

团 体 标 准

T/CIRA XXXXX—XXXX

应急情况下海水中锶-90 快速测量 技术规范

**Technical specification for rapid determination of Strontium-90
in seawater during emergency conditions**

（征求意见稿）

2022 年 9 月 7 日

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

发 布

目 次

目次..... I

前言.....II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 原理..... 1

4 试剂和材料..... 1

5 仪器和设备..... 2

6 探测效率..... 2

 6.1 钇-90 效率刻度所用化学回收率的确定..... 错误!未定义书签。

 6.2 纯锗-90、钇-90 刻度源制备 3

 6.3 锗-90-钇-90 混合刻度源制备 3

 6.4 锗-89 刻度源制备..... 3

 6.5 锗-89，锗-90 和钇-90 的切伦科夫计数和液闪计数效率 3

7 分析步骤..... 3

 7.1 样品前处理..... 3

 7.2 样品分离纯化:..... 3

8 测量..... 4

9 计算..... 4

 9.1 样品中锗-90 的含量计算: 4

 9.2 方法探测限

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国同位素与辐射行业协会提出并归口。

本文件起草单位：XXX、XXX。

本文件主要起草人：XXX、XXX。

应急情况下海水中锶-90 快速测量技术规范

1 范围

本文件规定了海水样品中锶-90 的放射分析方法，试剂和材料，仪器和设备，探测效率，分析步骤，测量方法和计算。

本文件适用于应急情况下对海水中的锶-90 进行快速测量。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

HJ 815-2016 水和生物样品灰中锶-90的放射化学分析方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

采用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NH_4Cl 做沉淀剂，在 NH_4^+ 离子存在下，样品中的锶和钙以碳酸盐的形式共沉淀，以使锶浓集。用稳定锶检测方法回收率，并校正数据，从而提高方法精密度和准确性。使用锶树脂分离样品中的放射性锶。若样品中含有锶-89，通过切伦科夫和液闪烁测量模式同时测定海水样品中锶-89和锶-90的方法。

5 试剂和材料

除非另有说明外，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

- 5.1 硝酸（ HNO_3 ）：65 %~68 %（m/m）。
- 5.2 硝酸溶液：8mol/L。
- 5.3 硝酸溶液：1mol/L。
- 5.4 硝酸溶液：6mol/L。
- 5.5 硝酸溶液：0.1mol/L。
- 5.6 硝酸溶液：0.05mol/L。
- 5.7 氨水（ NH_4OH ）：28 %~30 %（m/m）。
- 5.8 草酸：分析纯，99%。
- 5.9 饱和草酸溶液。
- 5.10 草酸溶液：0.5%。

