

文章编号:0253-9950(2010)03-0129-16

# 低水平<sup>90</sup>Sr的分析方法研究进展

党磊, 吉艳琴\*

中国疾病预防控制中心 辐射防护与核安全医学所, 北京 100088

**摘要:** 详细介绍和评述了环境和生物样品中低水平放射性核素<sup>90</sup>Sr的放射化学分析方法, 从样品前处理、化学分离以及检测方法3个方面综述了国内外的标准方法以及最新研究进展情况。建议进一步完善我国标准方法, 建立适应于核辐射事故应急情况下的快速分析方法。

**关键词:** 低水平; <sup>90</sup>Sr; 测量; 综述

**中图分类号:** TL277 **文献标志码:** A

## Advance of Methodology for Determination of Low-Level <sup>90</sup>Sr

DANG Lei, JI Yan-qin\*

National Institute for Radiological Protection, Chinese Center for Disease Control and Prevention,  
Beijing 100088, China

**Abstract:** This paper presents a review on the method of radiochemical analyses, including samples pretreatment, chemical separation and counting, for the determination of low-level <sup>90</sup>Sr in environmental and biological samples. The recommended standard methods in China and abroad are summarized, and a series of studies of this field in the world are described as well. It is suggested that the national standard methods for the determination of <sup>90</sup>Sr should be improved further, and a fast method for detecting <sup>90</sup>Sr in the nuclear and radiological emergency samples should be developed.

**Key words:** low-level; <sup>90</sup>Sr; determination; review

自然界中锶(strontium)的含量较少, 约占地壳质量的0.042%<sup>[1]</sup>, 主要存在于海水中(约8 mg/L)<sup>[2]</sup>。在锶的26种同位素中, 天然存在的稳定同位素为<sup>84</sup>Sr、<sup>86</sup>Sr、<sup>87</sup>Sr和<sup>88</sup>Sr, 其余均为放射性同位素。22种放射性锶的同位素, 大部分为短寿命核素, <sup>90</sup>Sr是最重要的长寿命核素, 在核裂变反应中产额高(5.76%), 物理半衰期(28.1 a)和生物半衰期(约7 a)长, 经 $\beta^-$ 衰变( $E_{\beta_{\max}}=546$  keV)<sup>[3]</sup>生

成发射高能 $\beta$ 射线( $E_{\beta_{\max}}=2.28$  MeV)的子体<sup>90</sup>Y, 是纯 $\beta$ 放射性核素。<sup>90</sup>Sr可用作核电池、 $\beta$ 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。

<sup>90</sup>Sr是<sup>235</sup>U和<sup>239</sup>Pu的裂变产物, 在乏燃料后处理厂废物中<sup>90</sup>Sr的含量较高。自然界中的<sup>90</sup>Sr主要有3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

收稿日期: 2010-01-28; 修订日期: 2010-03-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20477058), 卫生部卫生行业科研专项项目(200802018)

作者简介: 党磊(1985—), 男, 陕西咸阳人, 硕士研究生, 放射化学分析专业

\* 通讯联系人: 吉艳琴, 研究员, jiyancin@nirp.cn

通过根对<sup>90</sup>Sr 的吸收很少,<sup>90</sup>Sr 主要沉降在叶片上。进入人体途径,绝大部分是通过食用叶类蔬菜而进入动物或人体内;而锶和钙的化学、生化性质类同,<sup>90</sup>Sr 进入机体后,超过 99% 的<sup>90</sup>Sr 滞留于骨骼和牙齿中,由于其物理和生物半衰期长,产生的高能 β 射线对骨髓造血组织和骨骼组织产生较大辐射损伤<sup>[4]</sup>。

放射源在工业、农业、医疗卫生等国民经济领域的应用日益广泛,<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y 放射源是常用的放射源之一,这些民用放射源相对容易获得,有可能被恐怖分子利用,作为恐怖袭击的手段制造核辐射恐怖事件。全世界每年被遗弃、盗窃的工业与医学放射源达数百个,而用于热电发生器的<sup>90</sup>Sr 失控源,其活度相当于切尔诺贝利事件释放的<sup>90</sup>Sr 的总量<sup>[5]</sup>。核辐射恐怖事件可能向环境释放放射性物质,并通过各种途径污染食物和饮水,因此,事故情况下应根据食品和饮用水中的放射性核素浓度决定是否对食品和饮用水进行控制,其中<sup>90</sup>Sr 的食品(包括一般食品、牛奶、婴儿食品和饮用水)通用行动水平为 0.1 Bq/g。在事件后期,食品和饮用水中放射性核素分析主要为实验

室分析,主要方法有 γ 能谱法和放射化学分析法,国家标准中规定了食品和水中<sup>90</sup>Sr 的放射化学分析方法<sup>[6]</sup>。

鉴于<sup>90</sup>Sr 的高毒性及其对公众和环境的潜在危害,<sup>90</sup>Sr 的检测和评价受到高度和广泛关注。近年来国际上开展了一系列围绕着低水平<sup>90</sup>Sr 分析方法的研究工作,并取得了较大进展。本文从前处理、<sup>90</sup>Sr 化学分离方法以及检测手段 3 个方面,综述环境样品、食品及生物样品中放射性锶分析方法的进展,并展望未来的发展方向。

## 1 样品前处理方法

样品前处理是低水平放化分析不可缺少的步骤。在低水平放化分析中,由于样品的放射性活度低,分析样品的量相应很大,需将待测核素从大量基体物质中浓集,除去有机物、无机物等干扰物,使待测核素转变为离子态而进入溶液,以便进行下一步的分离操作。样品前处理通常是分析结果误差的主要来源,所以需要缜密的计划及谨慎的操作。不同样品有不同的预处理方法,表 1 归纳了不同样品的前处理方法。

表 1 样品前处理方法  
Table 1 Methods of sample pretreatment

样品 (Samples)	取样量 (Sample quantity)	前处理方法 (Pretreatment methods)	文献 (References)
土壤 (Soil)	1.0 g	等分 3 份, 4.8 mL HF+1.2 mL HClO <sub>4</sub> , 微波消解 (Split into three fractions, 4.8 mL HF+1.2 mL HClO <sub>4</sub> , microwave digestion)	[7]
	1.5~2.6 g	500 °C 灼烧 24 h, 加 10 mg Sr 载体, 65% HNO <sub>3</sub> + 32% HCl + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 加热近干, 65% HNO <sub>3</sub> 溶解 3 次 (Ash at 500 °C, 24 h, add 10 mg Sr carrier, 65% HNO <sub>3</sub> + 32% HCl + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , heat to near dryness, dissolve in 65% HNO <sub>3</sub> )	[8]
	15 g	加 20 mg Sr 载体, 6 mol/L HCl 浸取 (Add 20 mg Sr carrier, leach with 6 mol/L HCl)	[9]
	0.5 g	V(HF) : V(HNO <sub>3</sub> ) : V(HCl) = 5 : 5 : 1, 16.5 mL, 微波消解 (Microwave digestion)	[10]
	30 g	HNO <sub>3</sub> 浸取 (Leaching)	[11]
	5 g	10 mg Sr 载体, 40% HF + 65% HNO <sub>3</sub> + 32% HCl 加热近干, 65% HNO <sub>3</sub> + 3 g H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 加热至近干, 1 mol/L HNO <sub>3</sub> 溶解过滤 (Add 10 mg Sr carrier, 40% HF + 65% HNO <sub>3</sub> + 32% HCl, heat to near dryness, 65% HNO <sub>3</sub> + 3 g H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , heat to near dryness, dissolve in 1 mol/L HNO <sub>3</sub> and filter)	[12]
	5.0 g	1 mg Sr 载体 + 10 mL 37% HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5~20 mL), 90 °C 加热, 过滤保留滤液; 残渣 + 2~5 mL 50% HF + 5 mL 50% HNO <sub>3</sub> (Add 1 mg Sr carrier + 10 mL 37% HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5-20 mL), heat at 90 °C and filter; residue + 2-5 mL 50% HF + 5 mL 50% HNO <sub>3</sub> )	[13]

