

液体闪烁计数法分析水中²²⁶Ra活度浓度及其 不确定度评价

尹亮亮¹ 张耀² 孔祥银³ 钱宇欣¹ 吉艳琴¹

¹(中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所 辐射防护与核应急
中国疾病预防控制中心重点实验室 北京 100088)

²(太原市疾病预防控制中心 太原 030012)

³(中核战略规划研究总院有限公司 北京 100048)

摘要 通过建立以硫酸钡为载体共沉淀分离水中镭,液体闪烁计数法直接测量镭-226(²²⁶Ra)的方法,实现水中²²⁶Ra活度浓度的快速分析,并对方法不确定度进行评价。实验结果表明:该方法分析水中²²⁶Ra总效率为91.3%~98.5%,方法探测下限为0.01 Bq/L,相对扩展不确定度为7% ($k=2$),样品计数率和总效率引入的误差是水中²²⁶Ra不确定度的主要来源。该方法具有良好的精密度和准确度,适用于饮用水中²²⁶Ra的快速分析。

关键词 液体闪烁计数法,水,²²⁶Ra,不确定度

中图分类号 R14

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0064

Method for determining ²²⁶Ra in water via liquid scintillation counting and its uncertainty evaluation

YIN Liangliang¹ ZHANG Yao² KONG Xiangyin³ QIAN Yuxin¹ JI Yanqin¹

¹(Key Laboratory of Radiological Protection and Nuclear Emergency, National Institute for
Radiological Protection, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100088, China)

²(Taiyuan Centers for Disease Control and Prevention, Taiyuan 030012, China)

³(China Institute of Nuclear Industry Strategy, Beijing 100048, China)

ABSTRACT An analytical method was developed for the rapid determination of ²²⁶Ra in water through liquid scintillation counting. The separation and purification of ²²⁶Ra from water were performed by co-precipitation using barium sulfate as the carrier; the direct measurement of ²²⁶Ra was realized by using a liquid scintillation spectrometer. Through sample analysis, a mathematical model for uncertainty evaluation was established and the sources of uncertainty were analyzed. The results showed that the overall counting efficiency of ²²⁶Ra is 91.3%–98.5%, the detection limit is 0.01 Bq/L, and the relative extended uncertainty is 7% ($k=2$), indicating that the proposed method is suitable for the rapid analysis of ²²⁶Ra in drinking water. The uncertainty of the method for the determination of ²²⁶Ra in water is mainly caused by the errors of sample counting rate and overall counting efficiency.

KEYWORDS Liquid scintillation counter (LSC), Water sample, ²²⁶Ra, Uncertainty

CLC R14

基金资助: 国家重点研发计划课题(2019YFC1604804)资助

第一作者: 尹亮亮,女,1979年4月出生,2019年于中国疾病预防控制中心获博士学位,研究方向为放射化学分析,副研究员

通信作者: 吉艳琴,研究员,博士生导师, E-mail: jiyancin@nirp.chinacdc.cn

收稿日期: 初稿 2022-08-25; 修回 2022-11-13

Supported by National Key Research and Development Project (2019YFC1604804)

First author: YIN Liangliang (female) was born in April 1979, and graduated from the Chinese Center for Disease Control and Prevention with her doctoral degree in 2019, majoring in radiochemical analysis, associate professor

Corresponding author: JI Yanqin, professor, doctoral supervisor, E-mail: jiyancin@nirp.chinacdc.cn

Received 25 August 2022; accepted 13 November 2022

镭-226(²²⁶Ra)是一种长寿命(半衰期1 600 a)天然放射性核素,具有极毒性,人体摄入后主要蓄积在骨骼和肌肉中,从而导致体内辐射剂量显著增加^[1-2]。由于²²⁶Ra比活度大,辐射危害强而备受关注^[3-4]。镭在环境中的迁移率较高,矿石中的镭受地下水侵蚀易被浸出,进而转移至饮用水中,²²⁶Ra是水质放射性监测的重要核素之一^[5]。

