

水中²²⁶Ra 分离和分析方法研究进展

徐 平^{1,2,3}, 於国兵⁴, 薛惠云³, 曹世权³, 唐辉平³,
康雨佳³, 闻德运⁴, 陈 志^{3,*}, 吴青彪^{1,2,*}

1. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049; 2. 散裂中子源科学中心, 广东 东莞 523803;
3. 中国科学技术大学 核科学技术学院, 安徽 合肥 230027; 4. 安徽省辐射环境监督站, 安徽 合肥 230071

摘要: ²²⁶Ra 是高毒组放射性核素, 根据国标 GB 5749—2022, 饮用水中 ²²⁶Ra 的活度应低于 1 Bq/L; 同时, ²²⁶Ra 是海洋学过程研究的地球化学示踪剂。为满足监测需求, 本文系统总结了水样中 ²²⁶Ra 的预富集方法和放射化学分离方法, 重点分析了辐射测量技术和质谱技术分析 ²²⁶Ra 的优缺点。预富集方法主要包括共沉淀法、蒸发法和吸附法。共沉淀法因简单、成本低, 适用于 0.5~10 L 的水样; 锰聚合物吸附法则可用于海洋和湖泊中的原位富集。分离方法有共沉淀、溶剂萃取、离子交换色谱和萃取色谱法。氦射气法、 α 计数法和液闪计数法 (LSC) 仅需共沉淀和溶剂萃取法简单分离, 而 α 能谱法和质谱分析则需色谱法去除 Ba 离子的干扰。离子交换色谱法成本较低, 广泛用于实验室; 新型萃取色谱柱 (TK100、AnaLig@Ra-01) 可选择性吸附 Ra, 简化了分离流程。在测量技术上, 辐射测量法因灵敏度高且成本低, 被广泛应用于 ²²⁶Ra 监测。LSC 结合萃取色谱法可实现 ²²⁶Ra 的自动化监测。 α 能谱法探测限低于 1 mBq/L, 满足日常监测需求。质谱分析技术具有快速分析优势, 适用于应急分析。未来的研究应开发低成本、高选择性的新型萃取材料, 简化分离流程。此外, 结合辐射测量法和质谱技术可提升分析效率, 为环境监测和应急响应提供更全面的支持。

关键词: ²²⁶Ra; 环境水样; 预富集方法; 放射化学分离方法; 辐射测量技术; 质谱测量技术

中图分类号: O657.13; TL84 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2025)01-0017-12

doi: 10.7538/hhx.2025.47.01.0017

Research Advances in Separation and Measurement Methodologies of ²²⁶Ra in Water

XU Ping^{1,2,3}, YU Guo-bing⁴, XUE Hui-yun³, CAO Shi-quan³, TANG Hui-ping³,
KANG Yu-jia³, WEN De-yun⁴, CHEN Zhi^{3,*}, WU Qing-biao^{1,2,*}

1. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences(CAS), Beijing 100049, China;

2. Spallation Neutron Source Science Center(SNSSC), Dongguan 523803, China;

3. School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

4. Anhui Radiation Environmental Supervision Station, Hefei 230071, China

Abstract: ²²⁶Ra is a highly toxic radionuclide, and according to the Chinese national standard GB 5749—2022, its activity in drinking water must not exceed 1 Bq/L. Additionally, ²²⁶Ra serves as a geochemical tracer in oceanographic studies. To meet the monitoring requirements for ²²⁶Ra, this paper systematically summarize the pre-concentration and radiochemical separation methods for ²²⁶Ra in water

收稿日期: 2023-08-28; 修订日期: 2024-03-18

* 通信联系人: 陈 志, 吴青彪

samples, with a focus on discussing the advantages and disadvantages of radiation measurement techniques and mass spectrometry (MS) techniques for analyzing ^{226}Ra . Pre-concentration methods include co-precipitation, evaporation, and adsorption. Co-precipitation, with its simplicity and cost-effectiveness, is well-suited for treating environmental water samples of up to 10 L in volume. For large volume water such as oceans and lakes, manganese polymer adsorption enables in-situ enrichment of Ra isotopes. Radiochemical separation methods include co-precipitation, solvent extraction, ion-exchange chromatography, and extraction chromatography, with the choice of method depending on subsequent analytical techniques. Radiometric methods such as radon emanation, alpha counting, and liquid scintillation counting (LSC) only require simple separation using coprecipitation and solvent extraction. However, alpha spectrometry and MS analysis demand more rigorous Ba removal using chromatographic techniques. Ion exchange chromatography is cost-efficient and widely used in laboratories, while novel extraction chromatographic columns (e.g., TK100 and AnaLig@Ra-01) enable selective Ra adsorption, simplifying separation workflows. Radiometric methods are widely applied for ^{226}Ra monitoring due to their high sensitivity and low cost. LSC, combined with extraction chromatography, can enable automated ^{226}Ra monitoring. Alpha spectrometry offers detection limits below 1 mBq/L, meeting the requirements for routine environmental monitoring. MS techniques, such as ICP-MS, provide rapid analysis, with each sample taking approximately five minutes, making them suitable for emergency assessments, though their high-cost limits routine use. Future research should focus on developing low-cost, high-selectivity extraction materials to streamline separation processes. Integrating radiometric methods with MS techniques could further enhance analytical efficiency and accuracy, supporting both environmental monitoring and emergency response efforts.

Key words: ^{226}Ra ; liquid sample; pre-concentration; radiochemical separation methods; radiometric methods; mass spectrometry

^{226}Ra 是 ^{238}U 系中 α 衰变放射性核素, 其最大 α 衰变能量为 4.79 MeV (强度 $I_\alpha=94.0\%$); γ 射线能量为 186.2 keV ($I_\gamma=3.57\%$)^[1]。 ^{226}Ra 的比活度为 0.037 Bq/pg, 天然镭的同位素中超过 99% 以 ^{226}Ra 的形式存在^[2]。 铀矿和伴生矿的开采加工等工业活动会导致 Ra 在环境中重新分布^[3-5]。 由于 Ra 和 Ca 有相似的化学性质, ^{226}Ra 通过食物和饮用水进入人体后, 约有 20% 的 ^{226}Ra 会进入血液循环, 最后沉积在骨骼表面^[6-8]。 ^{226}Ra 的半衰期为 1 622 a, 所以进入人体的 ^{226}Ra 将对人体造成长期的内照射, 高活度的内照射甚至易造成白血病和骨癌^[8]。 由于直接摄入受污染的饮用水和食物是 ^{226}Ra 进入人体的主要途径, 因此定期监测饮用水和食品中的 ^{226}Ra 非常重要。 一些国际机构为饮用水中的 ^{226}Ra 限值建立了不同的指导值: 我国国标 GB 5749—2022 和世界卫生组织要求饮用水中 ^{226}Ra 的活度应低于 1 Bq/L^[9-10], 欧盟委员会规定了饮用水中 ^{226}Ra 的限值为 40 mBq/L^[11]。 同时, ^{226}Ra 的半衰期与深海环流的时间尺度相当, 因此

^{226}Ra 是海洋学过程研究的地球化学示踪剂。 相关的研究包括: 海底地下水排放、海水水团组成和混合动力学、水体停留时间、全球温盐环流和深海通风率、放射年代学等相关问题^[12-14]。

