

^{99}Tc 和 ^{90}Sr 放化传感器研究进展

宋志君, 张生栋, 杨素亮, 丁有钱, 王秀凤, 孙雪杰

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: ^{99}Tc 和 ^{90}Sr 是环境放射化学重点关注的两种 β 放射性核素, 放化传感器可以实现水溶液中这两种核素的现场直接测量, 有望用于核电站、后处理厂、放射性废物处理处置设施、医用同位素生产设施等核设施周边环境水和液态流出物中 ^{99}Tc 和 ^{90}Sr 的实时监测。本文系统介绍了 ^{99}Tc 和 ^{90}Sr 放化传感器的基本原理、双功能树脂类型、微型柱结构、研究及应用现状等, 指出了制约放化传感器发展技术方面的主要因素, 并对我国发展 β 核素放化传感器技术提出了建议。

关键词: 放化传感器; ^{99}Tc ; ^{90}Sr ; 双功能树脂

中图分类号: TP212.2; TL75+1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)04-0401-11

doi: 10.7538/hhx.2022.44.04.0401

Research Progress of Radiochemical Sensors of ^{99}Tc and ^{90}Sr

SONG Zhi-jun, ZHANG Sheng-dong, YANG Su-liang,
DING You-qian, WANG Xiu-feng, SUN Xue-jie

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China

Abstract: β -emitter radionuclides ^{99}Tc and ^{90}Sr are key research topics in environmental radiochemistry. The radiochemical sensors can be used to measure these β -emitter radionuclides directly on site, meeting the monitoring requirements of ^{99}Tc and ^{90}Sr in environmental waters and liquid effluents of nuclear power plants, reprocessing plants, radioactive waste disposal facilities and radioisotope production facilities. The basic principles, dual functional resin, the structure of microcolumn, current status and the comparison with conventional analysis method were systematically discussed in this paper. And the main factors restricting the development of radiochemical sensors were pointed out, and some suggestions on the development of radiochemical sensor technology of β -emitter nuclides in our country were proposed.

Key words: radiochemical sensors; ^{99}Tc ; ^{90}Sr ; dual functional resin

^{90}Sr 和 ^{99}Tc 均是纯 β 放射性核素, 其裂变产额高(热中子诱发 ^{235}U 裂变产额分别为 5.92% 和 6.12%)^[1]、半衰期长(分别为 28.79 a 和 2.1×10^5 a)。 ^{90}Sr 亲骨性强, 其子体核素 ^{90}Y 发射高能 β 射线($E_{\beta}=2.28$ MeV), 进入人体后, 会对骨髓造

血组织和骨骼组织产生较大的辐射损伤^[2], 属于高毒放射性核素。 ^{99}Tc 虽然属于低毒放射性核素, 但其在环境的化学形态通常为 TcO_4^- , 极易迁移进入生物圈, 自 1984 年欧洲共同体委员会组织的“环境中锝的行为”研讨会以来, 环境中的 ^{99}Tc

也日益受到重视^[3]。

环境样品中⁹⁰Sr和⁹⁹Tc的传统放化分析均采用现场取样、放射化学分离、液闪谱仪或质谱仪测量的方法,其难点在于如何从复杂的环境样品中将目标核素选择性提取出来。近年来,⁹⁰Sr和⁹⁹Tc的分析主要围绕放化分离方法进行改进,发展了各种特效吸附材料。如,用于锶分离的 Sr Resin 树脂^[4]、EmporeTM Sr Rad 片^[5-6]、SuperLig^R 620 固相萃取颗粒^[7-8]、用于锝分离的 TEVA 树脂^[9]、EmporeTM Tc Rad 片和 TEVA Tc 片^[10-14]等。特效吸附材料的合成大大简化了分离步骤,缩短了分析时间,但仍然存在时效性差、样品数量不宜太大等缺点。随着我国核电、同位素生产等事业的快速发展以及核设施退役工作的推进,开发⁹⁰Sr和⁹⁹Tc现场直接测量技术有显著的现实意义。

建立现场直接测量方法会遇到诸多困难,例如环境中放射性核素的含量很低,为了达到仪器的检测限,需要对放射性核素进行浓缩后测量。此外,相对于¹³⁷Cs等 γ 放射性核素,⁹⁰Sr和⁹⁹Tc的现场直接测量还有以下难点:(1) ⁹⁰Sr和⁹⁹Tc均是纯 β^- 发射体, β 粒子能量在水中迅速被吸收,射程很短,⁹⁰Sr($E_{\max} = 546 \text{ keV}$)和⁹⁹Tc($E_{\max} = 294 \text{ keV}$)的 β 粒子在水中的射程分别为1.8 mm、750 μm ;(2) β 谱为连续谱,在利用液体闪烁谱仪或其他仪器进行测量时,很难将⁹⁰Sr或⁹⁹Tc从其他放射性核素中甄别出来。

20 世纪 90 年代初,为监测美国汉福特地区的核废物处置库周边地下水及地表水中放射性核素的含量,美国西北太平洋实验室和克莱姆森大学联合开发了多种核素的放化传感器,包括⁹⁹Tc、⁹⁰Sr和锕系元素 U、Pu、Am 等^[15],解决了水中部分放射性核素的现场直接测量问题。本文从基本原理、关键功能材料、研究历史、应用现状等方面,综述了⁹⁰Sr和⁹⁹Tc的放化传感器研究进展,并对我国发展 β 核素放化传感器技术提出了建议。

1 放化传感器的概念及测量原理

放化传感器(radiochemical sensors)的概念最早出现于1994年。但截至目前为止,国际上对放化传感器尚未作出明确定义。化学传感器是对各种化学物质敏感并将其浓度转换成电信号进行检测的仪器。放化传感器属于化学传感器的一种,其特殊性在于检测的化学物质是“放射性核素”,人们关注的是该核素的活度浓度而不是质量

浓度。此外,传统化学传感器(测量手段为光谱法、质谱法、电位法等)的测量对象是元素,而放化传感器通过化学手段选择性吸附某种元素后,采用放射性测量方法,对核素具有一定的甄别能力。基于上述考虑,可将放化传感器定义为:采用放射性测量方法,将某种放射性核素的活度浓度转换成电信号进行检测的仪器。

