

高盐度地下水中 ^{90}Sr 浓硝酸沉淀分析法改进及应用

张瑞荣,李伟平,袁 园,邹荣虎,翟秀芳,金玉仁*

西北核技术研究所,西安 710024

摘要:环境样品中 ^{90}Sr 分析的关键问题之一是 Sr 和 Ca 的有效分离,经优化浓 HNO_3 沉淀法分离 Sr 和 Ca 的条件后,方法对 Sr 的回收率大于 80%,测量源中 Sr 的化学纯度约为 99%。用改进的 HNO_3 沉淀法分析某污染高盐度地下水中 ^{90}Sr 活度浓度,分析结果与经典的发烟硝酸沉淀法相符,且 Sr 回收率和纯度稍好于发烟硝酸沉淀法,4 个水文监测孔地下水中 ^{90}Sr 的活度浓度为 1.21~6.24 mBq/L。

关键词:Sr; 分离; 浓 HNO_3 沉淀; 高盐度地下水

中图分类号:O614.232 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2013)02-0116-05

doi:10.7538/hhx.2013.35.02.0116

Determination of ^{90}Sr in High Salinity Groundwater by Concentrated HNO_3 Precipitation: Improvement and Applications

ZHANG Rui-rong, LI Wei-ping, YUAN Yuan, ZOU Rong-hu,
ZHAI Xiu-fang, JIN Yu-ren*

Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

Abstract: The effective separation of Sr from Ca is one of the key problem in analysis of ^{90}Sr in environment samples. The recovery rate of Sr is more than 80% and the purity is about 99% after the separating condition of Sr from Ca is optimized. ^{90}Sr in high salinity groundwater was separated and measured by concentrated HNO_3 precipitation method and fuming HNO_3 precipitation method and the result was accordant. The recovery rate and the purity of Sr by concentrated HNO_3 precipitation method is better than by fuming HNO_3 precipitation method. The radioactivity concentration of ^{90}Sr in four high salinity groundwater samples is found in the range 1.21-6.24 mBq/L by the present method.

Key words: Sr; separation; concentrated HNO_3 precipitation; high salinity groundwater

^{90}Sr 是纯 β 放射性核素($\beta_{\text{max}}=546\text{ keV}$, $T_{1/2}=28.8\text{ a}^{[1]}$), 由于 Sr 与 Ca 属于同族元素, 其化学性质与 Ca 相似, 易迁移和通过生物链转移, 进入人体并蓄积在骨骼中^[2], 造成辐射危害, 因

此, ^{90}Sr 是环境放射性监测中最受关注的核素之一。已有环境中 ^{90}Sr 分析的一系列国标^[3-5], 但实际应用效果不很理想, 其核心问题是 Sr 和 Ca 的分离效果不是很理想。目前最经典的还是发

收稿日期:2012-07-09; 修订日期:2012-11-05

作者简介:张瑞荣(1977—), 女, 安徽宣城人, 工程师, 硕士, 从事放射化学分析和质谱测量工作

* 通信联系人:金玉仁, 研究员, E-mail: Kimyuren@163.com

烟硝酸沉淀法^[6-9],其去污效果好,重复性高,但操作繁琐,危险性大,对实验室和仪器的腐蚀大。相对而言,浓 HNO₃ 沉淀法对环境友好,操作危险性小,在海水样品中⁹⁰Sr 的分析^[10]中,Sr 的回收率为 90%,纯度达到 99%,该方法用浓 HNO₃ 沉淀和丙酮洗涤方式分离 Sr、Ca,要求烘干碳酸盐沉淀,浓 HNO₃ 沉淀次数和洗涤次数多,分离纯化时间较长。放射性污染场址及高放处置库周边环境放射性监测等都有必要检测地下水中的⁹⁰Sr 活度浓度,而这类地下水中的钙含量高。本工作拟优化浓 HNO₃ 沉淀法分离 Sr 和 Ca 的条件,并用之测定高盐度地下水样中⁹⁰Sr 的含量。