水中²²⁶Ra传统的分析方法为射气法:将水中镭同位素经硫酸钡共沉淀分离纯化后,放置,待其与所产生的子体平衡(通常至少需要3周),通过测量氡的活度推算出²²⁶Ra活度浓度^[6-8]。另外也可以采用 γ 谱测量,此方法通常需要蒸发浓缩1~100 L水样,需要样品量大且探测限较高^[9]。近年有文献报道采用质谱技术测量²²⁶Ra,但由于该方法成本较高,质谱的谱线干扰明显,而没有广泛应用于生物和环境样品中镭的常规分析^[10]。

液体闪烁计数法具有计数效率高,不需要考虑自吸收并能快速批次测量等优势^[11-12],并且随着液体闪烁谱仪 α/β 甄别性能的完善,可以同时测量 α 核素和 β 核素,因此,也被应用于镭同位素分析。国外有关液体闪烁计数法测量²²⁶Ra主要开展了分离后直接测量^[13-14]和分离后放置平衡通过子体(²²²Rn、²¹⁸Po、²¹⁴Po)间接测量的方法研究及标准化^[15-18]。国内有关液体闪烁计数法测量镭同位素的相关报道较少。

液体闪烁谱仪测量 α 核素时,如果没有 β 核素干扰,不需要进行 α/β 核素甄别,所有脉冲被计入同一个多道分析器(Multi-channel analysis, MCA);而在有 β 核素干扰时,如果不进行 α/β 核素甄别,得到的 α 计数将会偏高。镭经过分离纯化后包含²²⁶Ra、²²⁴Ra、²²⁸Ra和²²³Ra天然放射性同位素,由于²²³Ra在自然界中丰度非常低,通常不予考虑^[19],²²⁶Ra、²²⁴Ra为 α 核素,前者 α 射线能量低于后者,²²⁸Ra为弱 β 射线核素,故在镭的液闪测量过程中,存在 β 射线的干扰,需设置合适的甄别因子进行 α 核素和 β 核素甄别,使所产生的脉冲经过甄别后分别被计入到 α 和 β 两个多道分析器(α -MCA和 β -MCA),获得准确的²²⁶Ra计数。

本研究通过对水中²²⁶Ra分离纯化的方法和液体闪烁谱仪测量中 α/β 核素甄别功能的优化进行研究,建立了快速分析水中²²⁶Ra的方法,并对方法的不确定度来源进行分析和评估。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

液体闪烁谱仪(Perkin Elmer Tri-Carb 3170 TR/SL Base,美国);⁴⁰K粉末源(16.3 Bq/g,北京核仪器厂);²²⁶Ra标准溶液(101.7 Bq/g,R36-02,英国皇家物理实验室);²⁴¹Am标准溶液(2 442 Bq/mL,中国原子能科学研究院);闪烁液(Hisafe 3,Perkin Elmer);氢氧化钠(NaOH)、硫酸铵、硫酸、二水合乙二胺四乙酸二钠盐、氯化钡、硝酸铅、冰醋酸和氨水(NH₃)均为分析纯,购自北京化学试剂研究所。实验室所用水均为MilliQ(Merck Millipore公司,美国)制得的超纯水。

1.2 方法

1.2.1 镭的分离纯化

取0.5 L澄清水样至烧杯中,按图1流程,依次加入2 mL硝酸铅(15 mg/mL)、2 mL氯化钡(15 mg/mL)、4 mL浓硫酸和5 g硫酸铵,搅拌后静置过夜,将水中的镭和铅同位素通过硫酸钡、硫酸铅共沉淀,弃去上清液,保留沉淀。分别用10 mL 0.25 mol/L EDTA-2Na碱性溶液溶解沉淀,再加入5 mL 10%硫酸铵溶液,用冰醋酸调节pH值至4.2~4.5,镭、钡以硫酸盐形式重新生成沉淀,而铅载体留在溶液里,弃去上清液,从而除去铅-210干扰。除铅杂质过程重复两次。

实验中,0.25 mol/L EDTA-2Na碱性溶液分别用0.2 mol/L、0.3 mol/L、0.5 mol/L、1.0 mol/L、2.0 mol/L、3.0 mol/L、4.0 mol/L的NaOH和0.5 mol/L NH₃溶液配制,分析不同浓度碱性介质对沉淀的溶解性。