放化传感器一般由三部分组成:微型柱、测量系统和数据处理软件,其硬件部分示于图1^[16]。微型柱中填装双功能树脂,具有对目标核素的“选择性吸附”和“闪烁发光”两种功能。当待测溶液在动力作用下通过微型柱时,目标核素被选择性吸附在柱上,其他干扰核素则直接流穿。吸附在柱上的放射性核素,放射出的 β 粒子打到闪烁材料上,引起闪烁发光现象,形成脉冲光信号,经两端的光电倍增管(PMT)转换为电脉冲信号,由后续电路输出电脉冲信号强度。电信号的强度与柱上放射性核素的含量成正比,而柱上放射性核素又和待测溶液中放射性核素的活度浓度、上柱体积等相关,因此通过电信号的强弱即可检测出待测水样中目标核素的活度浓度。

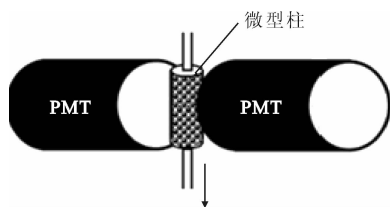


图1 放化传感器硬件部分示意图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram for radiochemical sensors^[16]

传统放射化学分离法在分离出放射性核素以后,采用离线的方法进行测量。放化传感器由于在微型柱中填充了双功能树脂,实现了对水中放射性核素的分离、富集和测量的一体化,因此微型柱是放化传感器的核心部件,其结构及填装的双功能树脂是放射化学工作者的重点研究内容。测量系统和数据处理软件属于核物理和软件开发领域,在公开发表的文章中,对这两部分内容几乎没有涉及。

2 双功能树脂

有两种方法获得双功能树脂。一种是将萃取剂、闪烁液和惰性支持体,通过共固定化作用或共浸渍法,合成得到双功能树脂。通过这种方法得

到的双功能树脂也称之为萃取发光树脂(extractive scintillating resins)。Egorov 等^[17]将质量分数分别为 20%、2%和 15%的闪烁液 2,5-二苯基唑(PPO)、1,4-反(2-甲基苯乙烯基)-苯(bis-MSB)和萃取剂 AliquatTM 336 溶解在苯中,然后将 1 g 丙烯酸酯聚合物颗粒和 4 mL 上述溶液充分混合,在连续剧烈搅拌下得到聚合物颗粒。空气干燥后暂存在二次蒸馏水中。最后,用 Whatman41 滤纸过滤、二次蒸馏水洗涤,即得到⁹⁹Tc的萃取发光树脂。

常用的闪烁液有 PPO、2-(1-萘)-5-苯唑(α -

NPO)、bis-MSB、1,4-反(4-甲基-5-苯唑-2-基)苯(DM-POPOP)等。PPO 作为主要发光体吸收 β 粒子的能量,并产生荧光。bis-MSB 或 DM-POPOP 作为第二发光体改变光的波长。 α -NPO 作为主要发光体时不需要使用第二发光体。萃取剂通常根据放射性核素的性质进行选择。例如,在合成⁹⁹Tc 萃取发光树脂时,选择 AliquatTM 336 和 ABECTM;在合成⁹⁰Sr 萃取发光树脂时,采用 4,4'(5')-二特丁基二环己基-18-冠-6(冠醚 DtBuCH18C6)和二(2-乙基己基)磷酸酯(HDEHP)。常用的萃取发光树脂汇总于表 1。

表 1 ⁹⁹Tc和⁹⁰Sr萃取发光树脂汇总表
Table 1 Summary of extractive scintillating resins of ⁹⁹Tc and ⁹⁰Sr

闪烁液	萃取剂	支撑体	分析核素或元素	参考文献
PPO, bis-MSB	Aliquat TM 336	大孔网状丙烯酸聚合物	⁹⁹ Tc	[17-18]
PPO, DM-POPOP	Aliquat TM 336	大孔苯乙烯聚合物	⁹⁹ Tc	[18-19]
α -NPO	Aliquat TM 336	大孔苯乙烯聚合物	⁹⁹ Tc	[20]
PPO, 9,10-二蒽	MnO ₂	聚乙烯	U	[20]
DM-POPOP	“ABEC”Me-PEG-2000	大孔苯乙烯聚合物	⁹⁹ Tc	[18-19]
PPO, bis-MSB	HDEHP	大孔网状丙烯酸聚合物	⁹⁰ Sr	[17]
PPO, DM-POPOP	DtBuCH18C6	大孔丙烯酸聚合物	⁹⁰ Sr	[21]

另一种方法是将放射性核素的特效分离材料和闪烁材料均匀混合后填装在微型柱中,称之为复合床(composite beds)。特效分离材料的粒径通常在百微米左右。如果特效分离材料和闪烁材料的颗粒紧密结合,那么吸附在特效分离材料上的放射性核素,其发射的 β 粒子可以穿过特效分离材料颗粒表面和闪烁材料颗粒发生碰撞,引起闪烁发光现象。基于上述测量原理,特效分离材料和闪烁材料的质量比,会影响放化传感器对放射性核素的吸附效率和探测效率。例如,闪烁材料 BC-400 和 AG4-X4 弱碱性阴离子交换树脂质量比为 1.5~14 时^[22],⁹⁹Tc放化传感器对⁹⁹Tc的探

测效率从 20%提高到 60%。

常用的闪烁材料有闪烁玻璃和塑料闪烁微珠。在玻璃的制作过程中加入具有明显发光效应的元素(如Ce³⁺、Pr³⁺和Nd³⁺等镧系元素)或化合物,即可得到闪烁玻璃。在 高分子单体聚合过程中加入闪烁液(如对联三苯)可制备塑料闪烁微珠。李增奎等^[23]采用悬浮聚合法,制备出直径为 0.1~1.0 mm 的塑料闪烁微珠,用于水中氡含量的连续监测。常用⁹⁹Tc特效分离材料有 TEVA 树脂、AGMP1 和 AG4-X4,⁹⁰Sr特效分离材料有 Sr Resin树脂和 SuperLig^R620 固相萃取颗粒。常用复合床汇总于表 2。

表 2 复合床汇总表
Table 2 Summary of composite beds

闪烁材料	特效分离材料	分析核素	参考文献
BC-400	TEVA 树脂	⁹⁹ Tc	[18-19]
BC-400	Sr Resin 树脂	⁹⁰ Sr	[21]
GS-20	Sr Resin 树脂	⁹⁰ Sr	[21]
BC-400	AGMP1	⁹⁹ Tc	[24-26]
BC-400	AG4-X4	⁹⁹ Tc	[22,27]
BC-400	SuperLig ^R 620 固相萃取颗粒	⁹⁰ Sr	[27-28]

3 微型柱结构

微型柱有柱型、平面型和螺旋型三种。柱型微型柱与常规柱分离实验中使用的分离柱类似,在有机玻璃或塑料闪烁体中心加工一个柱子(如图1),两端和管道连接,有机玻璃或塑料闪烁体外表面和光电倍增管连接。为了提高探测效率,光电倍增管的响应波长需要和塑料闪烁体或双功能树脂中闪烁材料的发射波长相匹配,同时在装