续表1

样品 (Samples)	取样量 (Sample quantity)	前处理方法 (Pretreatment methods)	文献 (References)
沉积物 (Sediment)	2.0 g	24 mL 8 mol/L HNO <sub>3</sub> ,微波消解(Microwave digestion)	[14]
	1.5~2.6 g	500 °C灼烧24 h,加10 mg Sr载体,65% HNO <sub>3</sub> +32% HCl+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 加热至近干,65% HNO <sub>3</sub> 溶解3次 (Ash at 500 °C 24 h, add 10 mg Sr carrier, 65% HNO <sub>3</sub> +32% HCl+H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , heat to near dryness, dissolve in 65% HNO <sub>3</sub> )	[8]
	10 g	与150 mL水混合,加10 mg Sr载体、15 g Amberlite IR-120离子交换树脂,氮气流混匀,H <sub>2</sub> O淋洗,200 mL 5 mol/L HNO <sub>3</sub> 洗脱 (Mix with 150 mL water, add 10 mg Sr carrier, 15 g Amberlite IR-120 resin, stirred by nitrogen stream, rinsed with H <sub>2</sub> O, eluted with 200 mL 5 mol/L HNO <sub>3</sub> )	[15]
水 (Water)	1.0 L	<sup>90</sup> Sr标记,50 mL阳离子交换树脂交换,20 mL H <sub>2</sub> O淋洗,40 mL 8 mol/L HNO <sub>3</sub> 洗脱 (Spiked with <sup>90</sup> Sr, load onto 50 mL cation exchange resin, rinsed with 20 mL H <sub>2</sub> O, eluted with 40 mL 8 mol/L HNO <sub>3</sub> )	[14]
	100 mL	27 mL浓HNO <sub>3</sub> (conc. HNO <sub>3</sub> )+20 mg Sr载体(Carrier)	[9]
	10 mL	浓HNO <sub>3</sub> 酸化( $\varphi=2\%$ ),加热蒸发至2 mL (Acidate with conc. HNO <sub>3</sub> ( $\varphi=2\%$ ), evaporate to 2 mL)	[16]
	1.0 L	水样过滤后,0.1 mol/L HNO <sub>3</sub> 酸化,10 mL阳离子交换树脂交换,50 mL 0.1 mol/L HNO <sub>3</sub> 淋洗,20 mL 5 mol/L HNO <sub>3</sub> 洗脱 (Filter and acidate with 0.1 mol/L HNO <sub>3</sub> , pass through the cation exchange column (10 mL), rinsed with 50 mL H <sub>2</sub> O, eluted with 20 mL 5 mol/L HNO <sub>3</sub> )	[17]
	30~35 L (残渣(Residue))	加20 mg Sr载体,50 mL 50% HNO <sub>3</sub> ,红外灯加热蒸干,与40 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 熔融,加400 mL水加热,冷却后过滤,沉淀于5 mol/L HNO <sub>3</sub> 中溶解,过滤 (Add 20 mg Sr carrier, 50 mL 50% HNO <sub>3</sub> , evaporate to dryness, liquate with 40 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , add 400 mL H <sub>2</sub> O and heat, filter and dissolve in 5 mol/L HNO <sub>3</sub> , filter)	[15]
	10 g)		
植物 (Plant)	2.0~3.0 g	20 mL 8 mol/L HNO <sub>3</sub> +2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,微波消解(Microwave digestion)	[14]
	灰(Ash)5.0 g	600 °C灰化,加20 mg Sr载体,50 mL 5 mol/L HNO <sub>3</sub> 红外灯加热溶解 (Ash at 600 °C, add 10 mg Sr carrier, dissolved with 50 mL 5 mol/L HNO <sub>3</sub> by heating under an IR lamp)	[9]
	灰(Ash)3~6 g	500 °C灰化,10 mg Sr载体,40% HF+65% HNO <sub>3</sub> +32% HCl加热近干,65% HNO <sub>3</sub> +3 g H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 加热至近干,1 mol/L HNO <sub>3</sub> 溶解过滤 (Ash at 500 °C, add 20 mg Sr carrier, 40% HF+65% HNO <sub>3</sub> +32% HCl, heat to near dryness, 65% HNO <sub>3</sub> +3 g H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , heat to near dryness, dissolve in 1 mol/L HNO <sub>3</sub> and filter)	[12]
	灰(Ash)100 g	550 °C灰化,加3 mg Sr载体,50 mL 52% HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (60~300 mL),150 °C加热 (Ash at 550 °C, add 3 mg Sr carrier, 50 mL 52% HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (60-300 mL), heat at 150 °C)	[13]
动物骨骼 (Bones)	灰(Ash)1.0 g	450 °C灰化,5 mL 8 mol/L HNO <sub>3</sub> +2.5 mg Sr载体溶解 (Ash at 450 °C, dissolve with 5 mL 8 mol/L HNO <sub>3</sub> , add 2.5 mg Sr carrier)	[18]

续表 1

样品 (Samples)	取样量 (Sample quantity)	前处理方法 (Pretreatment methods)	文献 (References)
动物骨骼 (Bones)	灰(Ash)5.0 g	加 10 mg Sr 载体, 15 mol/L HNO <sub>3</sub> (5~10 mL) + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 加热蒸干, 残渣溶于 10 mL 4 mol/L HNO <sub>3</sub> -0.5 mol/L Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 热溶液 (Add 10 mg Sr carrier, 15 mol/L HNO <sub>3</sub> (5-10 mL) + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , heat to dryless, dissolve in 10 mL 4 mol/L HNO <sub>3</sub> -0.5 mol/L Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> hot solution)	[19]
牛奶 (Milk)	500 mL	加 10 mg Sr、Y 载体, 与 60 mL Dowex 50W X8 树脂混合, 热水淋洗, 4 mol/L NaCl 溶液洗脱 (Add 10 mg Sr, Y carriers, mix with 60 mL Dowex 50W X8 resin, rinsed with hot water, eluted with 4 mol/L NaCl)	[20]
	500 mL	加 10 mg Sr 载体, 与 100 mL Dowex 50W X8 树脂混合, 1 L 去离子水淋洗, 300 mL 6 mol/L HCl 淋洗 (Add 10 mg Sr carrier, mix with 100 mL Dowex 50W X8 resin, rinsed with 1 L H <sub>2</sub> O, eluted with 300 mL 6 mol/L HCl)	[3]
	1.0 L	与穴醚-222 树脂混合, 90 °C 6 mol/L HCl 淋洗, 蒸干, 8 mol/L HNO <sub>3</sub> 溶解、过滤 (Mix with cryptand 222, eluted with 6 mol/L HCl at 90 °C, evaporate to dryless, dissolve in 8 mol/L HNO <sub>3</sub> and filter)	[21]
	500 mL	加 120 mg Sr 载体, 与 60 mL Dowex 50W X8 树脂混合, 去离子水冲洗, 4 mol/L NaCl 溶液淋洗, 加入 1.5 mol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 溶液沉淀 (Add 120 mg Sr carrier, mix with 60 mL Dowex 50W X8 resin, rinsed with H <sub>2</sub> O, eluted with 4 mol/L NaCl, precipitate with 1.5 mol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	[22]
尿 (Urine)	1.0 L	加 100 mg Sr 载体, 浓 HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 消解, 100 mL 60% HNO <sub>3</sub> 溶液溶解, Dowex 1×8 离子交换树脂分离, 60% HNO <sub>3</sub> 溶液 120 mL 洗脱 (Add 100 mg Sr carrier, digest with conc. HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , dissolve in 100 mL 60% HNO <sub>3</sub> , separate with Dowex 1×8 resin, eluted with 120 mL 60% HNO <sub>3</sub> )	[23]
	1.2 L	浓缩 200 倍, 加浓 HNO <sub>3</sub> , 70~80 °C 加热搅拌, 加入 1 mL H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2 mL 40 mg/L Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 恒温加热 30 min, 加入浓氨水至 Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 沉淀生成, 加热 1 h 后离心, 弃去上清液 (Enrich the sample (enriched factor is 200), heat and stir at 70-80 °C, add 1 mL H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2 mL 40 mg/L Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , heat 30 min, precipitate Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> with NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, heat and centrifugate)	[24]
	1.4 L	预浓集, 加 60 mL 浓 HNO <sub>3</sub> 水浴加热 (70~80 °C), 搅拌, 1 mL H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2 mL Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1 mg Sr 载体, 加浓 NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O 至 Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 形成, 加热 1 h, 沉淀过夜 (Pre-enrichment, add 60 mL conc. HNO <sub>3</sub> , heat in water bath (70-80 °C), stir, 1 mL H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2 mL Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 1 mg Sr carrier, precipitate Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> with NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, heat 1 h, deposit place overnight)	[25]

土壤样品前处理常用的方法有酸浸取法<sup>[8-9, 11-13]</sup>和微波消解法<sup>[7, 10]</sup>。沉积物一般经过高温灼烧、强酸加热消解<sup>[8]</sup>或者微波消解<sup>[14]</sup>去除有

机物质;也有文献报道采用离子交换树脂进行前处理<sup>[15]</sup>。动植物样品及奶粉等一般经过灰化、强酸加热消解<sup>[9, 13, 18-20]</sup>或者微波消解<sup>[14]</sup>等步骤。微

波消解法比较传统的样品处理方法具有简单、快速、节能、节省化学试剂、减轻环境污染、空白值低和劳动强度低等优点,近些年发展迅速,在环境样品和生物样品等前处理中广泛使用<sup>[26]</sup>。

水样一般经过酸化、浓缩处理,再经过阳离子交换树脂富集<sup>[4,17]</sup>。牛奶样品一般采用阳离子交换树脂进行前处理<sup>[3,21-22]</sup>。尿样一般经过浓酸加热消解、生成沉淀浓集等过程<sup>[24-25]</sup>,也有文献采用阳离子交换树脂进行浓集<sup>[23]</sup>。

## 2 <sup>90</sup>Sr的分离方法

化学分离的主要目的是为了减少计数样品的体积和质量、达到回收率测量所要求的纯度和使待测核素与其他放射性核素分离。现有分析放射性铯的方法均受到样品基体和干扰核素的影响,对<sup>90</sup>Sr准确测量和危险评价带来很大的不确定性。传统和新型的分离方法综述如下。

### 2.1 沉淀分离

硝酸盐沉淀法即发烟硝酸法,是最早采用也是适用性较广的分离方法。发烟硝酸法是我国分析水中、食品中<sup>90</sup>Sr含量的国家标准方法之一<sup>[27-28]</sup>,该方法在沉淀时需要加入发烟硝酸(>21 mol/L),步骤多,操作时间长,不适用于快速检测评价,且高浓度的硝酸会给操作者造成一定健康危害,废液也不易处理,但是此方法所得结果稳定、可靠,适于做标准方法<sup>[29]</sup>。