在辐射防护领域和地球化学循环研究中, 准确快速分析环境水样中 ^{226}Ra 具有重要意义。 由于环境水样中 ^{226}Ra 的活度较低, 因此需要具有低探测下限的分析方法。 氡射气法、 α 计数法、 γ 能谱法、液体闪烁体计数器 (LSC) 和 α 能谱法等辐射测量技术已被用于水样中 ^{226}Ra 分析^[15-16]。 虽然辐射测量方法成本低, 但分析时间较长。 随着质谱 (MS) 技术的进步, ^{226}Ra 的检测已不再局限于辐射测量方法。 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)、热电离质谱法 (TIMS) 和加速器质谱法 (AMS) 等质谱测量技术已被用于水中 ^{226}Ra 的分析, 因此需要总结辐射测量技术和质谱技术分析 ^{226}Ra 的研究进展。 同时, 环境水样包括海水、地下水、河水、工业废水和尿液等多种类型, 不同类型水样需要富集和分离技术以满足 ^{226}Ra 的分析

要求。随着技术的发展, Ra 选择性分子识别配体和冠醚已被应用于 Ra 的富集和分离流程, 有必要对这些新材料进行技术总结和评估。本文首先总结了²²⁶Ra 的富集方法以及适用范围; 然后对比了共沉淀、溶剂萃取、萃取色谱法和离子交换等放射化学分离方法, 重点分析²²⁶Ra 的快速化学分离流程; 最后从探测限、分析时间和分析成本方面对比了辐射测量技术和 MS 技术的优缺点, 并提出水样中²²⁶Ra 快速分析方法的前景以及常规监测期间的²²⁶Ra 测量方法。

1 样品预富集

低活度的环境水样需要通过预富集达到分析仪器检出限。预富集方法包括共沉淀法、蒸发法和吸附法, 本文对水样富集方法及其适用范围进行了总结, 详见表 1。

基于共沉淀富集 Ra 的方法包括使用水合氧化铁(Fe^{3+})、氧化锰水合物(H_2MnO_2)或碱土族金属不溶性盐(例如 BaSO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaCO_3 等)来沉淀 Ra^[17-21]。RaSO₄ 的溶度积较小($\text{p}K_{\text{sp}} = -10.23$), 与此同时, RaSO₄ 和 BaSO₄ 均为斜方晶系^[31-33], 因此在富集 Ra 时常采用 BaSO₄ 作为共沉淀剂。基于吸附法富集 Ra 的方法包括: 锰纤维/锰盒吸附^[24-27]、膜片吸附^[28-29]和树脂吸附^[30]。锰纤维/锰盒通过将聚丙烯腈(PAN)、聚乙烯纤维、丙烯酸滤芯和硝酸纤维等聚合物浸渍 K_2MnO_4 溶液制备获得。在浸渍过程中, K_2MnO_4 使聚合物更加亲水, 聚合物获得 MnO_2 活性位点吸附 Ra。锰聚合物可以在原位富集 Ra, 因此常用于海洋学研究^[14]。除了利用锰聚合物吸附 Ra 外, 3M Empore

镭固相萃取盘(RRD)还可以从酸性溶液中选择性地吸附 Ra^[28-29]。该方法对 Ra 同位素的富集效果好, 但是成本较高, 暂未在日常监测中广泛使用。离子交换树脂吸附法是利用树脂中可交换离子与溶液中的离子发生交换, 从而实现对 Ra 的富集^[30]。该方法回收率和选择性高, 但是其分离时间较长且交换容量有限。同时, 由于树脂柱容易被有机物堵塞, 该方法不适用于直接富集尿液或含高蛋白的液体样品中的 Ra。

2 Ra 的分离和纯化

为了消除或减弱基质效应的影响以及避免 Sr 和 Ba 同位素的干扰, 利用 α 能谱法、LSC 能谱法、ICP-MS、TIMS 和 AMS 技术对环境样品中²²⁶Ra 进行分析时, 必须使用放射化学分离方法对 Ra 进行分离和纯化。文献中报道的 Ra 的化学分离方法涵盖了沉淀/共沉淀^[18, 34-36]、液-液萃取^[37-43]、离子交换色谱^[44-51]和萃取色谱^[46, 52-62]等。本文对化学分离流程的原理和特点进行了总结, 如表 2 所示。

2.1 共沉淀法

共沉淀法可同时富集和分离 Ra, 该方法回收率高(75%~100%), 但其选择性差^[18, 34]。为了获得更好的分离纯化效果, 可预先加入二乙基三胺五乙酸(DTPA)和乙二胺四乙酸(EDTA)等掩蔽剂, 用乙酸调节 pH 值(4.5~5), 生成 Ba(Ra)SO₄ 沉淀, 从而消除大多数干扰放射性核素, 如 U、Th、Po 和 Ac 等放射性同位素。由于 HTiO 胶体吸附的杂质较少, Song 等^[35]和 Dai 等^[36]采用 HTiO 沉淀法吸附²²⁶Ra, 以达到富集和纯化水中²²⁶Ra 的目的。共沉淀法结合微滤法还可以制备

表 1 样品预处理方法的特点和适用范围

Table 1 Characteristics and application range of sample pretreatment methods

预富集方法	试剂/材料	特点	适用范围	参考文献
共沉淀法	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体、 HTiO_4 、 H_2MnO_2 、 MnO_2 、 BaSO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaCO_3	Ra的回收率高, 具有一定选择性	适用于不含有机物的液体样品	[17-21]
蒸发法		Ra的回收率为100%, 耗时长, 没有选择性	适用于小体积、高活度的液体样品	[22-23]
锰纤维/锰盒吸附法	聚丙烯腈(PAN)、丙烯酸滤芯和硝酸纤维等聚合物、 K_2MnO_4	Ra的回收率受到聚合物形状、pH和离子浓度影响	可以原位预富集Ra同位素, 适用于从大体积液体中富集Ra, 如海水	[24-27]
膜片吸附法	3M Empore镭固相萃取盘(RRD)	Ra的回收率高, 价格昂贵	适用范围广, 可以选择性地从酸性溶液中吸附Ra	[28-29]
离子交换树脂吸附法	阳离子交换树脂、AnaLig®Ra-01树脂	回收率高, 选择性高, 流速较慢, 分离时间长, 交换容量较小	不适用于直接富集尿液或者牛奶等含高蛋白样品中的Ra	[30]

表2 Ra的分离流程原理和特点

Table 2 Principle and characteristics of chemical separation process of Ra

分离方法	分离机制/原理	回收率/特点	参考文献	适用范围
共沉淀法	Ba(Ra)SO ₄	BaSO ₄ 和RaSO ₄ 是共晶化合物	Ra的回收率高(75%~100%), 但选择性差	[18,34] 主要适用于辐射测量方法
	HTiO	HTiO胶体吸附Ra	Ra的回收率为60%~90%	[35-36]
液-液萃取法	液-液萃取法	磷酸三丁酯(TBP)萃取铯系元素	Ra的回收率低, 无法去除碱土族金属干扰	[37] 有机溶剂具有毒性和挥发性, 该方法尚未得到广泛应用
	分散液-液微萃取法(DLLME)	冠醚(DC21C7)螯合Ra	Ra的回收率大于90%, DC21C7对Ra的选择性强	[46-47]
离子色谱法	BioRad AG 50W、 Dowex 50W、 Diphonix®Resin	通过磺酸基团离子交换吸附Ra	Ra的回收率为30%~100%, 选择性高并允许同时进行 多放射性核素分离	[49-54] 适用于所有的 ²²⁶ Ra分析方法
	TK100树脂	DtBuCH18C6在低浓度HCl或 HNO ₃ 中可配位Ra	在低浓度酸中Ra的回收率高, 约为100%	[53]
萃取色谱法	MnO ₂ /MnO ₂ -PAN树脂	MnO ₂ 吸附Ra	低盐度水中Ra的回收率>90%	[54-57] 适用于所有的 ²²⁶ Ra分析方法, 但是淋萃树脂价格昂贵, 因此并未广泛用于日常监测中
	AnaLig®Ra-01 树脂	Ra选择性分子识别配体仅吸附Ra	Ra的回收率>80%	[58-60]
	RRD	在低浓度HNO ₃ 中, 冠醚可选择性配位Ra	在低浓度HNO ₃ 体系中, Ra的回收率>80%	[61-62]