配时采用耦合剂。

平面型微型柱是在聚四氟乙烯圆盘(直径10.50 cm,厚3.5 cm)中心加工一个凹面(深0.158 8 cm,直径4.0 cm)^[29]。在凹面中心和边缘各加工一个孔(宽0.5 cm)作为溶液出入口。为了防止树脂流出,在出入口填装大孔聚乙烯玻璃纤维。聚四氟乙烯圆盘的另一面和光电倍增管连接,如图2所示。从入口处注入红墨水,表明溶液呈径向流动。

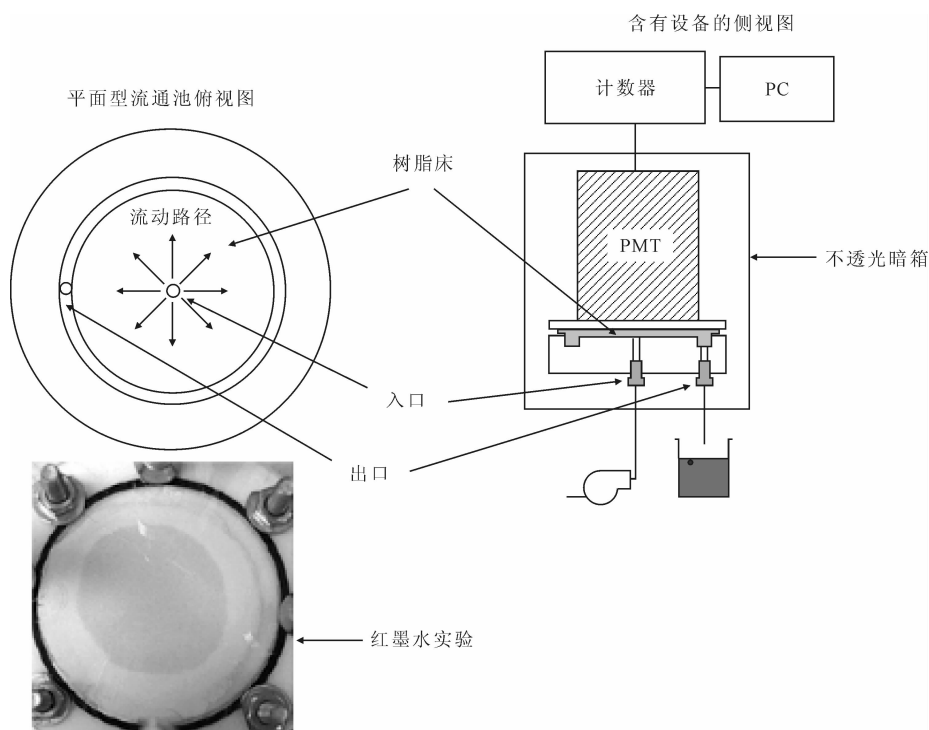


图2 平面型微型柱示意图^[29]

Fig. 2 Fountain flow cell schematic^[29]

螺旋型微型柱是在25.4 cm长的FEP管(内径0.158 8 cm,外径0.311 2 cm)内填装15.24 cm长的树脂(大孔树脂的空隙约为0.2 mL),两端用硅烷化玻璃纤维固定,以阻止树脂流出,最后将FEP管弯曲成三个圈的螺旋状。Hughes等^[29]将两种类型的微型柱与Hidex Trithler便携式闪烁计数器连接,比较了不同双功能树脂填装平面型和螺旋型微型柱时,⁹⁹Tc放化传感器的性能,结果列入表3。表3中LLD、MDA、MDC分别为探测限、最小可探测活度和最低可探测活度浓度。由于平面型比螺旋型微型柱的柱体积大,因此大部分情况下,平面型微型柱的本底和探测效率均高于螺旋型微型柱。

Tan等^[30]用蒙特卡洛模拟计算了双功能树脂、微型柱结构对能量沉积的影响。结果表明,压缩密度越大(较低的孔隙度)、几何颗粒尺寸越小越有利于电子能量沉积在闪烁材料上,该效应对低能电子(小于180 keV)的影响比高能电子(550 keV)的影响大。模拟结果还表明:对于低能电子,微型柱中电子的初始位置对电子能量在闪烁材料中的沉积有很大影响,但是随着电子能量的升高,这种影响减弱。

4 预浓缩微型柱传感器研究进展

放化传感器分为预浓缩微型柱传感器和基于动力学平衡的传感器。预浓缩微型柱传感器是将

表 3 不同类型⁹⁹Tc传感器的性能参数^[29]
Table 3 Summary of test results for fountain and coil flow cells^[29]

树脂	几何形状 ¹⁾	<i>n</i> ²⁾	探测效率/%	本底计数率/s ⁻¹	上柱效率/%	LLD ³⁾ (总计数)	MDA ³⁾ /Bq	MDC ¹⁾ /(Bq·L ⁻¹)	是否再使用
TcES	F	3(1)	10.33±0.36	2.98	98.92±0.57	83.03	8.04	40.62	否
BC400/TEVA	F	11(4)	11.52±1.62	1.57	99.30±0.79	60.92	5.29	26.63	否
CaF ₂ (Eu)/TEVA	F	3(1)	22.33±3.24	3.38	98.79±0.14	88.25	3.95	20.00	否
CaF ₂ (Eu)/Dowex	F	4(1)	50.20±1.48	9.88	98.34±0.92	148.97	2.97	15.09	是
TcES	C	6(2)	26.32±1.53	1.49	99.81±0.20	59.51	2.26	11.33	否
BC400/TEVA	C	5(2)	7.26±1.94	0.92	99.66±0.19	47.34	6.52	32.70	否
CaF ₂ (Eu)/TEVA	C	4(4)	27.35±3.52	0.59	99.80±0.10	38.41	1.40	7.04	否
CaF ₂ (Eu)/Dowex	C	14(2)	48.29±1.03	0.5	97.38±3.57	35.61	0.74	3.79	是

注:1) F,平面型;C,螺旋型;
2) *n* 指总实验测试次数,括号内数字表示使用的微型柱数量;
3) 测量时间为 100 s;
4) 样品体积为 200 mL

待测水样经过传感器后,得到总的放射性强度,然后与体积相比得到待测水样中放射性核素的浓度。在进行下一个样品检测时,需要对传感器再生,即采用适当的试剂解吸微型柱上的放射性核素。

