

中华人民共和国国家标准

生物样品灰中铯-137 的放射化学 分析方法

GB 11221—89

Radiochemical analysis of caesium-137
in ash of biological samples

1 主题内容与适用范围

本标准规定了生物样品灰中铯-137 的分析方法和步骤。

本标准适用于动、植物灰中铯-137 的分析。测定范围： $10^{-1} \sim 10\text{Bq}$ 。

2 方法提要

在酸性介质中,用无机离子交换剂——磷钼酸铵选择性的定量吸附铯,以使铯浓集并去除干扰。然后用氢氧化钠溶液溶解吸附铯后的磷钼酸铵,并转化为柠檬酸和乙酸体系,进行碘铯酸铯沉淀。干燥至恒重,测量与计算铯-137 的放射性活度。

3 试剂

除非另有说明,均使用符合国家标准或专业标准的分析试剂和蒸馏水或同等纯度的水。试剂本底不超过仪器本底计数的统计误差。

3.1 硝酸:65.0%~68.0%(m/m)。

3.2 盐酸:35.0%~38.0%(m/m)。

3.3 硝酸铵。

3.4 冰乙酸(CH_3COOH):浓度不低于98%(m/m)。

3.5 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):99.5%(m/m)。

3.6 磷钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 。

3.7 过氧化氢:30%(m/m)。

3.8 柠檬酸溶液:30%(m/m)。

3.9 氢氧化钠溶液:2 mol/L。

3.10 饱和硝酸铵溶液。

3.11 硝酸:(1+9)。

3.12 铯载体溶液(约20 mg/mL):

3.12.1 配制:称取12.7 g 在110℃下烘干的氯化铯(CsCl)溶于100 mL 水中,再加入7.5 mL 硝酸(3.1),移入500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

3.12.2 标定:吸取4份2.00 mL 铯载体溶液(3.12)分别放入锥形瓶中,加入1 mL 硝酸(3.1)和5 mL 高氯酸(HClO_4)。加热蒸发至冒出浓白烟,冷却至室温,加入15 mL 乙醇(3.5),搅拌,置于冰水浴中冷却10 min。将高氯酸铯沉淀抽滤于已恒重的 G4型玻璃砂芯漏斗中,用10 mL 乙醇(3.5)洗涤沉淀。于105℃烘箱中干燥至恒重。

3.13 碘铋酸钠溶液:将20 g 碘化铋(BiI_3)溶于48 mL 水中,加入20 g 碘化钠(NaI)和2 mL 冰乙酸(3.4),搅拌。不溶物用快速滤纸滤出。滤液保存于棕色瓶中。

3.14 硝酸-硝酸铵洗涤液:称取8.0 g 硝酸铵(3.3),溶于100 mL 水中,再加入67 mL 硝酸(3.1),移入1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

3.15 铯-137标准溶液(约1 000 dpm/mL)。

4 仪器

4.1 低本底 β 射线测量仪。

4.2 分析天平,感量0.1 mg。

4.3 烘箱。

4.4 马福炉。

4.5 可拆卸式漏斗。

4.6 G4玻璃砂芯漏斗。

5 分析步骤

5.1 称取5~20 g 灰样,准确到0.01 g,置于150 mL 瓷蒸发皿内。加入少许水润湿。加入1.00 mL 铯载体溶液(3.12),再慢慢地加入10 mL 硝酸(3.1)和3 mL 过氧化氢(3.7)。搅拌均匀,盖上玻璃表皿,在砂浴上蒸干。置于低温电炉上加热至赶尽黄烟后,放入马福炉,在450℃下灰化30 min,冷却。若灰化不完全,可用饱和硝酸铵溶液(3.10)润湿,置于电炉上蒸干并使硝酸铵分解。试样要灰化至无炭粒为止。

5.2 用硝酸(3.11)分几次浸取灰样。加热并趁热过滤或离心,弃去残渣,合并清液。使浸出液的体积控制在250 mL 左右。

5.3 加入1 g 磷钼酸铵(3.6)。搅拌30 min。用G4玻璃砂芯漏斗抽滤,用硝酸-硝酸铵洗涤液(3.14)洗涤容器。弃去滤液,保留沉淀。

注:加入磷钼酸铵吸附铯时,如发现磷钼酸铵由黄变为蓝绿色时,可加入几滴饱和高锰酸钾溶液,使磷钼酸铵保持黄色。

5.4 用10 mL 氢氧化钠溶液(3.9)溶解漏斗中的磷钼酸铵、抽滤。用10 mL 水洗涤漏斗,滤液与洗涤液收集于抽滤瓶内25 mL 试管中。将收集液转入50 mL 烧杯,加入5 mL 柠檬酸溶液(3.8)。

5.5 在电炉上小心蒸发溶液至5~8 mL。冷却后置于冰水浴中,加入2 mL 冰乙酸(3.4)和2.5 mL 碘铋酸钠溶液(3.13)。玻璃棒擦壁搅拌至碘铋酸铯沉淀生成,在冰水浴中放置10 min。

