

# $^{90}\text{Sr}$ 在 SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒上的 吸附性能研究

宋志君, 张生栋\*, 丁有钱, 张积桥

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

**摘要:** 为了建立 SuperLig<sup>®</sup> 620 分离水中 $^{90}\text{Sr}$  的方法, 研究了接触时间、硝酸酸度、柠檬酸铵浓度、干扰核素等对 $^{90}\text{Sr}$  在 SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒上分配系数  $K_d$  的影响。在 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质中, 接触时间大于 30 min 时,  $K_d$  大于 1 000 mL/g。在  $c(\text{H}^+) > 1$  mmol/L 时, SuperLig<sup>®</sup> 620 不吸附 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{90}\text{Y}$ , 但可吸附 $^{133}\text{Ba}$ 。通过调节解吸时柠檬酸铵的浓度, 可排除 $^{133}\text{Ba}$  对 $^{90}\text{Sr}$  分离的干扰。研究了 SuperLig<sup>®</sup> 620 色层柱分离水中 $^{90}\text{Sr}$  的方法, 将样品调节至 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  上柱, 首先用  $10V_c$  (柱体积  $V_c = 0.1$  mL) 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗涤杂质, 然后依次用  $9V_c$  0.1 mol/L 柠檬酸铵、 $13V_c$  1.8 mol/L 柠檬酸铵解吸 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{133}\text{Ba}$ 。该流程对 $^{90}\text{Sr}$  的回收率大于 99%, 对主要干扰核素的去污因子大于  $3 \times 10^3$ , 适用于环境水中 $^{90}\text{Sr}$  的分析。

**关键词:** SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒;  $^{90}\text{Sr}$ ; 吸附性能

**中图分类号:** TL277

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-6931(2016)10-1741-07

**doi:** 10.7538/yzk.2016.50.10.1741

## Adsorption of $^{90}\text{Sr}$ on SuperLig<sup>®</sup> 620 Solid Phase Extraction Beads

SONG Zhi-jun, ZHANG Sheng-dong\*, DING You-qian, ZHANG Ji-qiao

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** For setting a procedure of separating  $^{90}\text{Sr}$  in aqueous using SuperLig<sup>®</sup> 620, the performance of SuperLig<sup>®</sup> 620 solid phase extraction beads for the adsorption of strontium in aqueous solution was studied. The influences of contact time, nitric acid concentration, strontium carrier and ammonium citrate concentration on distribution coefficient  $K_d$  were studied. The  $K_d$  is more than 1 000 mL/g when contact time is longer than 30 min in 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$ . The resin can not adsorb any other radionuclides except  $^{133}\text{Ba}$  when  $c(\text{H}^+) > 1$  mmol/L.  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{133}\text{Ba}$  can be eluted respectively using different concentrations of ammonium citrate. Based on the results, a separation procedure of  $^{90}\text{Sr}$  in environmental water samples using SuperLig<sup>®</sup> 620 solid phase extraction beads was presented. The optimal separation was found using a 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  load solution with a  $10V_c$  0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  to wash potential interferences. Then  $^{90}\text{Sr}$  was

收稿日期: 2016-02-23; 修回日期: 2016-07-08

作者简介: 宋志君(1982—), 女, 河南新乡人, 助理研究员, 硕士, 核燃料循环与材料专业

\* 通信作者: 张生栋, E-mail: zhangsd@ciae.ac.cn

eluted using 9V<sub>c</sub> 0.1 mol/L ammonium citrate. The yield of strontium is more than 99%, and the decontamination factor is more than  $3 \times 10^3$ .

**Key words:** SuperLig<sup>®</sup> 620 solid phase extraction beads; <sup>90</sup>Sr; adsorption

<sup>90</sup>Sr 主要来源于重核裂变,半衰期长( $T_{1/2} = 28.78$  a)、裂变产额高(5.76%)<sup>[1]</sup>。<sup>90</sup>Sr 和 Ca 属于同族元素,具有很强的亲骨性,且其子体核素 <sup>90</sup>Y 能放射高能  $\beta$  射线( $E_{\beta} = 2.28$  MeV),因此 <sup>90</sup>Sr 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<sup>[2]</sup>。基于上述原因,<sup>90</sup>Sr 属于高毒放射性核素,其分离分析是反应堆、乏燃料后处理厂液体流出物及其周边环境监测的重要内容之一<sup>[3]</sup>。

