

# 核法证学技术在海关打击 放射性物质与特殊核材料 跨境走私中的应用

APPLICATION OF NUCLEAR FORENSICS TECHNOLOGY IN CRACKING DOWN ON CROSS-BORDER  
SMUGGLING OF RADIOACTIVE AND SPECIAL NUCLEAR MATERIAL FOR CUSTOMS

主 编 林腾霄

副主编 耿金培 陆 地 王 伟 曲志勇

李建伟 王博宇 鲁 闽 刘 洋

Alpha Analyst



主 编 林腾霄

副主编 耿金培 陆 地 王 伟 曲志勇 李建伟 王博宇  
鲁 闽 刘 洋

编 委 (按姓氏笔画排序)

于 晔	万永亮	王 颖	王海涛	王家春	仇天祎
方开洪	方青龙	方春鸣	尹大路	尹伟力	丛中笑
丛雪芹	师彦平	曲雷力	曲德鑫	任义广	刘 宁
刘 鑫	许红岩	杜瑶芳	杨 柏	杨振宇	李 磊
李秀勇	李金庆	李晓玉	宋丽娟	张 辉	张 静
张旭龙	张晓影	尚 迪	赵钰玲	胡巧茹	哈 伟
段效辉	姜 冬	原 林	高建民	高娟娟	曹 鹏
康晶燕	梁君妮	隋 涛	韩亚飞		

## 痕量钡-133 的快速分析

### 1 引言

#### 1.1 钡的概述

##### 1.1.1 基本性质

钡是一种柔软的、有银白色光泽的碱土金属，化学元素符号 Ba，位于第六周期 II A 族，原子序数为 56，相对原子质量 137.327，金属钡的熔点为 725℃、沸点为 1600℃。钡单质具有很强的还原性，在空气中会迅速生成氧化物，可与水、氧、氮、氢、氨、硫及卤素单质迅速反应。钡在地球上分布广泛，其在地壳上部的含量约为 0.026%，而在地壳中的平均值约为 0.022%，主要以硫酸盐或碳酸盐等重晶石形式存在<sup>[1]</sup>。

天然存在的钡的稳定同位素共有 7 种，分别为 Ba-130（丰度 0.11%）、Ba-132（丰度 0.10%）、Ba-134（丰度 2.417%）、Ba-135（丰度 6.592%）、Ba-136（丰度 7.854%）、Ba-137（丰度 11.232%）和 Ba-138（丰度 71.698%），其中后五种是在裂变产物中存在的<sup>[2]</sup>。

钡-133 是钡的放射性同位素，其衰变方式为轨道电子俘获（图 13-1），即钡-133 原子核俘获一个核外轨道电子，一个质子转化为一个中子并释放一个中微子，质量数不变，原子序数减 1 转化为铯-133，其半衰期为 10.551 年，铯-133 为稳定同位素，不会继续衰变<sup>[3]</sup>。在电子俘获衰变过程中发射多条  $\gamma$  射线，能量在 80~400 keV 范围内<sup>[4]</sup>。

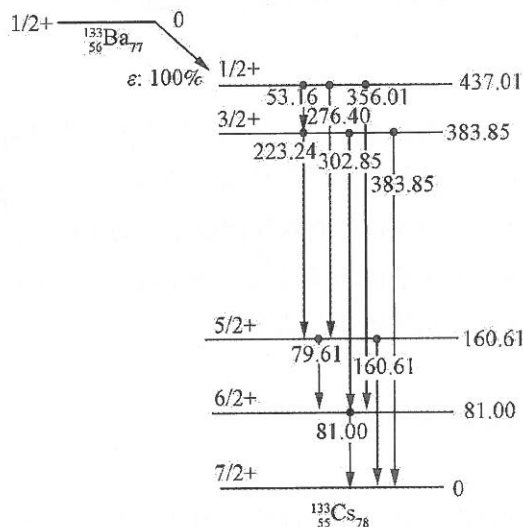


图 13-1 钡-133 衰变纲图<sup>[3]</sup>

##### 1.1.2 产生途径

钡-133 是由高通量同位素堆中丰富的钡-132 的中子俘获而产生的（图 13-2），其半衰期为 10.551 年，标准钡-133 的活度为  $7.03 \times 10^4 \text{ Bq}$ <sup>[5]</sup>。在 20 世纪 60 年代中期进行核武器试验以及分别于 1986 年和 2011 年发生的切尔诺贝利核事故和福岛核事故之后，包括钡-133 在内的大量的长寿命放射性核素释

放到大气中并沉积在地面上，对环境和土壤造成污染。进入到土壤和环境的放射性核素除其表面辐射外，还会随着植物和生态循环进入食物链，对人体造成伤害<sup>[6]</sup>。因此，开展生物和环境中的放射性核素钡-133的测定具有十分重要的意义。