1 试剂与仪器

LD5-2A 低速离心机、LD5-10 低速离心机,北京医用离心机厂;202-0 型恒温干燥箱,上海光地仪器设备有限公司;MINI20 α/β 低本底测量仪,法国堪培拉公司;PS 型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国 Leeman 公司。

浓硝酸(GR)、浓氨水(分析纯)、0.3 mol/L Na₂CrO₄ 溶液、10 g/L Fe³⁺ 溶液、20 g/L Ba²⁺ 溶液、3 mol/L 乙酸溶液、3 mol/L 乙酸铵溶液、饱和 (NH₄)₂CO₃ 溶液、饱和草酸溶液、CaCl₂ (分析纯),市售。

Sr 载体溶液(约 50 g/L):溶解 153 g SrCl₂ · 6H₂O 于 1% HNO₃ 溶液中,用 1% HNO₃ 溶液定容至 1 L 容量瓶。质量浓度标定:在 4 个 100 mL 烧杯内分别加入 2.00 mL Sr 载体溶液和 10 mL 水,用 NH₃ · H₂O 调至碱性,加入 10 mL 饱和 (NH₄)₂CO₃ 溶液,煮沸,分别转移至已称量过的干燥塑料离心管内,冷至室温,离心,弃去上清液,用 10 mL 水洗沉淀 1 次,离心,弃去上清液,于 60 ℃干燥 24 h,称重,标定结果为 49.3 g/L。

Y 载体溶液(约 20 g/L):溶解约 90 g Y(NO₃)₃ · 6H₂O 于 100 mL 6 mol/L HNO₃ 溶液中,用水定容至 1 L 容量瓶。质量浓度标定:在 4 个 100 mL 烧杯内分别加入 2.00 mL Y 载体溶液和 10 mL 水,用 NH₃ · H₂O 调至 pH≈2,加入 10 mL 饱和草酸溶液,煮沸,分别转移至已称量过的干燥塑料离心管内,离心,弃去上清液,用 10 mL 水洗沉淀 1 次,离心,弃去上清液,于 60 ℃干燥 24 h,称重,标定结果为 21.3 g/L。

2 水样采集和预处理

2.1 水样采集

从某一地下污染场址水文孔中,使用自行设计的加压式采样器提吊水样。每个水样采 40 L 左右,并用聚乙烯桶保存。采样具体步骤如下:采样前分别用蒸馏水、采样水冲洗聚乙烯桶 2~3 遍;采样时,用加压式的采样器提吊水样,并装桶保存;采样后及时填写采样记录、样品清单,张贴标签。

2.2 预处理

用 0.45 μm 滤膜过滤后,HNO₃ 酸化 pH 值至 1~2,因聚乙烯(或聚四氟乙烯)容器具有金属离子含量低、对放射性核素吸附较少和便于运输的特点,将水样储存于聚乙烯塑料桶(或瓶)中。

2.3 高盐度地下水中常量元素和矿化度的测定

取新疆某地地表水和高盐度地下水各 10 mL,稀释至一定倍数,采用 ICP-AES 测定其中 Na、K、Ca、Mg 等常量阳离子的浓度;取 1 L 水样在 180 ℃烘箱中干燥后称重,测定矿化度。

表 1 为某地地表水和高盐度地下水中常量元素和矿化度的结果。从表 1 可见,高盐度地下水中的 K、Na、Ca 和 Mg 四种元素和矿化度的含量远高于地表水,其钙含量稍高于甘肃北山地下水^[11],略低于海水^[12]。

表 1 地表水和高盐度地下水中常量元素和矿化度的结果
Table 1 Concentrations of selected macroscopic elements and salinity in surface water and high salinity groundwater

项目(Item)	ρ/(mg · L ⁻¹)				矿化度(Total dissolved solids)/(g · L ⁻¹)
	K	Na	Ca	Mg	
地表水(Surface water)	0.498	8.26	2.81	0.288	0.35
高盐度地下水(High salinity groundwater)	64.37	5 731.0	568.0	258.5	20.9
甘肃北山地下水(Beishan groundwater)	17.6	1 359.9	351.8	53.9	9.35
海水(Sea water)	302.5	9 062.5	381.9	1 171	35