### 2.2 溶剂萃取

**2.2.1 传统萃取** 在液液萃取体系中,铯被有机溶剂中特殊的憎水配位体萃取,与金属离子络合形成一种稳定的电中性络合物,这些络合物最终进入有机相达到分离。常用的萃取剂有 8-羟基喹啉、噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)、磷酸三丁酯(TBP)、二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)等<sup>[1]</sup>。8-羟基喹啉的氯仿溶液萃取铯,萃取率能达到96%;TTA-己酮溶液萃取无载体铯,萃取率可达95%以上。朱树中等<sup>[29]</sup>用100%TBP萃取<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y平衡样品中的<sup>90</sup>Y, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-NH<sub>4</sub>OH沉淀反萃,草酸盐沉淀制源,低本底β计数测量,以此快速分析食品和环境中的<sup>90</sup>Sr的含量。HDEHP是一种用途很广的磷型萃取剂,在水相高酸度时对高价金属离子保持良好的萃取率,适用于环境和生物样品的分析。弋昌厚等<sup>[30]</sup>报道了硝酸体系中HDEHP萃取分离和测定环境样品中<sup>90</sup>Sr的流程:样品经过HDEHP萃取去除铀系、钍系和钷

等三价和四价元素,放置14 d以上,待<sup>90</sup>Sr与<sup>90</sup>Y达到平衡后,再用HDEHP萃取分离<sup>90</sup>Y,测定<sup>90</sup>Y的放射性强度就能定量确定<sup>90</sup>Sr的含量;研究了HDEHP萃取的最佳条件;该流程对去铯钡裂变产物、<sup>140</sup>Ba~<sup>140</sup>La、<sup>212</sup>Pb~<sup>212</sup>Bi的去污结果理想,所得分析结果与硝酸盐沉淀法所测结果无显著性差异。

**2.2.2 冠醚萃取剂** 对铯的萃取应用研究最多的是冠醚类萃取剂。没有附加官能团或憎水基的简单冠醚(例如:12-冠-4、15-冠-5以及18-冠-6),大部分都没有良好的选择性。经憎水基修饰的冠醚分子,例如苯并冠醚和二苯并冠醚,使冠醚配合物易进入有机相,提高了金属离子的萃取率。苯并冠醚和二苯并冠醚萃取铯的萃取率高于简单冠醚,但是对其他阳离子,如Pb<sup>2+</sup>及I A族阳离子也有较高的萃取率。环己基以及取代环己基修饰的冠醚,如二环己基-18-冠-6(DCH18C6)、二叔丁基二环己基-18-冠-6(DtBuCH18C6)等,对铯的分离效果较好。Horwitz等<sup>[31-32]</sup>研究了各种冠醚分离铯的分离条件及分离效果,提出了用DtBuCH18C6-正辛醇体系萃取铯的流程(SREX),铯的萃取率可高达99.7%;该流程具有耐辐射分解、易解吸以及极好的选择性,只有Ba和Tc可同时被冠醚萃取<sup>[33-35]</sup>。Kuznetsov等<sup>[36]</sup>使用DCH18C6-正辛醇体系从不同硝酸浓度的Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液中分离Sr。Kumar等<sup>[37]</sup>使用DCH18C6作为萃取剂,80%丁醇-20%辛醇的混合溶液作为稀释剂,在硝酸介质中萃取铯,得到了很高的分配比,相较于正辛醇稀释剂,铯的分配比提高了2.3倍。Tormos等<sup>[13]</sup>则使用DCH18C6-Cl<sub>2</sub>CHCHCl<sub>2</sub>体系作为土壤和植物样品中<sup>90</sup>Sr的快速分离检测方法,铯的萃取率为70%~85%。国内利用冠醚萃取分离铯的研究主要针对于高放废液的后处理,清华大学王秋萍<sup>[38-39]</sup>、何龙海等<sup>[40-43]</sup>研究了用DCH18C6-辛醇萃取法从模拟高放废液中去除Sr<sup>2+</sup>的方法,并在此基础上建立了用DCH18C6-正辛醇从高放废液中去除铯的工艺流程。中国原子能科学研究院杨群等<sup>[44-45]</sup>研究了不同结构冠醚在硝酸介质中对Sr<sup>2+</sup>的萃取性能,结果表明DCH18C6-Cl<sub>2</sub>CHCHCl<sub>2</sub>体系效果最好,并在该研究基础上进一步研究了冠醚对模拟高放废液中Sr<sup>2+</sup>的分离。王文基等<sup>[46]</sup>研究了二苯并-18-冠-6(DBC)三氯甲烷-苦味酸水溶液体系,对Na<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>和Ce<sup>2+</sup>等不同

价态离子的萃取机理进行了探讨,为萃取色层分离做了前期研究。国内利用冠醚萃取分离环境、生物样品中铯的研究不多。杨惠钟<sup>[47]</sup>研究了 DCH18C6-二甲苯体系分析生物、环境样品中<sup>90</sup>Sr 的方法,取得了较好的结果。杨永青等<sup>[48]</sup>研究了 DCH18C6 萃取分离模拟环境样品酸浸取溶液中的铯,探讨了各种条件对铯萃取分离的影响,比较了不同稀释剂对 DCH18C6 萃取铯分配比的影响,选择  $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$  作为稀释剂。二甲苯与 1,1,2,2-四氯乙烷均具有毒性,其中 1,1,2,2-四氯乙烷是氯代烃类中毒性较大的一种,作为稀释剂大量使用时,会对操作者的身体造成危害,正辛醇仍然是目前常用的稀释剂。

### 2.3 液固分离

另一大类的铯分离是在液-固体系统中进行的,这些方法有离子交换分离、HDEHP 萃取色层分离与冠醚萃取色层分离。近些年用沸石<sup>[49]</sup>、提铯离子筛<sup>[50]</sup>、海泡石<sup>[51]</sup>以及冠醚修饰纳米磁性载体<sup>[52]</sup>等从水溶液中吸附分离  $\text{Sr}^{2+}$  的研究也有报道,主要针对于废水、核废液处理,且还在进一步研究中。

**2.3.1 离子交换分离** 用离子交换法可使碱土金属与其它元素很好地分离,常用于示踪量碱土元素的分离与纯化,也用于测定环境样品中的放射性铯。常用的阳离子交换树脂有 Dowex-50、Amberlite IR-120 及 Zeokarb 225 等。用阳离子交换树脂分离铯时,常用的淋洗剂有 HCl、EDTA 及其它氨基酸、柠檬酸铵、乳酸铵、 $\alpha$ -羟基异丁酸等,当络合剂淋洗时,淋洗次序取决于所生成的金属络合物的相对稳定常数,最稳定的络合物首先被淋洗出来<sup>[1]</sup>。离子交换法由于操作时间较长,影响了该方法在分离过程中的应用,国标方法中水、生物样品灰中铯-90 的放射化学分析方法——离子交换法<sup>[53-54]</sup>已经作废。离子交换法现多用于液态样品(如牛奶等)分析的前处理过程。

**2.3.2 HDEHP 萃取色层分离** 弋昌厚等<sup>[55]</sup>在 HDEHP 萃取分离环境样品中<sup>90</sup>Sr 研究的基础上,发展了 HDEHP 萃取色层法测定生物样品中<sup>90</sup>Sr 的流程。目前,HDEHP 萃取色层分离方法作为我国测定水<sup>[56]</sup>、生物样品灰<sup>[57]</sup>、食品<sup>[27]</sup>中<sup>90</sup>Sr 含量的国家标准方法之一,土壤中<sup>90</sup>Sr 分析方法的行业标准<sup>[58]</sup>也采用该方法。该方法具有相对简便、快速的特点。贾国纲<sup>[59]</sup>运用该方法

对土壤中<sup>90</sup>Sr 的含量进行测定并对快速分析的重复性和重现性进行了评价<sup>[60]</sup>,同时对该分离方法进行了改进,重点研究了<sup>210</sup>Bi 对<sup>90</sup>Sr 测定干扰的去除<sup>[61]</sup>,并以此为基础编制了核行业标准 EJ/T 1035-1996;刘扬等<sup>[62]</sup>将硝酸沉淀法和萃取色层法结合起来测定土壤中的<sup>90</sup>Sr,分析步骤相对简便,节省试剂。海水中含有大量的常量元素镁,按照国标方法浓集海水中的铯时,会形成大量沉淀。李芳等<sup>[63]</sup>在国标 GB 6766-1986 的基础上改进了海水中<sup>90</sup>Sr 的测定方法,采用  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  的混合物为沉淀剂,沉淀量适宜,分析步骤相对简便。

**2.3.3 冠醚萃取色层分离** Horwitz<sup>[64]</sup>在冠醚液萃取研究的基础上,将 DtBuCH18C6-正丁醇体系负载于惰性支持体上,研制出了  $\text{Sr} \cdot \text{Spec}$  树脂,并对树脂的分离条件进行了研究<sup>[34,65]</sup>,提高了分离效率。 $\text{Sr} \cdot \text{Spec}$  树脂在高酸度下能够吸附铯,可以简化从生物或环境样品等复杂基体中分离<sup>90</sup>Sr 的步骤,同时可以实现从多种高酸性介质中直接分离放射性铯<sup>[66-67]</sup>。国内也有用冠醚萃取色层分离铯的研究工作。王文基等<sup>[46]</sup>在对 DBC 三氯甲烷-苦味酸水溶液萃取体系研究的基础上,以聚三氟氯乙烯粉做支持体制备了 DBC 萃取色层柱,研究了该色层柱对  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$  和  $\text{Ce}^{2+}$  等离子的分离情况。杨志红等<sup>[68]</sup>用聚三氟氯乙烯粉和大孔树脂为支持体制备了两种 DCH18C6 萃取色层柱来制备放化纯的<sup>91</sup>Sr,其目的是分离纯化铯,不是从复杂体系(生物、环境样品)中分离铯,而且制备的两种色层柱的稳定性较差,重复使用后会发生穿透现象。表 2 为不同样品分析检测的回收率与检出限结果。从表 2 可以看出,几乎所有的环境、生物样品中放射性铯分析过程都可应用  $\text{Sr} \cdot \text{Spec}$  树脂进行分离,并且该树脂由于冠醚对铯的高效特性吸附,使其逐渐广泛应用于环境、生物样品中<sup>90</sup>Sr 的快速检测分析。2008 年美国材料与试验协会(US-ASTM)<sup>[69]</sup>和 2005 年法国标准化协会(AFNOR)<sup>[70]</sup>等已经批准应用  $\text{Sr} \cdot \text{Spec}$  树脂分离作为分析水中<sup>90</sup>Sr 的标准方法;国际标准化组织(ISO)<sup>[71]</sup>、英国标准学会(GB-BSI)<sup>[72]</sup>、法国标准化协会<sup>[73]</sup>与美国材料与试验协会<sup>[74]</sup>在近几年都先后建立了应用  $\text{Sr} \cdot \text{Spec}$  树脂分离作为分析土壤中<sup>90</sup>Sr 的标准方法。表 3 汇总了国内外目前现行的<sup>90</sup>Sr 检测标准方法。