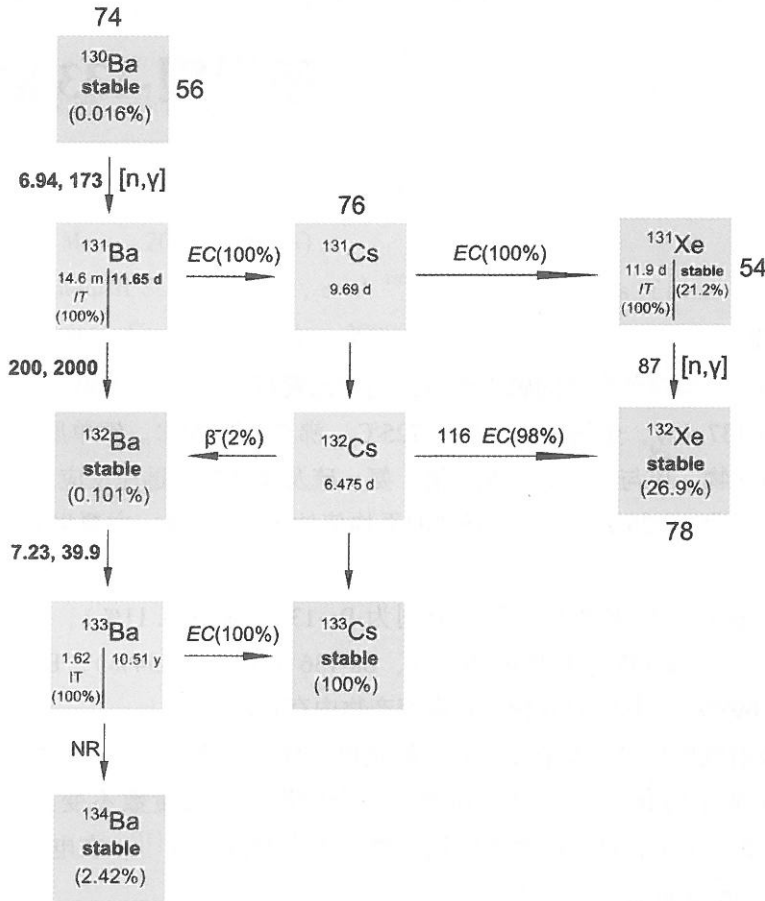


图 13-2 钡-133 的产生途径<sup>[5]</sup>

## 1.2 钡-133 的测量方法

钡-133 通过电子俘获的形式衰变为铯 133，衰变过程中无  $\beta$  射线发射，发射强度较高的  $\gamma$  射线， $\gamma$  射线能谱法因样品制备过程简单、能量分辨率高等优点，成为钡-133 活度测量最常用的方法。目前常用的  $\gamma$  射线能谱仪探测效率较低，典型条件下绝对探测效率仅为 1% 左右，给极低活度的测量带来一定限制。利用  $\gamma$  射线的康普顿效应，采用液体闪烁谱仪测量康普顿电子闪烁计数，可以显著提高探测效率，典型条件下可达 20%，改善了极低活度测量能力。

### 1.2.1 $\gamma$ 能谱法<sup>[7-8]</sup>

分析原理：直接测量钡-133 的  $\gamma$  衰变。

测量仪器：HPGe  $\gamma$  谱仪

分析过程：样品无须复杂的化学前处理，直接放入 HPGe 谱仪测量。钡-133 能谱中峰的来源识别结果列于表 13-1，其中能量为 30.85 和 34.96 keV 的峰是铯-133 的 X 射线。内转化过程与轨道电子俘获均可产生 X 射线，由于铯-133 为钡-133 轨道电子俘获产生，因此其 X 射线由轨道电子俘获及内转换产生。能量为 53.16、81.00、160.61、223.24、276.40、302.85、356.01 和 383.85 keV 为钡-133 的特征峰。

钡-133 特征  $\gamma$  射线衰减常数较大，能量较低，特征峰数量较少，全谱中的所有峰集中在 80~400 keV 内。此外，钡-133 是一种存在级联  $\gamma$  辐射的核素，HPGe  $\gamma$  谱仪测量其放射性核素的活度

时, 级联  $\gamma$  射线会同时进入  $\gamma$  谱仪探测器, 被晶体吸收时产生和峰, 因此测定时需要考虑进行符合校正。

表 13-1 钡-133 能谱中峰的来源<sup>[3]</sup>

理论值 (keV)	来源	相应射线
30.85	X 射线	
34.96	X 射线	
53.16	$\gamma$ 射线	
61.70	X+X 符合	30.85+30.85
65.81	X+X 符合	30.85+34.96
81.00	$\gamma$ 射线	
111.85	$\gamma$ +X 符合	30.85+81
115.96	$\gamma$ +X 符合	34.96+81
134.16	$\gamma$ + $\gamma$ 偶然符合	53.16+81
160.61	$\gamma$ 射线	
223.24	$\gamma$ 射线	
276.40	$\gamma$ 射线	
302.85	$\gamma$ 射线	
307.25	$\gamma$ +X 符合	30.85+276.4
311.36	$\gamma$ +X 符合	34.96+276.4
333.70	$\gamma$ +X 符合	30.85+302.85
337.81	$\gamma$ +X 符合	34.96+302.85
356.01	$\gamma$ 射线	
383.85	$\gamma$ 射线	
386.86	$\gamma$ +X 符合	30.85+356.01
390.97	$\gamma$ +X 符合	34.96+356.01
414.70	$\gamma$ +X 符合	30.85+383.85
418.81	$\gamma$ +X 符合	34.96+383.85
437.01	$\gamma$ +X 符合	81+356.01
467.86	$\gamma$ + $\gamma$ +X 符合	81+356.01+30.85
471.97	$\gamma$ + $\gamma$ +X 符合	81+356.01+34.96