早期水中 <sup>90</sup>Sr 的分析方法有浓硝酸沉淀法<sup>[4]</sup>、HDEHP 溶剂萃取法<sup>[5]</sup>、离子交换分离法<sup>[6]</sup>等,这些经典方法准确、可靠,但步骤多、操作繁琐,随着新型 Sr 特效分离材料的开发,上述方法已基本不再使用。例如,Horwitz 等<sup>[7]</sup> 制备了一种负载冠醚的萃取色层树脂 Sr · Spec,实现了对 Sr 的高效、特性吸附,大幅简化了分离步骤。美国 3M 公司推出锶特效固相萃取片<sup>[8]</sup>,将结合了锶特效萃取剂的 SiO<sub>2</sub> 颗粒嵌入聚四氟乙烯纤维制成的薄片。应用时,将待测样品溶液通过固相萃取片,一个操作就在片上完成了对 <sup>90</sup>Sr 的浓集、纯化及测量源的制备,大幅减少了操作步骤,缩短了分析时间。杨素亮等<sup>[9]</sup> 对 Sr 固相萃取片的性能开展了系统研究,并建立了水中 <sup>90</sup>Sr 的分析方法。

SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒是美国 IBC 公司采用“分子识别技术”开发的一种新型 Sr 固相萃取颗粒。据报道<sup>[10-11]</sup>,该颗粒采用硅胶作为支撑体,配体为带有特定支链的冠醚。在分离 Sr 时,具有稳定性好、适用范围广、与干扰核素分离因子大等特点,但对于其详细性能文献报道很少。因此,本工作拟开展 SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒对 <sup>90</sup>Sr 的吸附性能研究,在此基础上提出利用 SuperLig<sup>®</sup> 620 色层柱分离水中 <sup>90</sup>Sr 的方法,并对该方法进行检验。

## 1 试剂和仪器

SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒,美国 IBC 公司生产,粒径 230~430 目。

<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 示踪剂,总比活度为 54.707 kBq/g,

0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 体系;<sup>239</sup>Pu 示踪剂,比活度为 489.6 Bq/g,1 mol/L HNO<sub>3</sub> 体系;<sup>137</sup>Cs 示踪剂,比活度约为 45 kBq/g,保存在去离子水中;<sup>133</sup>Ba 示踪剂,比活度为 27.6 kBq/g,保存在去离子水中。上述示踪剂均由中国原子能科学研究院生产。其他试剂均为分析纯。

<sup>90</sup>Sr、<sup>90</sup>Y 示踪剂制备:利用 HDEHP 树脂法从 <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 示踪剂中分离。取 <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 示踪剂 0.1 mL,过用 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 平衡过的 HDEHP 柱( $\phi 3$  mm  $\times$  20 mm),用 1.5 mL 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 洗涤,收集流出液,得到 <sup>90</sup>Sr 示踪剂;然后用 1.5 mL 6 mol/L HNO<sub>3</sub> 解吸,得到 <sup>90</sup>Y 示踪剂,转换到中性介质备用。<sup>90</sup>Sr、<sup>90</sup>Y 示踪剂的比活度约为 1.8 kBq/mL。

Sr 载体溶液配制:用去离子水溶解 24.1 g Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,定容至 100 mL,草酸锶法标定 Sr 的浓度<sup>[12]</sup>为 100.08 mg/g,使用时将其稀释到合适的浓度和介质条件。

DSP-Scint 井型 NaI(Tl)  $\gamma$  谱仪,美国 ORTEC 公司,本底计数率为 12 s<sup>-1</sup>;Tri-Carb CR-3170 型低本底液闪谱仪,美国 PerkinElmer 公司,本底计数率为 12 min<sup>-1</sup>;BP211D 型电子天平,德国 Sartorius 公司,感量为 10<sup>-5</sup> g;UV-1000/1100 型紫外-可见分光光度计,北京莱伯泰科有限公司。

## 2 实验方法

### 2.1 SuperLig<sup>®</sup> 620 对 Sr 的饱和吸附容量实验

在 15 mL 离心管中加入 0.05 g SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒,然后加入 5 mL 不同浓度的 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液(介质为 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub>)。手摇振荡 30 min,离心 2 min。定量取部分溶液于 5 mL 烧杯中,转化成中性介质。采用偶氮胂 III 分光光度法<sup>[13]</sup>分析 Sr 的浓度,计算得到水相中 Sr 的总量,进而计算树脂中 Sr 的浓度和树脂的吸附容量。

