

样品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值的测定及其在环境放射性监测中的应用

马 俊 杰 韩 寿 岭

(辽宁省劳动卫生研究所)

摘要 本文报道辽宁省 18 种不同环境样品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值的测定。结果表明,粮食、蔬菜类食品的比值范围在 2.6—9.7,均值为 4.8;饮用水的比值范围在 0.36—0.45,均值为 0.40。土壤、矿石和磷肥等以矿物质为主的样品的比值范围为 0.86—1.10,均值为 0.98。讨论了在环境放射性监测方面,样品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值应用的现状和前景。

关键词: ^{226}Ra ; ^{238}U ; 比值测定。

近年来,国家颁布了一系列放射卫生标准。纵观这些标准可以看出,欲监测的核素大多数涉及 ^{226}Ra 和 ^{238}U 。 ^{238}U 是铀系的始核素。在样品中,只有达放射性平衡时, ^{226}Ra 的放射量才与 ^{238}U 相等。但在诸多种环境样品中的 ^{226}Ra 与 ^{238}U 不都是处于平衡状态。尽管如此,只要通过实验研究确定不同类样品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值,做较方便、快速的铀的测定,便可以通过计算得到样品中 ^{226}Ra 的含量,从而达到事半功倍的效果。本文研究我们参加全国调查及日常监测中的大量数据,确定了多种样品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值,并对其在环境放射性监测中应用的现状和前景进行了探讨。

一、材料与方法

1. 样品来源与测定方法

1981—1985 年间,我们参加了全国食品、水和土壤的放射性水平调查。按照统一的布点、采样原则采集和处理样品,并对所采集的样品进行了天然放射性核素的测定,所用分析方法经过全国比对^[1]。对食品和水,铀分析采用 TOPO 萃取-荧光测定法、 ^{226}Ra 分析采用射气法。对土壤、矿石和磷肥等样品,采用 γ 谱分析法。

2. 数据处理

(1) 水和食品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值的计算

考虑到便于与全国及其它省 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值的比较,辽宁省的食品和水样中的比值用同种样品 ^{226}Ra 、 ^{238}U 含量的均值 $\pm$ 标准差,通过误差传递公式

$$\frac{n_a}{n_b} \left[1 \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{n_a} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{n_b} \right)^2} \right]$$

计算得到^[2]。

(2) 土壤、矿石和磷肥等矿物样品的 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值计算方法

先分别计算出每个样品的比值,然后由诸个比值算得比值的均值和标准差。

3. 转换系数

在计算中,使用了如下的转换系数,1 μg 天然铀的放射量为 0.0122 Bq。

二、结果与讨论

1. 各类样品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值

辽宁省 13 种食品和 5 种水样的 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值列入表 1,6 种矿物类样品的比值列入表 2。由表 1 可见,辽宁省的粮食、蔬菜中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值范围为 2.6—9.7,均值为 4.8,略高于全国平均比值 3.1;鱼、肉、

表 1 食品和水中的 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值

样品种类		辽宁值		全国值 ^[3]		广东高本底地区值 ^[4]	
		<i>n</i>	$\bar{x} \pm sD$	<i>n</i>	$\bar{x} \pm sD$	<i>n</i>	$\bar{x} \pm sD$
粮食类	大米	4	3.0±0.6	220	2.8±0.6	1	73.4±7.3
	面粉			207	4.1±0.8		
	玉米	12	2.9±2.3	107	3.0±0.9		
	高粱	12	6.0±4.2	37	3.2±1.0		
	黄豆	9	6.0±3.6	119	4.5±0.9	1	62.4±37.6
蔬菜类	红薯			72	4.2±3.8	1	26.9±8.1
	白菜	12	3.8±3.8	188	1.4±1.3	1	24.0±4.1
	萝卜	11	4.1±3.8	172	4.1±3.3	1	16.2±3.4
	菠菜			60	1.7±1.4		
	土豆	5	2.6±1.8	118	1.3±1.3	1	97.0±27.5
肉、蛋、果	茄子	7	9.7±7.8	155	3.7±4.4		
	猪肉	4	5.4±5.4	123	2.1±0.4	1	3.5±1.8
	鸡蛋	4	39.7±27.5	133	13.1±2.6	1	274.3±27.4
	牛奶			71	2.2±0.4		
	淡水鱼			132	3.0±0.9	1	5.4±1.4
水源	海鱼*	10	1.9±4.0	28	10.0±3.4		
	苹果	2	3.3±2.0	41	3.7±4.8		
	茶叶	1	7.4±1.1	33	7.7±6.2	1	22.4±40.3
	自来水	63	0.36±0.51	615	0.57±0.64		
	井水	39	0.45±0.37	674	0.31±0.28		
	江河水	4	0.50±0.39	482	0.43±0.10		
	温泉水	2	10.1±8.9	78	3.1±5.8		
	近海海水*	55	0.24±0.22	88	0.20±0.08		