4.1 ⁹⁹Tc预浓缩微型柱传感器

在流动注射系统上进行改造,建立流通池的原位测量系统或将流通池与商用探测器连接,形成了早期的放化传感器。Egorov 等^[17]借鉴流动注射中的自动化技术,建立了用于水中⁹⁹Tc分析的流动注射-传感器,用于水中⁹⁹Tc分析的流动注射-传感器示意图示于图 3。

萃取发光树脂由 PPO/bis-MSB-Aliquante-336-丙烯酸酯合成得到。微型柱长 3 cm、内径为 3 mm、体积约为 212 μL,悬浊液通道长 11 cm、内径为 1.6 mm。利用 10 mL 103~1 381/(mL·min)(1.7~23.0 Bq/mL)的⁹⁹Tc标准溶液对传感器进行标定,流速为 1~7 mL/min,得到传感器的响应曲线示于图 4^[17]。有两种方法可得到响应曲线:一种是将样品的活度浓度与上柱时传感器的响应斜率相关,即图 4 中 a 步骤;另一种方法是样品上柱后,用淋洗液除去干扰核素,测量得到总的净积分计数,将其与样品的活度浓度相关。图 4 中 b、c 步骤分别表示淋洗液上柱前后传感器的响应。将该法用于地下水中⁹⁹Tc的测量,样品体积为 50 mL、30 min 时的检测限为 6.2 Bq/L。

DeVol 等^[18]考察了三种萃取发光树脂 ABECTM ES(ABEC-PPO/DM-POPOP-聚苯乙烯)、TEVA

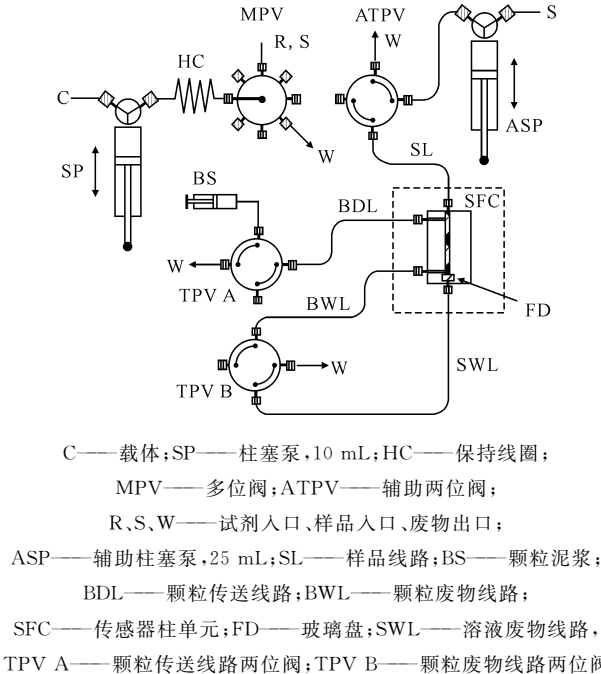
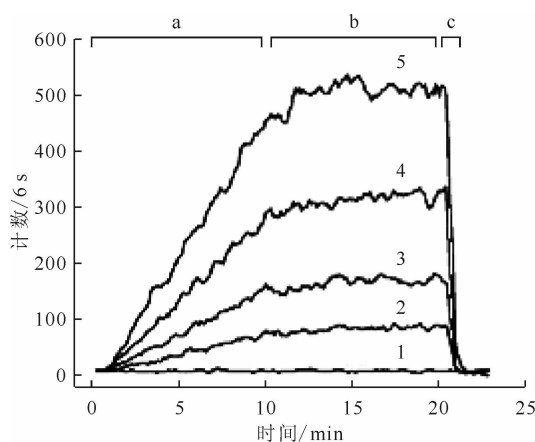


图 3 用于水中⁹⁹Tc分析的流动注射-传感器示意图^[17]
Fig. 3 Schematic diagram of the fluidic sensor instrument for analysis of ⁹⁹Tc in water^[17]

ES I (AliquatTM 336-PPO/bis-MSB-丙烯酸)、TEVA ES (AliquatTM 336-PPO/DM-POPOP-聚苯乙烯)的性能,粒径为 63~200 μm。微型柱采用螺旋型,外径为 3.0 mm、内径为 1.5 mm、长 140 mm,柱体积约为 0.2~0.4 mL,本底计数率为 0.5 s⁻¹。研究结果表明,当采用 ABECTM ES 萃取发光树脂时,用 4 mol/L NaOH 处理会产生

显著的化学发光,因此需要放置 2 h 测量。在线测量时,ABECTM 萃取发光树脂的上柱效率和回收效率均为 100%,探测效率约为 79%。离线测量的探测效率只有 35%,这是由于离线测量时增加了样品的自吸收。采用 TEVA ES I 萃取发光树脂时,离线和在线的探测效率分别为 56% 和 47%,在线测量的探测效率较低是由于在线测量对光的收集效率较低。考察了不同上柱和解吸条件下 TEVA ES 的性能。结果表明,经过多次上柱-解吸循环,上柱效率和回收效率仍然接近 100%,但探测效率下降得很快。



a, b, c 代表步骤

$C(^{99}\text{Tc}), \text{mL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} (\text{Bq/mL})$: 1—空白, 2—109(1.8),
3—345(5.8), 4—690(11.5), 5—1 036(17.3)

图 4 传感器对不同浓度⁹⁹Tc的响应曲线^[17]

Fig. 4 Selected detector traces from the ⁹⁹Tc sensor calibration experiment^[17]

传统的强碱性离子交换树脂 AG MP-1^[25], 对碱性到弱酸性介质中七价锝具有很好的吸附性和选择性。在未经酸化的 Hanford 地下水中其吸附分配系数 $K_d = 2.5 \times 10^5 \text{ mL/g}$ 。将 AGMP-1 (粒径为 40~70 μm) 和 BC-400 塑料闪烁微珠(粒径为 100~250 μm) 以质量比 1:30 进行混合, 得到微型柱柱体积约为 50 μL , 探测效率为 34%, 上柱效率为 97%。该传感器可以将 60 mL 未经酸化的 Hanford 地下水进行浓缩, 没有穿透, 用 2 mol/L HNO_3 溶液可以对微型柱进行再生。也可以用弱碱性阴离子交换树脂 AG4-X4^[22] 作为吸附材料, 相对于 AG MP-1 来说, AG4-X4 在弱酸性或弱碱性条件下对 Tc 的分配系数较小。但是, 该树脂不吸附土壤中的有机质, 并且使用后可以 用碳酸钠进行再生, 不会对环境造成污染。