- 5.11 硝酸 (3mol/L)-草酸溶液 (0.05mol/L): 取 191 mL 浓硝酸和 6.3 g 二水合草酸, 溶解于 800 mL 水中, 最后用水稀释定容到 1L。
- 5.12 过氧化氢 (H_2O_2): 30 %。
- 5.13 无水乙醇: 质量分数不低于 95%。
- 5.14 氯化铵: 分析纯, 99.5%。
- 5.15 碳酸铵: 分析纯, 40%。
- 5.16 饱和碳酸铵溶液。
- 5.17 锆树脂: 二叔丁基环己基并-18-冠醚-6, 100-150 μm 。
- 5.18 闪烁液, 由闪烁体和溶剂按一定比例配制, 或选用合适的商用闪烁液。
- 5.19 ^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液: 活度浓度值推荐 10.0Bq/g。需经国内外权威机构认定或计量检定机构检定, 并持有相应的活度浓度证明。
- 5.20 ^{89}Sr 标准溶液: 活度浓度值推荐 10.0Bq/g。需经国内外权威机构认定或计量检定机构检定, 并持有相应的活度浓度证明。
- 5.21 锆载体溶液(约 10 mg Sr/mL):
 - 5.21.1 配制方法: 称取 30.6g 氯化锆 ($\text{SrCl}_2 \cdot \text{rC}_2\text{O}$) 溶解于硝酸 (5.6) 中, 转入 1L 容量瓶内, 并用硝酸 (5.6) 稀释至刻度。
 - 5.21.2 标定方法: 取 4 份 2.00mL 锆载体溶液 (5.18) 分别置于烧杯中, 加入 20 mL 水, 用氨水 (5.7) 调节溶液 pH 至 8.0, 加入 5mL 饱和碳酸铵溶液 (5.16), 加热至将近沸腾, 使沉淀凝聚、冷却。用已称重的 G4 玻璃砂芯漏斗抽吸过滤, 用去离子水 and 无水乙醇 (5.13) 各 10mL 洗涤沉淀。在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 1h。冷却, 称重, 直至恒重。以 SrCO_3 形式计算锆的含量。
- 5.22 钇载体溶液(约 10 mg Y/mL):
 - 5.22.1 配制方法: 称取 43.1g 硝酸钇 [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 加热溶解于 100mL 硝酸溶液 (5.4) 中, 转入 1L 容量瓶内, 用水稀释至刻度。
 - 5.22.2 标定方法: 取 4 份 2.00mL 钇载体溶液 (5.22) 分别置于烧杯中, 加入 30 mL 水和 5 mL 饱和草酸溶液 (5.9), 用氨水 (5.7) 调节溶液 pH 至 1.5。在水浴中加热, 使沉淀凝聚。冷却至室温。沉淀过滤在置有定量滤纸的三角漏斗中, 依次用去离子水、无水乙醇 (5.13) 各 10mL 洗涤。取下滤纸置于瓷坩埚中, 在电炉上烘干, 炭化后, 置于 900 度马福炉中灼烧 30 min。在干燥器中冷却。称重, 直至恒重。以 Y_2O_3 形式计算钇的含量。
- 5.23 碳酸锆: 分析纯, 99%。

6 仪器和设备

- 6.1 液体闪烁计数器。
- 6.2 分析天平: 灵敏度为 0.0001 g。
- 6.3 离心机: 最大转速 4000r/min, 容量 100mL $\times$ 4。
- 6.4 色谱柱: 直径 1 - 1.5 cm, 体积 2 mL 树脂。
- 6.5 低钾液闪瓶 (20mL)。
- 6.6 隔膜真空泵
- 6.7 真空箱: 12 位
- 6.8 实验室常用仪器和耗材。

7 探测效率

7.1 纯锶-90、钇-90 刻度源制备

^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液加入锶钇载体溶液烘干，硝酸溶解后，经锶树脂分离，取淋洗液用于钇-90的刻度，取洗脱液用于锶-90的刻度。

7.1.1 在 100mL 烧杯中称量 ^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液（5.19）的质量（总活度约 20Bq），加入 1 mL 锶载体溶液（5.21）和 1mL 钇载体溶液（5.22），用加热板加热蒸至近干，使用 10mL 硝酸溶液（5.2）将残留物溶解；

7.1.2 根据 8.2 部分分离纯化 Sr/Y；

7.1.3 收集含有 Y 的过柱液和淋洗液，采用 8.3.2 步骤校正 Y 的化学回收率；

7.1.4 分 2 次用 4mL 的去离子水洗脱锶，作为锶洗脱液（如果采用重量法校正化学回收率，可加大洗脱锶步骤的水体积）；采用 8.3.1 步骤校正 Sr 的化学回收率；

7.1.5 沉淀用 8mL 硝酸（5.6）溶解，转移到 20mL 低钾玻璃瓶内。

7.2 锶-90-钇-90 混合刻度源制备

7.2.1 取适量（总活度约 20Bq） ^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液至 20mL 低钾玻璃瓶，使用加热板蒸发溶液至近干；

