度浓度在 0.001~0.223 Bq/L 之间;1# 矿井水排放口<sup>210</sup>Po 的活度浓度最高,平均值为 0.187 Bq/L;废水排放口次之,平均值为 0.116 Bq/L;周边河流和居民用水等地表水样的<sup>210</sup>Po 活度浓度较低。

表 1 某退役铀矿山周边地表水<sup>210</sup>Po 的检测结果

Table 1 Detection results of <sup>210</sup>Po in surface water around a decommissioned uranium mine

采样点	<sup>210</sup> Po 活度浓度检测结果/(Bq/L)				
	一季度	二季度	三季度	四季度	平均值
1# 矿井水排放口	0.196	0.223	0.156	0.173	0.187
2# 矿井水排放口	0.201	0.218	0.157	0.164	0.185
废水排放口	0.114	0.125	0.108	0.118	0.116
1# 尾矿库排放口	0.081	0.075	0.083	0.079	0.080
2# 尾矿库排放口	0.076	0.085	0.073	0.078	0.078
排放口下游 500 m	0.051	0.046	0.048	0.053	0.050
排放口下游 1 000 m	0.042	0.045	0.043	0.041	0.043
水库	0.041	0.046	0.038	0.036	0.040
灌溉水渠	0.028	0.020	0.024	0.030	0.026
池塘	0.012	0.018	0.009	0.015	0.014
排放口上游 500 m	0.008	0.009	0.006	0.003	0.007
排放口上游 1 000 m	0.006	0.006	0.007	0.004	0.006
村民水井	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
对照点	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001

### 2.2 <sup>210</sup>Po 分布趋势分析

根据表 1 的测量结果,得到该退役铀矿山周边地表水中<sup>210</sup>Po 的分布趋势图(图 2)。可以看出,<sup>210</sup>Po 活度浓度分布趋势明显,从矿井排放口到村民水井依次降低。矿井内有大量的放射性核

素,其中的铀系子体包含<sup>210</sup>Po。尽管矿井的排放水是经过处理的,但仍携带一定量的<sup>210</sup>Po。尾矿库排放口的<sup>210</sup>Po 活度浓度比矿井排放口要低,但比周边河流、池塘、灌溉水渠和居民用水高。矿山废水排放口还含有一定量的<sup>210</sup>Po,与矿井水排放

口和尾矿库排放口共同汇集到了周边地表水中。排放口下游 $^{210}\text{Po}$ 活度浓度明显比上游 $^{210}\text{Po}$ 活度浓度高,说明排放废水对河流下游有一定影响;但南方雨水充沛,河水可以起到一定的稀释作用,远大于 5 倍稀释倍数的要求。铀矿山处理后的排出水中 $^{210}\text{Po}$ 的限值为  $0.5 \text{ Bq/L}$ <sup>[14]</sup>,该铀矿山中矿

井水、废水和尾矿库均未超标。

与对照点相比,该退役铀矿山周边地表水中的 $^{210}\text{Po}$ 活度浓度明显更高,尽管还在可接受范围内,也应做好监测,谨防 $^{210}\text{Po}$ 浓度异常升高。居民水井的 $^{210}\text{Po}$ 活度浓度与对照点水平相当,接近方法探测下限,说明居民水井没有受到矿山的影响。

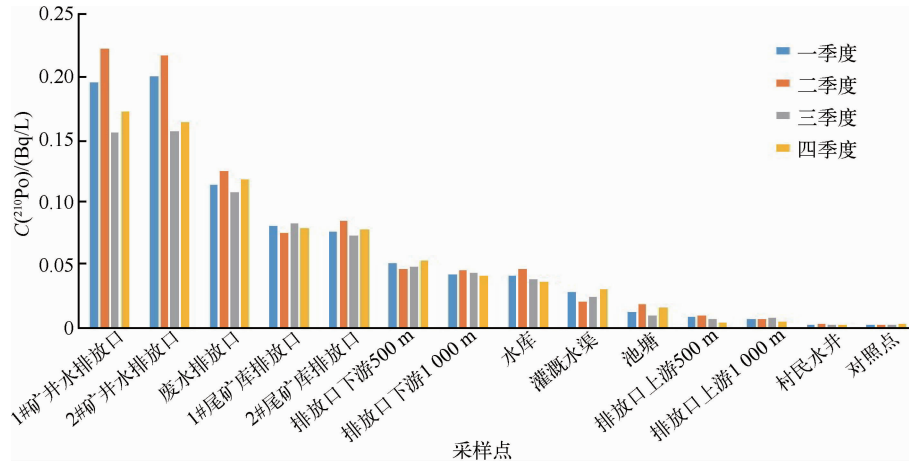


图 2  $^{210}\text{Po}$  活度浓度分布趋势

Fig. 2 Distribution trend of  $^{210}\text{Po}$

### 2.3 方法加标回收率

矿井水、废水、尾矿库排放水、河水、水库水、池塘水、井水的样品全程加标回收率测量结果见表 2。本方法在测量退役铀矿山地表水中 $^{210}\text{Po}$ 的全程加标回收率在  $93.4\% \sim 106.6\%$  之间。