1.2.2 待测源的制备

样品源制备:将上述分离纯化后得到的沉淀用超纯水洗涤后,分散于0.25 mol/L EDTA-2Na热溶液中,加入闪烁液。振荡沉淀至无明显细颗粒物为止,转移到低钾玻璃瓶内,振荡均匀,样品源待测。

标准源制备:将2 mL质量浓度为15 mg/mL的氯化钡、3 mL质量分数为10%的硫酸铵溶液加入超纯水中,制备两份硫酸钡模拟沉淀。按照样品源制备方法制备两份样品,分别加入10 Bq ²⁴¹Am标准液和10 Bq ⁴⁰K标准液,在40 °C水浴中至少30 min,得到 α 标准源和 β 标准样源。

在源制备中, EDTA-2Na 溶液介质分别选择用超纯水和稀释氨水 (NH₃·H₂O 与 H₂O 比例为 2:3、1:7、1:15) 配制 0.25 mol/L EDTA-2Na 溶液, 分析不同介质 EDTA-2Na 溶液制备源的稳定性; 分别用 5 mL、6 mL、7 mL、8 mL 0.25 mol/L 中性

EDTA-2Na (超纯水介质) 制源, 通过观察源的稳定性, 优化 EDTA-2Na 溶液用量; 分别选择 14 mL 和 16 mL Gold AB 和 Hisafe 3 两种闪烁液制备标准源, 进行测量, 优化闪烁液种类及体积。

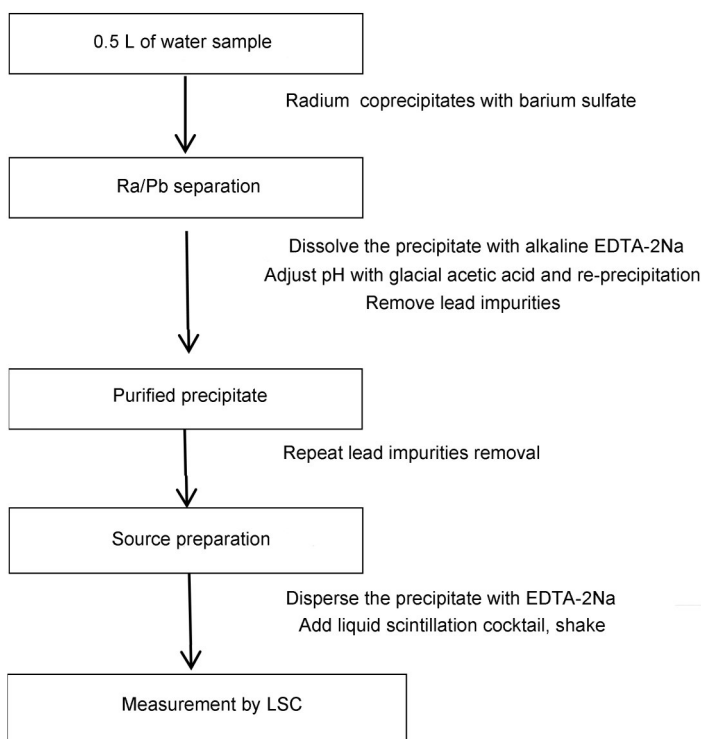


图1 液体闪烁法分析²²⁶Ra流程
Fig.1 Procedure of analysis of ²²⁶Ra by liquid scintillation counter

1.3 α/β甄别设置

分别将²⁴¹Am标准源和⁴⁰K标准源, 在液体闪烁谱仪α/β甄别模式下进行测量, 通过仪器数据库分别获取²⁴¹Am和⁴⁰K的甄别因子 (Discrimination factor) 设置范围, 测得各甄别因子下²⁴¹Am标准源在α-MCA和β-MCA的计数, 以及⁴⁰K标准源在α-MAC和β-MAC的计数, 得到²⁴¹Am标准源在各甄别因子下对应的α错分率 (α spillover, τ_α) 和⁴⁰K标准源在各甄别因子下对应的β错分率 (β spillover, τ_β)。以甄别因子为横坐标, 分别以τ_α和τ_β为纵坐标绘制曲线。根据τ_α+τ_β最小^[20-21], 得到优化的α/β甄别因子。