DeVol 等^[18] 将 TEVA (粒径为 100~150 μm) 和 BC-400 塑料闪烁微珠(粒径为 100~200 μm) 等质量混合后填充到微型柱中, 利用 IN/US Beta-Ram model 1 对⁹⁹Tc 进行在线测量, 探测效率为 7.5%~16.4%。待测水样中⁹⁹Tc 活度浓度为 24 Bq/mL, 干扰核素¹³⁷Cs、⁹⁰Sr、²³⁹Pu 活度浓度分别为 7 200、54、240 Bq/mL 时, 用 2 mol/L HCl 洗涤微型柱, 不会对⁹⁹Tc 的测量产生干扰。增大⁹⁰Sr 的活度浓度至 24 000 Bq/mL 时, 会产生微弱干扰。

4.2 ⁹⁰Sr 预浓缩微型柱传感器

DeVol 等^[21] 通过将微型柱和流动闪烁探测系统连接, 实现了对柱上⁹⁰Sr 活度的实时监测, 考察了填充不同双功能树脂时的本底、上柱效率、探测效率。结果表明, 以 Sr Resin/BC-400 制备得到的双功能树脂, 对⁹⁰Sr 的探测效率最高(46.6%)。用⁸⁹Sr 和⁹⁰Sr 为示踪剂, 通过多次上柱-解吸循环考察传感器的再生能力, 多次循环后探测效率略有下降。配制了⁸⁹Sr 活度浓度($C(^{89}\text{Sr})$) 为 120 Bq/L 和 595 Bq/L 的模拟地下水, 其分析结果比真值分别高出 3.2% 和 12.4%。

HDEHP 可以从弱酸或中性溶液中吸附⁹⁰Sr^[17]。在 0.001 mol/L HCl 体系中, ⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 同时被萃取。采用 0.2 mol/L HCl 解吸⁹⁰Sr, 4 mol/L HCl 解吸⁹⁰Y。假定上柱和解析的效率都是 100%, ⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 的探测效率分别为 46% 和 99%。

SuperLig^R620 固相萃取颗粒是美国 IBC 公司开发的一种新型固相萃取颗粒。该树脂可以在弱酸环境下吸附⁹⁰Sr, 而不吸附⁹⁰Y、¹³⁷Cs、²³⁹Pu 等干扰核素。DeVol 等^[31] 在研制⁹⁰Sr 的自动化检测装置时, 测量了不同酸度下锶和钡在 SuperLig^R620 固相萃取颗粒上的分配比。选择 2 mol/L HNO_3 上柱, 采用 0.49 mol/L 草酸铵解析, 对锶的化学回收率为 98%。循环使用 20 次后树脂的性质依然良好。将 BC-400 塑料闪烁微珠和 SuperLig^R620 固相萃取颗粒以质量比 1:1 混合填充到微型柱中, 对⁹⁰Sr 的探测效率为 63%^[27]。

除了直接测量外, 利用⁹⁰Sr 的子体⁹⁰Y 的切伦科夫辐射可以间接获得⁹⁰Sr 的含量。O'Hara 等^[32] 测定了 0.005~0.5 mol/L HNO_3 介质下 Sr^{2+} 在 SuperLig^R620 固相萃取颗粒上的吸附分配系数。 Y^{3+} 在中性环境中的吸附分配系数 $K_d > 1\,000 \text{ mL/g}$, 但在酸性环境下不吸附。因此, 首先用 SuperLig^R620 固相萃取颗粒(33~60 μm) 将⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 分离, 待⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 重新达到平衡后, 再

用弱酸将⁹⁰Y洗涤下来,测量切伦科夫辐射。浓缩样品的体积为 0.35 L 时,探测限为 0.057 Bq/L,分析误差在 28% 以内。

5 基于动力学平衡的传感器

基于动力学平衡的传感器是将待测水样连续经过传感器直至发生完全穿透,此时微型柱与待测水样达到了动态平衡,不再进一步浓集。根据色谱理论,在这种动态平衡条件下,微型柱上放射性核素的活度浓度与待测水样中放射性核素的活度浓度成正比。待测水样中放射性核素的浓度发生改变时,微型柱上的放射性核素浓度会随之改变。因此,在进行下一个样品检测时,无需对传感器进行再生。

5.1 穿透模型

采用色谱法分离某种物质时,通常待分离物在同一时间上柱,此时流出物的浓度曲线呈高斯分布。而在前置色谱中,待分离物不是同时而是连续上柱,但可以认为其分子或离子仍以各自的速率通过色谱柱,因此流出物的浓度曲线可以用高斯分布的积分来表示。但是,放化传感器中采用的色谱柱即微型柱柱高较低、双功能树脂粒径较大、理论塔板数低,高斯分布的积分不能直接应用于穿透模型。Lovkvist 等^[33]研究了不同类型的穿透模型,并提出了用于低塔板数前置色谱的穿透模型,如式(1)。

$$F(V) = \int_0^V f(V) dV = \frac{V}{2\tau} \left[(\tau - 1) \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{N}{2\tau}} (1 - \tau) \right) + (\tau + 1) \exp(2N) \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{N}{2\tau}} (1 + \tau) \right) \right] \quad (1)$$

其中: $f(V)$,流出液中分析物浓度曲线; $\operatorname{erf}(x)$,误差函数, $\operatorname{erf}(x) = 2/\pi^{1/2} \int_0^x e^{-t^2} dt$, $\operatorname{erfc}(x)$ 是附加误差函数, $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$; $\tau = V/V_r$, V 为上柱液体积, V_r 为保留体积; N 为理论塔板数。对式(1)进行简化,当微型柱和活度浓度为 C_a 的溶液达到动力学平衡时,微型柱上的计数率($R_{c/s,eq}$)可以用式(2)表示;如果活度浓度为 C_0 、 C_1 的溶液依次与微型柱达到动力学平衡,则微型柱上的计数率($R_{c/s,C_0,C_1}$)可以用式(3)表示。

$$R_{c/s,eq} = E_d C_a V_r \quad (2)$$

$$R_{c/s,C_0,C_1} = E_d [C_0 V_r + V(C_1 - C_0) - (C_1 - C_0 F(V))] \quad (3)$$

式中, E_d 为探测效率。

5.2 ⁹⁹Tc基于动力学平衡的传感器

Egorov 等^[27]在研究⁹⁹Tc放化传感器时,采用 22 mm(宽)×9 mm(长)×51 mm(高)的 BC-400 塑料闪烁体作为本体材料,在中间加工一个 4 mm×29 mm 的微型柱,并填充质量比为 1:4 的 AG4-X4 和 BC-400 塑料闪烁微珠,柱体积为 0.364 cm³。将 250 mL 1 Bq/mL 的⁹⁹Tc标准溶液通过微型柱,得到柱上响应曲线示于图 5(a)。从图 5(a)可以看出:刚开始上柱时柱上信号呈线性增加,随着上柱量的增加,斜率逐渐下降直至达到一个稳定状态。他们同时收集了流出液并进行离线测量,探测效率为 38%,得到穿透曲线示于图 5(b)。由图 5(b)可知:保留体积 $V_r = 81$ mL。利用穿透曲线计算得到理论塔板数 $N = 12$ 。采用不同浓度⁹⁹Tc溶液上柱,每个样品的体积均为 225 mL,得到柱上⁹⁹Tc的响应示于图 6。由图 6 可知:基于动力学平衡的放化传感器对样品响应有三个特征:(1) 吸附平衡时稳态响应;(2) 响应随⁹⁹Tc活度浓度的变化而变化;(3) 响应取决于