7.2.2 加入几滴硝酸（5.1）溶解，然后用使用加热板蒸发溶液至近干；

7.2.3 加入 8mL 硝酸（5.6）和 13mg 无锶-90 的碳酸锶（5.23）摇匀，溶解，转移到 20mL 低钾玻璃瓶内；

7.2.4 锶-90-钇-90 混合源的总计数效率中减去钇-90 的计数效率，计算锶-90 的切伦科夫计数效率。

7.3 锶-89 刻度源制备

7.3.1 取适量（约 50Bq）锶-89 标准溶液（5.20）至 20mL 低钾玻璃瓶内；

7.3.2 加入 1mL 锶载体溶液（5.21），摇匀；

7.3.3 使用加热板加热蒸发溶液至近干；

7.3.4 加入几滴硝酸（5.1）溶解残留物，然后使用加热板加热蒸发溶液至近干；

7.3.5 加入 8mL 硝酸（5.6）和 13mg 无锶-90 的 SrCO_3 （5.23）摇匀，溶解，转移到 20mL 低钾玻璃瓶。

7.4 锶-89，锶-90 和钇-90 的切伦科夫计数和液闪计数效率

由于液闪谱性能不同，所以再进行效率校正和测量时，需根据仪器的具体性能选取合适的测量窗口。以 Hidex 300SL 为例，在窗口（20-350 个通道）处，以切伦科夫计数模式测量样品。在切伦科夫计数模式下计数源后，将源与 12 毫升闪烁液混合，然后在高能量闪烁计数模式下测量样品，在窗口（100-800 个通道）测量 100 分钟。分别计算锶-89，锶-90 和钇-90 在切伦科夫计数和液闪计数模式下的计数效率。

8 分析步骤

8.1 样品前处理

8.1.1 取海水 0.1 L，用硝酸（5.1）调节至 $\text{pH}=2.0$ ，加入 1mL 锶载体溶液（5.21）。

8.1.2 充分搅拌后，用氨水（5.7）调节溶液的 pH 至 8~9，加热至 50℃ 左右，按照每升水样加入 5g 氯化氨（5.14），搅拌到固体溶解后，再按每升水样加入 8g 碳酸铵（5.15）。

8.1.3 继续加热至接近沸腾，冷却，静置。

8.1.4 弃去上清液，用与沉淀体积相等的硝酸（5.1）溶解溶解，溶液控制在 20mL 左右，备用。

8.2 样品分离纯化

- 8.2.1 锶色谱柱预处理：按照注射器、2×2 mL 锶树脂柱、流速调节阀、连接隔膜真空泵的真空箱的顺序，连接固相萃取装置；使用 50mL 离心管承接液体；先后使用 10mL 去离子水、10mL 硝酸（5.2），预处理树脂柱，流速为 3mL/min。
- 8.2.2 将 8.1.4 中样品液通过倾倒或塑料吸管将样品转移到相应的注射器中，以 1~3mL/min 的流速流过 Sr 树脂柱。
- 8.2.3 用少量硝酸（5.2）冲洗烧杯，将洗液转移到相应的注射器中，以 1~3mL/min 的流速流过 Sr 树脂柱。
- 8.2.4 将 30mL 硝酸（5.2）转移至注射器，以 1~3mL/min 的流速流过 Sr 树脂柱。
- 8.2.5 加入 5mL 硝酸溶液（5.3）到注射器中，以 1~3mL/min 的流速流过 Sr 树脂柱，抽干树脂。记录时间作为锶钇分离时间。
- 8.2.6 使用 8mL 去离子水洗脱锶（如果后续对洗脱液进行重量法操作，可将洗脱液体积增大至 10-20mL）；使用 8.3.1 方法计算锶的化学回收率。
- 8.2.7 将沉淀用 8mL 硝酸（5.6）溶解，溶液转移至低钾玻璃瓶内。

8.3 化学回收率校正

8.3.1 Sr 的回收率校正

使用氨水（5.7）调节收集的锶洗脱液 pH 值约为 7；加入 5mL 饱和碳酸铵（5.16），加热搅拌，冷却至室温；转移到铺有已称重的滤纸的可拆卸式漏斗中，抽吸过滤，依次用去离子水 and 无水乙醇（5.13）各 10mL 洗涤沉淀；沉淀 110℃干燥 30min，冷至室温，称至恒重，计算锶的化学回收率。

8.3.2 Y 的回收率校正

将 Y 洗脱液蒸至近干；添加少量硝酸（5.1），再滴加数滴 H_2O_2 （5.12），消解溶液中的有机成分；蒸发至近干；使用硝酸（5.1）溶解残留物；加入 5mL 草酸溶液（5.9），用氨水（5.7）调节溶液的 pH 值至 1.5~2.0，沸水浴中加热 30 min 后放至冷却；将沉淀过滤至滤纸上，依次用草酸溶液（5.10）、去离子水、无水乙醇（5.13）洗涤沉淀；取下滤纸置于已恒重的瓷坩埚中，在电炉上烘干炭化后置于 800℃马弗炉中灼烧 30min，在干燥器中冷却至室温，称至恒重，以 Y_2O_3 形式计算钇的化学回收率。