### 1.2.2 液体闪烁法

分析原理: 钡-133 的衰变形式为电子俘获, 无  $\beta$  射线发射, 无法与闪烁液作用, 但其衰变过程中发射的  $\gamma$  射线可以与塑料液闪瓶、闪烁液发生康普顿效应, 产生康普顿电子, 康普顿电子与闪烁液作用产生发光, 形成脉冲高度谱。

测量仪器: 液体闪烁计数仪。

分析过程: 将样品采用特定的前处理方式转化成无机盐形式, 然后采用放射化学方法分离钡, 得到较纯净的钡的盐酸盐或硝酸盐溶液, 并且控制浓度在较低的范围。量取上述钡盐溶液 10 mL 加入 20 mL 塑料闪烁瓶, 加入闪烁液 10 mL, 混匀, 避光静置, 然后放入液体闪烁计数仪中测量, 选择



0~100 keV能区记录计数率。已知液体闪烁计数仪对钷-133 康普顿电子探测效率、分离过程的化学回收率、原始样品的浓缩比等参数的条件下,即可定量测量原始样品中钷-133 的活度或活度浓度。

本章只介绍液体闪烁法。

## 2 分析流程

### 2.1 仪器与试剂

#### 2.1.1 仪器

除表 13-2 中所标明的仪器外,还有容量瓶、移液器、烧杯、药匙、滴管、瓷坩埚、电热板等。

表 13-2 实验所用的主要仪器

仪器	主要参数
液体闪烁谱仪	Packard TRI-CARB 3100TR
马弗炉	程序升温 (500℃~600℃)
电子天平	精确到 0.001 g
超声波清洗器	超声波: 100 W; 频率 40 kHz
振荡器	功率: 12 W、24 W; 振荡次数: 1000~1200 次/分钟
离心机	最大容量: 1000 mL; 最高转速: 5000 rpm
鼓风干燥箱	控温范围: RT+5~300℃; 分辨率: 1℃
ICP-OES 光谱仪	RF 发生器功率输出范围: 700~1500 W; 波长范围: 167~785 nm;
真空干燥箱	控温范围: RT+10~200℃; 分辨率: 0.1℃
高纯水仪	电阻率: 18.2 MΩcm/25℃; TOC: <5 ppb (μg/L)

#### (1) 液体闪烁谱仪介绍

液体闪烁技术是为了适应于低能  $\beta$  的测量而发展起来的一种专用探测技术。液体闪烁计数器的闪烁体为液体,放射性样品直接溶解或悬浮在闪烁液中,样品与闪烁液接触密切,几何条件接近于  $4\pi$ ,样品或器皿对射线的吸收很少,基本上消除了自吸收、散射和反散射以及几何条件的影响,大大提高了探测效率。对于能量低、射程短、易被空气和其他物质吸收的  $\alpha$  射线和低能  $\beta$  射线,液体闪烁谱仪具有较高的探测效率,是首选的测量仪器。

从放射性核素发出的射线能量,首先被溶剂分子吸收,使溶剂分子激发。这种激发能量在溶剂内传播时,即传递给闪烁体(溶质),引起闪烁体分子的激发,当闪烁体分子回到基态时就发射出光子,该光子透过透明的闪烁液及样品的瓶壁,被光电倍增管的光阴极接收,继而产生光电子,并通过光电倍增管的倍增放大,然后被阳极接收形成电脉冲,完成了放射能→光能→电能的转换。

#### (2) ICP-OES 光谱仪介绍<sup>[9]</sup>

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)是基于每种原子或者离子在热或电激发下,处于激发态的元素原子回到基态时发射出特征的电磁辐射而进行元素定性和定量分析的方法,具有分析速度快、检出限低(ppb级)、准确度高及多元素同时检测的能力。

ICP-OES 通常由射频发生器、进样系统和光学系统 3 部分组成(图 13-3)。

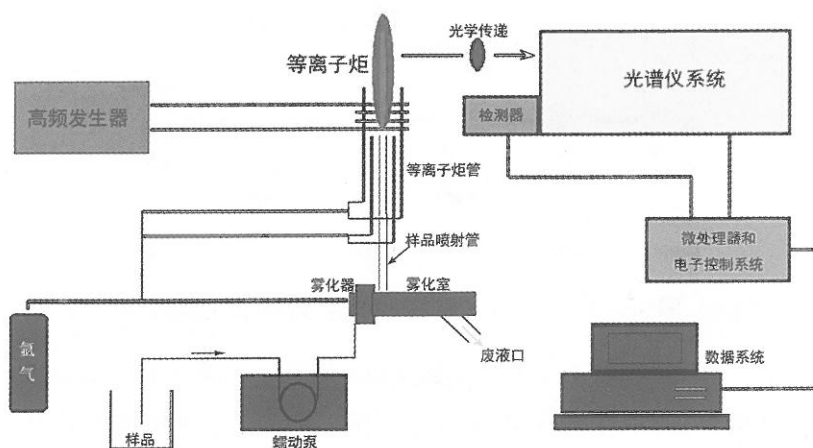


图 13-3 ICP-OES 仪器结构示意图

• 射频发生器：在样品测定时，射频发生器产生的高频电流（工作频率 40 MHz 功率 1 kW 左右）使少量氩气电离产生电子和离子，在炬管内形成涡流，在电火花作用下形成等离子炬（即等离子体），这种等离子体温度可达 10000 K 以上。