1.4 方法总效率及活度浓度计算

在超纯水中加入1 Bq ²²⁶Ra标准溶液, 按照实验步骤将镭分离纯化后制源, 测量其加入标准溶液前后的活度。平行制备6份样品, 每份样品测量

3次, 取平均值。每个样品通过式(1)进行计算, 得到该分析方法的总效率 (包含方法回收率和计数效率两部分因素)。

$$\epsilon_{\text{all}} = \frac{n_1 - n_b}{A_Y \times V_1 \times 60} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ε_{all}表示²²⁶Ra的总效率, %; n₁、n_b分别表示加入已知活度²²⁶Ra标准溶液经过分离后和空白沉淀悬浮样对应的²²⁶Ra计数率, min⁻¹; A_Y为加入²²⁶Ra标准溶液的活度浓度, Bq/mL; V₁为加入²²⁶Ra标准溶液的体积, mL。

水中²²⁶Ra则通过式(2)计算。

$$A_{\text{Ra-226}} = \frac{n_s}{\epsilon_{\text{all}} \times V \times 60} \times e^{\lambda t} \quad (2)$$

式中: A_{Ra-226}为水中²²⁶Ra活度浓度, Bq/L; n_s为²²⁶Ra的净计数率, min⁻¹; ε_{all}为²²⁶Ra的总效率, %; V为样品体积, L; λ为²²⁶Ra衰变常数; t为采样至测量时间间隔, d。

2 结果与讨论

2.1 EDTA-2Na 碱性介质对硫酸钡镭沉淀溶解的影响

不同浓度 NaOH 和氨水介质配制的 EDTA-2Na 溶液，对共沉淀得到的硫酸钡镭沉淀溶解性结果见表 1。

表 1 EDTA-2Na 碱性介质对沉淀的溶解
Table 1 Effects on dissolution precipitation by EDTA-2Na in different alkaline mediums

碱性溶液	溶液浓度 / (mol·L ⁻¹) Concentration of solution						
Alkaline solution	0.2	0.3	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
NaOH	溶解不完全 Incomplete dissolution	溶解不完全 Incomplete dissolution	溶解,慢 Slow dissolution	溶解 Dissolution	溶解 Dissolution	溶解 Dissolution	溶解 Dissolution
NH ₃	—	—	溶解,快 Rapid dissolution	—	—	—	—

2.2 EDTA-2Na 溶液介质和体积对样品源的稳定性和 α/β 甄别的影响

在样品源制备中，用于溶解硫酸钡镭沉淀的 EDTA-2Na 溶液的介质和体积会影响制源的稳定性，并对 α/β 甄别因子优化产生影响。超纯水和不同浓度氨水对 α/β 甄别因子和错分率的影响关系如图 2 所示。从图 2 可以看出，随着氨水浓度增加， τ_α 和 τ_β 均有上升的趋势，在超纯水介质中， τ_α 和 τ_β 均最低。同时实验现象也表明，在氨水介质中，EDTA-2Na 溶液与闪烁液体组成的体系放置后会出现分层，并且随着氨水浓度增加，分层现象加重，而在超纯水介质中，体系相对稳定。这说明硫酸钡镭沉淀-EDTA-2Na 与闪烁液形成的悬浮体系的稳定性，是影响液体闪烁法测量结果准确性的重要因素。因此，本实验中选用超纯水配制 0.25 mol/L 的 EDTA-2Na 制备样品源。

实验中使用不同体积的 EDTA-2Na（超纯水介质），加入闪烁液制备样品源，实验现象表明，5 mL 的 EDTA-2Na 溶液与闪烁液形成的悬浮体系最为稳定，当加入 EDTA-2Na 溶液的体积大于 5 mL 时，硫酸钡镭沉淀-EDTA-2Na 与闪烁液会产生分层。因此，为保证样品源在测量过程中的稳定性，选择 5 mL 的 EDTA-2Na 溶液制备样品源。