样品源,用于 γ 能谱、LSC法、氦射气法和 α 能谱法直接分析²²⁶Ra^[40-42]。

2.2 液-液萃取法

用于Ra分离的液-液萃取技术包括:液-液萃取法和分散液-液微萃取法(DLLME)。目前,磷酸三丁酯(TBP)^[37]和冠醚^[38-43]已用于萃取分离Ra。Baeza等^[37]在5 mol/L HNO₃中,用TBP萃取富集液中的铯系元素,实现了Ra分离纯化的目的。冠醚是一种具有选择性的螯合剂,通过调整冠醚的大环腔尺寸、大环刚性以及供体原子的数量等参数,可以提高对金属离子的选择性。McDowell等^[42-43]观察到二环己基并21-冠醚-7(DC21C7)的空腔直径为3.4~4.3 Å(1 Å=0.1 nm),在羧酸的存在下可以选择性萃取Ra。Sadi等^[39-40]使用DLLME方法,快速分离了富集后的水溶液和尿液中²²⁶Ra。该方法用DC21C7和六氟乙酰丙酮用作螯合配体萃取²²⁶Ra,乙腈作分散剂和反乳化剂,最终²²⁶Ra化学回收率大于90%。

虽然利用有机溶液可以选择性萃取²²⁶Ra,但是有机溶剂通常具有毒性、挥发性、价格昂贵且无法重复利用。因此,与其他纯化方法相比,用于²²⁶Ra分析的液-液萃取尚未得到广泛应用。

2.3 离子交换/离子色谱法

在Ra分离流程中,最常用的阳离子树脂是含有—SO₃基团的强酸性磺化树脂以及酸性较低的磷

酸化和羧化树脂。常用的树脂包括BioRad AG 50W、Dowex 50W和Diphonix®Resin等^[24, 33, 44-48]。阳离子树脂对Ra不具有选择性,但根据Ra与有机物的配位稳定性差异,可以用有机溶液作为淋洗剂选择性去除离子柱中的铯系核素和同族阳离子。由于Ra和Ba化学性质相似,且离子半径相似(Ra的八倍晶体配位离子半径为1.62 Å, Ba的值为1.56 Å)^[49],因此Ba是Ra分离流程的主要干扰元素。Cohen等^[50]使用三级阳离子交换柱,并使用0.01 mol/L EDTA(pH=8.94)作为洗涤液去除干扰阳离子。尽管该流程有效地去除了Mg和Ca,但在Ra富集液中发现了0.0025 μg Ba。Gleason^[51]首次使用了环己二胺四乙酸(CyDTA)作为洗涤液分离Ra/Ba。后续多项研究表明CyDTA对Ba以及铯系核素具有更好的分离效果^[15-16, 44]。为了获得更高的去污因子,阳离子交换树脂需要与阴离子交换树脂或者淋萃树脂组合。阴离子交换树脂(Bio-Rad AG1、Dowex 1)虽然不吸附Ra,但是可以有效吸附Th、Ac和U。由于其成本低和应用范围广,离子交换色谱法是实验室最常用的Ra放射化学分离方法。

2.4 萃取色谱法

在固相萃取或萃取色谱中,负载在惰性固体载体上的无机盐或有机分子可选择性吸附Ra,或者吸附相关干扰物,以达到纯化Ra的目的。目前

用于分离 Ra 的固相方法包括 Sr.spec™树脂^[46, 52]、TK100 树脂^[53]、二氧化锰 (MnO₂) 树脂^[54-57]、AnaLig®Ra-01 树脂^[58-60]、3M Empore 镭固相萃取盘 (RRD)^[28-29, 61-62] 等。

TK100 树脂和 Sr.spec™树脂均使用了 DtBuCH₁₈C₆ 作为萃取剂。Sr.spec™树脂使用正辛醇作为溶剂^[63-65]，TK100 树脂使用了二-(2-乙基己基)磷酸 (HDEHP) 作为溶剂^[46, 52-53]。Sr.spec™树脂不吸附 Ra，在 Ra 分离流程中，常用来除 Sr、Ba 和 Pb 等^[52]。TK100 树脂在低浓度酸中对 Ra 有强亲和力。van Es 等^[53] 确定了在 HCl 和 HNO₃ 中 Ra 的吸附分配系数 (K_d)，Ra 的 K_d 在 0.01 mol/L HCl 和 HNO₃ 中分别为 580 和 770。随着酸度增加，在 1.0~10 mol/L HNO₃ 或 HCl 中，Ra 的 $K_d < 25$ ，TK100 树脂不能吸附 Ra。

MnO₂ 树脂由 MnO₂ 还原沉淀到大孔树脂基底上制得，在低盐度水中 Ra 的回收率 > 90%^[54-57]。然而，MnO₂ 树脂对 Ra/Ba 的吸附性能受到样品盐度和样品通过树脂的流速影响，导致 Ra 和 Ba 回收率不同，因此不能用 Ba 同位素作为示踪剂^[56]。Šebesta^[66] 将精细的 MnO₂ 颗粒结合在改性聚丙烯腈 (PAN) 上，制得了 MnO₂-PAN 树脂。Dulanská 等^[57] 仅使用 2 mL MnO₂-PAN 树脂，从 10 L 饮用水中富集 Ra，Ra 的回收率 > 90%，同时杂质质量分数 < 1%。

AnaLig®Ra-01 树脂由 Ra 选择性分子识别配体键合到硅胶或聚合物基质载体上制得。该树脂在 0.01~10 mol/L HCl 浓度范围，Ra 的 $K_d > 250$ ，对 Ra 表现出高选择性；与此同时，该树脂对 Ba、Sr 以及锕系核素等干扰元素没有亲和力^[58-60]。Verlinde 等^[59] 使用 AnaLig®Ra-01 从饮用水和海水中预浓缩 ²²⁶Ra，在 0.1 mol/L HCl 中加载样品，用 6 mol/L HCl 洗涤树脂以去除 Pb、Tl 和 Ba，然后用 0.12 mol/L、pH=10 次氨基三乙酸洗脱 Ra，结果显示 Ra 的回收率 > 80%。Dalencourt 等^[58] 用 TRU 和 Sr 树脂堆叠树脂和 Ra 树脂 (由 AnaLig®Ra-01 和 AG 50W×8 树脂混合组成) 从水样中顺序分离了 U、Th、Ra、Po 和 Pb。其中 TRU 柱吸附 U、Th 和 Po，Sr 树脂吸附 Pb 和 Po，Ra 树脂吸附 Ra。Dalencourt 等^[58] 将该流程应用于环境水中 ²²⁶Ra 的分析，²²⁶Ra 的回收率 > 70%。

RRD 由浸渍有冠醚的惰性聚合物基质组成，可选择性地从低浓度 HNO₃ 中吸附 Ra^[28-29, 61-62]。直径为 25 mm 的 RRD 可以吸附超过 70 Bq 的

²²⁶Ra，需要注意高浓度钾和 Ba²⁺ 会抑制 RRD 对 Ra 的吸附^[28, 67]。Purkl 等^[61] 使用 RRD 预浓缩地下水中的 ²²⁶Ra。水样用浓 HNO₃ 调节至 2 mol/L，水样流速为 50 mL/min，用 EDTA 与乙酰胺混合溶液作为洗脱剂，结果显示 ²²⁶Ra 回收率大于 90%。Vasile 等^[28] 报道了用 RRD 和 Sr 树脂组合分离 Ra、Pb、Po 和 U，实现了饮用水中 ²¹⁰Pb、²¹⁰Po、²²⁶Ra、²²⁸Ra 和铀同位素的联合测量。

