

中华人民共和国国家标准

生物样品灰中锶-90的放射化学分析方法 离子交换法

GB 11222.2-89

Radiochemical analysis of strontium-90 in ash of
biological samples—Ion exchange method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用离子交换法分析生物样品灰中锶-90的方法和步骤,适用于动、植物灰样中锶-90的分析。测定范围: $10^{-1} \sim 10\text{Bq}$ 。

2 方法提要

样品灰的盐酸浸取液用乙二胺四乙酸二钠(简称EDTA二钠)和柠檬酸两种络合剂将试样中钙、镁等络合,调节溶液pH至4.0~5.0,使绝大部分钙通过阳离子交换柱,而锶和部分钙为树脂吸附。再用不同浓度和不同pH的EDTA-乙酸铵溶液先后淋洗钙和锶。向含锶的流出液中加入铜盐,将锶从EDTA和柠檬酸的络合物中置换出来,进行碳酸盐沉淀。放置14d后分离并测定钇-90的 β 活度,从而确定锶-90的活度。

3 试剂

除非另有说明,分析时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:浓度65.0%~68.0%(m/m)。
- 3.2 过氧化氢:浓度不低于30%(m/m)。
- 3.3 氢氧化铵(或氨水):浓度25.0%~28.0%(m/m)。新开瓶或无二氧化碳。
- 3.4 结晶碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 。
- 3.5 无水乙醇:含量不少于99.5%(m/m)。
- 3.6 广范pH试纸。
- 3.7 732苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂(强酸1×2):50~100目。
- 3.8 锶载体溶液(约50 mg Sr/mL):按GB 11222.1的3.21条进行配制和标定。
- 3.9 钇载体溶液(约20 mg Y/mL):按GB 11222.1的3.23条进行配制和标定。
- 3.10 锶-90标准溶液(以钇-90计,约500 dpm/mL);0.1 mol/L的硝酸介质。
- 3.11 氢氧化铵:6 mol/L。
- 3.12 盐酸:(1+1)。
- 3.13 盐酸:(1+5)。
- 3.14 盐酸:0.1 mol/L。
- 3.15 乙酸:2 mol/L。
- 3.16 *硝酸:2 mol/L。

国家环境保护局1989-03-16批准

1990-01-01 实施

- 3.17 乙酸铵溶液: 2 mol/L。
- 3.18 饱和乙酸铵溶液。
- 3.19 饱和草酸溶液。
- 3.20 草酸溶液: 浓度 0.5% (m/m)。
- 3.21 钡载体溶液(约 20 mg Ba/mL): 0.1 mol/L 盐酸介质。
- 3.22 三氯化铁溶液(约 10 mg Fe/mL): 0.1 mol/L 盐酸介质。
- 3.23 柠檬酸溶液: 浓度 5% (m/m)。
- 3.24 氯化钠溶液: 浓度 20% (m/m)。
- 3.25 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液: 浓度 10% (m/m)。
- 3.26 氨缓冲溶液: 称取 20 g 氯化铵(NH_4Cl)溶于 50 mL 蒸馏水中, 加入 100 mL 氢氧化铵(3.3), 用蒸馏水稀释到 1.0 L。
- 3.27 络黑 T 溶液: 称取 100 mg 络黑 T 溶于 10 mL 氨缓冲溶液(3.26)中, 用无水乙醇(3.5)稀释到 20 mL。有效期 30 d。
- 3.28 钙淋洗剂: 称取 38 g EDTA($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 25 g 乙酸铵($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{O}_2$)溶于 1.0 L 水中, 用氢氧化钠溶液(6 mol/L)和盐酸(3.12)调节溶液 pH 至 4.4(用 pH 计测量)。
- 3.29 锶解吸剂: 称取 38 g EDTA 和 25 g 乙酸铵溶于 1 L 水中, 用氢氧化钠(6 mol/L)和盐酸(3.12)调节溶液 pH 至 5.5~6.0(用 pH 计测量)。
- 3.30 钡淋洗剂: 称取 38 g EDTA 溶于 1.0 L 水中, 用盐酸(3.12)和氢氧化钠溶液(6 mol/L)调节溶液的 pH 至 9.0。
- 3.31 草酸-草酸铵溶液: 于饱和草酸铵溶液中滴加饱和草酸溶液, 调节 pH 至 4.0~4.5。