• 进样系统：待测溶液经喷雾器形成气溶胶进入石英炬管中心通道，待测溶液中原子在高温等离子体的作用下电离，处于不稳定的激发态，从较高能级跃迁到基态时，将释放出巨大能量，这种能量是以一定波长的电磁波的形式辐射出去的，从而产生特征光谱。

• 光学系统：产生的特征光谱通过透镜射到分光器中的光栅上，计算机通过控制步进电动机转动光栅，传动机将分光后的待测元素特征谱线光强准确定位于出口狭缝处，光电倍增管将该谱线光强转变为电流，再经电路处理和 V/F 转换后，由计算机进行数据处理。根据特征谱线的存在与否，鉴定样品中是否含有某种元素（定性分析）；根据特征谱线强度确定样品中相应元素的含量（定量分析）。

其定量关系可用下式表示：

$$I = aC^b \dots\dots\dots (式 13-1)$$

式中： $I$ ——发射特征谱线的强度；

$C$ ——被测元素的浓度；

$a$ ——与试样组成、形态及测定条件等有关的系数；

$b$ ——自吸系数， $b \leq 1$ 。

### (3) 固相萃取法介绍<sup>[10]</sup>

固相萃取的基本原理是利用固体吸附剂对待测样品中的目标物质选择性吸附，实现样品的基体和干扰物质分离，然后再用洗脱液洗脱或加热解吸附，达到目标物质分离和富集的目的。通过固相萃取可以降低样品基质干扰，提高检测灵敏度。固相萃取材料是固相萃取法的核心，也是实现有效萃取的关键和固相萃取模式赖以建立和发展的基础。

本章主要以钾掺杂的石墨相氮化碳材料（GCN-K）作为钒的固相萃取材料介绍其在生物样品和环境样品中的固相萃取流程（图 13-4），该材料由中国科学院兰州化学物理研究所研制，对钒具有良好的选择性萃取性能，其萃取容量可达 33 mg/L<sup>[11]</sup>。

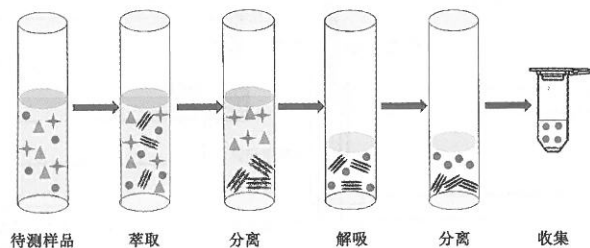


图 13-4 基于 GCN-K 材料的固相萃取流程

GCN-K 材料的制备：将一定量三聚氰胺与氢氧化钾（KOH）分散至超纯水中，搅拌溶解至无色透明。将混合溶液置于烘箱中（60℃）干燥得到白色固体，并转移至氧化铝坩埚中，置于马弗炉中以 4℃/min 升温至 540℃，保温 4 h，自然冷却至室温即可得到黄色产物。将得到的黄色固体用 0.5 mol/L 硝酸溶液和超纯水洗脱，除去多余的 KOH，置于真空干燥箱（80℃）干燥，得到最终产物 GCN-K 材料。

GCN-K 材料的可能萃取机理：GCN-K 材料对钡的选择性萃取性能是基于钾的掺杂改变了石墨相氮化碳材料的晶体层间距，使其与目标元素钡的离子半径相匹配。同时，钾的掺杂还改变了石墨相氮化碳材料的表面性质，增加了其比表面积，增强了石墨相氮化碳材料与钡之间的相互作用，为钡的选择性萃取提供了更多的有效吸附位点<sup>[12]</sup>。

当萃取溶液的 pH 值为 5.0 时，GCN-K 材料对钡的选择性吸附能力高于其他碱金属和碱土金属离子及多数其他金属阳离子，可用 0.3 mol/L 的盐酸对吸附的钡进行洗脱。

### 2.1.2 试剂

本章所涉及的试剂：三聚氰胺、氢氧化钾（KOH）、氯化钠（NaCl）、氯化钾（KCl）、氯化锌（ZnCl<sub>2</sub>）、氯化钙（CaCl<sub>2</sub>）、硝酸铈 [Ce（NO<sub>3</sub>）<sub>3</sub>]、硫酸镁（MgSO<sub>4</sub>）、硝酸和盐酸均为符合国家标准分析纯试剂；Co（II）标准溶液、Sr（II）标准溶液、Pb（II）标准溶液、Cs（I）标准溶液、Ba（II）标准溶液为国家有色金属及电子材料分析测试中心的单元标准溶液；水为蒸馏水或同等纯度的水。