3 Sr、Ca 分离条件优化

3.1 浓 HNO_3 加入量

分别取 200 mg Sr 载体和 2.7 g CaCl_2 溶于 500 mL 水中,制备 8 个碳酸盐沉淀。用 4 mL 浓 HNO_3 溶液溶解碳酸盐沉淀,再分别加入不同体积比($n=0.75, 1, 1.5, 3, 5, 6, 8, 10$)的浓 HNO_3 溶液生成 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 沉淀, Sr、Ca 分离后用 ICP-AES 测量 Sr 的回收率,结果示于图 1。溶液中 HNO_3 浓度与 n 的关系示于图 2。由图 1 可见, Sr 的回收率随浓 HNO_3 溶液体积增加而增加。当体积比 $n < 2$ 时, Sr 的回收率随体积比快速增加,当体积比 $n \geq 5$ 后, Sr 的回收率达到 90% 以上,并趋于平衡。因此,体积比取 5(此时溶液中 HNO_3 浓度为 13.15 mol/L)即可。

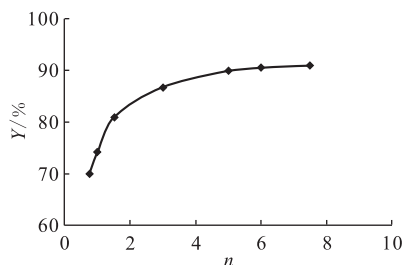


图 1 Sr 载体为 200 mg 时 Sr 的回收率与浓 HNO_3 溶液加入比值 n 的关系

Fig. 1 Dependence of Sr recovery on the volume of added concentrated HNO_3 (expressed as the multiples of the concentrated HNO_3 volume of dissolving carbonate, n) when 200 mg Sr is added

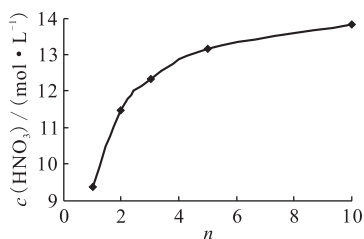


图 2 Sr 载体为 200 mg 时溶液中硝酸浓度与浓 HNO_3 溶液加入比值 n 的关系

Fig. 2 Dependence of concentration of HNO_3 on the volume of added concentrated HNO_3 (expressed as the multiples of the concentrated HNO_3 volume of dissolving carbonate, n) when 200 mg Sr is added

相比文献[10],本方法中的碳酸盐不需要烘干,直接用浓 HNO_3 溶液溶解即可,节约了操

作时间。

3.2 Ca 含量对 Sr 回收率的影响

分别取 200 mg Sr 载体和不同量的 CaCl_2 溶于 500 mL 水中,制备 6 个碳酸盐沉淀,用最小体积浓 HNO_3 溶液溶解碳酸盐,再分别加入 5 倍体积的浓 HNO_3 溶液生成 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 沉淀, Sr、Ca 分离后用 ICP-AES 测量 Sr 的回收率,结果示于图 3。由图 3 可知, Sr 载体为 200 mg 时, Sr 的回收率随着 Ca 含量的增加而减少。这是因为 Ca 含量越多,盐溶效应越明显, Sr 的沉淀量越小。

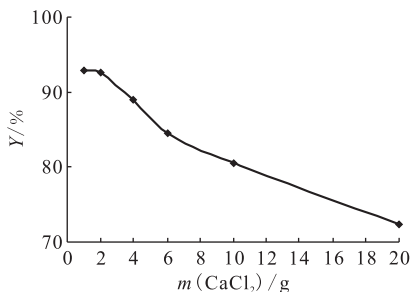
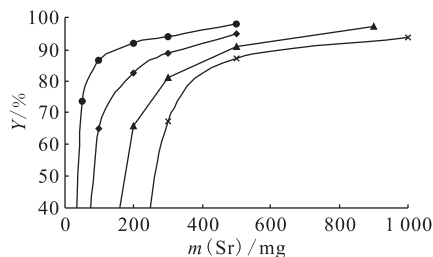