### 2.2 <sup>90</sup>Sr 在 SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒上的静态吸附实验

定量取约 0.05 g SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取

颗粒于塑料离心管中,加入不同浓度 HNO<sub>3</sub> 或柠檬酸铵溶液,最后定量滴加约 20 mg 纯<sup>90</sup>Sr 示踪剂。振荡,离心分相。定量取部分水相于液闪管中,待<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 衰变平衡后,加入 15 mL 液闪液,充分摇匀后用 Tri-Carb CR-3170 型低本底液闪谱仪测量。

### 2.3 干扰核素在 SuperLig<sup>®</sup>620 固相萃取颗粒上的静态吸附实验

定量取约 0.05 g SuperLig<sup>®</sup>620 固相萃取颗粒于塑料离心管中,加入不同浓度 HNO<sub>3</sub> 或柠檬酸铵溶液,最后定量加入<sup>137</sup>Cs、<sup>133</sup>Ba、<sup>239</sup>Pu 或<sup>90</sup>Y 示踪剂。振荡 30 min,离心分相。定量取 1 mL 水相。其中,<sup>137</sup>Cs、<sup>133</sup>Ba 用  $\gamma$  测量管盛装并用 NaI(Tl)  $\gamma$  谱仪测量;<sup>90</sup>Y、<sup>239</sup>Pu 用液闪管盛装,加入液闪液后用 Tri-Carb CR-3170 型低本底液闪谱仪测量。

### 2.4 不同放射性核素在 SuperLig<sup>®</sup>620 色层柱上的淋洗实验

用 SuperLig<sup>®</sup>620 固相萃取颗粒湿法装柱,柱规格为  $\phi 3$  mm  $\times$  15 mm。首先用 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 平衡色层柱,然后定量取含有<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y、<sup>133</sup>Ba、<sup>137</sup>Cs 或<sup>239</sup>Pu 示踪剂的溶液上柱(均调至 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 介质),用 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 洗涤,最后用 0.1 mol/L 柠檬酸铵解吸<sup>90</sup>Sr、1.8 mol/L 柠檬酸铵解吸<sup>133</sup>Ba。洗涤液和解吸液均每 0.2 mL 接 1 管。<sup>90</sup>Sr 用液闪管盛装,待<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 衰变平衡后,加入液闪液,充分摇匀后用 Tri-Carb CR-3170 型低本底液闪谱仪测量;<sup>90</sup>Y、<sup>239</sup>Pu 用液闪管盛装,加入液闪液后直接测量。<sup>133</sup>Ba、<sup>137</sup>Cs 用  $\gamma$  测量管盛装并用 NaI(Tl)  $\gamma$  谱仪测量。

### 2.5 分配系数计算

按照式(1)计算不同放射性核素在水相和 SuperLig<sup>®</sup>620 固相萃取颗粒间的静态分配系数:

$$K_d = \frac{A_s/m}{A_a/V} \quad (1)$$

其中: $K_d$  为分配系数, mL/g;  $A_s$  为放射性核素在 SuperLig<sup>®</sup>620 固相萃取颗粒上的活度, Bq;  $m$  为 SuperLig<sup>®</sup>620 固相萃取颗粒的质量, g;  $A_a$  为放射性核素在水相中的活度, Bq;  $V$  为水相体积, mL。

## 3 结果和讨论

### 3.1 SuperLig<sup>®</sup>620 对 Sr 的吸附性能

静态饱和吸附容量可用于表征材料对金属离子的吸附能力,通过接触时间对分配系数的影响可初步表征材料的吸附动力学。对于环境样品的分离,为了建立最佳的分离条件,需要研究溶液酸度或解吸液浓度对 Sr 和其他干扰核素分配系数的影响。

1) SuperLig<sup>®</sup>620 对 Sr 的静态饱和吸附容量

环境水中含有一定量的稳定锶<sup>[14]</sup>,稳定锶与待测的放射性核素<sup>90</sup>Sr 存在吸附竞争作用,所以,将 SuperLig<sup>®</sup>620 固相萃取颗粒应用于环境样品的分析前,必须测定该颗粒的饱和吸附容量。加入 Sr 的总量与颗粒上 Sr 的浓度关系示于图 1。可看出,SuperLig<sup>®</sup>620 对 Sr 的饱和吸附容量为  $(28 \pm 2)$  mg/g。