以上实验结果表明，在碱性环境中，硫酸钡

实验现象表明，镭的分离纯化实验中，0.5~4.0 mol/L 的 NaOH 和 0.5 mol/L 的 NH₃ 介质中，EDTA-2Na 溶液能够溶解沉淀。EDTA-2Na 是一种金属络合剂，在水中有一定溶解度，可溶于碱性溶液，溶解度随 pH 的增加而增大。0.5 mol/L 的 NH₃ 介质能够快速溶解沉淀，并且更易于下一步去除铅杂质实验的 pH 调节，因此，实验中选择用 0.5 mol/L 氨水介质的 EDTA-2Na 溶液溶解沉淀。

镭沉淀与闪烁液易发生分层，而在中性环境中混悬液则相对稳定。文献报道^[14]该体系在 4 h 内回收率偏差 2% 以内，体系较为稳定，与本实验结果一致。另外由于 ²²⁶Ra 衰变产生的子体 ²²²Rn (α 能量 5.49 MeV) 和 ²¹⁸Po (α 能量 6.00 MeV) 是液闪法直接测量 ²²⁶Ra 的主要干扰核素^[1]，因此，为避免长时间放置子体增长的干扰和混悬液产生沉淀，样品应在制备后尽快测量。

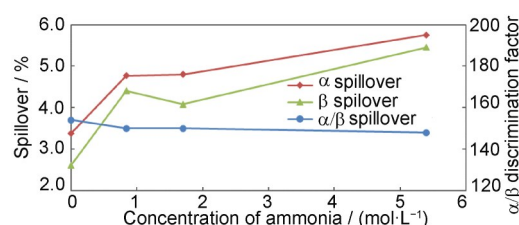


图 2 超纯水和氨水介质对 α/β 甄别因子设置的影响
(彩色见网络版)

Fig.2 Effects on α/β discrimination setting and spillover by concentration of ultrapure water and ammonia-water medium (color online)

2.3 闪烁液种类和体积对 α/β 甄别的影响

闪烁液种类和体积对 α/β 甄别因子的设置有不可忽视的作用。实验中选择液体闪烁谱仪分析 α 核素和 β 核素常用的两种闪烁液 Gold AB 和 Hisafe 3，在模拟沉淀的 EDTA-2Na 混悬液中分别加入不同体积的两种闪烁液，比较两者对 α/β 甄别因子的优化及 α/β 错分率 (τ_α 和 τ_β) 的影响，结果见表 2。

表2 闪烁液种类和体积对α/β错分率及甄别因子值的影响
Table 2 Influence on α/β spillover and α/β discrimination factor by scintillation liquid type and volume

闪烁液种类 Scintillation liquid type	闪烁液体积 / mL Volume of scintillating liquid	α错分率 / % α spillover(τ _α)	β错分率 / % β spillover(τ _β)	甄别因子 Discrimination factor
Gold AB	14	41.40	3.37	151
Hisafe 3	14	3.52	3.29	153
Hisafe 3	16	3.38	2.61	154

实验结果表明，相较于 Gold AB 闪烁液，Hisafe 3 闪烁液对于该体系测量的 α 错分率较低，更适合 EDTA-2Na 体系中的 ²²⁶Ra 测量，而且增加 Hisafe 3 闪烁液体积，α/β 错分率均能够得到进一步优化。

通过以上实验结果，分别在 ²⁴¹Am、⁴⁰K 标准源中加入 16 mL Hisafe 3 闪烁液测定 α/β 甄别，测得各甄别因子下的 τ_α 和 τ_β。根据实验数据，最终得到优化的 α/β 甄别因子值为 154，此时 τ_α 为 3.38%，τ_β 为 2.61%，如图 3 所示。