* 为参加统计的样品数。

* 辽宁近海海水、海鱼的比值由文献[5]的数据算得的。

表 2 辽宁省矿物类样品 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值

样品名称	样品数	平均含量 ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)		$^{226}\text{Ra} : ^{238}\text{U}$
		^{226}Ra	^{238}U	
土壤	40	31.6	32.1	0.98±0.05
铝矿石	21	328	380	0.86±0.17
磷矿石	20	97.0	96.2	1.01±0.15
水泥	6	42.5	42.9	1.00±0.15
粉煤灰	18	82	88	0.93±0.09
磷肥	21	108	98	1.10±0.23

蛋类食品中,鸡蛋比值最高(39.7),高于全国均值 13.1。从总体上看,辽宁省粮食、蔬菜、肉蛋等食品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值较全国均值略高,但远低于广东晋江高本底地区相应样品的比值。在 8 种可比的样品中,除了猪肉的比值相近外,其它 7 种样品明显高于辽宁省的比值,其中大米、土豆的比值分别

为辽宁省的 24.5、37.3 倍。这是因为该地区 U 含量较高,而生物对 ^{226}Ra 的吸收远大于 ^{238}U 所致。

由表 1 还可见,水源中除温泉水外,3 种水源 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值范围为 0.36—0.50,均值为 0.42。辽宁近海海水的比值为 0.24±0.22,与陆地水源相当。应该指出,某些温泉水中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值较高,如辽宁熊岳温泉水的比值高达 19.0。

由表 2 可见,土壤、矿石、磷肥等以矿物质为主的样品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值范围在 0.86—1.10,均值为 0.98。土壤中的比值与山东黄河口土壤中的比值 0.99^[6] 相一致。

综上所述,就辽宁省各类样品而言,可以得出如下结论: 样品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值,食品>1.0,矿物质类=1.0,饮用水<1.0。

表 3 各省(区)食品及饮水中 $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ 值的比较

分 类	省(区)	饮用水		食品	
		单一值	$\bar{x} \pm sD$	单一值	$\bar{x} \pm sD$
I	广东 福建	10.4	7.9 ± 2.5	12.0	11.7 ± 0.3
		5.4		11.4	
II	广西	3.2	2.1 ± 0.9	3.7	5.7 ± 2.3
	湖北	2.0		8.4	
	浙江	1.6		4.1	
	吉林	2.9		8.0	
	青海	1.0		4.2	
III	黑龙江	0.52	0.47 ± 0.05	2.8	4.8 ± 2.8
	江西	0.50		9.6	
	湖南	0.45		5.1	
	河南	0.49		3.7	
	辽宁	0.38		3.0	
IV	北京	0.26	0.17 ± 0.05	1.7	3.8 ± 1.7
	四川	0.20		4.9	
	江苏	0.19		5.8	
	西藏	0.15		5.1	
	内蒙	0.14		2.6	
	宁夏	0.13		1.7	
	安徽	0.11		4.6	
V	天津	0.09	0.06 ± 0.02	0.87	2.04 ± 1.04
	山西	0.09		1.87	
	云南	0.08		3.17	
	新疆	0.07		0.93	
	甘肃	0.05		2.21	
	河北	0.04		1.02	
	山东	0.04		2.78	
	陕西	0.04		3.45	

按其大小顺序排列是食品 > 矿物类样 > 水样。

2. 食品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值与饮水中比值的关系

文献[3]中给出了全国各省(区)食品和水中 ^{226}Ra 和 ^{238}U 含量。但由于各地对水源的调查种类不尽相同,加之有些水源如温泉水 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值很高,不能代表一般水平,不宜参加统计。饮用水(包括城镇自来水和农村井水)的来源是地下水和地表水,基本上可以代表一个地区的水平。为此,对中华放射医学与防护杂志 8 卷增刊(1988)中各省

(区)的饮水中的 ^{226}Ra 和 ^{238}U 含量重新进行了统计、运算,并计算得到了全国各地饮水中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值。

各省(区)食品和饮水中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值列入表 3。由表 3 可见, I 类地区至 V 类地区,就总体而言,随着饮水中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值的减少,其食品中的比值亦递减。换言之,饮水中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值较高的省(区),其食品中的比值亦较高。如饮水中比值最高的广东、福建(10.4、5.4),该两省食品中的比值亦最高(12.0、11.4)。饮水中比值较低的天津、山西等八省(区),饮水中的平均比值为 0.06,其食品中的平均比值也只有 2.04。

