

气溶胶中²¹⁰Pb γ 谱法与PbSO₄沉淀放置方法比较

江淑瑜 肖李翔 余 晔 周肖肖

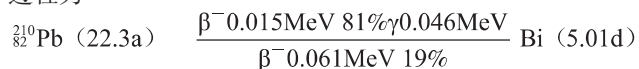
湖北省核与辐射环境监测技术中心 湖北 武汉 430061

摘要: 通过 γ 谱仪测量环境空气中的²¹⁰Pb的是一种物理分析方法,该方法能快速得到结果,理论上是可行,但由于²¹⁰Pb发射的 γ 射线能量较低(46.5keV)且发射概率较小(4.25%),标准源制作相对困难,导致探测效率较低,准确性有待确认。目前国内对²¹⁰Pb监测常采用化学分析方法,通过直接或者间接的方式测量,主要通过分离得到²¹⁰Pb,采用PbSO₄沉淀放置一段时间二者达到平衡,再测量生长的子体²¹⁰Bi的 β 计数,计算²¹⁰Pb的含量。气溶胶中²¹⁰Pb γ 谱仪直接测量方法和放射性化学方法得到PbSO₄沉淀放置平衡测量²¹⁰Bi β 计数,二者结果比较,得到 γ 谱法测量大体积气溶胶中²¹⁰Pb是可行的。

关键词: 气溶胶; ²¹⁰Pb; γ 谱仪; 化学分析

1 引言

²¹⁰Pb作为陆生放射性核素,其主要来源为地壳和海洋中的²²²Rn,²²²Rn是一种气体,所以²¹⁰Pb广泛的存在于大气环境之中,容易被人体吸入,并且²¹⁰Pb是一种高毒核素,吸入以后及易残存在人的骨髓当中。其衰变过程为



由衰变纲图可以看出²¹⁰Pb在衰变过程当中会放出 α 、 β 和 γ 三种不同的射线,这就为我们测量²¹⁰Pb含量提供了不同的方法。国内对气溶胶中²¹⁰Pb的测量现在没有相关标准。分析方法借鉴《水中Pb-210的分析方法》(EJ/T859-1994),通过化学方法处理测量其 α 或者 β 的计数^[1],前处理过程将气溶胶炭化然后通过马弗炉灰化溶解在盐酸溶液得到含²¹⁰Pb的水溶液,再按水中²¹⁰Pb的化学方法处理,测量其 β 衰变。另外一种通过 γ 射线测量,直接测量方法参照《环境空气 气溶胶中 γ 放射性核素的测定 滤膜压片 γ 能谱法》HJ1149-2020,此测量方法为物理方法,该标准详细规定了试剂和材料、仪器和设备、样品采集、样品制备的要求,通过 γ 谱法测量^[2],无需化学处理,快速测量,快速分析出结果,但²¹⁰Pb释放的 γ 射线在低能区,其最大的能量(46.5keV)的发射几率仅为(4.25%)且低能区有强力的自吸收能力,数据准确性有待进一步提高。由于国内和国外对气溶胶中²¹⁰Pb的测量现在并没有相关标准,但普遍采用4种化学分析方法能够比较准确的测量出低含量的²¹⁰Pb,通过比较,化学分析中离子交换能够确定²¹⁰Pb的全程化学回收率,通过非标方法确认选择以的方法PbSO₄沉淀放置平衡测量²¹⁰Bi β 计数的较多,结果的准确性较好,通过对气溶胶中²¹⁰Pb物理和化

学的分析结果进行对比,验证直通过 γ 谱直接测量大体积气溶胶中²¹⁰Pb是可行的。

2 实验部分

2.1 直接测量 γ 射线法

按照标准《环境空气 气溶胶中 γ 放射性核素的测定 滤膜压片 γ 能谱法》HJ1149-2020进行制样,对高纯锗选择宽能型或者N型谱仪分辨率高,使用气溶胶标准源进行效率刻度。

2.1.1 仪器

(1) Canberra BE6530 宽能型高纯锗 γ 能谱仪:探测器晶体直径91.5mm,厚度31.5mm;FWHM(122keV) $\leq 0.544\text{keV}$,对1332.5keV@⁶⁰Co $\leq 1.583\text{keV}$;相对效率65.7%。