5.6 将沉淀转入垫有已恒重滤纸的可拆卸式漏斗中抽滤。用冰乙酸(3.4)洗至滤液无色,再用10 mL 乙醇(3.5)洗涤一次,弃去滤液。

5.7 将碘铋酸铯沉淀连同滤纸在110℃烘干,称重,直至恒重。以碘铋酸铯($\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$)形式计算铯的化学回收率。

5.8 将沉淀连同滤纸置于测量盘上,在低本底 β 射线测量仪上计数。

5.9 校准

用于测量铯-137活度的计数器必须进行校准,即确定测量装置对已知活度的铯-137源的响应。它可用探测效率来表示,其方法如下:

5.9.1 向5个50 mL 烧杯中分别加入0.20,0.40,0.60,0.80,1.00 mL 铯载体溶液(3.12)。各加入1.00 mL 铯-137标准溶液(3.15)。置于冰水浴中。各加入2 mL 冰乙酸(3.4)和2.5 mL 碘铋酸钠溶液(3.13)。按5.5~5.8条规定的方法操作。所制源应与样品源大小相同。

5.9.2 探测效率的计算:

$$E_t = \frac{N_t}{DY_{C_t}} \dots\dots\dots 1$$

式中: E_t —— 铯-137的探测效率;

N_s —— 铯-137标准源的净计数率, cpm;

D —— 1.00 mL 铯-137标准溶液(3.15)的活度, dpm;

Y_{cs} —— 铯的化学回收率。

5.9.3 在普通坐标纸上绘制探测效率-重量曲线,供常规分析时查用。

5.9.4 在测量盘内均匀滴入0.5 mL 铯-137标准溶液,在红外灯下烘干,制成与样品源相同大小的检验源。在校准仪器的探测效率时,同时测定检验源的计数率。将检验源长期保存,在进行常规分析时,定期测定检验源的计数率来校准仪器的探测效率。

5.10 空白试验

每当更换试剂时必须进行空白试验,试样数不得少于4个,其方法如下:

5.10.1 向500 mL 烧杯中加入250 mL 硝酸(3.11),再加入1.00 mL 铯载体溶液(3.12)。

5.10.2 按5.3~5.8条规定的方法操作,在和试样相同的条件下测量空白试样的计数率。

5.10.3 计算空白试样的平均计数率和标准误差,并检验其与仪器本底计数率在95%的置信水平下是否有显著性的差异。

6 结果计算

6.1 试样的铯-137含量最后表示为 Bq/g。

注:如果需要表示为生物试样中铯-137的含量,可将最后结果乘以样品的灰鲜比(g/kg)。

6.2 按下式计算试样中铯-137的放射性含量:

$$A = \frac{NJ_0}{60mY_{cs}JE_t} \dots\dots\dots(2)$$

式中: A —— 试样中铯-137的含量, Bq/g;

N —— 试样源的净计数率, cpm;

J_0 —— 校准测量仪器的探测效率时测得的铯-137检验源的净计数率, cpm;

m —— 称取的灰样量, g;

J —— 测量试样时测得的铯-137检验源的净计数率, cpm;

60 —— 将dpm 变为 Bq 的转换系数。

其他符号及代号的含义见式(1)。

7 精密度

每种试样至少分析2个平行试样,重复性和再现性应达到下表所列的要求:

铯-137的总活度 Bq	重复性 %	再现性 %
<1.0	25	40
1.0~10	15	30
>10	10	15

附录 A
正确使用标准的说明
(参考件)

A1 本标准所分析的试样灰,必须在低于450℃的马福炉内灰化制得。

A2 磷钼酸铵的实验室制备方法:将8 g 磷酸氢二铵溶解于250 mL 水中,此溶液与50 mL 溶解有10 g 硝酸铵和30 mL 浓硝酸的溶液相混合,加热至50℃左右。搅拌下缓慢加入500 mL 内含70 g 钼酸铵的溶液。冷却至室温。倾去上层清液,用布氏漏斗抽吸过滤。依次用100 mL 5%硝酸溶液和50 mL 无水乙醇洗涤,室温蔽光下晾干,保存于棕色瓶中。

A3 按下式计算试样计数的时间:

$$t_c = \frac{N_c + \sqrt{N_c \cdot N_b}}{N^2 E^2} \dots\dots\dots (A1)$$

式中: t_c —— 试样计数的时间, min;

N_c —— 试样源加本底的总计数率, cpm;

N_b —— 本底计数率, cpm;

N —— 试样净计数率, cpm;

E —— 预定的相对标准误差。

A4 试样中存在铯-134、铯-136和铯-138时,在步骤5.8条获得的沉淀应当在低本底 γ 谱仪上对铯-137的特征能峰(661keV)进行计数。

A5 如果从采样到测量的时间超过1 a,在6.2条的式(2)中分母应当乘以铯-137的衰变校正因子,它等于 $e^{-0.693t/T}$ 。其中 t 为从采样到测量经过的时间(a); T 为铯-137的半衰期,30.17a。

附加说明:

本标准由国家环境保护局和核工业部提出。

本标准由中国辐射防护研究院、国营821厂负责起草。

本标准主要起草人沙连茂、田贵治、王治惠、赵敏。

本标准由国家环境保护局负责解释。