如不采取重量法进行化学回收率校正，可采用 AAS、ICP-AES/ICP-OES、和 ICP-MS 等技术校正 Sr 和 Y 的化学回收率。

9 测量

- 9.1 分别设定 Cerenkov 测量和液闪测量的窗口。
- 9.2 在切伦科夫模式下测量样品溶液的切伦科夫计数。采用多次重复测量，第一次测量样品数据舍弃。（该步是为了测量锶-89 的切伦科夫计数，若已知不存在锶-89，可跳过该步骤）
- 9.3 向剩余溶液中加入 12 mL 液体闪烁液，盖盖并摇匀。在液闪模式下测量样品计数。为了减小测量误差，在切伦科夫计数测量后尽快完成该步骤。

10 计算

10.1 样品中锶-90 的含量计算

$$A_{t1}^{Sr90} = \frac{N_{t2}^s \cdot \varepsilon_c^{Sr89} - N_{t1}^c \cdot \varepsilon_s^{Sr89} \cdot f_3}{\varepsilon_c^{Sr89} \cdot \varepsilon_s^{Sr90} + \varepsilon_c^{Sr89} \cdot \varepsilon_s^{Y90} \cdot f_2 - \varepsilon_s^{Sr89} \cdot \varepsilon_c^{Sr90} \cdot f_3 - \varepsilon_s^{Sr89} \cdot \varepsilon_c^{Y90} \cdot f_1 \cdot f_3} \quad (1)$$

$$a_t^{Sr90} = \frac{A_{t1}^{Sr90}}{r \cdot V} \cdot e^{\lambda_{Sr90} \cdot (t_1 - t)} \quad (2)$$

其中： a_t^{Sr90} 为海水中锶-90 的活度浓度，Bq/L；

A_{t1}^{Sr90} 为切伦科夫测量模式计数时的锶-90 活度，Bq；

t 为参考日期；

t_0 为锶分离时间；

t_1 为切伦科夫测量模式测量时的时间；

t_2 为液闪测量模式测量时的时间；

f_1 为钇-90 从锶钇分离到切伦科夫模式测量时的校正因子， $f_1 = 1 - e^{(-\lambda_{Y90} \cdot (t_1 - t_0))}$ ；

f_2 为钇-90 从锶钇分离到液闪模式测量时的校正因子， $f_2 = 1 - e^{(-\lambda_{Y90} \cdot (t_2 - t_0))}$ ；

f_3 为锶-89 从切伦科夫模式测量时到液闪模式测量时的衰变校正因子， $f_3 = e^{(-\lambda_{Sr89} \cdot (t_2 - t_1))}$ ；

λ_{Y90} 为钇-90 衰变常数；

λ_{Sr89} 为锶-89 衰变常数；

N_{t1}^c 为切伦科夫测量模式下的净计数率，cps；

N_{t2}^s 为液闪测量模式下的净计数率，cps；

r 为锶的化学回收率；

ε_c^{Sr89} 为锶-89 在切伦科夫测量模式时的计数效率；

ε_c^{Sr90} 为锶-90 在切伦科夫测量模式时的计数效率；

ε_c^{Y90} 为钇-90 在切伦科夫测量模式时的计数效率；

ε_s^{Sr89} 为锶-89 在液闪测量模式时的计数效率；

ε_s^{Sr90} 为锶-90 在液闪测量模式时的计数效率；

ε_s^{Y90} 为钇-90 在液闪测量模式时的计数效率；

V 为海水体积，L。

10.2 方法探测限

$$LLD = 2 \cdot ku(0) + \frac{k^2}{a_t^{sr}} (u^2(a_t^{sr}) - u^2(0)), \quad \text{Bq/L}$$

其中：

k ：常数，1.645；

$u(0)$ ：样品放射性活度为 0 时的不确定度；

a_t^{sr} ：锶的活度浓度，Bq/L。