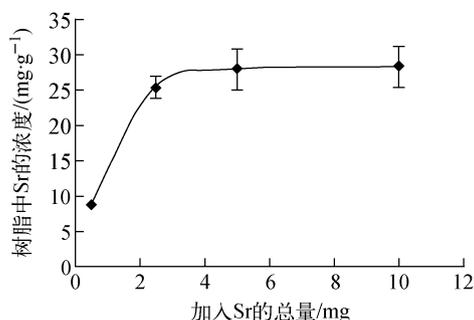


图 1 树脂中 Sr 浓度随水相中 Sr 含量的变化  
Fig. 1 Sr concentration on beads vs Sr amount in aqueous

SuperLig<sup>®</sup>620 对 Sr 的饱和吸附容量与 Sr · Spec 树脂(24 mg/g)的很接近。Sr · Spec 树脂的配体为二(特丁基环己基)-18-冠-6,因此,SuperLig<sup>®</sup>620 的配体有可能也是某种类型的冠醚。

2) 接触时间对<sup>90</sup>Sr 分配系数  $K_d$  的影响

按照 2.2 节实验方法,选择不同的接触时间, $K_d$  随接触时间的变化如图 2 所示。从图 2 可看出,随接触时间的增加, $K_d$  急剧上升,在 30 min 时  $K_d$  达到最大值,约为  $3 \times 10^3$  mL/g。随接触时间的继续增加, $K_d$  略有下降,但仍高于  $2 \times 10^3$  mL/g。

Wang 等<sup>[15]</sup> 在研究<sup>243</sup>Am 在多壁碳纳米管

上的吸附时发现,<sup>243</sup>Am 在多壁碳纳米管表面和内部均可形成非常稳定的络合物。吸附在表面的络合物会随着实验条件的改变而部分解吸,但内部络合物不会发生解吸现象。以此推测,<sup>90</sup>Sr 首先与固相萃取颗粒表面发生反应而被吸附。随接触时间的增加,<sup>90</sup>Sr 逐渐进入到固相萃取颗粒内部,形成稳定的络合物,因此分配系数逐渐升高直至达到饱和。接触时间继续增加时,吸附在表面的<sup>90</sup>Sr 离子或络合物不够稳定,溶解在水相中,造成分配系数略有下降。而固相萃取颗粒内部的冠醚配体可与 Sr 离子形成稳定的络合物,因此分配系数趋于稳定。下一步通过对 SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒结构的解析,可更准确地解释图 2 中的现象。

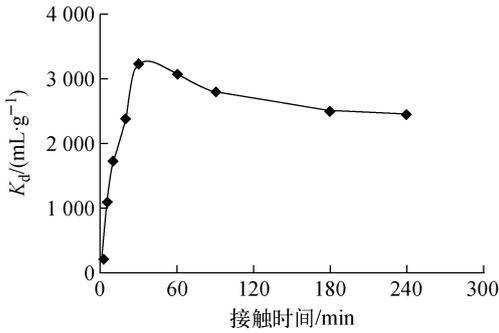


图 2 接触时间对  $K_d$  的影响

Fig. 2 Influence of contact time on  $K_d$

### 3) $\text{HNO}_3$ 浓度对<sup>90</sup>Sr 分配系数 $K_d$ 的影响

$\text{HNO}_3$  浓度对  $K_d$  的影响示于图 3。pH=5 时, $K_d$  为 130 mL/g。随硝酸浓度的增加, $K_d$  先增加后降低,但即使硝酸浓度高达 7.5 mol/L,  $K_d$  仍高于 100 mL/g。因此,硝酸浓度在  $10^{-5} \sim$

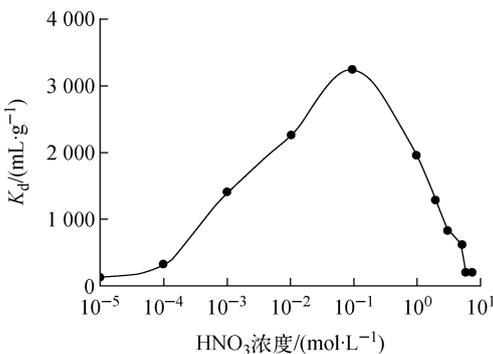


图 3  $\text{HNO}_3$  浓度对  $K_d$  的影响

Fig. 3 Influence of  $\text{HNO}_3$  concentration on  $K_d$

7.5 mol/L 范围时, SuperLig<sup>®</sup> 620 均可实现对<sup>90</sup>Sr 的有效吸附。由于 SuperLig<sup>®</sup> 620 可在弱酸中吸附<sup>90</sup>Sr,因此非常适合环境水中<sup>90</sup>Sr 的分离和分析。