#### （1）钡-133 标准溶液介绍

钡-133 标准溶液由法国 LEA 公司提供，介质为 0.1 mol/L 的 HCl 体系，载体浓度 60 μg/g，不确定度 3.8%（*k*=2），参考日期 2019 年 12 月 16 日。

#### （2）闪烁液介绍

闪烁液采用 ULTIMA Gold 闪烁液。

## 2.2 前处理

### 2.2.1 生物样品前处理<sup>[13]</sup>

（1）晾干：将动、植物样品取可食用部分，除杂，洗净，放入不锈钢方盘中均匀摊开，置于自然光下晾干。

（2）粉碎：将晾干的生物样品放入粉碎机粉碎。

（3）过筛：将粉碎后的生物样品过 65 目筛，置于玻璃瓶中备用。

（4）消解：称取 0.2~3 g（精确至 0.001 g）生物样品于 100 mL 烧杯，依次加入 0.5~2.5 mg 钡载体、10~15 mL 硝酸溶液、5 mL 高氯酸溶液，置于电热板上消解直至消解液为澄清透明。待消解液冷却，将其转移至 100 mL 容量瓶中定容。

（5）pH 值调节：调节生物样品溶液的 pH 值至 4.0~5.0。

### 2.2.2 环境样品前处理

（1）除杂：取一定量的环境样品，离心，收集上清液。



(2) 过滤：准确量取 50~100 mL (精确到 0.1 mL) 环境样品溶液，加入 0.5~2.5 mg 钡载体，将环境样品溶液通过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜，将滤液收集至玻璃瓶中备用。

(3) pH 值调节：调节环境样品溶液的 pH 值至 4.0~5.0。

## 2.3 钡的分离与富集

### 2.3.1 钡的吸附

实验流程如图 13-5 所示。

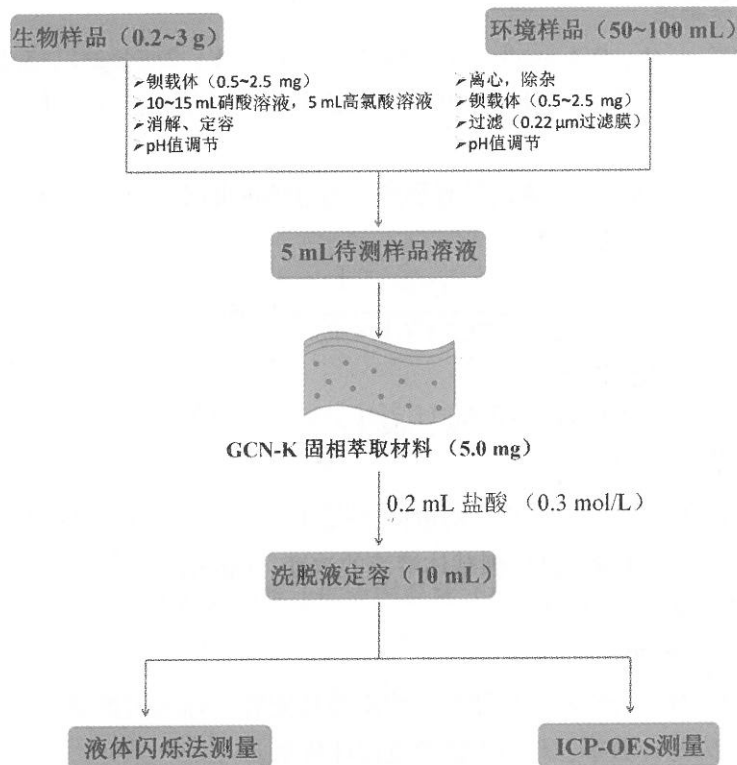


图 13-5 实验流程

(1) 准确称取 5.0 mg GCN-K 材料置于 10 mL 的离心管中，将 5.0 mL 生物样品或环境样品加入上述离心管中，混合溶液在常温下超声至均匀分散，置于振荡器中振荡 20 min 使其达到萃取平衡。

(2) 将萃取后的混合溶液离心 (4000 rpm, 20 min)，使萃取材料与样品溶液固液分离。

(3) 将离心分离的萃取材料用超纯水洗涤 3 次，每次 2.0 mL，去除上清液。

(4) 将洗涤后的萃取材料置于真空干燥箱中干燥。

### 2.3.2 钡的解吸

实验流程如图 13-5 所示。

(1) 将干燥后的吸附有目标元素钡的萃取材料转移至 2.0 mL 离心管中，加入 0.2 mL 盐酸溶液 (0.3 mol/L)，超声 20 min 进行解吸，此过程重复 3 次。

(2) 将上述 3 次的解吸液合并置于 10 mL 容量瓶中定容。

## 2.4 测量

### 2.4.1 测量方法

将解吸液分为两份，一份用于 ICP-OES 法测量钡的回收率，另一份用于液体闪烁法。

#### (1) 液体闪烁法

将得到的解吸溶液转移到比色管中，并用少量 0.1 mol/L 柠檬酸溶液冲洗移液枪头，将冲洗液转移至比色管中并定容至 10 mL 刻度线。

移取 8.0 mL 溶液于 20 mL 闪烁瓶中，加入 12.0 mL 闪烁液，加盖密封摇匀。用酒精棉擦拭瓶壁，放入低本底液体闪烁谱仪中，暗化 30 min 后开始测量。测量模式为 cpm，感兴趣区设置为 0~100 keV，测量时间为 60 min。