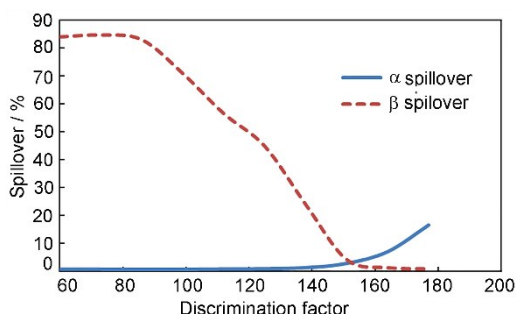


图3 α/β甄别参数优化
Fig.3 α/β discrimination parameter optimization

²²⁶Ra 能量范围为 4 500 ~5 000 keV，在液体闪烁谱仪中的多道分析器中对应的道址区间为 105 ~ 160，如图 4 所示。

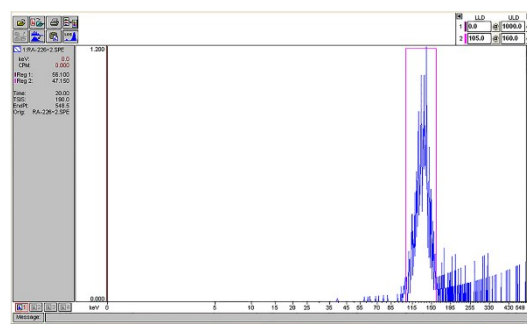


图4 ²²⁶Ra 的液闪能图谱
Fig.4 Spectra of ²²⁶Ra in spectral analysis software

2.4 方法总效率及精密度

平行取 6 份超纯水样，每份 0.5 L，分别加入已知量的 ²²⁶Ra 标准溶液，按 ²²⁶Ra 液闪分析流程，计算得到方法总效率（包含方法回收率和计数效率）和精密度测量结果如表 3 所示。

表3 方法总效率和精密度结果
Table 3 Recovery and precision of the method

序号 No.	空白样计数率 n _b / min ⁻¹ Counting rate of blank sample	加标样计数率 n ₁ / min ⁻¹ Counting rate of spiked sample	加标活度浓度 A _V / (Bq·L ⁻¹) Added activity concentration	总效率 ε _{all} / % Overall efficiency
1	0.20	27.58	1.0	91.3
2	0.20	28.44	1.0	94.1
3	0.20	29.75	1.0	98.5
4	0.20	29.52	1.0	97.7
5	0.20	28.17	1.0	93.2
6	0.20	28.63	1.0	94.8

该方法相对标准偏差 (RSD) 为 3.0%，方法总效率范围为 91.3%~98.5%。实验结果表明，该方法精密度良好，准确度较高，可满足水中 ²²⁶Ra 的检测要求。

2.5 探测下限

方法探测下限通过式 (3) 进行计算。

$$L_D = 4.65 \sqrt{\frac{n_0}{t_0}} \cdot \frac{e^{\lambda t}}{60V\epsilon_{all}} \quad (3)$$

式中：n₀ 为本底计数率，min⁻¹；t₀ 为本底计数时间，min；V 为样品体积，L；ε_{all} 为总效率，%，60 为分钟与秒的换算系数。通过公式计算，当取样量为 0.5 L，测量时间为 60 min 时，²²⁶Ra 的探测下限为 0.01 Bq/L。

2.6 水中²²⁶Ra分析的不确定度评定及计算结果表达

从测量方法和数学模型可以看出，本实验的

不确定度主要来源于样品净计数率 ($u_{\text{rel}}(n_s)$)、总效率 ($u_{\text{rel}}(\epsilon_{\text{all}})$)、样品体积 ($u_{\text{rel}}(V)$)、²²⁶Ra衰变常数 ($u_{\text{rel}}(\lambda)$)、时间间隔 ($u_{\text{rel}}(t)$) 等引入的不确定度。不确定度来源的因果关系见图5。

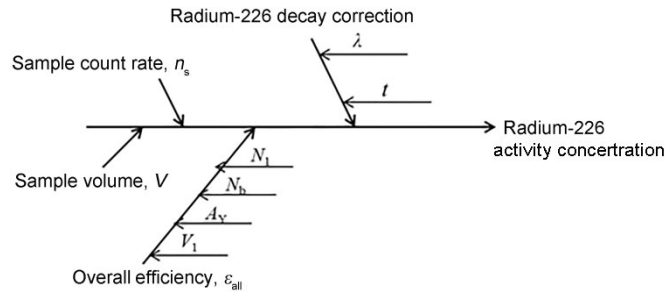


图5 液闪测量水样中²²⁶Ra不确定度主要来源因果关系图
Fig.5 Cause and effect diagram for uncertainty of ²²⁶Ra analysis