对于其他两种常用 Sr 特效吸附材料 Sr·Spec 树脂和 Sr 固相萃取片, Sr·Spec 树脂在 3~5 mol/L  $\text{HNO}_3$  下吸附 Sr,然后用  $\text{H}_2\text{O}$  解吸;杨素亮等<sup>[9]</sup>的研究表明,在  $c(\text{HNO}_3) < 4.0$  mol/L 时, Sr 固相萃取片对<sup>90</sup>Sr 的回收率大于 99%,但对酸度更高时的行为未进行研究。可发现,相比 Sr·Spec 树脂, SuperLig<sup>®</sup> 620 可在更宽的酸度范围内实现对<sup>90</sup>Sr 的定量吸附,使用范围更广。在  $c(\text{HNO}_3) < 4.0$  mol/L 时, SuperLig<sup>®</sup>-620 和 Sr 固相萃取片对<sup>90</sup>Sr 的吸附行为相似,因此推测两者采用的冠醚类型也相近。但出于商业保密的原因,文献中未提到这两种材料的配体类型。

### 3.2 干扰核素在 SuperLig<sup>®</sup> 620 上的分配系数 $K_d$

在利用 SuperLig<sup>®</sup> 620 分离 Sr 时,可能产生的干扰核素有 K、Ba、Cs、Y 和 Pu。天然存在的放射性核素<sup>40</sup>K,可通过扣除本底进行校正。为判断 Ba、Cs、Y 和 Pu 4 种元素对分离 Sr 的影响,本工作分别用<sup>133</sup>Ba、<sup>137</sup>Cs、<sup>90</sup>Y、<sup>239</sup>Pu 作为示踪剂,研究了不同酸度下,上述 4 种核素在 SuperLig<sup>®</sup> 620 上的吸附规律。其中,<sup>90</sup>Y 是利用 HDEHP 萃取色层柱从<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 平衡溶液中分离得到的。

不同酸度下<sup>133</sup>Ba、<sup>137</sup>Cs、<sup>90</sup>Y、<sup>239</sup>Pu 在 SuperLig<sup>®</sup> 620 和水相间的  $K_d$  如图 4 所示。从图 4 可看出,在  $10^{-5} \sim 7.5$  mol/L  $\text{HNO}_3$  范围

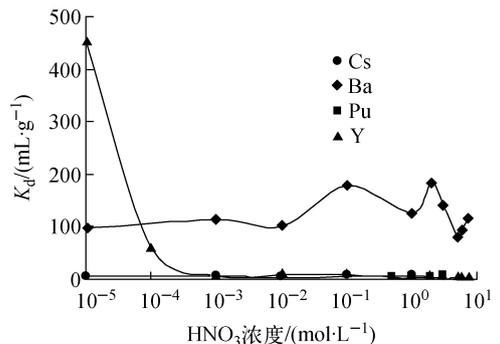


图 4  $\text{HNO}_3$  浓度对干扰核素  $K_d$  的影响

Fig. 4 Influence of  $\text{HNO}_3$  concentration on  $K_d$  of interference radionuclides

内, SuperLig<sup>®</sup> 620 不吸附 <sup>137</sup>Cs 和 <sup>239</sup>Pu。在  $c(\text{H}^+) > 1 \text{ mmol/L}$  时, <sup>90</sup>Y 不会吸附在颗粒上。随着酸度的降低, <sup>90</sup>Y 在 SuperLig<sup>®</sup> 620 上具有明显的吸附作用。以冠醚为配体的 Sr 特效吸附材料, 通过其大环内径和  $\text{Sr}^{2+}$  离子半径相近而实现对 Sr 的提取。Y<sup>3+</sup> 和  $\text{Sr}^{2+}$  的离子半径相差较大, 因此从原理上讲 SuperLig<sup>®</sup> 620 不应吸附 <sup>90</sup>Y。<sup>90</sup>Y 在不同材料上的吸附行很复杂。在  $\text{pH} < 6$  时, Y 主要以 Y<sup>3+</sup> 存在<sup>[16]</sup>, 不会产生沉淀, 因此推测在  $c(\text{H}^+) < 0.1 \text{ mmol/L}$  时, Y 可能形成了某种胶体而沉积在 SuperLig<sup>®</sup> 620 上。