表2 不同样品分析检测的回收率与检出限

Table 2 Recoveries and detection limit with the different methods and samples

样品 (Samples)	样品分析检测过程 (Procedures of analyses)	回收率 (Recovery)/%	检出限 (Detection limit)	文献 (References)
土壤 (Soil)	HCl 浸取;发烟硝酸沉淀分离;流气正比计数测量 (HCl leaching; precipitation by fuming nitric acid; GPC)	28~61.1		[9]
	HCl 浸取;Sr·Spec 树脂色层分离;切伦科夫计数测量 (HCl leaching; Sr·Spec resin; Cherenkov counting)	28~37		[9]
	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 消解;Sr·Spec 树脂色层分离;切伦科夫计数测量 (HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> digestion; Sr·Spec resin; Cherenkov counting)	63~77	0.013 Bq/g	[23]
	HNO <sub>3</sub> 浸取;沉淀分离;流气正比计数测量 (HNO <sub>3</sub> leaching; precipitation; GPC)		<0.28 Bq/kg	[11]
	HCl 浸取;HDEHP 萃取色层分离;低本底 β 计数测量 (HCl leaching; extraction chromatography by HDEHP; low-level β-counting)	72.9±17.3	0.27 Bq/kg	[61]
	HCl 浸取;发烟硝酸沉淀分离;流气正比计数测量 (HCl leaching; precipitation by fuming nitric acid; GPC)	41~88		[75]
	HCl+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 消解;DCH18C6-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 萃取分离;LSC 测量 (HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> digestion; extraction by DCH18C6-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; LSC)	70~85	20 Bq/kg	[13]
	HNO <sub>3</sub> 浸取;TBP 萃取分离;低本底 β 计数测量 (HNO <sub>3</sub> leaching; extraction by TBP; low-level β-counting)	>70	2 Bq/kg	[29]
沉积物 (Sediment)	阳离子交换树脂;Sr·Spec 树脂色层分离;切伦科夫计数 (Cation exchange resin; Sr·Spec resin; Cherenkov counting)	87		[15]
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 熔融;HDEHP 萃取分离;低本底 β 计数测量 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> liquation; extraction by HDEHP; low-level β-counting)	≈90		[30]
水 (Water)	不经过处理;加入不同浓度 <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y 溶液;切伦科夫计数 (No treatment; add <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y solution; Cherenkov counting)		0.47 Bq/L	[76]
	HNO <sub>3</sub> 酸化;发烟硝酸沉淀分离;流气正比计数测量 (HNO <sub>3</sub> acidification; precipitation by fuming nitric acid; GPC)	51.5~78.5		[9]
	HNO <sub>3</sub> 酸化;Sr·Spec 树脂色层分离;切伦科夫计数测量 (HNO <sub>3</sub> acidification; Sr·Spec resin; Cherenkov counting)	89.8~96.6		[9]
	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 消解;Sr·Spec 树脂色层分离;切伦科夫计数测量 (HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> digestion; Sr·Spec resin; Cherenkov counting)	62~79	0.054 Bq/L	[23]
	阳离子交换树脂;Sr·Spec 树脂色层分离;LSC 测量 (Cation exchange resin; Sr·Spec resin; LSC)	94±2	0.037 Bq/L	[17]
	蒸干,Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 熔融;Sr·Spec 树脂色层分离;切伦科夫计数 (Evaporation to dryness, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> liquation; Sr·Spec resin; Cherenkov counting)	≈51		[15]
植物 (Plant)	灰化,HNO <sub>3</sub> 消解;发烟硝酸沉淀分离;流气正比计数测量 (Ashing, HNO <sub>3</sub> leaching; precipitation by fuming nitric acid; GPC)	46.8~63.1		[9]
	灰化,HNO <sub>3</sub> 消解;Sr·Spec 树脂色层分离;切伦科夫计数测量 (Ashing, HNO <sub>3</sub> digestion; Sr·Spec resin; Cherenkov counting)	65.4~85.3		[9]
	HCl+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 消解;DCH18C6-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 萃取分离;LSC 测量 (HCl+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> digestion; extraction by DCH18C6-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; LSC)	70~85	20 Bq/kg	[13]

续表 2

样品 (Samples)	样品分析检测过程 (Procedures of analyses)	回收率 (Recovery)/%	检出限 (Detection limit)	文献 (References)
植物 (Plant)	灰化, HNO <sub>3</sub> 消解; TBP 萃取分离; 低本底 β 计数测量 (Ashing, HNO <sub>3</sub> digestion; extraction by TBP; low-level β-counting)	>70	0.2 Bq/kg	[29]
	灰化, HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 消解; HDEHP 萃取分离; 低本底 β 计数测量 (Ashing, HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> digestion; extraction by HDEHP; low-level β-counting)	95		[30]
动物骨骼 (Bones)	灰化, HNO <sub>3</sub> 消解; Sr · Spec 树脂色层分离; LSC 测量 (Ashing, HNO <sub>3</sub> digestion; Sr · Spec resin; LSC)	80	9 Bq/kg	[18]
	灰化, HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 消解; Sr · Spec 树脂色层分离; LSC 测量 (Ashing, HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> digestion; Sr · Spec resin; LSC)	71~83	10 Bq/kg	[19]
牛奶 (Milk)	阳离子交换树脂; Sr · Spec 树脂色层分离; LSC 测量 (Cation exchange resin; Sr · Spec resin; LSC)	80~95	0.1 Bq/L	[20]
	不经过处理, 加入不同浓度 <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y 溶液; 切伦科夫计数测量 (No treatment, add <sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y solution; Cherenkov counting)		1.7 Bq/L	[76]
	阳离子交换树脂; Sr · Spec 树脂色层分离; 正比计数测量 (Cation exchange resin; Sr · Spec resin; GPC)	54~74	0.09 Bq/L	[3]
	阳离子交换树脂; Sr · Spec 树脂色层分离; LSC 测量 (Cation exchange resin; Sr · Spec resin; LSC)	36~85		[21]
	阳离子交换树脂; TBP 萃取分离; 低本底 β 计数测量 (Cation exchange resin; extraction by TBP; low-level β-counting)	>70	0.2 Bq/kg	[29]
尿 (Urine)	阳离子交换树脂; DCH18C6-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 萃取分离; G-M 管测量 (Cation exchange resin; extraction by DCH18C6-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; G-M counter)	69~74	0.03 Bq/L	[22]
	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 消解; Sr · Spec 树脂色层分离; 切伦科夫计数 (HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> digestion; Sr · Spec resin; Cherenkov counting)	67~78	0.061 Bq/L	[23]
	浓集, Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 沉淀富集; Sr · Spec 树脂色层分离; LSC 测量 (Enrichment, Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> precipitation; Sr · Spec resin; LSC)	86	0.11 Bq/L	[25]

### 3 <sup>90</sup>Sr 的放射性测量

#### 3.1 <sup>90</sup>Sr 的放射性测量装置

环境及生物样品中的放射性锶, 由于其含量、活度很低, 且 <sup>90</sup>Sr 是纯 β 放射性核素, 需要采用检出限较低的低本底 β 射线测量装置。常用的低本底 β 射线测量装置有: 气体放电计数管、闪烁计数器和半导体探测器。

**3.1.1 气体放电计数管** 低水平 β 放射性的气体放电计数装置常用的是 G-M 计数管和气体正比计数管(gas proportional counter, GPC)<sup>[3,11,75,77-78]</sup>, 其中正比计数管又分为密封充气式和流气式 2 种。

G-M 计数管目前使用较少<sup>[22]</sup>, 主要使用气体正比计数管。

**3.1.2 闪烁计数器** 闪烁计数器的种类很多, 常用于探测 β 射线的有塑料闪烁计数器和液体闪烁计数器。现在, 低本底液体闪烁计数法(liquid scintillation counting, LSC)是一种采用得比较广泛的用于放射性锶测量的低水平放射性测量技术<sup>[8,12-13,17-21,25,79-83]</sup>。该方法将样品溶液均匀地混合到闪烁液中, 样品的自吸收小, 透明度高, 可获得 4π 立体角的测量条件, 具有探测效率高、测量快速、样品可以制成任何形状等优点。用 LSC 测定 <sup>90</sup>Sr 的方法有 3 种: 1) 分离出 <sup>90</sup>Sr, 添加闪烁液

表3 国内和国外<sup>90</sup>Sr分析标准汇总  
Table 3 Collection of the test methods for <sup>90</sup>Sr in China and abroad