在²²⁶Ra不确定度计算模型中，由于各参数之间彼此独立，且衰变常数和 时间间隔引入的不确定度可忽略不计，因此²²⁶Ra活度的相对不确定度可以表达为式(4)。

$$u_{\text{rel}}(A) = \sqrt{[u_{\text{rel}}(n_s)]^2 + [u_{\text{rel}}(\epsilon_{\text{all}})]^2 + [u_{\text{rel}}(V)]^2} \quad (4)$$

以加标样品(1 Bq/L)分析过程为例，进行该分析方法不确定的评定，各不确定度分量及²²⁶Ra活度不确定度的贡献率列于表4。

分析结果的合成相对不确定度见式(5)。

$$u_{\text{rel}} = \sqrt{[u_{\text{rel}}(n)]^2 + [u_{\text{rel}}(\epsilon_{\text{all}})]^2 + [u_{\text{rel}}(V)]^2} = \sqrt{0.026^2 + 0.023^2 + 0.003^2} = 0.035 \quad (5)$$

表4 不确定度来源及其贡献率

Table 4 Sources of uncertainties and their contributions

变量 Variable	值 Value	相对不确定度 Relative uncertainty	对 $u_{\text{rel}}(A)$ 的贡献率 / % Contribution rate to $u_{\text{rel}}(A)$
n_s	28.95	0.026	56.22
ϵ_{all}	91%	0.023	43.10
V	0.5 L	0.003	0.18

加标水样中²²⁶Ra活度计算结果为1.06 Bq/kg，分析结果的合成标准不确定度为 $U_c(A) = A \cdot u_{\text{rel}}(A) = 1.06 \times 0.035 = 0.037$ Bq/L。扩展不确定度表达为 $U = k \cdot U_c(A)$ ，因此， $U = k \cdot U_c(A) \approx 0.08$ Bq/L，相对扩展不确定度为7% (k 为扩展不确定度的包含因子，一般取2，相应置信水平约为95%)。

加标水样中²²⁶Ra活度浓度结果表达为(1.06±0.08) Bq/L，对其活度不确定贡献较大的是样品计数率不确定度 $u_{\text{rel}}(n_s)$ (56.22%)和总效率引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(\epsilon_{\text{all}})$ (43.10%)。

3 结论

本研究建立了硫酸钡镭共沉淀-液体闪烁计数法快速分析水中²²⁶Ra的方法，对0.5 L水样，测量时间为1 h得到的²²⁶Ra探测下限为0.01 Bq/L，通过

延长计数时间还可降低探测下限，因此，该方法能够满足水中²²⁶Ra的快速分析。进一步针对化学分析过程的特殊和复杂性，对方法不确定度分量进行了科学评定和量化，方法相对扩展不确定度小于10%，对水中²²⁶Ra的常规和应急分析具有重要意义，同时为我国相关分析方法的标准制定提供技术支撑。

作者贡献声明 尹亮亮负责论文思路、数据统计分析以及论文撰写；张耀、孔祥银、钱宇欣负责实验操作和数据整理；吉艳琴负责实验方案设计、论文写作与修改。全体作者均已阅读并同意最终的文本。

参考文献

- 1 International Atomic Energy Agency, IAEA/AQ/19.