<sup>90</sup>Sr 和 <sup>137</sup>Cs 均来自于重核裂变, 裂变产额和半衰期相近, 因此在有关 <sup>90</sup>Sr 分析的样品中通常含有 <sup>137</sup>Cs。<sup>137</sup>Cs 衰变产生 <sup>137</sup>Ba<sup>m</sup>。Ba 和 Sr 属于同族元素, 化学性质相近, 因此在有关 <sup>90</sup>Sr 的分离分析中, 须关注 Sr 和 Ba 的分离。从图 4 还可看出, 在  $10^{-5} \sim 7.5 \text{ mol/L HNO}_3$  浓度范围内, Ba 在 SuperLig<sup>®</sup> 620 上均有明显的吸附, 因此通过调节酸度无法实现 Sr 和 Ba 的分离。柠檬酸铵可与 Sr、Ba 形成络合物, 因此, 研究了不同柠檬酸铵浓度下, <sup>90</sup>Sr 和 <sup>133</sup>Ba 在 SuperLig<sup>®</sup> 620 上的  $K_d$ , 结果如图 5 所示。根据图 5, 在进行色层分离时, 可选择  $0.1 \text{ mol/L}$  柠檬酸铵作为 Sr 的解吸条件, 此时 Ba 仍吸附在柱上; 在柠檬酸铵浓度大于  $0.5 \text{ mol/L}$  时, 可将 Ba 解吸下来。

<sup>239</sup>Pu、<sup>137</sup>Cs、<sup>90</sup>Y, 而 <sup>133</sup>Ba 的干扰可通过控制解吸条件进行排除, 从而可获得纯的 <sup>90</sup>Sr 溶液。但在色层分离时, 还需具体考察洗涤液、解吸液的体积。因此, 将 SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒湿法装柱, 柱规格为  $\phi 3 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 。首先研究了 <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 的分离条件。色层柱用  $10V_c$  (柱体积  $V_c = 0.1 \text{ mL}$ )  $0.1 \text{ mol/L HNO}_3$  平衡, 然后定量取约  $20 \text{ mg } ^{90}\text{Sr-}^{90}\text{Y}$  溶液上柱, 用  $0.1 \text{ mol/L HNO}_3$  洗涤杂质, 用  $0.1 \text{ mol/L}$  柠檬酸铵解吸 <sup>90</sup>Sr。每一柱体积收集 1 个样品。<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 在 SuperLig<sup>®</sup> 620 色层柱上的淋洗曲线示于图 6, 可看出, 采用  $8V_c$   $0.1 \text{ mol/L HNO}_3$  洗涤时, <sup>90</sup>Y 可被完全洗涤下来; 采用  $9V_c$  柠檬酸铵解吸时, <sup>90</sup>Sr 的回收率大于 99%。

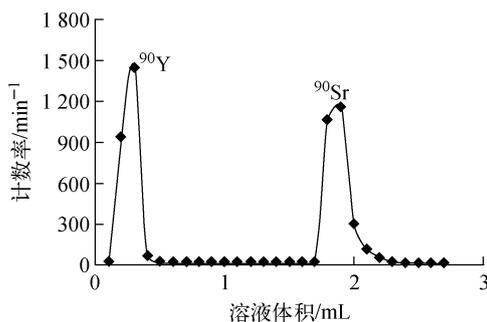


图 6 <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 在 SuperLig<sup>®</sup> 620 色层柱上的淋洗曲线

Fig. 6 Eluted curve of <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y on SuperLig<sup>®</sup> 620 column

<sup>137</sup>Cs 和 <sup>90</sup>Sr 均为裂变产物核素, 因此总是相伴而生的, 且 <sup>137</sup>Cs 的  $\gamma$  射线及其衰变产物 <sup>137</sup>Ba<sup>m</sup> 会干扰 <sup>90</sup>Sr 的测量。因此在分析 <sup>90</sup>Sr 时, 对 <sup>137</sup>Cs 和 Ba 的分离十分重要。在  $0.1 \text{ mol/L HNO}_3$  介质下, <sup>137</sup>Cs 直接通过, 但 Ba 会吸附在柱上。

根据 3.2 节, 为将 Ba 更快地解吸下来, 选择  $1.8 \text{ mol/L}$  柠檬酸铵作为 Ba 的解吸条件。<sup>137</sup>Cs、<sup>133</sup>Ba 和 <sup>239</sup>Pu 在柱上的淋洗曲线示于图 7。可看出, 用  $10V_c$   $0.1 \text{ mol/L HNO}_3$  洗涤后, <sup>137</sup>Cs、<sup>239</sup>Pu 被完全洗涤下来。用  $9V_c$   $0.1 \text{ mol/L}$  柠檬酸铵解吸 <sup>90</sup>Sr 时, Ba 仍吸附在柱上, 因此不会干扰 <sup>90</sup>Sr 的分析。采用  $13V_c$   $1.8 \text{ mol/L}$  柠檬酸铵解吸 Ba, 基本可定量回收 Ba, 回收率为 98%。