标准号 (Standard No.)	标准名称 (Title)	方法简介 (Summary of the methods)	发布机构 (Agency)	发布时间 (Date)
GB 6764-1986	水中锶-90放射化学分析方法——发烟硝酸沉淀法(Radiochemical analysis of strontium-90 in water—Precipitation by fuming nitric acid)	发烟硝酸沉淀法 (Precipitation by fuming nitric acid)	GB	1986
GB 6766-1986	水中锶-90放射化学分析方法——二-(2-乙基己基)磷酸萃取色层法(Radiochemical analysis of strontium-90 in water—Extraction chromatography by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid)	HDEHP萃取色层法 (Extraction chromatography by HDEHP)	GB	1986
GB 11222.1-1989	生物样品灰中锶-90的放射化学分析方法——二-(2-乙基己基)磷酸酯萃取色层法(Radiochemical analysis of strontium-90 in ash of biological samples—Extraction chromatography by di-(2-ethylhexyl) phosphate)	HDEHP萃取色层法 (Extraction chromatography by HDEHP)	GB	1989
GB 14883.3-1994	食品中放射性物质检验——锶-89和锶-90的测定(Examination of radioactive materials for foods—Determination of strontium-89 and strontium-90)	3种分离方法:发烟硝酸法、HDEHP萃取法、离子交换法 (Three methods: precipitation by fuming nitric acid, extraction chromatography by HDEHP, ion-exchange method)	GB	1994
EJ/T 1035-1996	土壤中锶-90的分析方法 (Analytical method for strontium-90 in soil)	HDEHP萃取色层法 (Extraction chromatography by HDEHP)	EJ	1996
ISO 18589-5-2009	环境中放射性活度测量——土壤——第五部分:锶-90的测量 (Measurement of radioactivity in the environment—Soil—Part 5: Measurement of strontium-90)	3种分离方法:硝酸沉淀分离、HDEHP液液萃取分离、冠醚树脂色层分离(Three methods: precipitation, liquid-liquid extraction, chromatography separation on “crown ether” resin)	ISO	2009
ASTM C1507-2007	土壤中锶-90放射化学分析的标准检测方法(Standard test method for radiochemical determination of strontium-90 in soil)	冠醚树脂色层分离 (Chromatography separation on “crown ether” resin)	US-ASTM	2007
ASTM D5811-2008	水中锶-90的标准检测方法 (Standard test method for strontium-90 in water)	冠醚树脂色层分离 (Chromatography separation on “crown ether” resin)	US-ASTM	2008

续表 3

标准号 (Standard No.)	标准名称 (Title)	方法简介 (Summary of the methods)	发布机构 (Agency)	发布时间 (Date)
Sr-03-RC (EML HASL-300) <sup>[84]</sup>	环境样品中的锶-90 (Strontium-90 in environmental samples)	发烟硝酸沉淀法 (Precipitation by fuming nitric acid)	US-EPA	1997
7500-Sr B (SM) <sup>[85]</sup>	总放射性锶与锶-90: 沉淀法 (Total radioactive strontium and strontium-90: precipitation method)	发烟硝酸沉淀法 (Precipitation by fuming nitric acid)	US-EPA	2005
BS ISO 18589-5-2009	环境中放射性活度测量——土壤——第五部分: 锶-90 的测量 (Measurement of radioactivity in the environment—Soil—Part 5: Measurement of strontium-90)	与 ISO 18589-5-2009 相同 (The same as ISO 18589-5-2009)	GB-BSI	2009
NF M60-790-5-2009	环境中放射性活度测量——土壤——第五部分: 锶-90 的测量 (Measurements of radioactivity in the environment—Soil—Part 5: Measurement of strontium-90)	与 ISO 18589-5-2009 相同 (The same as ISO 18589-5-2009)	AFNOR	2009
NF M60-806-1-2005 <sup>[86]</sup>	核能-环境中放射性活度测量——水——第一部分: 水中锶-90 放射性的测量——硝酸放化分离锶与钇-90 的 $\beta$ 放射性测量 (Nuclear energy- measurement of radioactivity in the environment—Water—Part 1: Measurement of strontium-90 activity in water—Radiochemical separation of strontium by nitric acid and measurement of yttrium-90 beta activity)	发烟硝酸沉淀法 (Precipitation by fuming nitric acid)	AFNOR	2005
NF M60-806-2-2005 <sup>[87]</sup>	第二部分: 水中锶-90 放射性测量——有机溶剂萃取钇-90 与 $\beta$ 放射性测量 (Part 2: measurement of strontium-90 activity in water—Organic solvent extraction of yttrium-90 and measurement of beta activity)	液液萃取分离 (Liquid-liquid extraction)	AFNOR	2005
NF M60-806-3-2005	第三部分: 水中锶-90 放射性的测量——冠醚树脂色层法放化分离锶与 $\beta$ 放射性测量 (Part 3: Measurement of strontium-90 activity in water—Radiochemical separation of strontium by extraction with “ethers crown” resin and measurement of beta activity)	冠醚树脂色层分离 (Chromatography separation on “crown ether” resin)	AFNOR	2005

后迅速测量; 2) 待<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y 平衡后, 添加闪烁液测量<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y 的总计数, 或者分离出<sup>90</sup>Y 后添加闪

烁液测量<sup>90</sup>Y 的计数; 3) 利用切伦科夫辐射测量溶液<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y 的计数, 或分离出的<sup>90</sup>Y 的计数。因

此,液闪测量适用于快速分析<sup>90</sup>Sr,待<sup>90</sup>Sr分离后可直接测量,不用等待<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y平衡或分离出<sup>90</sup>Y后测量。

**3.1.3 液闪切伦科夫计数** 带电粒子在介质中的运动速度超过光在该介质中的传播速度时,可以观察到浅蓝色的光,这种现象称为切伦科夫辐射(Cherenkov radiation)。以水作为介质, $\beta$ 粒子能量只要大于0.26 MeV,在水中就能产生切伦科夫辐射,此辐射可用低本底液体闪烁计数器探测。<sup>90</sup>Sr的 $\beta$ 粒子能量为0.546 MeV,可以运用切伦科夫辐射进行测量,此方法在国外已经广泛应用于环境和生物样品中<sup>90</sup>Sr的测量<sup>[9,15,76,88-97]</sup>。 $\beta$ 粒子产生切伦科夫辐射有阈能,当 $E_{\beta\max} > 1.3$  MeV时,其探测效率大于20%,比较适宜应用切伦科夫计数,而<sup>90</sup>Sr产生的 $\beta$ 粒子能量较低,其探测效率很低,不适宜直接测量;其子体<sup>90</sup>Y能产生高能 $\beta$ 粒子(2.24 MeV),适宜使用切伦科夫辐射进行测量,可以测量<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y的计数,或分离出<sup>90</sup>Y后测量其计数。Grahek等<sup>[15]</sup>研究了联合使用冠醚萃取色层分离及切伦科夫计数快速分析环境样品中低水平<sup>90</sup>Sr活度的方法,认为样品经过分离后,若计数率大于 $5 \text{ min}^{-1}$ 就可以直接进行测量,否则应放置一段时间待生成足够的<sup>90</sup>Y后再进行测量;用所推荐的方法分析活度较低的样品,经前处理、分离、放置、测量过程,2日内可完成对<sup>90</sup>Sr的检测,而对于活度较高的样品10h内即可完成测量。切伦科夫计数测量比起一般的液闪测量来说,具有测量样品制备简单、不用有机闪烁液、直接在水中测量、样品可回收作它用、无化学淬灭以及灵敏度高等优点;但是也有与液闪测量相比计数效率较低、颜色淬灭影响严重等缺点。Vaca等<sup>[92]</sup>研究认为选择低本底( $0.5 \text{ min}^{-1}$ )、最大体积20 mL的聚乙烯液闪测量瓶,可以有效降低颜色淬灭的影响。Pujol等<sup>[91]</sup>研究认为在硝酸锶沉淀过程中去除铬酸盐可有效避免颜色淬灭。Mosqueda等<sup>[89]</sup>研究了使用道比法来校正切伦科夫计数测量<sup>90</sup>Sr颜色淬灭。

**3.1.4 电感耦合等离子体质谱** 随着电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术的发展,ICP-MS也逐步应用于放射性核素的测量,它具有测量速度快(只需几十秒到几分钟)、基体干扰小的特点,研究运用ICP-MS测量样品中<sup>90</sup>Sr的方法受到广泛关注<sup>[7,14,16,24,98-99]</sup>。但是应用ICP-MS测量<sup>90</sup>Sr时,会受到同量异位素<sup>90</sup>Zr和Ar基物种的干扰。

Feuerstein等<sup>[7]</sup>采用了化学分离及增加动态反应池(dynamic reaction cell, DCR)两个步骤分离Zr和Sr来减少<sup>90</sup>Zr的干扰。在冷等离子体条件下操作,降低Ar基离子物种的浓度,可以减少Ar基物种的干扰。使用ICP-MS测量<sup>90</sup>Sr还在进一步的研究中。

**3.1.5 其他测量<sup>90</sup>Sr的装置** 当 $\beta$ 粒子与物质相互作用时,因受到物质原子的库仑散射而突然减速而发出连续的辐射称之为韧致辐射,韧致辐射可在低于500 keV的 $\gamma$ 能谱中产生计数。<sup>90</sup>Sr的子体<sup>90</sup>Y生成的 $\beta$ 粒子与物质相互作用时能产生强的韧致辐射,利用低本底 $\gamma$ 谱仪测量<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y生成的韧致辐射,可实现<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y的非破坏分析<sup>[100-102]</sup>。目前,该方法还在进一步研究中。裂变产物<sup>137</sup>Cs、<sup>134</sup>Cs、<sup>144</sup>Ce-<sup>144</sup>Pr、<sup>106</sup>Ru-<sup>106</sup>Rh等核素放射 $\gamma$ 射线,对<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y的韧致辐射测量产生干扰,如何克服这些核素的干扰是必须解决的问题。