(2) Canberra GC6020高纯锗 γ 能谱仪:探测器晶体直径67.7mm,厚度69.8mm;FWHM(122keV) $\leq 0.873\text{keV}$,对1332.5keV@⁶⁰Co $\leq 1.749\text{keV}$;相对效率62.0%。

2.1.2 材料

(1) 气溶胶滤膜:滤膜尺寸570mm*460mm,聚丙烯过滤介质层,下置一层聚丙烯纺丝粘合物支撑层。

(2) 压片机:最大输出30吨压力。

(3) 模具:内壁直径50mm。

(4) 气溶胶标准源:圆片状,尺寸为 $\phi 50*4.5\text{mm}$ 。

2.1.3.样品测量与仪器刻度

使用与滤膜压制得到的样品基材和尺寸相同的气溶胶标准源和对应标准源证书文件进行仪器的能量刻度和效率刻度。

通过超大流量气溶胶采样器,使用连续采样方式,使气溶胶采样体积超过10000m³,测量6个样品进,进行 γ

谱仪中 ^{210}Pb 分析, 测量结果见表2-1。

表2-1 气溶胶中 ^{210}Pb 射线法测量结果

序号	编号	分析体积/ m^3	$^{210}\text{Pb}/\text{mBq}\cdot\text{m}^3$	探测下限
1	样品1	14321.8	1.23	0.046
2	样品2	14464.8	1.29	0.024
3	样品3	41302.4	1.40	0.012
4	样品4	85861.6	1.19	0.006
5	样品5	57576.7	1.43	0.009
6	样品6	23167.4	1.27	0.018

2.2 化学方法分离 ^{210}Pb , 产生新的子体 ^{210}Bi , 达到平衡测量其计数

实验设备为低本底 α 、 β 测量仪, 型号为MPC9604。前期需要对该设备进行效率刻度, 取四个100mL烧杯, 分别加入2mL稳定铅(^{206}Pb)载体和12mL ^{210}Pb 标液、20mL0.1mol/L盐酸, 用强碱阴离子树脂进行吸附、解析, 效率刻度见表2-2;

表2-1 $^{210}\text{PbSO}_4$ 在MPC9604各探头的效率刻度

探头 编号	A道	B道	C道	D道
样品1	0.2738	0.2828	0.2804	0.2769
样品2	0.2636	0.2635	0.2675	0.2676
样品3	0.2915	0.2900	0.2855	0.2935
样品4	0.3106	0.3101	0.3059	0.3026
均值	0.2848	0.2866	0.28482	0.2851

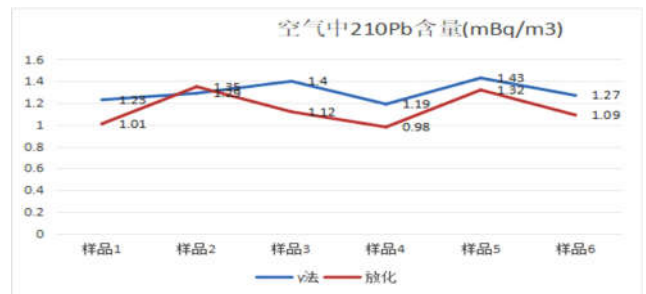
由于铅-210的半衰期为22.3年, 且通过 γ 谱仪测量的滤纸只进行烘干、折叠处理, 压缩等物理处理手段, 保证了样品的完整性, 所以通过 γ 谱仪测量后的气溶胶样品中的 ^{210}Pb 含量不会发生改变, 对其化学分析不产生影响。放射性化学分析需要通过炭化和灰化(5小时、 500°C)^[3]进行前处理, 将灰化的样品在硝酸中进行消解, 在电炉上加热, 多次提取上清液滤纸过滤, 最后将沉淀物一起过滤, 收集滤液, 将滤液通过强碱阴离子树脂分离, 去除 ^{210}Pb 中的子体 ^{210}Bi , 最后用去离子水洗脱出树脂中的 ^{210}Pb 。在溶液中加入饱和硫酸钠, 生成沉淀物质硫酸铅, 通过滤纸抽滤, PbSO_4 沉淀在滤纸上, 干燥后进行封装, 产生的子体 ^{210}Bi 被包裹在样品中, 计算等到 Pb 的含量。在进行分离和抽滤过程中避免不了 ^{210}Pb 的损失, 所以在进行化学方法分离的过程中需添加载体, 通过沉淀计算重量差, 得到化学回收率的多少保证数据的准确性。 PbSO_4 沉淀在滤纸上, 放置一个月, 产生的子体 ^{210}Bi 与 ^{210}Pb 达到平衡, 其他半衰期短的子体全部衰变完, 测量 ^{210}Bi 的 β 射线, 通过测量 β 计数、化学回收率、以及设备的效率刻度计算得到 ^{210}Pb 的含量, 测量结果见表2-2。