纵览表 3 中 27 省(区)的数据可见,各地食品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值均大于各省(区)饮水中的比值。这是由于生物体在其生长发育过程中与水的关系密不可分,加之动植物对 ^{226}Ra 的吸收较 ^{238}U 强。因为 Ra 是 Ca 的同族元素,而 Ca 又是生物体的主要常量元素、 ^{226}Ra 同 Ca 一起被生物体所吸收。因此,食品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值较高。

三、样品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值在环境放射性监测中的应用现状及前景

1. 应用现状

^{226}Ra 与 ^{238}U 比值现已应用在“磷肥放射性镭-226 限量卫生标准”中。该标准在附录 C 中指出:“产品天然铀含量的检验结果若低于 30 ppm,即可以认为符合本标准第 2 条的规定,不再作 ^{226}Ra 的测定。”^[7]标准中的上述条款是基于如下两点: 其一是磷肥中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值一定,其二是作磷肥样品 U 的分析要比作 ^{226}Ra 的分析简便、快速。例如,测得某送检磷肥样品的天然 U 含量为 29 ppm,即 ^{238}U 含量为 $353.8 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由表 2 知,磷肥中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值为 1.10,则可算得该磷肥的 ^{226}Ra 含量为 $389.2 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$,低于标准中规定的 $500 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的水平。

2. 应用前景

我国幅员辽阔,各地自然情况相差很大,环境样品的种类亦不尽相同。因此,在环境放射性监测中,应用统一的 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值的可能性受到限制。然而,各地放射监测部门,只要对多年积累的数据资料进行必要的补充和完善,便可以得出本地区各种样品 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值。在正常情况下,应用该比值,便可以由铀分析的结果推算得到样品中 ^{226}Ra 的含量。例如,辽宁省内一送检的井水样品,欲作 ^{226}Ra 、 ^{238}U 的测定。则只作 U 的测定,便可以给出两个核素的结果。经测定,该水样 U 含量为 $2.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,则样品中 ^{226}Ra 含量 $A(\text{Bq} \cdot \text{L}^{-1})$ 可计算得到:

$$A = 2.1 \times 0.0122 \times 0.45 = 1.15 \times 10^{-2}$$

式中,0.45 为辽宁井水中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 的比值。

由此计算得到的该水样中 ^{226}Ra 含量的最大相对误差为 82%,其值范围在 $(0.2-2.1) \cdot 10^{-2} \text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$,低于饮水中 ^{226}Ra 限量标准 $1.1 \text{Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ 近百倍。因此,对于执行

相应的标准而言是可行的。

通过上面的论述可以确信,样品中 ^{226}Ra 与 ^{238}U 比值在环境放射性监测工作中具有广阔的前景。但这一比值的确定必须在进行了较大量的调查研究之后。随意借用其它地区某种样品的比值来推算当地样品中 ^{226}Ra 含量的做法是不足取的。

参 考 文 献

- [1] 胡爱英等,中华放射医学与防护杂志,8(增刊),20(1988).
- [2] 环境放射性监测方法编写组,环境放射性监测方法,第125页,原子能出版社,北京,1977.
- [3] 刘玉兰等,中华放射医学与防护杂志,8(增刊),1(1988).
- [4] 张景源等,中国食品放射性水平及所致内剂量,第160、190页,中国环境科学出版社,北京,1989.
- [5] 李树庆等,中国近海放射性水平,第7、95页,海洋出版社,北京,1987.
- [6] 刘志和等,中华放射医学与防护杂志,9(2),263(1989).
- [7] 中华人民共和国国家标准 GB8921-88,磷肥放射性镭-226限量卫生标准,第6页.

(收稿日期: 1990年1月12日)

GC-ECD 检测水中有机氯和有机磷农残研究

陈 清 火

(河南省环境水文地质总站)

摘要 本文研究 GC-ECD 同时检测水体中十二个有机氯农药和有机磷农药组分的最佳测试条件。在选定的测试条件下,方法检测下限达 0.2ng/L (α -666) 和 0.8ng/L (甲基-1605),线性范围均达 10^3 数量级,水样加标回收率在 82.5—100% 之间。

关键词: GC-ECD; 水; 有机氯和有机磷农药。

环境样品中有机农药残留量测定已有许多报道^[1-3]。有机氯农药和有机磷农药需分别用气相色谱法进行测定,而且测试时间较长。本工作旨在建立一种高灵敏、高选择性、快速、简便的测试方法,以适应水中有机农药残留量的检测。笔者详细研究了填充柱色谱分离,电子捕获检测器(ECD)同时测定水