#### (2) ICP-OES 法<sup>[14]</sup>

通过 ICP-OES 建立不同浓度 Ba ( II ) 标准溶液与信号强度间的标准曲线，对洗脱液中钡的含量进行测定。

#### 2.4.2 化学回收率测定

(1) 分别配制 0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.5 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、40.0 mg/L 钡载体溶液，使用 ICP-OES 测定其溶液的信号强度，建立钡载体浓度与相应信号强度之间的标准曲线。

(2) 使用 ICP-OES 测量洗脱液中钡的信号强度，通过标准曲线得出洗脱液中钡的浓度。

钡的化学回收率  $Y$  按式 13-2 计算：

$$Y = \frac{C_e \times V_e}{(C_0 + C) \times V_0} \times 100\% \quad \text{..... (式 13-2)}$$

式中： $Y$ ——钡的化学回收率，%；

$C_e$ ——洗脱液中测得钡离子的浓度，mg/L；

$V_e$ ——洗脱液的体积，L；

$C_0$ ——生物或环境样品中钡离子的浓度，mg/L；

$C$ ——加入生物或环境样品中钡载体溶液的浓度，mg/L；

$V_0$ ——待测溶液的体积，L。

#### 2.4.3 空白计数率的测定

将空白样品按照钡的分离与富集流程处理，将洗脱液定容，加入闪烁液，在与实际样品相同的计数能区测量空白样品的闪烁计数率，作为方法的空白计数率。

#### 2.4.4 效率刻度

在洗脱液中加入钡-133 标液，定容并加入闪烁液测量闪烁计数率，按照式 13-3 计算仪器对钡-133 的探测效率。

$$E = \frac{(n_a - n_b) \times V_1}{60 \times m_0 \times A_0 \times e^{-\lambda \times \Delta t} \times Y \times V_2} \times 100\% \quad \text{..... (式 13-3)}$$

式中： $E$ ——钡-133 的探测效率，%；

$n_a$ ——钡-133 标准溶液的计数率，cpm；

$n_b$ ——空白计数率，cpm；

$V_1$ ——洗脱液的总体积，mL；

$V_2$ ——液闪测量上机溶液的体积，mL；

60——单位 cpm 和 Bq 的转换常数；

$m_0$ ——加入钡-133 标准溶液的质量，g；

$A_0$ ——钡-133 标准溶液的检定活度，Bq/g；

$\lambda$ ——钡-133 的衰变常数，半衰期为 10.551 年；

$\Delta t$ ——测量时刻距离钡-133 标准溶液检定的时间间隔，年；

$Y$ ——钡的化学回收率，%。

#### 2.4.5 结果表示

样品中钡-133 的活度浓度按式 17-4 计算：

$$A = \frac{(n_s - n_b) \times G \times V_1}{60 \times m \times Y \times E \times V_2} \dots\dots\dots (式 13-4)$$

式中：A——样品中钷-133 的活度浓度，Bq/kg<sub>鲜</sub>；

$n_s$ ——样品的计数率，cpm；

G——灰鲜比，g/kg；

m——样品的质量，g；

其他参数同式 13-3。

### 3 分析方法的确认和验证

#### 3.1 选择性

GCN-K 萃取材料对钷离子的选择性可通过考察其对钷和其他不同金属离子的萃取性能进行评价。具体实验步骤如下：

(1) 配制不同金属离子 [Na ( I )、K ( I )、Cs ( I )、Ce ( II )、Mg ( II )、Zn ( II )、Sr ( II )、Pb ( II )、Co ( II )、Ba ( II ) 和 Ca ( II ) ] 的单一溶液，各金属离子的浓度均为 40 mg/L，pH 值为 4.0~5.0。

(2) 称取 5 mg GCN-K 材料分别加入至 5 mL 上述 11 种单一金属离子的溶液中，室温下超声使材料均匀分散，随后振荡 20 min 使其达到萃取平衡。

(3) 将萃取后的溶液离心 (4000 rpm, 20 min) 使材料与溶液分离，利用 ICP-OES 测定不同金属上清液中各金属离子浓度。

(4) 通过计算 GCN-K 材料对不同金属离子的吸附容量 ( $Q$ , mg/g) 评价其对钷离子的选择性，吸附容量越高，选择性越强。吸附容量  $Q$  按式 13-5 计算：

$$Q = \frac{(C_0 - C_s) \times V_s}{m} \dots\dots\dots (式 13-5)$$

式中： $Q$ ——吸附容量，mg/g；

$C_0$ ——混合溶液中不同金属离子的初始浓度，mg/L；

$C_s$ ——上清液中不同金属离子的初始浓度，mg/L；

$V_s$ ——混合溶液的体积，L；

$m$ ——GCN-K 材料质量，g。

如图 13-6 所示，当待测溶液 pH 值为 5.0 时，GCN-K 材料对钷的吸附含量为其他金属离子的 2~30 倍，说明 GCN-K 材料对钷具有良好的选择性吸附作用。