表2-3 气溶胶中 ^{210}Pb 化学方法测量结果

序号	编号	分析体积/ m^3	化学回收率	$^{210}\text{Pb}/\text{mBq}\cdot\text{m}^3$	探测下限
1	样品1	14321.8	89.76%	1.01	0.004
2	样品2	14464.8	106.35%	1.09	0.004
3	样品3	41302.4	92.47%	1.12	0.005
4	样品4	85861.6	88.97%	0.98	0.005
5	样品5	57576.7	109.23%	1.01	0.004
6	样品6	23167.4	88.78%	1.09	0.004

3 气溶胶中 ^{210}Pb 射线法和化学方法测量结果的对比

3.1 数据对比



3.2 数据分析

通过图3-1, 我们可以看到, 气溶胶采样按照采样超大流量采样器, 进行连续采样体积分布在 10000m^3 — 90000m^3 , 对同一个样品采用两种不同的分析方法测量, 保证了样品的一致性。气溶胶中 ^{210}Pb , 通过 γ 射线法直接测量和化学方法测量结果相差不大, 两种测量方法的结果相对偏差在2%~13%, 标准偏差在0.1~0.2之间, 但通过生成的 PbSO_4 沉淀方法与使用低本底MPC9604设备测量相比, 其探测下限比使用高纯锗 γ 谱仪低很多, 所以对于体积较小、含量低的气溶胶样品, 使用化学方法更好。

3.3 讨论

气溶胶中 ^{210}Pb 通过化学方法测量需要将样品进行前处理, 主要经过灰化、炭化、共沉淀、吸附、解析等过程提取气溶胶中的 ^{210}Pb 。其中灰化、炭化需要需要控制时间和温度, 保证样品中的有机物完成去除, 吸附、解析过程控制浓度和分离节点, 这几个关机步骤将会有部分损失, 但通过加标实验, 化学回收率可以计算, 必将影响到数据的准确性。而通过高纯锗谱仪直接测量, 不需要进行任何的化学处理, 不存在损耗, 其关键技术在于高纯锗谱仪的性能指标和效率刻度两个方面, 随着科学技术的不断发展, 高纯锗谱仪本底计数越来越低, 分辨率越来越高, 加上标准源的制作和无源效率刻度软件的开发使用的成熟, 高纯锗对一些能量较低、发射率较低的核素的测量也越来越准确。

4 实验结论

通过实验对比, 我们发现使用超大流量气溶胶采样

器收集空气中 ^{210}Pb 后,采用 γ 谱仪简单的制样就能快速的测定气溶胶中的 ^{210}Pb ,一般能够在24小时得到结果。而通过放射性化学分析,样品需要前处理,除去干扰,存在损失,过程复杂,一般需要30天左右才能得出结果,从上面结果可以看出,两种分析方法的结果较为接近,相对偏差小于20%,满足质量控制要求,且放射性化学分析方法化学通过回收率保准数据的可靠性,二者结果的准确性是可以保证,所以对于采样体积较大,建议可以选择 γ 能谱直接测量方法。但两种方法的结果的精确度还要进一步研究比较,提高其准确性,另外气溶胶采

样体积小,浓度低的样品还是需要采用放射性化学分析方法。

参考文献

- [1]张静,李周,李鹏翔,保莉,王瑞俊.气溶胶中 $\sim(210)\text{Pb}$ 的几种分析方法比较[J].四川环境,2017,36(169):01139-142.
- [2]王克斌,向元益,曹钟港,杨阳. γ 谱法测量环境中的 $\sim(210)\text{Pb}$ [J].核电子学与探测技术,2015,35(235):06 123-125.
- [3]常印忠,王世联,樊元庆,陈占营,刘蜀疆,李奇,王军.气溶胶样品中 $\sim 7\text{Be}$ 和 $\sim(210)\text{Pb}$ 的提取技术[J].核化学与放射化学,2010,32(127):06 57-60.