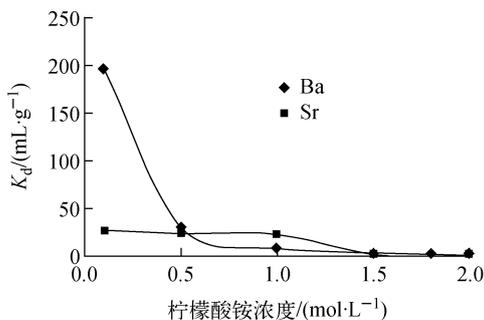


图 5 不同柠檬酸铵浓度下 Ba、Sr 的  $K_d$

Fig. 5 Influence of ammonium citrate on  $K_d$  of Ba and Sr

### 3.3 <sup>90</sup>Sr 及干扰核素在 SuperLig<sup>®</sup> 620 色层柱上的淋洗曲线

根据 3.1 节的结果, 在  $0.1 \text{ mol/L HNO}_3$  浓度下, SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒不吸附

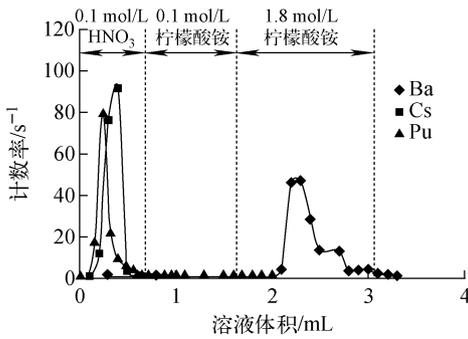


图7  $^{133}\text{Ba}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  在 SuperLig<sup>®</sup> 620 色层柱上的淋洗曲线

Fig. 7 Eluted curves of  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{239}\text{Pu}$  on SuperLig<sup>®</sup> 620 column

## 4 水中 $^{90}\text{Sr}$ 分析的推荐流程

根据上述实验结果,给出了水中 $^{90}\text{Sr}$ 分析的推荐流程。

1) 样品预处理:首先将环境水过滤,除去水中的颗粒物,然后将样品调节至0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质。

2) SuperLig<sup>®</sup> 620 湿法装柱:柱规格为 $\phi 3\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ ,用10V<sub>c</sub> 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  平衡色层柱。

3) 水中 $^{90}\text{Sr}$ 的分离:取预处理后的样品上柱,用10V<sub>c</sub> 0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  洗涤,除去主要干扰核素;然后用9V<sub>c</sub> 0.1 mol/L 柠檬酸铵解吸 $^{90}\text{Sr}$ ,用20 mL 液闪管收集解吸液。

4)  $^{90}\text{Sr}$ 的放射性测量:待 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ 衰变平衡后,在液闪管中加入15 mL 液闪液,摇匀后用低本底液闪谱仪测量。根据测量结果计算 $^{90}\text{Sr}$ 的含量和原液中 $^{90}\text{Sr}$ 的浓度。

## 5 流程检验

取50 mL 海河河水( $\text{pH} = 7.3$ ),过滤,然后用2 mol/L  $\text{HNO}_3$  调节样品至0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质,定量依次加入 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{133}\text{Ba}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 示踪剂(活度比约为1:1:1:0.01),得到模拟放射性样品。根据加入量得到模拟样品中 $^{90}\text{Sr}$ 的实际活度为4.5 Bq/mL。取3 mL 模拟样品,按照前文给出的推荐流程进行分析。分离后样品放置在HPGe  $\gamma$ 谱仪上进行测量,未观察到 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{133}\text{Ba}$ 的特征 $\gamma$ 峰,按照本底计算得到该流程对 $^{137}\text{Cs}$ 和 $^{133}\text{Ba}$ 的去污因子大于

$3 \times 10^3$ 。待 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ 平衡后,加入液闪液,测量 $^{90}\text{Sr}$ 的活度。 $^{90}\text{Sr}$ 的3次分析结果为:(4.41 ± 0.10)、(4.53 ± 0.11)、(4.50 ± 0.11) Bq/mL,平均值为(4.48 ± 0.06) Bq/mL,此结果在误差范围内与真实值相符合。