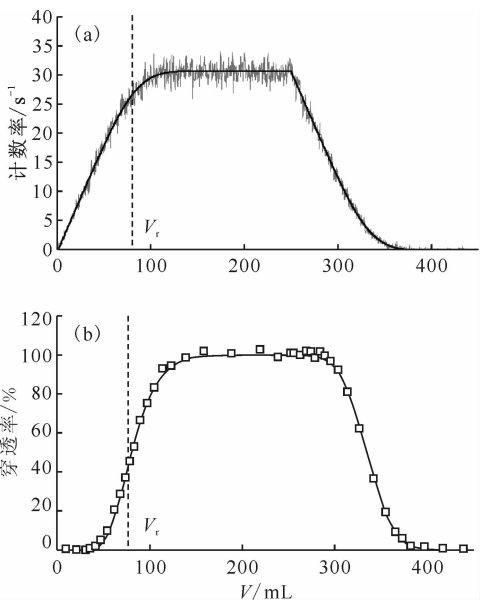


图 5 1 Bq/mL ⁹⁹Tc-0.01 mol/L HNO₃ 溶液、0.01 mol/L HNO₃ 溶液依次与传感器平衡时的响应曲线(a)和传感器流出液中⁹⁹Tc在柱上的穿透曲线(b)^[28]

Fig. 5 Trace showing sensor equilibration with 1 Bq/mL ⁹⁹Tc solution followed by a reequilibration to a blank solution in a matrix of 0.01 mol/L nitric acid(a) and fraction collected immediately downstream of the sensor cell show the breakthrough profile of ⁹⁹Tc from the sensor column(b)^[28]

⁹⁹Tc在两相间的动力学平衡,是可逆的;当含有不同活度浓度的⁹⁹Tc上柱时,两相重新平衡,信号也随之增强或降低。如果是空白样品,信号下降,相当于对微型柱进行再生。因此,从原理上讲该类型传感器不需要消耗化学试剂。

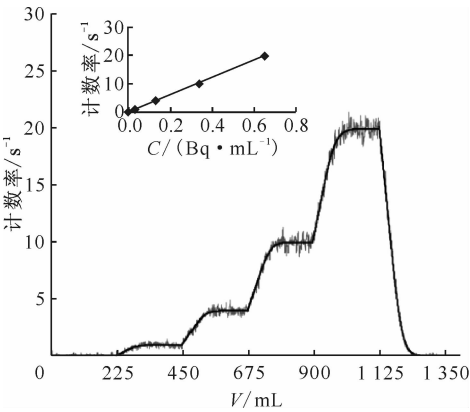


图6 ⁹⁹Tc溶液通过传感器时的响应曲线^[29]

Fig. 6 Responses of a composite bed preconcentrating minicolumn sensor to samples at increasing activities of ⁹⁹Tc standards following by a final blank sample^[29]

Egorov 等^[22]开发了实验室用⁹⁹Tc放化传感器,模型示于图7。通过在地下水加入⁹⁹Tc的标准溶液得到了⁹⁹Tc放化传感器的工作曲线,并分析了真实污染地下水中⁹⁹Tc的含量,结果列入表4。在分析了36个样品后,传感器的响应没有明显变化。

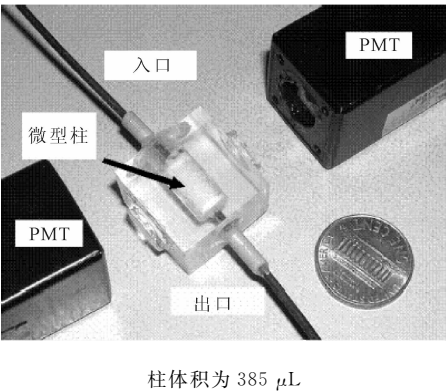


图7 ⁹⁹Tc放化传感器实验室模型^[22]

Fig. 7 Photograph of the composite bed sensor cell showing cell body and sample inlet and outlet lines^[22]

O’Hara 等^[34]探索了⁹⁹Tc放化传感器在真实环境中使用的可行性。为了提高放化传感器的使用寿命,在放化传感器前安装一个羟磷灰石过滤

器,除去水中的腐植酸等有机质。结果表明,NO₃⁻、CO₃²⁻、Cl⁻、I⁻等离子的存在不会影响⁹⁹Tc的测量。而SO₄²⁻和UO₂²⁺达到一定浓度时会降低铈的分配系数。Cr²⁺由于颜色淬灭对测量的影响很大。因此,他们建议,放化传感器经过一段时间后应该采用标准加入法对⁹⁹Tc的探测效率进行重新标定。在上述工作的基础上,开发了⁹⁹Tc放化传感器工程样机。通过符合和反符合的逻辑运算降低本底信号和天然本底信号的干扰。通过C语言编写了传感器的控制软件,实现了对该传感器的远程控制。该样机对地下水中⁹⁹Tc的检测限为6.86 Bq/L,远小于饮用水中⁹⁹Tc限值。据报道^[35],美国现已开发出了用于放射性污染环境中⁹⁹Tc现场测量的第一代和第二代⁹⁹Tc放化传感器。

表4 ⁹⁹Tc放化传感器对地下水的检测结果^[22]

Table 4 Results of groundwater using radiochemical sensor of ⁹⁹Tc^[22]

样品编号	C _{传感器} / (Bq · L ⁻¹)	C _{人工分析} / (Bq · L ⁻¹)	C _{传感器} / C _{人工分析} / %
W22-83	75	65	115
W22-48	178	173	102
W22-46	280	257	109