由于使用了具有 Ra 选择性的分子识别配体和冠醚，萃取色谱柱对 Ra 具有高度选择性，仅需使用单根树脂柱就能实现 Ra 的富集和分离流程。萃取色谱柱的使用简化了 Ra 化学分离流程，极大地缩短了 Ra 的分析时间。由于部分淋萃树脂的价格昂贵，目前并未广泛使用。

3 ²²⁶Ra 的测量方法

3.1 辐射测量分析方法

²²⁶Ra 的衰变链如图 1 所示。根据 ²²⁶Ra 衰变特性，²²⁶Ra 的辐射测量方法包括： γ 能谱法^[24, 26, 39, 34, 67]、²²²Rn 射气法^[68-70]、 α/β 计数法^[71-72]、液体闪烁体计数法 (LSC)^[28, 39, 52, 73-76]、 α 能谱法^[33, 35, 44-46, 77-79]。由于国家标准《水中镭-226 的分析测定》(GB 11214—1989)^[68] 和《水中镭的 α 核素的测定》(GB 11218—1989)^[71] 对 ²²²Rn 射气法和 α 计数法分析 ²²⁶Ra 进行了详细的介绍，所以本文主要介绍文献中常用的其他三种方法。表 3 列举了近 20 年来利用辐射测量方法分析水样中 ²²⁶Ra 的相关文献。主要对比了这三种方法在分析时间、²²⁶Ra 的回收率以及探测下限方面的情况，其中分析时间包括了从样品源制备到 ²²⁶Ra 分析完成的整个流程所需时间，

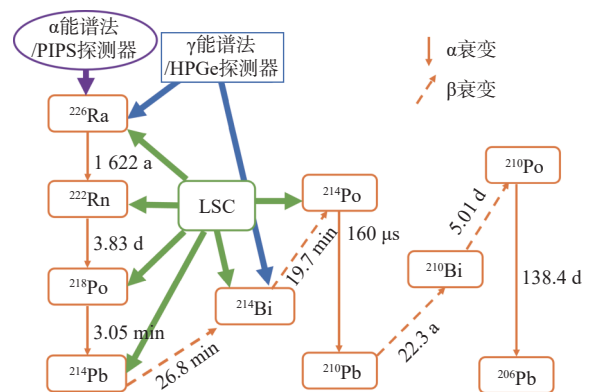


图 1 ²²⁶Ra 的衰变链和辐射测量分析方法
Fig. 1 Decay chain and radiation measurement analysis methods for ²²⁶Ra

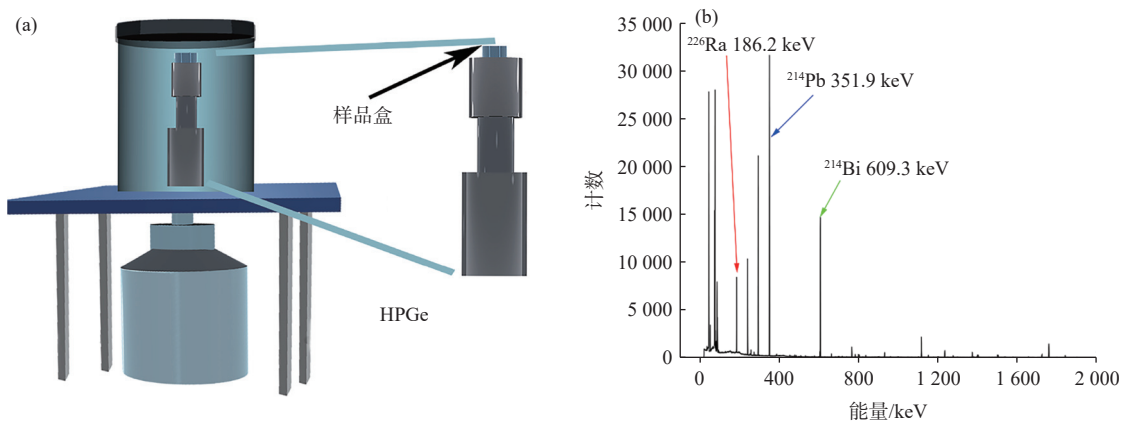
表3 分析环境样品中²²⁶Ra的辐射测量技术Table 3 Radiation measurement techniques for analysis of ²²⁶Ra in environmental samples

测量方法	样品	样品预富集	Ra纯化	示踪剂	分析时间	回收率/%	MDA/ mBq	参考文献
γ能谱法	海水	MnO ₂ 纤维、灰化			约21 d		约100	[24]
	地表水、 地下水100~300 L	MnO ₂ 纤维、灰化			2~7 d	100		[26]
	返排废水50 mL	RRD			约17 h	13	150	[29]
	环境水样20 L	Ba(Ra)SO ₄ 富集		Ba	20 d	75~100	8	[34]
	饮用水3 L	Ba(Ra)SO ₄ 和Fe(OH) ₃ 富集		¹³³ Ba	约17 h	85~100	51~108	[76]
LSC	页岩采出水10 mL	100~120 °C蒸发富集			5~10 h	≥93	3.3	[72]
	瓶装水1.5 L	RRD富集			3~4 h		3	[28]
	尿液40 mL	Amberchrom 树脂去除有机物、 DC21C7萃取			约5 h		6	[39]
	牛奶0.8 L	蒸干、灰化、HNO ₃ 消解、 Ba(Ra)SO ₄ 富集	Dowex 50W-X8、 Sr.spec TM 树脂				约100	[52]
	尿液0.5 L	Ca ₃ (Ra)(PO ₃) ₂ 和Ba(Ra)SO ₄ 富集	Dowex 50W×8、Dowex 1×8	²²⁵ Ra	约13 d	30~88	0.5	[44]
α能谱法	海水1 L	HTiO胶体富集	AG 1×8、AG 50W×8、 AG MP-1M	²²⁴ Ra	约52 h	60~80	0.5	[35]
	铀矿附近地下水0.5 L	Ba(Ra)SO ₄ 富集	Dowex 50W-X8、 Sr.spec TM 树脂	²²⁵ Ra和 ¹³³ Ba	约4 d	60~80		[52]
	尿液20 mL	HTiO胶体富集	AG 1×8、AG 50W×8、 AG MP-1M	²²⁴ Ra	8 h	60~85	4.4	[36]
	尿液	Ba(Ra)SO ₄ 富集	AG 50W×12、AG 1×8	²²⁵ Ra	约6 d	55~70		[77]
	矿泉水2 L	Ba(Ra)SO ₄ 和Fe(OH) ₃ 富集	TOPO树脂、AG 50W-X8	²²⁵ Ra	约4 d	92~95	0.22	[79]

探测下限用最小可探测活度(MDA)表示。

γ能谱法是一种无损分析技术,通过高纯锗探测器(HPGe)测量²²⁶Ra或其子体的γ射线来确定样品的活度。用于γ能谱法分析的样品仅需简单的样品均质化处理,一般不需要示踪剂[24, 26, 29, 34]。HPGe测量样品的示意图以及测得²²⁶Ra平衡样品的γ能谱图如图2所示。由于²²⁶Ra的γ特征射线