## 3.2 <sup>90</sup>Sr的放射性测量方法

裂变产物中所生成的放射性锶的同位素种类较多,环境、生物样品中低水平的放射性锶主要为<sup>89</sup>Sr和<sup>90</sup>Sr,都是纯 $\beta$ 放射性核素。<sup>89</sup>Sr的 $\beta$ 射线能量( $E_{\beta\max} = 1.488$  MeV)较<sup>90</sup>Sr的 $\beta$ 射线能量( $E_{\beta\max} = 546$  keV)强,对<sup>90</sup>Sr的 $\beta$ 放射性测量产生干扰,但是<sup>89</sup>Sr的半衰期为50.5 d,较<sup>90</sup>Sr的半衰期(28.1 a)短。因此,若是在环境中未受新鲜裂变产物污染的情况下,样品中<sup>89</sup>Sr的含量甚少或者没有,可以不考虑<sup>89</sup>Sr对<sup>90</sup>Sr的 $\beta$ 放射性测量的干扰;若是在核事故应急情况下,样品中同时含有<sup>89</sup>Sr和<sup>90</sup>Sr,则必须考虑<sup>89</sup>Sr对<sup>90</sup>Sr的 $\beta$ 放射性测量的干扰,一般通过测量与<sup>90</sup>Sr达到放射性平衡的子体<sup>90</sup>Y的活度来计算<sup>90</sup>Sr的含量。

据此,<sup>90</sup>Sr的放射性测量方法可分为直接测定法和间接测定法2种:1)直接测定法就是将分离纯化的放射性锶制源或添加液体闪烁液进行 $\beta$ 放射性测量,其结果可能是<sup>90</sup>Sr或者<sup>90</sup>Sr+<sup>89</sup>Sr的活度;2)间接测定法是将分离纯化的放射性锶放置14 d以上,使<sup>90</sup>Sr与其子体<sup>90</sup>Y达到放射性平衡后,通过液闪切伦科夫计数法测量<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y的放射性,也可分离出<sup>90</sup>Y制源或添加液体闪烁液进行 $\beta$ 放射性测量。间接测定法可以排除<sup>89</sup>Sr对<sup>90</sup>Sr结果的干扰。

## 4 不同分析方法流程的比较

图1列举了目前常用的3种<sup>90</sup>Sr分析检测方

法的流程。由图 1 可以看出,硝酸盐沉淀法使用了高浓度硝酸,沉淀、过滤步骤多,分析周期长,但由于其分离铯的效果好,仍然是我国及其他许多国家,包括 ISO、IAEA 等所推荐的标准方法之一;HDEHP 萃取色层法相对简单,但分离过程中需要对其它  $\beta$  核素多次淋洗去污,分离流程中需要进行 2~3 次上柱,且 HDEHP 法是通过测量

$^{90}\text{Sr}$  的子体  $^{90}\text{Y}$  的活度来推算  $^{90}\text{Sr}$ ,待分离过程完成后需放置使  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  平衡后才能测量,不适用于事故应急时样品的快速分析;冠醚树脂色层分离过程由于冠醚对铯的高效特性吸附而显得简便,仅需上柱 1 次,且可快速、直接检测放射性铯的活度,受到广泛的关注,适用于样品中  $^{90}\text{Sr}$  的快速检测分析(表 2)。

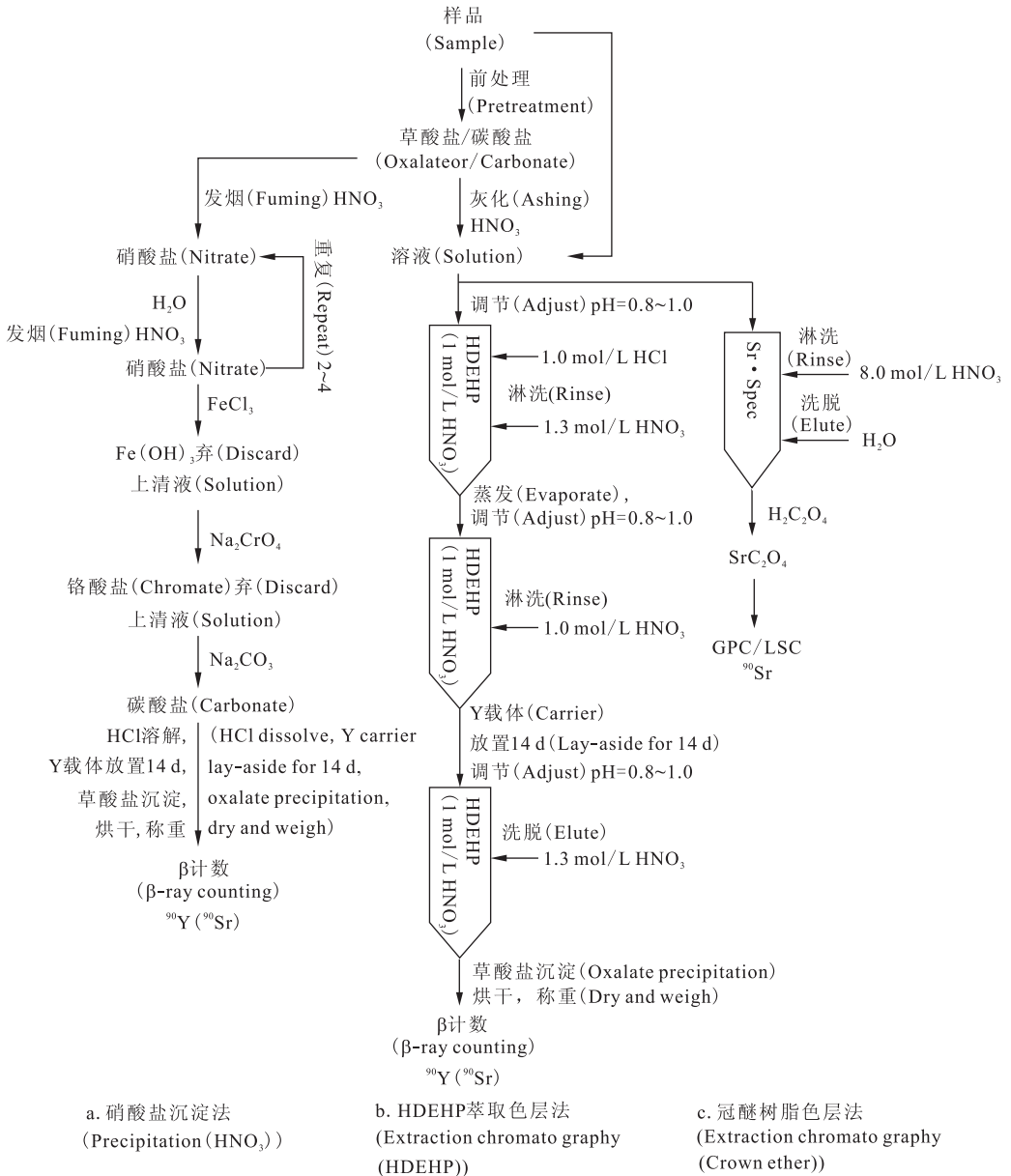


图 1 3 种分析方法流程

Fig. 1 Flow chart showing the main three analytical procedures

## 5 结果与讨论

我国分析环境和生物样品中铯的标准方法都

是 20 世纪八十年代末和九十年代初制定的,除经典的发烟硝酸方法外,主要集中在 HDEHP 萃取和萃取色层法。冠醚萃取和冠醚萃取色层分离方法

具有快速、高效的优点,在我国开展了部分研究工作,但还不完善,而该方法已逐渐成为ISO及美国、英国、法国等国家分析<sup>90</sup>Sr的推荐方法之一,建议通过系统的实验和研究工作补充完善我国相关的标准分析方法。随着我国核电事业的快速发展和核技术的广泛应用、公众对环境安全的重视以及核辐射事故应急识别判断的需要,将先进的样品处理方法和分离技术应用于低水平放射性锶的分析研究,进一步建立更高效、快速的放化分析流程具有重要意义。