5.3 ⁹⁰Sr基于动力学平衡的传感器

Egorov 等^[27]将 SuperLig[®]620 固相萃取颗粒和 BC-400 发光颗粒以质量比 1 : 1 填充到微型柱中,柱长 29 mm。为了排除⁹⁰Sr子体核素⁹⁰Y对测量的干扰,实验时用 HNO₃ 将待测水样调节到pH=2。待测样品体积为 450 mL、流速为 0.3 mL/min 时,响应曲线示于图8^[28]。得到

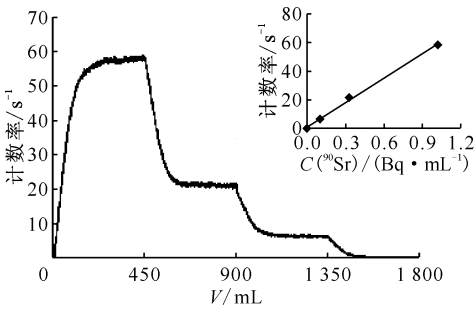


图8 不同活度⁹⁰Sr的响应曲线^[28]

Fig. 8 Detector trace showing responses of the ⁹⁰Sr sensor column^[28]

该放化传感器的保留体积 $V_r = 92$ mL, 探测效率为 63%, 理论塔板数 $N = 3.4$ 。

宋志君等^[36]在塑料闪烁体(50 mm(宽)×50 mm(长)×58 mm(高))中加工一个内径为 3 mm、高 3 cm 的微型柱, 填充 SuperLig[®]620 固相萃取颗粒。研究了 0.2 mg/L 锶-0.01 mol/L HNO₃ 介质下,⁹⁰Sr 在微型柱上的动态平衡。结果表明, 吸附平衡时⁹⁰Sr 在两相间的浓度成正比, 因此通过测量微型柱上⁹⁰Sr 的含量可得到水中⁹⁰Sr 的活度浓度。所建立的方法对⁹⁰Sr 探测效率和探测限分别为 21.3% 和 2.6 Bq/L, 对某低放废水中⁹⁰Sr 的分析偏差小于 20%。

6 结论和展望

由于⁹⁹Tc 在环境中多以 TcO_4^- 存在, 干扰离子少, 因此⁹⁹Tc 放化传感器发展较为成熟, 开发出的二代工程样机, 已用于汉福特地区地下水中⁹⁹Tc 的实时监测。⁹⁰Sr 在水中以 +2 价存在, 干扰核素较多, 目前比较理想的特效吸附材料是美国 IBC 公司开发的 SuperLig[®]620 固相萃取颗粒, 但使用过程中仍需对样品进行预处理。因此, 寻找一种能从弱碱性到弱酸性水中选择性吸附⁹⁰Sr 的材料是开发⁹⁰Sr 放化传感器的核心问题。此外, 美国西北太平洋实验室和克莱姆森大学在 U、Pu、Am 等锕系元素的现场测量方面也开展了研究^[37-40], 但由于测量难度更大, 因此还处于实验室研究阶段。Tarancon 等^[41-42]利用核物理测量方法, 开发了另一种类型的放化传感器, 可以同时测量水中 α 、 β 和 γ 放射性核素, 但对⁹⁰Sr 的探测限只有 1 Bq/mL, 不能满足环境水的测量要求。

随着我国核电事业的蓬勃发展、核设施退役工作的推进, 以及环保标准的日益严格, 建立核设施液态流出物及周边环境水中⁹⁰Sr 和⁹⁹Tc 的现场实时监测技术十分必要。本课题组从 2005 年开始, 对⁹⁰Sr 和⁹⁹Tc 放化传感器开展了原理性研究, 验证了其可行性, 目前正在开展⁹⁰Sr 放化传感器工程样机的研制。综合国内外研究成果, 开发放化传感器的关键技术主要有: (1) 合成双功能树脂, 实现目标核素的选择性吸附和闪烁发光。在公开发表的文章中, 将特效吸附树脂和闪烁发光颗粒混合即可得到双功能树脂。但是, 两种材料存在密度差, 在水流中必然发生分层, 因此需要通过合适的物理手段将其黏合在一起。特效吸附树脂和闪烁发光颗粒的比例会显著影响对目标核素

的吸附效率和探测效率, 进而影响放化传感器的探测限。(2) 降低测量系统本底。测量系统本底主要来源于宇宙射线、周边环境以及管道引入的自然光。在放化传感器的管路设计时, 接近测量系统的部分应采用黑色管道或通过曲线使其自然衰减, 同时, 测量系统外部增加屏蔽层。为了满足环境水中⁹⁹Tc 和⁹⁰Sr 的分析要求, 本底最好小于 0.1 s^{-1} , 技术上要求较高。因此, 放化传感器的研制必须综合核仪器、核化学、高分子以及软件开发等多门学科。

参考文献:

- [1] 卢玉楷. 简明放射性同位素应用手册[M]. 上海: 科学普及出版社, 2004: 20.
- [2] 朱寿彭, 李章. 放射性毒理学[M]. 苏州: 苏州大学出版社, 2004: 268-269.
- [3] Yoshihara K. Technetium in the environment[J]. Topic Current Chem, 1996, 176(1): 18-35.
- [4] Horwitz E P, Chiarizia R, Dietz M L. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin[J]. Solv Extr Ion Exch, 1992, 10(2): 331-336.
- [5] 郭景儒. 用于放射性核素测量的固相萃取片技术[J]. 核化学与工程, 2005, 25(1): 72-75.
- [6] 杨素亮, 丁有钱, 张生栋, 等. 固相萃取片分析环境水中⁹⁰Sr[J]. 核化学与放射化学, 2014, 36(5): 305-309.
- [7] Devol T A, Clements J P, Farawila A, et al. Characterization and application of SuperLig[®] 620 solid phase extraction resin for automated process monitoring of ⁹⁰Sr[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 282: 623-628.
- [8] 宋志君, 张生栋, 丁有钱. ⁹⁰Sr 在 Super[®]620 固相萃取颗粒上的吸附性能研究[J]. 原子能科学技术, 2016, 50(10): 1741-1747.
- [9] Horwitz E P, Dietz M, Chiarizia R, et al. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger application to the characterization of high-level nuclear waste solution[J]. Anal Chim Acta, 1995, 310: 63-78.
- [10] Beals D M, Britt W G, Bibler J P, et al. Radionuclide analysis using solid phase extraction disks[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1998, 236(1-2): 187-191.
- [11] Smith L L. Application of Empore[™] strontium rad disks to the analysis of radiostrontium in environmental water samples[J]. Radiochim Acta, 1996,