发射率较低,仅为3.57%,并且可能受到²³⁵U的γ特征射线(185.7 keV)的干扰,因此一般通过²¹⁴Bi(609.3 keV, $I_\gamma=46.1\%$)和²¹⁴Pb(351.9 keV, $I_\gamma=37.6\%$)的γ特征射线进行间接测量。间接测量方式必须防止²²²Rn从样品中泄漏,样品需要密封保存20 d以上,以实现²²⁶Ra和²²²Rn之间的长期平衡,所以样品所需的分析时间较长。γ能谱法的

图2 HPGe测量样品的示意图(a)以及测得²²⁶Ra的γ能谱图(b)Fig. 2 Schematic diagram(a) of sample measured by HPGe and γ spectrum(b) of ²²⁶Ra measured by HPGe detector

检测限与样品大小、检测器效率和测量时间有关,典型的MDA为100 mBq^[24, 26, 29, 34]。因此对于低活度、样本量较少的样品,一般不采用 γ 能谱法分析。

LSC可以直接分析²²⁶Ra衰变的 α 粒子和其子体 β 衰变核素,探测效率接近100%,且具有自动换样的优点。LSC测量样品的示意图以及基于LSC测得²²⁶Ra的谱图如图3所示。在6 h的计数时间内,典型的MDA范围0.3~1.4 mBq^[73-76]。文献[41, 43]开发了一种高效的Ra萃取闪烁液,其中新型羧酸和DC21C7为萃取剂,2-(4'-联苯基)-6-苯并恶唑(PBBO)为闪烁体,该闪烁液与光子电子排斥液体闪烁光谱法(PERALS)一起使用为²²⁶Ra自动化分析提供了潜力。

α 能谱法直接测量²²⁶Ra衰变发射的 α 粒子来分析²²⁶Ra的活度,具有探测限低、分辨率高等优点。离子注入型钝化硅(PIPS) α 探测器测量样品的示意图以及测得²²⁶Ra的谱图如图4所示。

Jia等^[16]指出利用 α 能谱法分析²²⁶Ra的MDA约为0.22 mBq,比 γ 能谱法低约两个数量级。用 α 能谱法准确分析环境样品中的²²⁶Ra需要使用适当的示踪剂来监测化学流程的回收率。目前常用的示踪剂包括²²³Ra^[77]、²²⁴Ra^[18, 35-36]、²²⁵Ra^[33, 44-46]和¹³³Ba^[37, 45]。值得注意的是,Ra和Ba化学性质具有微小差异,使用Ba同位素做示踪剂会错误估计²²⁶Ra的活度^[16]。 α 能谱法已被广泛用作²²⁶Ra分析的常规技术,但是该方法化学分离流程比较复杂,测量时间较长,整个分析流程一般需要2~3 d。

3.2 质谱技术

随着质谱(MS)技术的发展,与辐射测量技术的长计数时间相比,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、热电离质谱法(TIMMS)和加速器质谱法(AMS)具有分析快速、灵敏度高且准确度高等优点,因此利用MS技术分析环境样品中²²⁶Ra呈上升趋势。

Hodge等^[80]首次使用四极杆电感耦合等离子

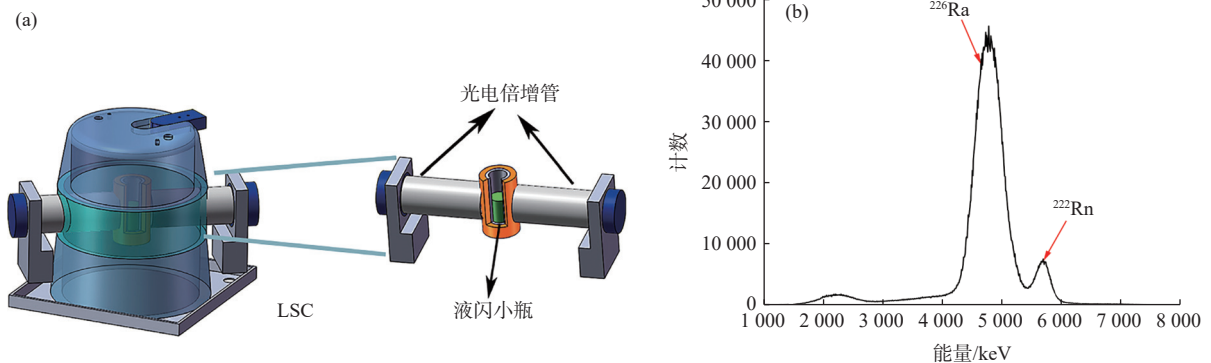


图3 LSC测量样品的示意图(a)以及测得的²²⁶Ra的LSC能谱图(b)

Fig. 3 Schematic diagram(a) of sample measured by LSC and LSC spectrum(b) of ²²⁶Ra

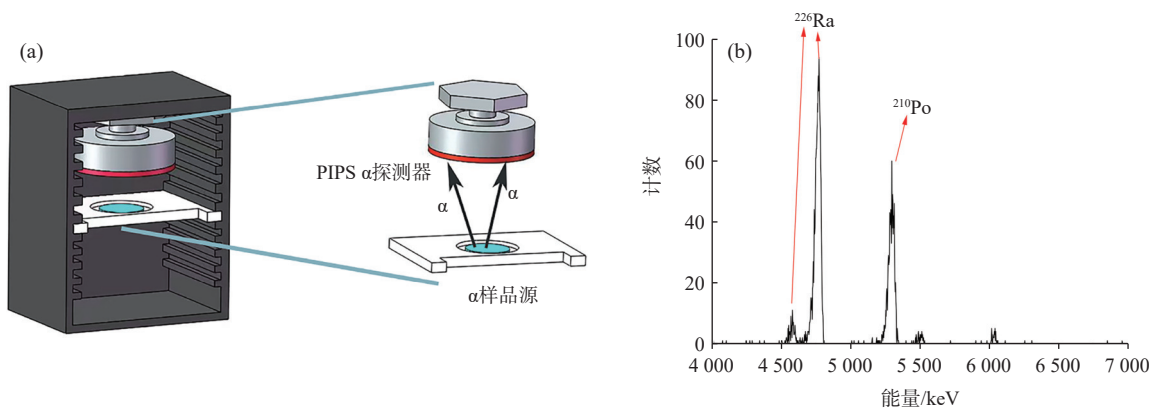


图4 PIPS α 探测器测量样品的示意图(a)以及测得的²²⁶Ra的 α 能谱图(b)

Fig. 4 Schematic diagram(a) of sample measured by PIPS and α spectrum(b) of ²²⁶Ra measured by PIPS α -detector

体质谱(Q-ICP-MS)对饮用水中 ^{226}Ra 进行分析,探测限为1 pg/L(相当于37 mBq/L)。Q-ICP-MS技术广泛地用于地热水、铀矿石和生物样品中 ^{226}Ra 的测定,但多原子干扰($^{88}\text{Sr}^{138}\text{Ba}^+$ 、 $^{208}\text{Pb}^{18}\text{O}^+$ 、 $^{208}\text{Pb}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$ 、 $^{209}\text{Bi}^{17}\text{O}^+$ 、 $^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{146}\text{Nd}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{186}\text{W}^+$ 等)会降低 ^{226}Ra 检测精度^[59-60, 81]。为了克服 ^{40}Ar 形成多原子干扰,Wærsted等^[82]使用了以 N_2O 作为碰撞反应气体来分析 ^{226}Ra ,水样中 ^{226}Ra 的探测限为0.42 pg/L。高分辨率等离子体质谱仪(HR-ICP-MS)可进行准确可靠的痕量多元素定量分析,灵敏度高于Q-ICP-MS。Park等^[83]用HR-ICP-MS分析废水中 ^{226}Ra ,探测限为10 fg/L。