### 参考文献:

- [1] 郭景儒. 裂变产物分析技术[M]. 北京:原子能出版社,2008:119-120.
- [2] 强亦忠. 简明放射化学教程[M]. 北京:原子能出版社,1999:85-87.
- [3] Brun S, Bessac S, Uridat D, et al. Rapid Method for the Determination of Radiostrontium in Milk[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2002, 253(2): 191-197.
- [4] 朱寿彭,李章. 放射毒理学[M]. 苏州:苏州大学出版社,2004:268-269.
- [5] 潘自强. 核与辐射恐怖事件管理[M]. 北京:科学出版社,2005:8.
- [6] 苏旭,刘英. 核辐射恐怖事件医学应对手册[M]. 北京:人民卫生出版社,2005:39-69.
- [7] Feuerstein J, Boulyga S F, Galler P, et al. Determination of <sup>90</sup>Sr in Soil Samples Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Equipped With Dynamic Reaction Cell (ICP-DRC-MS)[J]. J Environ Radioact, 2008, 99(11): 1 764-1 769.
- [8] Bossew P, Lettner H, Hubner A, et al. Activity Ratios of <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr and <sup>239+240</sup>Pu in Environmental Samples[J]. J Environ Radioact, 2007, 97(1): 5-19.
- [9] Grahek Ž, Košutić K, Rožmarić-Mačefat M. Strontium Isolation From Natural Samples With Sr Resin and Subsequent Determination of <sup>90</sup>Sr[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2006, 268(2): 179-190.
- [10] Roane J E, Devol T A, Leyba J D, et al. The Use of Extraction Chromatography Resins to Concentrate Actinides and Strontium From Soil for Radiochromatographic Analyses[J]. J Environ Radioact, 2003, 66(3): 227-245.
- [11] Herranz M, Elejalde C, Legarda F, et al. <sup>90</sup>Sr Content of Soils From Biscay (Spain)[J]. Appl Radiat Isot, 2001, 55(4): 521-525.
- [12] Gastberger M, Steinhäusler F, Gerzabek M H, et al. <sup>90</sup>Sr and <sup>137</sup>Cs in Environmental Samples From Döln Near the Semipalatinsk Nuclear Test Site[J]. Health Physics, 2000, 79(3): 257-265.
- [13] Tormos J, Jouve A, Revy D, et al. A Rapid Method for Determining Strontium-90 in Contaminated Samples of Soil and Plant[J]. J Environ Radioact, 1995, 27(3): 193-206.
- [14] Taylor V F, Evans R D, Cornett R J. Determination of <sup>90</sup>Sr in Contaminated Environmental Samples by Tuneable Bandpass Dynamic Reaction Cell ICP-MS[J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387(1): 343-350.
- [15] Grahek, Evi N Z, Luli S. Possibility of Rapid Determination of Low-Level <sup>90</sup>Sr Activity by Combination of Extraction Chromatography Separation and Cherenkov Counting[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 399(3): 237-247.
- [16] Zoriy M V, Ostapczuk P, Halicz L, et al. Determination of <sup>90</sup>Sr and Pu Isotopes in Contaminated Groundwater Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Int J Mass Spectrometry, 2005, 242(2): 203-209.
- [17] Hong K H, Cho Y H, Lee M H, et al. Simultaneous Measurement of <sup>89</sup>Sr and <sup>90</sup>Sr in Aqueous Samples by Liquid Scintillation Counting Using the Spectrum Unfolding Method[J]. Appl Radiat Isot, 2001, 54(2): 299-305.
- [18] Landstetter C, Wallner G. Determination of Strontium-90 in Deer Bones by Liquid Scintillation Spectrometry After Separation on Sr-Specific Ion Exchange Columns[J]. J Environ Radioact, 2006, 87(3): 315-324.
- [19] Altitzoglou T, Larosa J J, Nicholl C. Measurement of <sup>90</sup>Sr in Bone Ash[J]. Appl Radiat Isot, 1998, 49(9): 1 313-1 317.
- [20] Kim C K, Al-Hamwi A, Tvrvinyi A, et al. Validation of Rapid Methods for the Determination of Radiostrontium in Milk[J]. Appl Radiat Isot, 2009, 67(5): 786-793.
- [21] Tait D, Haase G, Wiechen A. Rapid and Efficient Separation of Strontium From Liquid Milk With a Cation Exchange Resin Dowex 50WX8 Treated With Cryptand 222[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1997, 226(1): 225-228.
- [22] Vaney B, Friedli C, Geering J, et al. Rapid Trace Determination of Radiostrontium in Milk and Drinking Water[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1989, 134(1): 87-95.

- [23] Wang J, Chen I, Chiu J. Sequential Isotopic Determination of Plutonium, Thorium, Americium, Strontium and Uranium in Environmental and Bioassay Samples[J]. *Appl Radiat Isot*, 2004, 61(2): 299-305.
- [24] Vonderheide A P, Zoriy M V, Izmer A V, et al. Determination of  $^{90}\text{Sr}$  at Ultratrace Levels in Urine by ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004(5): 675-680.
- [25] Alvarez A, Navarro N. Method for Actinides and Sr-90 Determination in Urine Samples[J]. *Appl Radiat Isot*, 1996, 47(9): 869-873.
- [26] 刘冬莲, 刘会媛, 刘征原. 微波消解技术在环境分析中的应用[J]. *唐山师范学院学报*, 2006, 28(5): 42-44.
- [27] 石玉成, 谢明义, 诸宏达. GB 14883.3-1994 食品中放射性物质检验 铯-89 和铯-90 的测定[S]. 1994.
- [28] 陈长江, 沙连茂, 赵敏. GB 6764-1986 水中铯-90 放射化学分析方法 发烟硝酸沉淀法[S]. 1986.
- [29] 朱树中, 隆绍贤, 肖振红. 食品和环境中的  $^{90}\text{Sr}$  的快速分析[J]. *原子能科学技术*, 1994, 28(1): 93-96.
- [30] 弋昌厚, 李福德, 刘飙, 等. 环境样品中铯-90 的测定[J]. *生物化学与生物物理学报*, 1978, 10(1): 59-70.
- [31] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. Correlation of the Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether With the Water Content of the Organic Phase[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1990, 8(1): 199-208.
- [32] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. Extraction of Strontium From Nitric Acid Solutions Using Dicyclohexano-18-Crown-6 and Its Derivatives[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1990, 8(4&5): 557-572.
- [33] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. SREX: A New Process for the Extraction and Recovery of Strontium From Acidic Nuclear Waste Streams[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1991, 9(1): 1-25.
- [34] Chiarizia R, Horwitz E P, Dietz M L. Acid Dependency of the Extraction of Selected Metal Ions by a Strontium-Selective Extraction Chromatographic Resin: Calculated vs. Experimental Curves[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1992, 10(2): 337-361.
- [35] Dietz M L, Horwitz E P, Rogers R D. Extraction of Strontium From Acidic Nitrate Media Using a Modified Purex Solvent[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 1995, 13(1): 1-17.
- [36] Kuznetsov R A, Han H S, Park U J, et al. Separation of Strontium From Yttrium Nitrate Solutions by Solvent Extraction With Dicyclohexano-18-Crown-6[J]. *Radiochim Acta*, 2001, 89(7): 461.
- [37] Kumar A, Mohapatra P K, Pathak P N, et al. Dicyclohexano 18 Crown 6 in Butanol-Octanol Mixture: A Promising Extractant of Sr(II) From Nitric Acid Medium[J]. *Talanta*, 1997, 45(2): 387-395.
- [38] 王秋萍, 宋崇立. 二环己基-18-冠-6 在硝酸和模拟高放废液中溶解度的测定[J]. *核化学与放射化学*, 1997, 19(3): 56-60.
- [39] 王秋萍, 王建晨, 宋崇立, 等. 用冠醚从模拟高放废液中去掉铯的串级实验[J]. *核化学与放射化学*, 1996, 18(2): 89-93.
- [40] 何龙海, 翁锡珺, 杨大助, 等. 冠醚萃取法从高放废液中去掉铯——工艺流程的研究[J]. *核科学与工程*, 1995, 15(3): 259-264.
- [41] 何龙海, 翁锡珺, 杨大助, 等. 冠醚萃取法从高放废液中去掉铯 III. 二环己基 18 冠 6-辛醇-[2]对铯的萃取[J]. *核化学与放射化学*, 1994, 16(1): 18-22.
- [42] 何龙海, 翁锡珺, 杨大助, 等. 冠醚萃取法从高放废液中去掉铯——冠醚萃取铯的化学研究[J]. *核科学与工程*, 1994, 14(4): 350-356.
- [43] 何龙海, 翁锡珺, 杨大助, 等. 冠醚萃取法从高放废液中去掉铯[J]. *中国核科技报告*, 1993(00): 493-503.
- [44] 杨群, 韩延德, 刘大鸣. 冠醚萃取模拟高放废液中  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cs}^{+}$  的研究[J]. *核化学与放射化学*, 1996, 18(1): 61-64.
- [45] 杨群, 韩延德, 刘大鸣. 硝酸介质中冠醚萃取  $\text{Sr}^{2+}$  的研究[J]. *环境科学与技术*, 1996(1): 7-9.
- [46] 王文基, 陈伯忠, 戴鲜宁, 等. 二苯并-18-冠-6 对某些放射性核素的萃取与萃取色层分离[J]. *核化学与放射化学*, 1980, 2(3): 153-159.
- [47] 杨惠钟. 二环己基-18-冠-6 测定环境样品中铯-90[J]. *核化学与放射化学*, 1984, 6(3): 186-189.
- [48] 杨永青, 万俊生, 马燕, 等. 二环己基-18-冠-6-对铯的萃取[J]. *核化学与放射化学*, 2007, 29(4): 204-209.
- [49] 王金明, 易发成. 沸石对  $\text{Sr}^{2+}$  的吸附性能研究[J]. *金属矿山*, 2009(5): 138-142.
- [50] 颜庭政, 张惠源, 王榕树, 等. 新型提铯离子筛的制备及研究[J]. *天津大学学报*, 2001(1): 59-63.
- [51] 张小礼, 周时光, 肖正学. 海泡石捕集废水中铯的研究[J]. *工业用水与废水*, 2003(3): 33-35.
- [52] 吉艳琴, 李金英, 苏旭. 一种磁性颗粒萃取剂及分离放射性核素的方法: 中国, CN101231899 [P]. 2008-02-30.
- [53] 李利华, 沙连茂, 赵敏. GB 6765-1986 水中铯-90 放射化学分析方法 离子交换法[S]. 1986.
- [54] 李利华, 张淑英, 沙连茂, 等. GB 11222.2-1989 生物样