体中 α -666、 β -666、 γ -666、 δ -666、 P 、 P' -DDD、 P 、 P' -DDE、 O 、 P' -DDT、 P 、 P' -DDT、乐果、马拉硫磷、甲基-1605 和 1605 的测试条件,探讨了这十二种农药组分的电子捕获机理,表明所检测的农药组分电子捕获机理均属离解型化合物机理,验证了使用单点外标法定量的可行性。测试方法的检测下限达

Using the entrapped immobilized cells for treating wastewater is a new technique of biological treatment, but the entrapping agents are so expensive that application of them will be limited. The authors have developed polyvinyl alcohol (PVA) as an entrapping agent with PVA-boric acid method, and have prepared porous PVA-pellets for treating detergent wastewater. The results show that the PVA-pellets have high mechanical stability, good preservative ability, good recovery of activity, nearly no sludge produced, and viability of entrapped cells.

Key Words: entrapped immobilized microbial cells, polyvinyl alcohol.

Determination of Chromium in Wastewater with Nafion Exchange Preconcentration. Flameless Atomic Absorption Spectrometry.

Xu Tongming Shen Huakui Xu Xiaohong Xu Bo xing (Department of Chemistry East China Normal University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990 pp. 45—48

Nafion is a new type cation exchange polymer. In this experiment coiled tungsten supporter was modified with a thin film of Nafion. Trace amount of Cr (III) in wastewater was exchangeable and could be preconcentrated by the modified supporter. Put it into a graphite cup to take atomic absorption spectrometric measurement. Cr (VI) was reduced to Cr (III) by $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. A satisfactory result was obtained from the exchangeable preconcentration of chemically modified supporter with high selectivity of AAS. This paper introduces determination of Cr (III) and Cr(VI) in wastewater respectively. A buffer solution of 0.01 mol $\text{NaAc}\cdot\text{HAc}$ ($\text{pH}=4.5$) was well suitable for preconcentration. The linear range for determination of Cr(III) was 5—100 ng/ml Cr(III) and recoveries 92—106%. Ten parallel tests of determining a sample solution containing 25 ng/ml Cr(III) gave a relative standard deviation of 5.9%. The characteristic concentration was 2.4 ng/ml Cr (III). More than 10 foreign ions did not interfere the determination.

Key Words: Nafion cation exchange polymer, Cr (III), flameless atomic absorption spectrometry, wastewater.

Volumetric Method for Silicon Determination in Certified Reference Silicates—Potassium Silicofluoride Volumetry. Zhang Zhigang, Yang Shuzhen, Huang Yongfen (Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 48—52

The optimal experimental conditions for determining silicon by using the volumetric method of potassium silicofluoride were presented in this paper. Different types of silicate materials such as clay, glass, refractories, silicate minerals, domestic certified samples and SRM of USNBS are also determined with this method, for which the authors participated the determination of the certified values of silicon in ERM (environmental reference material of soil and pond sediments. After comparing this method with others, it was found that the analytical results of the former one were accurate as those by the classical methods, and its RSD (relative standard deviation) was 0.09—0.17%. So the volumetric method for potassium silicofluoride can be recommended as an arbitrary method or one for determining the certified value of SRM.

Key Words: silicon determination, potassium silicofluoride volumetry

Determining the Ratio of ^{226}Ra to ^{238}U in Samples and Its Application in Environmental Monitoring. Ma Junjie, Han Shouling (Liaoning Provincial Institute of Labour Hygiene, Shengyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 53—56

This paper describes the ratio of ^{226}Ra to ^{238}U in 19 kinds of environmental samples in Liaoning Province. The determined results showed that the ratios of ^{226}Ra to ^{238}U in grain and vegetable samples were between 2.6—9.7, mean value was 4.8, those in drinking water between 0.36—0.45, mean value 0.40, and those in soil, ore and phosphate fertilizer were between 0.86—1.10, mean value 0.98. The authors presented a discussion on application of the ratios in environmental monitoring.

Key Words radium-226, uranium-238, environmental monitoring.

Simultaneous Detection of Chlorinated and Organophosphorus Pesticides in Water with GC-ECD. Chen Qinghuo (Henan Provincial General Station of Environmental Hydrogeology, Zhengzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(5), 1990, pp. 56—60

A highly sensitive analytical system of separation and simultaneous detection for chlorinated and organophosphorus pesticides in water with GC-ECD has been presented. The compounds, α -BHC, β -BHC, γ -BHC, σ -BHC, dimethoate, methylparathion, malathion, parathion, p,p'-DDD, p, p'-DDE, o, p'-DDT, p, p'-DDT were well separated in 1.5% OV-17 + 2% OV-210/Chromosorb-WAW-DMCS-HP (80—100 mesh) column, and their retention time was found to be below 15 minutes. It was