多接收器等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)配备了多个离子计数通道,每个通道都可以独立调节,具有更大的动态范围。Sharabi等^[84]使用MC-ICP-MS对矿泉水中 ^{226}Ra 分析,探测限为0.05 pg/L。此外,如具有扇形场等离子体质谱仪(SF-ICP-MS)^[85]、三重四极杆等离子体质谱仪(Triple quad ICP-MS)^[53, 86]、碰撞反应池等离子体质谱仪(CC-ICP-MS)^[48]和iCAP具有动能鉴别等离子体质谱仪(iCAP-Q-MS)^[47]也已应用于 ^{226}Ra 检测,详见表4。通过表4可以得出,不同类型ICP-MS的检测限范围在0.01~1 mBq之间,可以满足对饮用水的测量需求。

表4 分析环境样品中 ^{226}Ra 的质谱技术

Table 4 Mass-spectrometric techniques for analysis of ^{226}Ra in environmental samples

质谱仪	样品基质	样品前处理/富集	Ra纯化	示踪剂	分析时间	回收率/%	MDA/mBq	参考文献
Q-ICP-MS	饮用水1 L	AG 50W-X8	Poly-Prep树脂		36 h	约95	37	[80]
Q-ICP-MS	地热水5 L	Pb(Ra)SO ₄ 沉淀富集	AG 50W-X12	^{133}Ba			0.1	[81]
Triple quad ICP-MS	模拟水力压裂水		TK100			约100	0.4	[53]
Triple quad ICP-MS	^{226}Ra 加标尿液0.5 mL	冻干、HNO ₃ 消解			1~2 h	≥93	0.13	[86]
SF-ICP-MS	河水0.5 L	AG 50W-X8富集	AG 50W-X8	Ba		≥72	0.01	[33]
SF-ICP-MS	地表水和孔隙水0.5 L	MnO ₂ 树脂富集			24 h		0.4	[54]
iCAP-Q-ICP-MS	饮用水、海水25 mL	酸化、过滤	AnaLig@Ra-01			≥70	0.01	[59]
MC-ICP-MS	泉水2~4 L	MnO ₂ 沉淀富集	AG 50W-X8+Sr树脂				3.7	[84]
TIMS	海水	Sr(Ra)SO ₄ 沉淀富集	AG 50W-X12	^{228}Ra			0.037	[87]
AMS	饮用水25 mL	BaBeF ₄ 沉淀富集			1~2 h	约100	约0.1	[88]

与ICP-MS相比,热电离质谱仪(TIMS)没有同量异位素干扰或空白校正,但由于Ba和Ra的电离势相似,Ba会抑制Ra的热电离^[89]。Cohen等^[50]和Yokoyama和Nakamura^[87]等用TIMS对环境样品进行分析, ^{226}Ra 的检测限达到1~10 fg量级。随着加速器质谱(AMS)的发展,AMS具有高样品通量和高灵敏度等优点。Tims等^[90]和Zhou等^[88]均用AMS测量了环境水样中的 ^{226}Ra , ^{226}Ra 检测限在3 fg左右。由于TIMS和AMS价格高昂,且对运行环境要求极高,并未广泛用于 ^{226}Ra 环境放射性监测评估。

4 结论

本文综述了水样中 ^{226}Ra 的富集、放射化学分离方法和测量技术。水样中 ^{226}Ra 的预富集方法包括共沉淀法、蒸发法和吸附法。共沉淀法具有

工艺简单、成本低和制备条件易于控制等优点,对于中小体积(0.5~10 L)的环境水样预富集通常采用Pb(Ra)SO₄和/或Ba(Ra)SO₄共沉淀法。锰聚合物吸附法可以在原位富集Ra同位素,主要用于海洋湖泊等大体积水样的预富集。

经典的化学分离方法包括了共沉淀法、溶剂萃取、离子交换色谱法和萃取色谱法。分离方法的选择主要取决于后续的分析方法。使用氦射气法、 α 计数法和LSC等方法时,仅需要进行简单的化学分离,共沉淀法即可满足分离需求。使用 α 能谱法和MS技术分析 ^{226}Ra 时,需要克服Ba离子的干扰。离子交换色谱法和萃取色谱法均能有效去除Ba离子和其他放射性核素的干扰。目前,离子交换色谱法在分析成本方面较为经济,因此被广泛应用。然而,离子交换色谱法通常需要使用2~3根色谱柱,这使得 ^{226}Ra 的分离

过程相对复杂且耗时。由于利用 Ra 选择性分子识别配体和冠醚对 Ra 具有高选择性, 仅需单一淋萃色谱柱即可分离 Ra 同位素。TK100、RRD 和 AnaLig@Ra-01 的使用简化了 Ra 的化学分离流程, 极大地缩短了²²⁶Ra 分析时间。然而, 由于高昂的分析成本, 这类色谱柱在实际应用中受到了限制。

在分析技术方面, 辐射测量方法在灵敏度和低成本方面优于质谱技术。其中 LSC 具有高探测效率和自动换样的优点, 结合萃取色谱法富集分离 Ra, 有潜力实现²²⁶Ra 自动化监测。 α 能谱法的分辨率优于 LSC, 对²²⁶Ra 探测限较低, 约为 0.1 mBq/L, 满足国标 GB 5749—2022^[9]中对饮用水中²²⁶Ra 的限值, 适用于对环境样品中的²²⁶Ra 进行常规监测。使用 MS 测量技术在样品经过化学处理后可立即分析²²⁶Ra 活度, ICP-MS 技术典型的分析时间是每个样品 5 min, 样品运行成功率高, 可以满足紧急情况下快速分析²²⁶Ra 的要求。但是, 质谱仪的高成本和对精密仪器的环境要求, 导致目前该技术在环境样品常规监测中的可用性受限。

参考文献:

- [1] IAEA/AQ/19. Analytical methodology for the determination of radium isotopes in environmental samples[R]. Vienna: IAEA, 2010.
- [2] IAEA. The environmental behaviour of radium: revised edition, No. 476[R]. Vienna: IAEA, 2014.
- [3] Tyler A N, Dale P, Copplestone D, et al. The radium legacy: contaminated land and the committed effective dose from the ingestion of radium contaminated materials[J]. *Environ Int*, 2013, 59: 449-455.
- [4] Chałupnik S, Wysocka M, Janson E, et al. Long term changes in the concentration of radium in discharge waters of coal mines and Upper Silesian rivers[J]. *J Environ Radioact*, 2017, 171: 117-123.
- [5] 李静晶,王春红,张燕齐,等.含天然放射性物质的固体废物管理[J].*核科学与工程*,2022,42(3):692-699.
- [6] 罗建军,刘桂芳,孙庆红.第一次全国污染源普查稀土行业天然放射性核素调查分析研究[J].*辐射防护*,2011,31(6):342-347.
- [7] IAEA. Management of NORM residues, TECDOC/1712[R]. Vienna: IAEA, 2013: 23-35.
- [8] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US. Toxicological profile for radium[R]. Federal Register: Agency for Toxic Substances and Disease Registry U. S. Public Health Service, 1990.
- [9] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会. GB 5749—2022 生活饮用水卫生标准[S].北京:中国标准出版社,2022.
- [10] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: first addendum to the fourth edition[M]. Geneva: World Health Organization, 2017: 210-215.
- [11] Protection R, Basic I, Standards S. Radiation protection and safety of radiation sources: international basic safety standards general safety requirements part 3[R]. Vienna: IAEA, 2014.
- [12] Xu B, Li S, Burnett W C, et al. Radium-226 in the global ocean as a tracer of thermohaline circulation: synthesizing half a century of observations[J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 226: 103956.
- [13] 罗浩,李林蔚,王锦龙,等.钦州湾河流沉积物中镭的解吸行为[J].*海洋学报*,2019,41(4):27-41.
- [14] 门武,刘广山,陈志刚,等.镭同位素在海洋学研究中的应用及进展[J].*地球科学进展*,2010,25(1):33-42.
- [15] Köhler M, Preusse W, Gleisberg B, et al. Comparison of methods for the analysis of ²²⁶Ra in water samples[J]. *Appl Radiat Isot*, 2002, 56(1-2): 387-392.
- [16] Jia G, Jia J. Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology[J]. *J Environ Radioact*, 2012, 106: 98-119.
- [17] 夏明明,梁永广,於国兵,等.基于 Fe(OH)₃-CaCO₃ 载带的水中²²⁸Ra 的 γ 能谱分析方法[J].*原子能科学技术*,2020, 54(9):1699-1703.
- [18] 梁永广,王元,於国兵,等.基于微滤法处理水样中²²⁶Ra 的 α 能谱分析技术[J].*原子能科学技术*,2020,54(3):526-532.
- [19] 夏明明,於国兵,闻德运,等.基于液体闪烁能谱分析方法的环境水中²²⁸Ra 检测研究[J].*核技术*,2019,42(3):31-36.
- [20] 夏明明.水中 Ra-228 的分析方法研究[D].中国:中国科学技术大学,2019.
- [21] 王元.利用 α 能谱法测量水中 Ra-226 的方法研究[D].中国:中国科学技术大学,2018.
- [22] Zikovskiy L. Determination of alpha-radioactivity in ground water by precipitation of alpha-emitters with sulphates and hydroxides[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2002, 251(2): 329-331.
- [23] Cazala C, Reyss J L, Decossas J L, et al. Improvement in the determination of ²³⁸U, ²²⁸⁻²³⁴Th, ²²⁶⁻²²⁸Ra, ²¹⁰Pb, and ⁷Be by gamma spectrometry on evaporated fresh water samples[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(21): 4990-4993.
- [24] Dovhyi I I, Kremenchutskii D A, Bezhin N A, et al. MnO₂ fiber as a sorbent for radionuclides in oceanographic investigations[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2020, 323(1):

- 539-547.
- [25] Da Costa A G, De Paiva M L, De Souza G K, et al. Impregnation methods and Ra adsorption process in Mn-fibers and Mn-cartridges: a mini review[J]. *Environ Technol Innov*, 2022, 25: 102144.
- [26] Molina-Porras A, Condomines M, Seidel J L. Radium isotopes, radon and ^{210}Pb in karstic waters: example of the Lez system(South of France)[J]. *Chemical Geology*, 2017, 466: 327-340.
- [27] Su N, Du J, Li Y, et al. Evaluation of surface water mixing and associated nutrient fluxes in the East China Sea using ^{226}Ra and ^{228}Ra [J]. *Mar Chem*, 2013, 156: 108-119.
- [28] Vasile M, Loots H, Jacobs K, et al. Determination of ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra and uranium isotopes in drinking water in order to comply with the requirements of the EU Drinking Water Directive[J]. *Appl Radiat Isot*, 2016, 109: 465-469.
- [29] Nelson A W, May D, Knight A W, et al. Matrix complications in the determination of radium levels in hydraulic fracturing flowback water from Marcellus shale[J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2014, 1(3): 204-208.
- [30] Yang G, Zheng J, Tagami K, et al. Simple and sensitive determination of radium-226 in river water by single column-chromatographic separation coupled to SF-ICP-MS analysis in medium resolution mode[J]. *J Environ Radioact*, 2020, 220-221: 106305.
- [31] Brown P L, Matyskin A V, Ekberg C. The aqueous chemistry of radium[J]. *Radiochim Acta*, 2022, 110(6-9): 505-513.
- [32] Matyskin A V. Solubility and crystal structure of radium sulfate and carbonate[D]. Sweden: Chalmers University of Technology, 2018.
- [33] Jia G, Torri G, Ocone R. Determination of radium isotopes in soil samples by alpha-spectrometry[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2007, 273(3): 779-783.
- [34] Hakam O K, Choukri A, Reyss J L, et al. Determination and comparison of uranium and radium isotopes activities and activity ratios in samples from some natural water sources in Morocco[J]. *J Environ Radioact*, 2001, 57(3): 175-189.
- [35] Song L, Yang Y, Luo M, et al. Rapid determination of radium-224/226 in seawater sample by alpha spectrometry[J]. *J Environ Radioact*, 2017, 171: 169-175.
- [36] Dai X, Kramer-Tremblay S, Li C. Rapid determination of ^{226}Ra in urine samples[J]. *Radiat Prot Dosimetry*, 2012, 151(1): 30-35.
- [37] Baeza A, del Río L M, Jiménez A. Procedure for simultaneous determination of ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra by alpha and gamma spectrometry[J]. *Ract*, 1998, 83(2): 53-60.
- [38] Zehringer M, Kammerer F, Pregler A. Applications of PERALS-alpha spectrometry for the investigation of radionuclides in water samples[J]. *Materials*, 2021, 14(14): 3787.
- [39] Sadi B B, Li C, Kramer G H. An emergency radiobioassay method for ^{226}Ra in human urine samples[J]. *Radiat Prot Dosimetry*, 2012, 151(1): 10-16.
- [40] Sadi B B, Li C, Kramer G H, et al. Rapid determination of ^{226}Ra in drinking water samples using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with liquid scintillation counting[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 290(2): 415-425.
- [41] Ayranov M, Krähenbühl U, Schneider U. Fast determination of uranium and radium in waters of variable composition[J]. *Czechoslov J Phys*, 2006, 56(1): D219-D227.
- [42] McDowell W J, Case G N. Solvent composition and process for the solution of radium: US, 4917825[P]. 1990-4-17.
- [43] McDowell W J, Case G N, Aldrup D W. Investigations of ion-size-selective synergism in solvent extraction[J]. *Sep Sci Technol*, 1983, 18(14-15): 1483-1507.
- [44] Straub M, Pittet P A, Amzalag G, et al. Determination of ^{226}Ra at low levels in environmental, urine, and human bone samples and ^{223}Ra in bone biopsy using alpha-spectrometry and metrological traceability to $^{229}\text{Th}/^{225}\text{Ra}$ or ^{226}Ra [J]. *Anal Chim Acta*, 2018, 1031: 178-184.
- [45] Benedik L. Evaluation of procedures for ^{226}Ra determination in samples with high barium concentration by α -particle spectrometry[J]. *Appl Radiat Isot*, 2016, 109: 210-213.
- [46] Office of Air and Radiation. Rapid radiochemical method for in building materials for environmental remediation following radiological incidents: EPA 402-R14-002[S]. USA: Office of Air and Radiation, 2014.
- [47] Ben Yaala H, Fniter R, Foucher D, et al. Direct analysis of radium-226 in sediment by ICP-MS: an analytical challenge?[J]. *J Anal At Spectrom*, 2019, 34(8): 1597-1605.
- [48] Larivière D, Epov V N, Evans R D, et al. Determination of radium-226 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after sequential selective extraction[J]. *J Anal At Spectrom*, 2003, 18(4): 338-343.
- [49] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallogr Sect A*, 1976, 32(5): 751-767.
- [50] Cohen A S, O'neils R K. Precise determination of femtogram quantities of radium by thermal ionization mass