- 73(2): 165-170.
- [12] Froidevaux P, Friedrich-Benet K, Vally J F. Simple determination of ^{90}Sr in water in environmental radioactivity survey[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2004, 261(2): 295-299.
- [13] Fiskum S K, Riley R G, Thompson C J. Precontraction and analysis of strontium-90 and technetium-99 from Hanford groundwater using solid phase extraction[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2000, 245(2): 261-272.
- [14] 杨素亮, 丁有钱, 梁小虎, 等. 固相萃取片法分析土壤中的 ^{99}Tc [J]. *原子能科学技术*, 2015, 49(11): 1926-1931.
- [15] Grate J W, O'Hara M J, Egorov O B. Automated radiochemical separation, analysis, and sensing[M]// *Handbook of radioactivity analysis*. 4th. Elsevier, 2020: 821-872.
- [16] Grate J W, DeVol T A. Radionuclide sensors for subsurface water monitoring final report[R]. [2021-09-25]. <http://www.radionuclide-sensors-for-subsurface-water-monitoring-docin.com>.
- [17] Egorov O B, Fiskum S F, O'Hara M J, et al. Radionuclide sensors based on chemically selective scintillating microspheres: renewable column sensor for analysis of ^{99}Tc in water[J]. *Anal Chem*, 1999, 71: 5420-5429.
- [18] DeVol T A, Egorov O B, Roane J E, et al. Extraction scintillating resin for ^{99}Tc quantification in aqueous solutions [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2001, 249(1): 181-189.
- [19] DeVol T A, Roane J E, Williamson J M, et al. Development of scintillating extraction media for separation and measurement of charged-partical-emitting radionuclides in aqueous solutions[J]. *Radioact Radiochem*, 2000, 11(1): 34-46.
- [20] Ayaz B, DeVol T A. Application of MnO_2 coated scintillating and extractive scintillating resins to screening for radioactivity in groundwater[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, 2003, 505: 458-461.
- [21] DeVol T A, Duffey J M, Paulenova A J. Combined extraction chromatography and scintillation detection for off-line and on-line mentoring of strontium in aqueous solutions[J]. *Radioanal Nucl Chem*, 2001, 249(2): 295-301.
- [22] Egorov O B, O'Hara M J, Grate J W, et al. Radiochemical sensor system for the analysis of $^{99}\text{Tc}(\text{VII})$ in groundwater[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2005, 264(2): 495-500.
- [23] 李增奎, 关俊方, 郑汝宽. ST-401 型塑料闪烁微粒球的制备和应用[J]. *核电子学与探测技术*, 1981, 3: 52-54.
- [24] Egorov O B, O'Hara M J, Grate J W. Radionuclide selective sensors for water monitoring: $^{99}\text{Tc}(\text{VII})$ detection in Hanford groundwater[R]. Reno, NV: American Nuclear Society, Radionuclide Sensors for Water Monitoring-UNT Digital Library, 2002.
- [25] Egorov O B, O'Hara M J, Addleman R S, et al. Automation of radiochemical analysis: from groundwater monitoring to nuclear waste analysis [C] // Laue C A, Nash K L. *Radiochemical methods in interdisciplinary research*. Washington, DC: American Chemical Society, 2003: 246-270.
- [26] Grate J W, Egorov O B, O'Hara M J. Sensor and automated analyzers for radionuclides[C]// *Subsurface contamination remediation*. Washington, DC: American Chemical Society, 2005: 322-341.
- [27] Egorov O B, O'Hara M J, Grate J W. Equilibration-based preconcentrating minicolumn sensors for trace level monitoring of radionuclides and metal ions in water without consumable reagents[J]. *Anal Chem*, 2006, 78: 5480-5490.
- [28] Hughes L, DeVol T A. On-line gross alpha radiation monitoring of natural waters with extractive scintillating resins[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, 2003, 505: 435-438.
- [29] Hughes L D, DeVol T A. Evaluation of flow cell detector configurations combining simultaneous preconcentration and scintillation detection for monitoring of pertechnetate in aqueous media[J]. *Anal Chem*, 2006, 78: 2254-2261.
- [30] Tan H, DeVol T A. Monte Carlo modeling of heterogeneous scintillation flow-cell detectors[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, 2003, 515: 624-633.
- [31] DeVol T A, Clements J P, Farawila A, et al. Characterization and application of SuperLig[®]620 solid phase extraction resin for automated process monitoring of ^{90}Sr [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2009, 282: 623-628.
- [32] O'Hara M J, Burge S R, Grate J W. Automated radioanalytical system for the determination of ^{90}Sr in environmental water samples by ^{90}Y Cherenkov radiation counting[J]. *Anal Chem*, 2009, 81: 1228-1237.
- [33] Lovkvist P, Jonsson J A. Capacity of sampling and

- preconcentration columns with a low number of theoretical plates[J]. *Anal Chem*, 1987, 59: 818-821.
- [34] O'Hara M J, Burge S R, Grate J W. Quantification of technetium-99 in complex groundwater matrixes using a radiometric preconcentrating minicolumn sensor in an equilibration-based sensing approach[J]. *Anal Chem*, 2009, 8: 1068-1078.
- [35] Grate J W, Egorov O B, O'Hara M J, et al. Radionuclide sensors for enviromental monitoring: from flow injection solid-phase absorptiometry to equilibration-based preconcentrating minicolumn sensors with radiometric detection[J]. *Chem Rev*, 2008, 108: 543-562.
- [36] 宋志君, 张生栋, 丁有钱, 等. SuperLig[®]620 用于水中⁹⁰Sr含量的监测方法研究[J]. *原子能科学技术*, 2016, 50(12): 2124-2129.
- [37] Roane J E, DeVol T A. Simultaneous separation and detection of actinides in acidic solutions using an extractive scintillating resin[J]. *Anal Chem*, 2002, 74(21): 5629-5634.
- [38] Roane J E, DeVol T A. Evaluation of an extractive scintillation medium for the detection of uranium in water[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2005, 263(1): 51-57.
- [39] Fjeld R A, Roane J E, Leyba J D, et al. Sequential and simultaneous radionuclides separation-measurement with flow-cell radiation detection[J]. *ACS Symp Ser*, 2004, 868: 105-119.
- [40] DeVol T A, Roane J E, Harvey J T. Scintillating extraction chromatographic resin for quantification of aqueous radioactivity[C] // 1997 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. New York: IEEE, 1997: 415-419.
- [41] Tarancon A, Padro A, Garcia J F, et al. Development of a radiochemical sensor: part I : feasibility study[J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 538: 233-239.
- [42] Tarancon A, Padro A, Garcia J F, et al. Development of a radiochemical sensor: part II : application to liquid effluents[J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 538: 241-249.