图 3 Sr 载体为 200 mg 时 Sr 的回收率与 CaCl_2 加入量的关系

Fig. 3 Dependence of Sr recovery on the CaCl_2 addition when 200 mg Sr is added

3.3 Sr 载体的加入量对 Sr 回收率的影响

分别取不同量的 CaCl_2 和不同量的 Sr 载体于 500 mL 水中,制备碳酸盐沉淀,用最小体积浓 HNO_3 溶液溶解碳酸盐,再分别加入 5 倍体积的浓 HNO_3 溶液生成 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 沉淀, Sr、Ca 分离后用 ICP-AES 测量 Sr 的回收率,结果示于图 4。由图 4 可见, Ca 含量一定时, Sr 的回收率随 Sr 载体加入量的增加而增加,直至趋于稳定。溶液体积



$m(\text{CaCl}_2), \text{g}: \blacklozenge - 10, \blacktriangle - 20, \times - 30, \bullet - 2.7$

图 4 不同 CaCl_2 量时 Sr 的回收率与 Sr 载体加入量的关系

Fig. 4 Dependence of Sr recovery on the Sr carrier addition when CaCl_2 addition is changed

和浓度不变时,Sr 的溶解度不变,当 Sr 载体的加入量增大时,Sr 的沉淀量增加,Sr 的回收率增加。结合图 3 和图 4,当 Ca 含量增加时,要保证 Sr 的回收率,应增加 Sr 载体的加入量。高盐度地下水⁹⁰Sr 的分析中,Sr 载体的加入量取 400 mg。

3.4 浓 HNO₃ 沉淀次数和无水乙醇洗涤次数对 Sr 回收率的影响

分别取 200 mg Sr 载体和 2.7 g CaCl₂ 于 500 mL 水中,制备 6 个碳酸盐沉淀,再用表 2 的 3 种方式进行 Sr、Ca 分离,实测的 Sr 回收率及 Sr(NO₃)₂ 的 Sr 纯度列于表 2。方式 1 中,共进行

2 次浓 HNO₃ 沉淀,每次沉淀后用无水乙醇洗涤 2 次;方式 2 中,进行 1 次浓 HNO₃ 沉淀,再用浓 HNO₃ 洗涤 1 次沉淀,后用无水乙醇洗涤 2 次;方式 3 中,共进行 1 次浓 HNO₃ 沉淀,沉淀用无水乙醇洗涤 4 次。方式 1 给出的 Sr 的称重回收率与 ICP-AES 法回收率吻合,Sr 的纯度达 99%;方法 2 和方法 3 中,Sr 的称重回收率比 ICP-AES 法回收率高约 12%,说明 1 次浓 HNO₃ 沉淀对 Ca 的去除能力有限。因此,采用方法 1 分析高盐度地下水中的⁹⁰Sr,操作简单,分析时间短。

表 2 浓 HNO₃ 溶液分离 Sr、Ca 的 3 种方式对 Sr 回收率及纯度的结果

Table 2 Recovery and purity of Sr separated from Ca by concentrated HNO ₃ precipitation in three patterns				
No.	方法 (Method)	称重回收率 (Weight recovery)/%	ICP-AES 回收率 (ICP-AES recovery)/%	Sr 的纯度 (Purity of Sr)/%
1	浓硝酸 2 次分离 Sr、Ca,每次分离后无水乙醇洗沉淀 2 次 (Separating Sr from Ca with concentrated HNO ₃ twice and the precipitation was washed by anhydrous ethanol twice after separating every time)	90.42	89.55	99.04
		84.28	83.59	99.18
2	浓硝酸 1 次分离 Sr、Ca,浓硝酸洗沉淀 1 次,无水乙醇洗沉淀 2 次 (Separating Sr from Ca with concentrated HNO ₃ one time and the precipitation was washed respectively by concentrated HNO ₃ one time and anhydrous ethanol twice after separating)	88.84	78.75	88.64
		95.06	84.87	89.28
3	浓硝酸 1 次分离 Sr、Ca,无水乙醇洗沉淀 4 次 (Separating Sr from Ca with concentrated HNO ₃ one time and the precipitation was washed by anhydrous ethanol four times after separating)	97.19	82.70	85.09
		89.31	80.58	90.23