- spectrometry[J]. *Anal Chem*, 1991, 63(24): 2705-2709.
- [51] Gleason G I. Radioelement analysis progress and problems[M]. Lyon W S, Ed. Ann Arbor: Ann Arbor Science, 1980: 47.
- [52] St-Amant N, Whyte J C, Rousseau M E, et al. Radiostrontium and radium analysis in low-level environmental samples following a multi-stage semi-automated chromatographic sequential separation[J]. *Appl Radiat Isot*, 2011, 69(1): 8-17.
- [53] van Es E M, Russell B C, Ivanov P, et al. The behaviour of ²²⁶Ra in high-volume environmental water samples on TK100 resin[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 312(1): 105-110.
- [54] Leermakers M, Gao Y, Navez J, et al. Radium analysis by sector field ICP-MS in combination with the diffusive gradients in thin films(DGT) technique[J]. *J Anal At Spectrom*, 2009, 24(8): 1115-1117.
- [55] Moon D S, Burnett W C, Nour S, et al. Preconcentration of radium isotopes from natural waters using MnO₂ resin[J]. *Appl Radiat Isot*, 2003, 59(4): 255-262.
- [56] Maxwell S L. Presented at eichrom's north american users' meeting, Oak Ridge[B]//Oak Ridge, 2005.
- [57] Dulanská S, Gardoňová V, Šebesta F, et al. A rapid determination of ²²⁶Ra in water using composite ion exchanger MnO₂-PAN[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303(1): 47-51.
- [58] Dalencourt C, Chabane M N, Tremblay-Cantin J C, et al. A rapid sequential chromatographic separation of U- and Th-decay series radionuclides in water samples[J]. *Talanta*, 2020, 207: 120282.
- [59] Verlinde M, Gorny J, Montavon G, et al. A new rapid protocol for ²²⁶Ra separation and preconcentration in natural water samples using molecular recognition technology for ICP-MS analysis[J]. *J Environ Radioact*, 2019, 202: 1-7.
- [60] Dalencourt C, Michaud A, Habibi A, et al. Rapid, versatile and sensitive method for the quantification of radium in environmental samples through cationic extraction and inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2018, 33(6): 1031-1040.
- [61] Purkl S, Eisenhauer A. A rapid method for α -spectrometric analysis of radium isotopes in natural waters using ion-selective membrane technology[J]. *Appl Radiat Isot*, 2003, 59(4): 245-254.
- [62] Ďurecová A. Contribution to the simultaneous determination of ²²⁸Ra and ²²⁶Ra by using 3M's EMPORETM radium rad disks[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1997, 223(1): 225-228.
- [63] Vajda N, LaRosa J, Zeisler R, et al. A novel technique for the simultaneous determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po using a crown ether[J]. *J Environ Radioact*, 1997, 37(3): 355-372.
- [64] Vajda N, Kim C K. Determination of radiostrontium isotopes: a review of analytical methodology[J]. *Appl Radiat Isot*, 2010, 68(12): 2306-2326.
- [65] Surman J J, Pates J M, Zhang H, et al. Development and characterisation of a new Sr selective resin for the rapid determination of ⁹⁰Sr in environmental water samples[J]. *Talanta*, 2014, 129: 623-628.
- [66] Šebesta F. Composite sorbents of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1997, 220(1): 77-88.
- [67] McDevitt B, McLaughlin M, Cravotta C A, et al. Emerging investigator series: radium accumulation in carbonate river sediments at oil and gas produced water discharges: implications for beneficial use as disposal management[J]. *Environ Sci Process Impacts*, 2019, 21(2): 324-338.
- [68] 国家环境保护总局.GB 11214—1989 水中镭-226的分析测定[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [69] Abbasi A, Bashiry V. Measurement of radium-226 concentration and dose calculation of drinking water samples in Guilan Province of Iran[J]. *Internatuinal J Radiat Res*, 2016, 14(4): 361-366.
- [70] Kim G, Burnett W C, Dulaiova H, et al. Measurement of ²²⁴Ra and ²²⁶Ra activities in natural waters using a radon-in-air monitor[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(23): 4680-4683.
- [71] 国家环境保护总局.GB 11218—1989 水中镭的 α 核素的测定[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [72] Koide M, Bruland K W. The electrodeposition and determination of radium by isotopic dilution in sea water and in sediments simultaneously with other natural radionuclides[J]. *Anal Chim Acta*, 1975, 75(1): 1-19.
- [73] Ajemigbitse M A, Cannon F S, Warner N R. A rapid method to determine ²²⁶Ra concentrations in Marcellus Shale produced waters using liquid scintillation counting[J]. *J Environ Radioact*, 2020, 220-221: 106300.
- [74] Abdellah W M. Determination of radium-226 in rock samples by liquid scintillation counter[J]. *OJAppS*, 2019, 9(4): 270-284.
- [75] Thompson M A. Determination of ²²⁶Ra in fish using liquid scintillation analysis[D]. Canada: McMaster University, 2012.
- [76] Wallner G, Steining G. Radium isotopes and ²²²Rn in Austrian drinking waters[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2007, 274(3): 511-516.
- [77] Kehagia K, Potiriadis C, Bratakos S, et al. Determination of

- ^{226}Ra in urine samples by alpha spectrometry[J]. *Radiat Prot Dosimetry*, 2007, 127(1-4): 293-296.
- [78] Medley P, Martin P, Bollhöfer A, et al. ^{228}Ra and ^{226}Ra measurement on a BaSO_4 co-precipitation source[J]. *Appl Radiat Isot*, 2015, 95: 200-207.
- [79] Jia G, Torri G, Innocenzi P, et al. Determination of radium isotopes in mineral and environmental water samples by alpha-spectrometry[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2006, 267(3): 505-514.
- [80] Hodge V F, Laing G A. An evaluation of the inductively coupled plasma mass spectrometer for the determination of radium-226 in drinking water[J]. *Radiochimica Acta*, 1994, 64(3-4): 211-216.
- [81] Tsai T L, Lin C C, Wang T Y, et al. Application of ICP-QMS for the determination of ultra trace-levels of ^{226}Ra in geothermal water and sediment samples[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2010, 286(1): 145-154.
- [82] Wærsted F M, Jensen K A, Reinoso-Maset E, et al. High throughput, direct determination of ^{226}Ra in water and digested geological samples[J]. *Anal Chem*, 2018, 90(20): 12246-12252.
- [83] Park C J, Oh P J, Kim H Y, et al. Determination of ^{226}Ra in mineral waters by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry after sample preparation by cation exchange[J]. *J Anal At Spectrom*, 1999, 14(2): 223-227.
- [84] Sharabi G, Lazar B, Kolodny Y, et al. High precision determination of ^{228}Ra and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ isotope ratio in natural waters by MC-ICPMS[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2010, 294(2-3): 112-115.
- [85] Larivière D, Brownell D K, Epov V N, et al. Determination of ^{226}Ra in sediments by ICP-MS: a comparative study of three sample preparation approaches[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2007, 273(2): 337-344.
- [86] Xiao G, Liu Y, Jones R L. Determination of ^{226}Ra in urine using triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Radiat Prot Dosimetry*, 2020, 191(4): 391-399.
- [87] Yokoyama T, Nakamura E. Precise analysis of the $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ isotope ratio for short-lived U-series disequilibria in natural samples by total evaporation thermal ionization mass spectrometry(TE-TIMS)[J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19(6): 717-727.
- [88] Zhou Z, Zhao X, Cornett R J. An AMS method for measurement of radium-226 in drinking water[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*, 2019, 455: 271-275.
- [89] Zoriy M V, Varga Z, Pickhardt C, et al. Determination of ^{226}Ra at ultratrace level in mineral water samples by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *J Environ Monit*, 2005, 7(5): 514-518.
- [90] Tims S G, Hancock G J, Wacker L, et al. Measurements of Pu and Ra isotopes in soils and sediments by AMS[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*, 2004, 223-224: 796-801.