表 2 方法加标回收率  
Table 2 Total recovery rate

取样位置	活度/Bq			回收率/%
	样品	加标量	加标后实测值	
矿井水排放口	1.108	0.500	1.575	93.4
废水排放口	0.643	0.500	1.125	96.4
尾矿库排放口	0.383	0.500	0.892	101.8
排放口下游	0.235	0.500	0.726	98.2
水库	0.221	0.500	0.737	103.2
灌溉水渠	0.088	0.500	0.621	106.6
池塘	0.093	0.500	0.601	101.6
排放口上游	0.046	0.500	0.533	97.4
村民水井	0.016	0.500	0.535	103.8

### 2.4 方法精密度

选取了矿井水、废水、尾矿库水、河水、池塘水等几处有明显浓度差异的样品,进行了平行双样(a和b)的测量,结果见表 3。可以看出, $^{210}\text{Po}$ 的平行双样测定结果相对偏差小于  $10\%$ ,表明该方法用于测量退役铀矿山地周边地表水中 $^{210}\text{Po}$ 的精密度良好。

表 3 平行双样测量结果

Table 3 Parallel double sample measurement results

取样位置	活度浓度/(Bq/L)		$(C_a - C_b) / (C_a + C_b)$
	平行样 a	平行样 b	
矿井水排放口	0.195	0.176	5.1%
废水排放口	0.112	0.133	-8.6%
尾矿库排放口	0.087	0.083	2.4%
排放口下游	0.045	0.041	4.7%
池塘	0.014	0.015	-3.4%

### 2.5 水中 $^{210}\text{Po}$ 致公众剂量估算

退役铀矿山周边村民水井中 $^{210}\text{Po}$ 的活度浓度为  $0.001 \text{ Bq/L}$ (表 1),与对照点相当,属于天然

辐射本底剂量水平。水中<sup>210</sup>Po所致的待积有效剂量估算公式为<sup>[15]</sup>

$$E = eI,$$

式中: $E$ —水中<sup>210</sup>Po所致待积有效剂量, Sv;  $e$ —食入<sup>210</sup>Po单位摄入量后的待积有效剂量, Sv/Bq;  $I$ —<sup>210</sup>Po的摄入量, Bq。

一个成年人(>17岁)每天食入饮用水约为1.5 L,  $e$ 取 $1.2 \times 10^{-6}$  Sv/Bq, 据此估算周边村民1年(365 d)食入<sup>210</sup>Po所致的待积有效剂量为0.55  $\mu$ Sv, 远远低于1 mSv的公众照射限值, 因此认为不会对周围村民的健康造成影响。

### 3 结论

铜片自沉积法是一种高效检测水中<sup>210</sup>Po的分析方法, 适用于退役铀矿山周边地表水中<sup>210</sup>Po的检测。与《水中钋-210的分析方法》相比, 该法使用铜片和标准溶液代替银箔和示踪剂, 当退役铀矿山监测周期长、检测样品量大时, 测定快速准确、分析成本低; 该法用氢氧化铁载带水中的<sup>210</sup>Po, 用铜片自沉积制源, 用低本底 $\alpha$ 、 $\beta$ 测量仪测量, 加标回收率在93.4%~106.6%之间, 精密度优于10%, 方法检出限为0.001 Bq/L。

用该法对某退役铀矿山周围地表水中<sup>210</sup>Po进行的检测表明, <sup>210</sup>Po对周围水系影响保持在较低水平, 居民饮用水未出现污染情况, 但不应放松对周边地表水的监测。