注 (Note): 称重回收率: 浓硝酸沉淀得到的 Sr(NO₃)₂ 烘干冷却至恒重 (m) 后,再用公式 $Y(\text{Sr}) = m \cdot 0.414 \cdot 100 / 0.2 / 100$ 计算 Sr 的回收率 (Weight recovery is calculated by the equation $Y(\text{Sr}) = m \cdot 0.414 \cdot 100 / 0.2 / 100$ where m is the mass of Sr(NO₃)₂ precipitated with concentrated HNO₃, then heating to dryness, and finally cooled down to a constant weight)

4 地下水中⁹⁰Sr 的分析

根据以上锶钙分离条件研究结果,建立了浓 HNO₃ 沉淀法分析高盐度地下水中⁹⁰Sr 的分析方法:取 40 L 高盐度地下水样,加入 400 mg Sr 载体,边搅拌边加入 50 g 碳酸铵,搅拌均匀后放置过夜,倾去大部分上清液,沉淀转移至 250 mL 离心管中,在 4 200 r/min 下离心 3 min,弃去上层清液。得到的碳酸盐沉淀用最小体积的浓 HNO₃ 溶液溶解,剧烈搅拌下再加入 5 倍体积的浓 HNO₃ 溶液生成 Sr(NO₃)₂ 沉淀,并在 4 200 r/min 下离心分离 6 min。弃去上清液,沉淀用 30 mL 无水乙醇洗涤 2 次。用最小体积的去离子水溶解沉淀,边搅拌边加入 10 倍水体积的浓 HNO₃ 溶液,

离心分离,用 15 mL 无水乙醇洗涤沉淀 2 次,烘干称重得到 Sr 的称重回收率。溶解沉淀,用 ICP-AES 测量 Sr 的回收率。后续⁹⁰Sr 测量参照放置平衡法^[13]。

分别用浓 HNO₃ 沉淀法和发烟硝酸沉淀法分析了取自 4 个水文监测孔的地下水中的⁹⁰Sr,结果列于表 3。从表 3 可看出,浓 HNO₃ 沉淀法中 Sr 的 ICP-AES 回收率 (大于 80%) 和纯度 (约为 99%) 都高于发烟硝酸沉淀法,两种方法测量⁹⁰Sr 结果的相对偏差小于 10%。这说明浓 HNO₃ 沉淀法分离高盐度地下水样中的⁹⁰Sr 是可行的;所在区域的某些地下水中⁹⁰Sr 含量 (1.21~6.24 mBq/L) 高于方法的定量检测限 (3.71 mBq/L),说明受到⁹⁰Sr 污染,但污染程度不高。

表 3 发烟硝酸沉淀法和浓 HNO₃ 沉淀法分析高盐度地下水中⁹⁰Sr 的结果

Table 3 Radioactivity concentration of ⁹⁰Sr in high salinity groundwater determined separately by concentrated HNO₃ precipitation and fuming HNO₃ precipitation

No.	发烟硝酸沉淀法 (Fuming HNO ₃ precipitation method)				浓 HNO ₃ 沉淀法 (Concentrated HNO ₃ precipitation method)				相对 偏差 (Relative deviation)/ %
	Y/%	纯度 (Purity)/%	A(⁹⁰ Sr)/ (mBq · L ⁻¹)	$\bar{A}$ (⁹⁰ Sr)/ (mBq · L ⁻¹)	Y/%	纯度 (Purity)/%	A(⁹⁰ Sr)/ (mBq · L ⁻¹)	$\bar{A}$ (⁹⁰ Sr)/ (mBq · L ⁻¹)	
1	85.22	95.51	6.47	6.56	83.10	99.32	6.10	6.17	-5.72
	84.59	93.44	6.65		85.07	98.42	6.24		-6.16
2	87.45	94.58	4.80	4.69	89.30	99.15	4.35	4.27	-9.38
	92.46	99.41	4.58		91.45	99.01	4.18		-8.73
3	83.41	97.53	3.72	3.70	82.10	99.25	3.75	3.67	0.81
	80.21	95.42	3.67		80.35	99.45	3.59		-2.18
4	87.54	95.39	1.12	1.18	89.12	99.19	1.21	1.26	8.03
	90.43	95.49	1.23		92.67	98.94	1.31		5.60