- Analytical methodology for the determination of radium isotopes in environmental samples[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2010.
- 2 Fernandes P C P, Sousa W O, Julião L M Q C, *et al.* Development and validation of a technique for the determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra by liquid scintillation in liquid samples[J]. *Radiation Protection Dosimetry*, 2010, **144**(1/2/3/4): 335-338. DOI: 10.1093/rpd/ncq434.
 - 3 Carvalho F, Chambers D, Fernandes S, *et al.* The environmental behaviour of radium: revised edition. IAEA technical reports series No. 476[M]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2014: 1-5.
 - 4 朱寿彭, 李章. 放射毒理学[M]. 苏州: 苏州大学出版社, 2004: 268-269.
ZHU Shoupeng, LI Zhang. Radiotoxicology[M]. Suzhou: Soochow University Press, 2004: 268-269.
 - 5 WHO. Guidelines for drinking-water quality - 4th edition incorporating the first and second addenda[M]. Geneva: World Health Organization, 2011.
 - 6 Kordyasz A J, Bartós B, Bilewicz A. Simultaneous determination of ^{224}Ra and ^{226}Ra isotopes by measuring of emanated ^{220}Rn and ^{222}Rn using a 4-inch silicon epitaxial detector[J]. *Chemia Analytyczna*, 2004, **49**(1): 29-39.
 - 7 Water quality — radium-226 — Part 2: test method using emanometry : ISO 13165-2[S]. Switzerland: the International Organization for Standardization, 2014.
 - 8 Standard test method for radium-226 in water: ASTM D3454-18[S]. West Conshohocken: American Society for Testing Materials, 2018.
 - 9 Water quality — radium-226 — part 3: test method using coprecipitate and gamma-spectrometry: ISO 13165-3[S]. Switzerland: the International Organization for Standardization, 2016.
 - 10 Jia G G, Jia J. Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012, **106**: 98-119. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2011.12.003.
 - 11 Ajemigbitse M A, Cannon F S, Warner N R. A rapid method to determine ^{226}Ra concentrations in Marcellus Shale produced waters using liquid scintillation counting [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2020, **220/221**: 106300. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2020.106300.
 - 12 Sadi B B, Li C S, Kramer G H, *et al.* Rapid determination of ^{226}Ra in drinking water samples using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with liquid scintillation counting[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2011, **290**(2): 415-425. DOI: 10.1007/s10967-011-1333-2.
 - 13 Cook M, Kleinschmidt R. Simultaneous determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in water by liquid scintillation spectrometry[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2011, **64**(7): 880-884. DOI: 10.1071/ch11120.
 - 14 International Atomic Energy Agency, IAEA/AQ/39: A procedure for the rapid determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in drinking water by liquid scintillation counting[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2014.
 - 15 Sato K, Hashimoto T, Noguchi M, *et al.* A simple method for determination of ^{226}Ra in environmental samples by applying α - β coincidence liquid scintillation counting[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2000, **48**(2): 247-256. DOI: 10.1016/S0265-931X(99)00073-9.
 - 16 Jowzaee S. Determination of selected natural radionuclide concentrations in southwestern Caspian groundwater using liquid scintillation counting[J]. *Radiation Protection Dosimetry*, 2013, **157**(2): 234-241. DOI: 10.1093/rpd/nct132.
 - 17 Godoy J M, Vianna L M, Godoy M L D P, *et al.* Determination of ^{226}Ra in produced water by liquid scintillation counting[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, **160**: 25-27. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2016.02.018.
 - 18 Water quality — radium-226 — part 1: test method using liquid scintillation counting: ISO 13165-1[S]. Switzerland: the International Organization for Standardization, 2013.
 - 19 Chau N D, Niewodniczański J, Dorda J, *et al.* Determination of radium isotopes in mine waters through alpha- and beta-activities measured by liquid scintillation spectrometry[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997, **222**(1/2): 69-74. DOI: 10.1007/BF02034249.
 - 20 Villa M, Moreno H P, Manjón G. Determination of ^{226}Ra and ^{224}Ra in sediments samples by liquid scintillation counting[J]. *Radiation Measurements*, 2005, **39**(5): 543-550. DOI: 10.1016/j.radmeas.2004.10.004.
 - 21 Moreno H P, Vioque I, Manjón G, *et al.* An easy method for Ra-226 determination in river waters by liquid-scintillation counting[J]. *Czechoslovak Journal of Physics*, 1999, **49**(1): 467-472. DOI: 10.1007/s10582-999-0062-z.