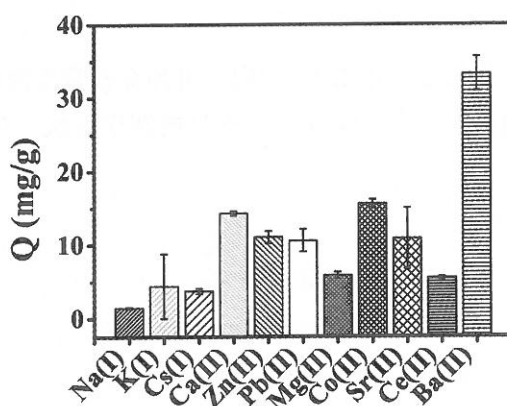


图 13-6 GCN-K 材料对不同金属离子的吸附性能

### 3.2 测量范围

#### 3.2.1 钡的测量范围

(1) 配制 6 个以上不同加标浓度钡载体（浓度范围应涵盖最低检测限和材料可吸附的钡载体的最高浓度）的样品溶液。

(2) 准确称取 5 mg GCN-K 材料加入至 5 mL 上述不同浓度的钡载体溶液中，通过钡的吸附、解吸过程后，利用 ICP-OES 测定解吸液中钡的信号强度，建立信号强度与钡离子浓度之间的线性关系，拟合线性方程，若线性方程的相关系数  $\geq 0.99$ ，则位于线性方程两端的钡浓度（即最低浓度和最高钡浓度）范围为钡离子的测量范围。

#### 3.2.2 钡-133 测量范围

(1) 在相同的载体浓度下，添加 10 Bq、100 Bq、1000 Bq 活度的钡-133。考虑到液体闪烁谱仪可记录的计数率上限较高，可达 Mcps 以上，使钡 133 的活度测量上限很高，但通常不会遇到环境样品中有如此高活度的污染。

(2) 将上述加标溶液加入闪烁液后进入液体闪烁谱仪测量，建立净计数率与添加活度之间的线性关系，拟合线性方程，线性方程的相关系数一般  $\geq 0.90$ 。

### 3.3 准确度

测量结果的准确度是通过在环境样品和样品中加入 3 个浓度钡-133 标准溶液，按照本章分析步骤 2.3 和 2.4，通过比较加标活度与测量活度的接近程度来评价分析方法的准确度。

### 3.4 灵敏度

方法的探测下限按式 13-6 计算：

$$MDA = \frac{4.65 \times \sqrt{n_b/t_b} \times G \times V_1}{60 \times m \times Y \times E \times V_2} \dots\dots\dots \text{(式 13-6)}$$

式中： $MDA$ ——样品中钡-133 的探测下限，Bq/kg<sub>鲜</sub>。

其他参数同式 13-3 和式 13-4。

若需要降低探测下限，可采取的方法有增加样品量和增长测量时间。

### 3.5 精密度

日内精密度和日间精密度可代表测量的精密度。

日内精密度是按照本章分析步骤 2.3 和 2.4，取同一批加标钡载体的样品，由相同操作者、相同测量系统、相同操作条件和相同地点，并在同一工作日内重复测定 6 次，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差。

日间精密度是按照本章分析步骤 2.3 和 2.4，取同一批加标钡载体的样品，由相同操作者、相同测量系统、相同操作条件和相同地点，并在连续 3 个工作日内测定 6 次，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差。

$$\text{平均值: } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \dots\dots\dots \text{(式 13-7)}$$

$$\text{标准偏差: } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \dots\dots\dots \text{(式 13-8)}$$

$$\text{相对标准偏差: } RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots \text{(式 13-9)}$$

### 3.6 稳健度

实验室操作人员应保持实验条件尽量稳定不变，但稍微的改变却是不可避免的，例如样品种类不同导致基质的不同，保存条件、制备条件、环境温度、酸碱度等等在不同批次的检测中均无法保持完全一致，因此，评估该方法的稳健度是必要的。当实验条件，如基质、酸碱度、温度、制备条件、试剂等在合理的范围变化时，选择在不同的代表性条件下进行多次检测，计算其平均值、标准偏差、相对标准偏差。

### 3.7 测量不确定度

不确定度评估的数学模型可以表达为：

$$A = \frac{n \times V_1 \times 1000}{60 \times m \times E \times Y \times V_2} \dots\dots\dots \text{(式 13-10)}$$

- 式中：A——样品中钡-133 的比活度，Bq/kg；
- n——样品净计数率，cpm；
- V<sub>1</sub>——样品洗脱液的体积，mL；
- V<sub>2</sub>——测量用溶液的体积，mL；
- 1000——单位 kg 和 g 的转换常数；
- 60——单位 cpm 和 Bq 的转换常数；
- Y——钡的化学回收率，%；
- E——仪器探测效率，%；
- m——样品的质量，g。