## 6 结论

1) 研究了 $^{90}\text{Sr}$ 在 SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒上的静态吸附性能。在0.1 mol/L  $\text{HNO}_3$  介质下,SuperLig<sup>®</sup> 620 对 Sr 的饱和和吸附容量为(28 ± 2) mg/g,  $K_d$  约为  $3 \times 10^3$  mL/g。

2) 研究了放射性核素 $^{133}\text{Ba}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{90}\text{Y}$ 在 SuperLig<sup>®</sup> 620 固相萃取颗粒上的静态吸附性能。在 $c(\text{H}^+) > 1\text{ mmol/L}$ 时,SuperLig<sup>®</sup> 620 不吸附 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{90}\text{Y}$ ,但可吸附 $^{133}\text{Ba}$ 。通过调节解吸时柠檬酸铵的浓度,可排除 $^{133}\text{Ba}$ 对 $^{90}\text{Sr}$ 分离的干扰。

3) 建立了 SuperLig<sup>®</sup> 620 色层柱分析 $^{90}\text{Sr}$ 的流程,并对流程进行了检验。该流程对 $^{90}\text{Sr}$ 的回收率大于99%,对主要干扰核素的去污因子大于 $3 \times 10^3$ ,可满足环境水中 $^{90}\text{Sr}$ 的分析要求。

## 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] 潘自强. 电离辐射环境监测与评价[M]. 北京:原子能出版社,2009:165-224.
- [4] SUNDENMANN D N, MEINKE C W. The radiochemistry of calcium strontium and barium, NAS-NS-3010[R]. USA: AEC, 1960.
- [5] 弋昌厚,李福德,张荣德. HDEHP 萃取测定铯-90的研究:正交实验选择 HDEHP 萃取的最佳条件[J]. 科学通报,1979,24(4):160-166. YI Changhou, LI Fude, ZHANG Rongde. Determination of  $^{90}\text{Sr}$  using HEDHP extraction: Optimization of HDEHP extraction conditions using orthogonal experimental design[J]. Chinese Science Bulletin, 1979, 24(4): 160-166 (in Chinese).
- [6] TERA F, MORRISON G H. Radiochemical separations by isotopic ion exchange[J]. Anal Chem, 1966, 38(8): 959-964.

- [7] HORWITZ E P, CHIARIZIA R, DIETA M L. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin[J]. *Solv Extr Ion Exch*, 1992, 10(2): 313-336.
- [8] 郭景儒. 用于放射性核素测量的固相萃取片技术[J]. *核科学与工程*, 2005, 25(1): 72-75.  
GUO Jingru. Solid phase extraction disk technique for analyzing radionuclides [J]. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, 2005, 25(1): 72-75(in Chinese).
- [9] 杨素亮, 丁有钱, 张生栋, 等. 固相萃取片分析环境中<sup>90</sup>Sr[J]. *核化学与放射化学*, 2014, 36(5): 305-309.  
YANG Suling, DING Youqian, ZHANG Shengdong, et al. Determination of <sup>90</sup>Sr in environmental water using Empore™ strontium rad disk[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2014, 36(5): 305-309(in Chinese).
- [10] 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 <sup>90</sup>Sr[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2009, 282: 623-628.
- [11] 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: 5 480-5 490.
- [12] 郭景儒. 裂变产物分析技术[M]. 北京: 原子能出版社, 2008: 167.
- [13] 刘道平, 彭碧玉. 偶氮肿Ⅲ光度法测定钢铁中微量铈[J]. *冶金分析*, 1987, 7(1): 13-16.  
LIU Daoping, PENG Biyu. Spectrophotometric determination of micro strontium in steel with arsenazo Ⅲ [J]. *Metallurgical Analysis*, 1987, 7(1): 13-16(in Chinese).
- [14] GB/T 14848-9 地下水质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [15] WANG X K, CHEN C L, HU W P, et al. Sorption of <sup>243</sup>Am(Ⅲ) to multi-wall carbon nanotubes[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(8): 2 856-2 860.
- [16] 宋志君, 丁有钱, 张生栋, 等. <sup>90</sup>Y 在不同材料容器壁上的吸附性能[J]. *核化学与放射化学*, 2010, 32(2): 118-120.  
SONG Zhijun, DING Youqian, ZHANG Shengdong, et al. Adsorption of <sup>90</sup>Y on experimental vessel wall[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2010, 32(2): 118-120(in Chinese).