- 品灰中锶-90的放射化学分析方法 离子交换法[S]. 1989.
- [55] 弋昌厚,冯易君.用萃取色层法分离测定生物样品中锶-90[J].分析化学,1981,9(1):70-72.
- [56] 沙连茂,郭琨,王治惠,等.GB 6766-1986 水中锶-90放射化学分析方法 二-(2-乙基己基)磷酸萃取色层法[S].1986.
- [57] 沙连茂,王治惠,赵敏.GB 11222.1-1989 生物样品灰中锶-90的放射化学分析方法 二-(2-乙基己基)磷酸萃取色层法[S].1989.
- [58] 贾国纲.EJ/T 1035-1996 土壤中锶-90的分析方法[S].1996.
- [59] 贾国纲.土壤中<sup>90</sup>Sr的测定[J].原子能科学技术,1989,23(4):34-40.
- [60] 贾国纲,杜秀领,李树棠,等.土壤中锶-90快速分析方法的重复性和再现性[J].核标准计量与质量,1995,(4):25-29.
- [61] 贾国纲.土壤中<sup>90</sup>Sr含量测定的改进方法[J].辐射防护,1996,16(3):224-232.
- [62] 刘扬,顾明杰.发烟硝酸-萃取色层法测定土壤中的<sup>90</sup>Sr[J].湿法冶金,2001,20(1):44-46.
- [63] 李芳,陆继根,沙连茂,等.海水中<sup>90</sup>Sr分析方法的初步研究[J].辐射防护,2008(4):238-243.
- [64] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. Separation and Preconcentration of Strontium From Biological, Environmental, and Nuclear Waste Samples by Extraction Chromatography Using a Crown Ether[J]. Anal Chem, 1991, 63(5): 522-525.
- [65] Horwitz E P, Chiarizia R, Dietz M L. A Novel Strontium-Selective Extraction Chromatographic Resin[J]. Solvent Extr Ion Exch, 1992, 10(2): 313-336.
- [66] Dietz M L, Yaeger J, Sajdak L R, et al. Characterization of an Improved Extraction Chromatographic Material for the Separation and Preconcentration of Strontium From Acidic Media[J]. Sep Sci Technol, 2005, 40(1): 349-366.
- [67] Jakopič R, Benedik L. Tracer Studies on Sr Resin and Determination of <sup>90</sup>Sr in Environmental Samples[J]. Acta Chim Slov, 2005, 52(3): 297-302.
- [68] 杨志红,丁有钱,张生栋,等.<sup>91</sup>Sr亚快化分离方法的研究[J].核化学与放射化学,2007,29(1):1-7.
- [69] ASTM D5811-2008 Standard Test Method for Strontium-90 in Water[S].2008.
- [70] NF M60-806-3-2005 Nuclear Energy-Measurement of Radioactivity in the Environment—Water—Part 3: Measurement of Strontium 90 Activity in Water—Radiochemical Separation of Strontium by Extraction With “Ethers Crown” Resin and Measurement of Beta Activity[S]. 2005.
- [71] ISO 18589-5-2009 Measurement of Radioactivity in the Environment—Soil—Part 5: Measurement of Strontium 90[S]. 2009.
- [72] BS ISO 18589-5-2009 Measurement of Radioactivity in the Environment—Soil—Part 5: Measurement of Strontium 90[S]. 2009.
- [73] NF M60-790-5-2009 Measurements of Radioactivity in the Environment—Soil—Part 5: Measurement of Strontium 90[S]. 2009.
- [74] ASTM C1507-2007 Standard Test Method for Radiochemical Determination of Strontium-90 in Soil [S]. 2007.
- [75] Kim C S, Lee M H, Kim C K, et al. <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, <sup>239+240</sup>Pu and <sup>238</sup>Pu Concentrations in Surface Soils of Korea[J]. J Environ Radioact, 1997, 40(1): 75-88.
- [76] Stamoulis K C, Ioannides K G, Karamanis D T, et al. Rapid Screening of <sup>90</sup>Sr Activity in Water and Milk Samples Using Cherenkov Radiation[J]. J Environ Radioact, 2007, 93(3): 144-156.
- [77] Goutelard F, Nazard R, Bocquet C, et al. Improvement in <sup>90</sup>Sr Measurements at Very Low Levels in Environmental Samples [J]. Appl Radiat Isot, 2000, 53(1): 145-151.
- [78] Lu J, Huang Y, Li F, et al. The Investigation of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr Background Radiation Levels in Soil and Plant Around Tianwan NPP, China[J]. J Environ Radioact, 2006, 90(2): 89-99.
- [79] Plionis A A, Gonzales E R, Landsberger S, et al. Evaluation of Flow Scintillation Analysis for the Determination of Sr-90 in Bioassay Samples[J]. Appl Radiat Isot, 2009, 67(1): 14-20.
- [80] Lee M H, Chung K H, Choi G K, et al. Measurement of <sup>90</sup>Sr in Aqueous Samples Using Liquid Scintillation Counting With Full Spectrum DPM Method[J]. Appl Radiat Isot, 2002, 57(2): 257-263.
- [81] Torres J M, Llaurads M, Rauret G, et al. Determination of <sup>90</sup>Sr in Aquatic Organisms by Extraction Chromatography: Method Validation[J]. Anal Chim Acta, 2000, 414(1): 101-111.
- [82] 张蕾,何蔚瑜,沈德群,等.<sup>89</sup>Sr样品中<sup>90</sup>Sr含量的简便测定方法[J].核技术,1999,22(8):500-503.
- [83] 朱重德.低本底液体闪烁计数法测量环境样品中<sup>90</sup>Sr[J].上海环境科学,1997,16(7):39-41.
- [84] Sr-03-RC(EML HASL-300) Strontium-90 in Environmental Samples[S]. 1997.

- [85] 7500-Sr B (SM) Total Radioactive Strontium and Strontium-90; Precipitation Method[S]. 2005.
- [86] NF M60-806-1-2005 Nuclear Energy-Measurement of Radioactivity in the Environment—Water—Part 1: Measurement of Strontium 90 Activity in Water—Radiochemical Separation of Strontium by Nitric Acid and Measurement of Yttrium 90 Beta Activity[S]. 2005.
- [87] NF M60-806-2-2005 Nuclear Energy-Measurement of Radioactivity in the Environment—Water—Part 2: Measurement of Strontium 90 Activity in Water—Organic Solvent Extraction of Yttrium 90 and Measurement of Beta Activity[S]. 2005.
- [88] Tinker R A, Smith J D, Cooper M B. Determination of Strontium-90 in Environmental Samples Containing Thorium[J]. *The Analyst*, 1997, 122 (11): 1 313-1 318.
- [89] Mosqueda F, Villa M, Vaca F, et al. Colour Quenching Corrections on the Measurement of  $^{90}\text{Sr}$  Through Cerenkov Counting[J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 47(1): 123-126.
- [90] Shawky S, El-Tahawy M. Distribution Pattern of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the Nile Delta and the Adjacent Regions After Chernobyl Accident[J]. *Appl Radiat Isot*, 1999, 67(1): 53-67.
- [91] Pujol L, Sanchez-Cabeza J A. Natural and Artificial Radioactivity in Surface Waters of the Ebro River Basin (Northeast Spain)[J]. *J Environ Radioact*, 2000, 42(13): 3 315-3 326.
- [92] Vaca F, Manjns G, Garcca-Lesn M.  $^{90}\text{Sr}$  in an Alkaline Pulp Mill Located in the South of Spain[J]. *J Environ Radioact*, 1999, 52(1): 91-97.
- [93] Torres J M, Garcia J F, Llaurad M, et al. Rapid Determination of Strontium-90 in Environmental Samples by Single Cerenkov Counting Using Two Different Colour Quench Curves [J]. *Analyst*, 1996(11): 1 737-1 742.
- [94] Gunther K, Lange S, Veit M. A Rapid Method for Determining  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Sr}$  by Cerenkov Counting[J]. *Appl Radiat Isot*, 2009, 67(5): 781-785.
- [95] Grahek U, Maäefat M R. Determination of Radioactive Strontium in Seawater[J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 534(2): 271-279.
- [96] Torres J M, Tent J, Llaurads M, et al. A Rapid Method for  $^{90}\text{Sr}$  Determination in the Presence of  $^{137}\text{Cs}$  in Environmental Samples[J]. *J Environ Radioact*, 2002, 59(1): 113-125.
- [97] Chu T, Wang J, Lin Y. Radiostrontium Analytical Method Using Crown-Ether Compound and Cerenkov Counting and Its Applications in Environmental Monitoring [J]. *Appl Radiat Isot*, 1998, 49 (12): 1 671-1 675.
- [98] Vonderheide A P, Zoriy M V, Izmer A V, et al. Determination of  $^{90}\text{Sr}$  at Ultratrace Levels in Urine by ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004(5): 675-680.
- [99] Grinberg P, Willie S, Sturgeon R E. Determination of Natural Sr and  $^{90}\text{Sr}$  in Environmental Samples by ETV-ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2007(11): 1 409-1 414.
- [100] 刘大鸣, 李大明, 郭景儒, 等. 韧致辐射测量法分析放射性废水中 $^{90}\text{Sr}$ 含量[J]. *原子能科学技术*, 1995, 29(6): 529-533.
- [101] Mietelski J W. On a Pure Instrumental Method of  $^{90}\text{Sr}$  Determination in Bone Samples[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2001, 250(3): 551-553.
- [102] Mietelski J W, Me Czyński W. Application of a Low-Background Gamma-Ray Spectrometer to the Determination of  $^{90}\text{Sr}$ [J]. *Appl Radiat Isot*, 2000, 53(1-2): 121-126.