根据数学模型确定测量相对标准不确定度  $u_r$  来源主要有净计数率引入的相对标准不确定度  $u_r(n)$ 、仪器探测效率的相对标准不确定度  $u_r(E)$ 、样品取样质量的相对标准不确定度  $u_r(m)$ 、样品化学回收率的相对标准不确定度  $u_r(Y)$ 、样品洗脱液体积的相对标准不确定度  $u_r(V_1)$ 、测量用溶液体积的相对标准不确定度  $u_r(V_2)$ 。表 13-3 列出了相对标准不确定度的典型值。

由于各参数之间彼此独立，故测量相对标准不确定度为：

$$u_r = \sqrt{u_r^2(n) + u_r^2(E) + u_r^2(m) + u_r^2(Y) + u_r^2(V_1) + u_r^2(V_2)} \dots\dots \text{(式 13-11)}$$

表 13-3 相对标准不确定度的典型值

不确定度分量	数值
样品净计数率的相对标准不确定度 $u_r(n)$	6.0%
仪器探测效率的相对标准不确定度 $u_r(E)$	2.0%
样品取样质量的相对标准不确定度 $u_r(m)$	0.3%
样品化学回收率的相对标准不确定度 $u_r(Y)$	0.5%
样品洗脱液体积的相对标准不确定度 $u_r(V_1)$	0.06%
测量用溶液体积的相对标准不确定度 $u_r(V_2)$	0.35%

综上所述，测量相对标准不确定度为 6.4%，相对扩展标准不确定度可以表达为：

$$U_r = k \times u_r = 12.8\% , (k = 2) \dots\dots\dots \text{(式 13-12)}$$

当样品净计数的统计涨落引起的不确定度为总测量不确定度的主要来源时（对于处在探测限附近但大于探测限的测量结果，样品净计数的标准不确定度为主要来源），不确定度可以简化。



#### 4 分析方法的评价

本章介绍了一种石墨相氮化碳材料固相萃取、液体闪烁测量生物和环境中的钡-133 的快速分析方法。经前处理后的样品中加入钡载体, 利用固相萃取材料对钡进行分离富集, 利用盐酸溶液进行解吸, 采用 ICP-OES 测定解吸液中钡的浓度, 采用液体闪烁谱仪测定解吸液中钡-133 的  $\gamma$  射线产生的康普顿电子的液体闪烁能谱计数, 经本底扣除、探测效率和化学回收率校正后, 可计算得出样品中钡-133 活度浓度。该分析方法采用高效固相萃取材料实现钡的高选择性分离与富集, 操作简便、快速, 萃取过程条件温和, 而液体闪烁计数法则具有易于直接分析液体样品、样品兼容性强、探测效率高、本底低等优点, 将两者相结合, 经验证该分析方法可较好实现生物和环境样本中钡-133 的快速分析, 具有良好的应用前景。

#### 参考文献

- [1] 龙开明, 贾宝亭, 刘雪梅. 钡的同位素质谱分析 [J]. 核化学与放射化学, 2004 (2): 122-124.
- [2] 郭景儒. 裂变产物分析技术 [M]. 北京: 原子能出版社, 2008, 373-380.
- [3] 许旭, 常艺, 陆景彬, 等. 放射源<sup>226</sup>Ra 和<sup>133</sup>Ba 的衰变  $\gamma$  能谱分析 [J]. 吉林大学学报, 2018, 56 (4): 979-985.
- [4] 汪建清, 姚顺和, 杨丽艳, 等. <sup>133</sup>Ba 活度测量反符合方法研究, 中国原子能科学研究院年报 [J]. 2006, 155.
- [5] Kulage Z, Cantrell T, Griswold J, et. al. Nuclear data for reactor production of <sup>131</sup>Ba and <sup>133</sup>Ba [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2021, 172: 109645.
- [6] Aba A, Ismaeel A, Al-Boloushi O, Estimation of radiostrontium, radiocesium and radiobarium transfer from arid soil to plant: A case study from Kuwait [J], Nuclear Engineering and Technology, 2021, 53: 960-966.
- [7] 翟盛庭, 黎玉萍, 王洪源. <sup>133</sup>Ba 溶液比活度的绝对测量 [J]. 核动力工程, 1996, 17 (4): 376-380.
- [8] 杜云武. HPCGe  $\gamma$  谱仪测量级联  $\gamma$  辐射<sup>152</sup>Eu、<sup>133</sup>Ba、<sup>60</sup>Co 核素活度的方法 [J]. 辐射防护, 2017, 37 (2): 116-120.
- [9] 陈新坤. 电感耦合等离子体光谱法原理和应用 [M]. 天津: 南开大学出版社, 1987: 196.
- [10] Poole C F. New trends in solid-phase extraction [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22: 362-373.
- [11] Kang J Y, Ha W, Zhang H X, Shi Y P. Sandwich-like, potassium (I) doped g-C3N4 with tunable interlayer distance as a high selective extractant for the determination of Ba ( II ) [J]. Talanta, 2020, 215: 120916.
- [12] Yu H J, Shi R, Zhao Y X, et. al. Alkali-assisted synthesis of nitrogen deficient graphitic carbon nitride with tunable band structures for efficient visible-light-driven hydrogen evolution [J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1605148-1605155.
- [13] 中华人民共和国国家标准 GB 5009. 12—2017 食品中铅的测定
- [14] 中华人民共和国国家标准 GB 5009. 268—2016 食品中多元素的测定