### 参考文献:

- [1] 廖燕庆, 卢德雄, 彭崇, 等. 广西某铀矿山退役治理后环境放射性调查与分析[J]. 辐射防护, 2017, 37(1): 62-65.
- [2] 陈秀云, 翁德通, 杨孝桐. 福建食品和水中的<sup>210</sup>Pb与<sup>210</sup>Po放射性含量及其所致居民内照射剂量估算[J]. 中国辐射卫生, 1996, 5(4): 214-215.
- [3] 刘庆云, 高鹏, 杜娟, 等. 居民主要食品中<sup>210</sup>Po含量及所致公众内照射剂量估算[J]. 中国辐射卫生, 2021, 30(1): 28-33.
- [4] 葛婷, 罗磊, 刘晓林. 济南市气溶胶中钋-210放射性研究[J]. 科技创新导报, 2019, 19(1): 87.
- [5] 霍梦慧, 刘玉连, 焦玲, 等. 水样品和食品样品中<sup>210</sup>Po的研究进展[J]. 中国医学装备, 2018, 15(10): 145-149.
- [6] 中华人民共和国环境保护部. 水中钋-210的分析方法: HJ 813—2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [7] 中华人民共和国环境保护部. 环境影响评价技术导则 铀矿冶: HJ 1015.1—2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [8] 中华人民共和国国家环境保护部, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 铀矿冶辐射环境监测规定: GB 23726—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [9] 中华人民共和国环境保护部. 水质样品的保存和管理技术规定: HJ 493—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [10] 王玉学. 岩石、土壤样品中<sup>210</sup>Po测定方法的研究[J]. 铀矿地质, 2005(4): 248-256.
- [11] 覃连敬, 李美丽, 覃浩. 环境水中<sup>210</sup>Po、<sup>210</sup>Pb快速联测方法及应用[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 949.
- [12] 钟春明, 张鑫, 黄宇琦. 水样残渣量对总 $\alpha$ 、总 $\beta$ 结果影响分析[J]. 铀矿冶, 2018, 37(2): 121-122.
- [13] 王莉莉, 张晔, 陆月萍, 等. 水中<sup>210</sup>Po的分析[J]. 辐射防护通讯, 2003, 33(1): 8-11.
- [14] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定: GB 23727—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [15] 中华人民共和国质量技术监督检验检疫总局. 电离辐射防护与辐射源安全基本标准: GB 18871—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

(下转第73页)

## Influence of D152 Resin Prewashing Process on the Quality of Spectinomycin

WANG Cheng, LI Haichao

(Hebei Shengxue Dacheng Pharmaceutical Co., Ltd., Shijiazhuang 051430, China)

**Abstract:** Spectinomycin is an alkaline water-soluble aminoglycoside antibiotic, produced by the fermentation of actinospectacin. The prewashing process of D152 resin with EDTA-2Na was studied, by selecting the proper concentration, pH and flow rate of the prewashing solution, the extraction of high purity macromycin hydrochloride was realized, and the recovery process of EDTA-2Na was determined. The optimal prewashing parameters were obtained: the concentration of EDTA-2Na solution is 0.015 mol/L, the pH of prewashing solution is 7.5~8.0, and the flow rate is 1.0~2.0 BV/h. The prewashing process is simple, low cost and high recovery, which ensures the adsorption yield of D152 resin and realizes the green extraction.

**Key words:** spectinomycin; D152 resin; prewashing process; EDTA-2Na

(Continued from page 67)

## Detection of $^{210}\text{Po}$ in Surface Water Around a Decommissioned Uranium Mine —Copper Self-deposition Method

HUANG Yuqi<sup>1,2</sup>, ZHONG Chunming<sup>1,2</sup>, ZHANG Xin<sup>1,2</sup>

(1. Research Institute No. 230, CNNC, Changsha 410007, China;

2. Hunan Engineering Technology Research Center for Evaluation and Comprehensive Utilization of Associated Radioactive Mineral Resources, Changsha 410007, China)

**Abstract:** The detection method of  $^{210}\text{Po}$  in the surface water around the decommissioned uranium mine was studied, and the activity level of  $^{210}\text{Po}$  in the surface water around the uranium mine was investigated. Using iron(III) hydroxide as the carrier,  $^{210}\text{Po}$  in the water sample was adsorbed and allowed to self-deposit on a copper plate in a hydrochloric acid-sodium chloride system, and then measured on an alpha spectrograph. The detection limit of the method is 0.001 Bq/L, the precision is better than 10%, and the recovery is between 93.4% and 106.6%. The results show that the activity concentration of  $^{210}\text{Po}$  in the surface water around the decommissioned uranium mine is between 0.001 and 0.223 Bq/L, indicating a certain level of pollution. There is a risk of transferring to humans through drinking water and food chain, resulting in an increase in internal exposure dose to residents. It is necessary to strengthen monitoring of surface water around the uranium mine and evaluation of public exposure.

**Key words:** decommissioned uranium mine; surface water;  $^{210}\text{Po}$ ; environmental monitoring; copper self-deposition; internal exposure