5 结 论

浓 HNO₃ 沉淀法分离高盐度地下水中的 Sr、Ca 是可行的,且本方法对环境友好,降低了操作危险性。在足量 Sr 载体存在下,用最小体积的浓 HNO₃ 溶液溶解碳酸盐沉淀,再加入 5 倍体积的浓 HNO₃ 溶液进行 Sr(NO₃)₂ 沉淀,经无水乙醇洗涤-浓 HNO₃ 沉淀-无水乙醇洗涤后,Sr 的回收率大于 80%,Sr 的纯度约为 99%。对高盐度地下水样中的⁹⁰Sr 进行了分析测定,浓 HNO₃ 沉淀法中 Sr 的回收率和纯度与发烟硝酸沉淀法相当,浓 HNO₃ 沉淀法和发烟硝酸沉淀法分析⁹⁰Sr 结果的相对偏差小于 10%。取自不同水文监测孔的地下水中⁹⁰Sr 的活度浓度为 1.21~6.24 mBq/L,受到⁹⁰Sr 的轻微污染。

参考文献:

[1] 党磊,吉艳琴.低水平⁹⁰Sr 的分析方法研究进展[J].核化学与放射化学,2010,32(3):129-144.

[2] 徐辉,金玉仁,李伟平,等.放射性污染区内沙漠植物中⁹⁰Sr 的含量及分布[J].核化学与放射化学,2011,33(1):18-24.

[3] 国家环境保护局.GB 6764—86 水中⁹⁰Sr 放射化学分析方法:发烟硝酸沉淀法[S].北京:中国标准出版社,1986.

[4] 国家环境保护局.GB 6765—86 水中⁹⁰Sr 放射化学分析方法:离子交换法[S].北京:中国标准出版社,1986.

[5] 国家环境保护局.GB 6766—86 水中⁹⁰Sr 放射化

学分析方法:二-(2-乙基己基)磷酸酯萃取色层法[S].北京:中国标准出版社,1986.

[6] Ageyev V A, Odintsov O O, Sajeniouk A D. Routine Radiochemical Method for the Determination of ⁹⁰Sr, ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am and ²⁴⁴Cm in Environmental Samples[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2005, 264(2): 337-342.

[7] Paatero J, Saxen R, Buyukay M, et al. Overview of Strontium-89,90 Deposition Measurements in Finland 1963-2005[J]. J Environ Radioact, 2010, 101: 309-316.

[8] Li Quan, Liu Haining, Liu Tengyun, et al. Strontium and Calcium Ion Adsorption by Molecularly Imprinted Hybrid Gel[J]. Chem Engin J, 2010, 157: 401-407.

[9] Outola L, Ritva L, Heinavaara S S. Transfer of ⁹⁰Sr Into Fish in Finnish Lakes[J]. J Environ Radioact, 2009, 100: 657-664.

[10] Bojanowski R, Knapinska-Skiba D. Determination of Low-Level ⁹⁰Sr in Environmental Materials: a Novel Approach to the Classical Method[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1990, 138(2): 207-218.

[11] 郭永梅,王驹,吕川河,等.高放废物处置库甘肃北山野马泉预选区地下水化学特征及水-岩作用模拟[J].地质前缘,2005(4):117-123.

[12] 李艳苹,潘献辉,刘小骐,等.ICP-AES 法测定海水中钾、钠、钙、镁、锂、锶、锰[J].中国给水排水,2010(2):86-88.

[13] 张瑞荣,李伟平,王江,等.放置平衡法分析污染砂土样品中⁹⁰Sr[J].环境监测管理与技术,2010(4):40-43.