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 马福炉。
- 4.4 离心机: 最大转速 4 000 r/min, 容量 15 mL $\times$ 4。
- 4.5 电热板。
- 4.6 pH 计。
- 4.7 烘箱。
- 4.8 阳离子交换柱(内径 18 mm, 高 300 mm)。
 - 4.8.1 树脂的处理: 用蒸馏水浸泡 10 h 以上, 再用盐酸(3.12)浸泡两次, 每次 4 h。用水洗至中性。
 - 4.8.2 装柱: 量取 50 mL 湿树脂(4.8.1)用水装入交换柱中。树脂床高 180 mm。柱的上下部均用玻璃棉填充。用 20 mL 氯化钠溶液(3.24)以 3 mL/min 的流速通过交换柱, 将柱中的树脂由氢(H^+)型转成钠(Na^+)型。用 200 mL 水淋洗。备用。
 - 4.8.3 再生: 依次用 100 mL 水、200 mL 盐酸(3.12)、200 mL 水、200 mL 氯化钠溶液(3.24)和 200 mL 水以 3 mL/min 的流速淋洗交换柱。

5 分析步骤

- 5.1 称取 5~20 g 试样, 准确到 0.01 g, 置于 100 mL 坩埚中, 加入 2.00 mL 锶载体溶液(3.8)和 2.00 mL 钡载体溶液(3.21)。用少许水润湿后, 加 5~10 mL 硝酸(3.1)和 3 mL 过氧化氢(3.2)。置于电热板上蒸干。移入 600℃ 马福炉中灼烧至试样无炭黑为止。
- 5.2 取出试样, 冷却至室温。先后用 30 mL 盐酸(3.13)加热浸取两次, 再用 20 mL 盐酸(3.14)洗涤。浸取液与洗涤液经离心或过滤收集于 1 L 烧杯中, 用水稀释至 1 L 左右, 使溶液中钙的浓度小于 1.5 g/L。加

入 EDTA 溶液(3.25)和等体积的柠檬酸溶液(3.23),直至试样中的钙、镁络合完全为止。

注:钙、镁是否络合完全的检查方法:取约1 mL 试样溶液加入等体积的氨缓冲溶液(3.26)及1滴络黑 T 溶液(3.27),若呈现蓝色而不出现紫红色,表示钙、镁已络合完全。同时用无离子水做对照。

5.3 向溶液中加入20 mL 乙酸(3.15)和20 mL 乙酸铵溶液(3.17),用盐酸(3.12)及氢氧化铵(3.11)调节溶液 pH 至4.5~5.0。

5.4 溶液以20 mL/min 的流速通过交换柱。

5.5 用钙淋洗剂(3.28)以8 mL/min 的流速通过交换柱,流出液经草酸-草酸铵溶液(3.31)检查,直至无钙后继续通过150 mL 钙淋洗剂(3.28)。

注:检查流出液中钙的方法:取1 mL 流出液与等体积的草酸-草酸铵溶液(3.31)混合,摇动1 min,与无离子水对照,若无浑浊现象则表示无钙。

5.6 用200 mL 镱解吸剂(3.29)以4~5 mL/min 流速解吸镱,解吸液收集于烧杯中。

5.7 用200 mL 钽淋洗剂(3.30)以5 mL/min 流速淋洗钽。

5.8 在含镱的解吸液中加入4~8 g 氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),搅拌使其溶解,用氨水(3.3)调节溶液至碱性(用广范 pH 试纸检查)。再加5 mL 氨水(3.3)和2 g 结晶碳酸铵(3.4),加热至近沸,冷却至室温。过滤,弃去滤液,用20 mL 水洗涤沉淀。用10 mL 硝酸(3.16)溶解沉淀,并用水稀释至30 mL。加入1 mL 三氯化铁溶液(3.22)和几滴过氧化氢(3.2),煮沸2 min,用氨水(3.3)调节溶液至碱性(用广范 pH 试纸检查)。趁热过滤,用10 mL 水洗涤一次,弃去沉淀。记下日期和时间,作为钷-90开始生长的时刻。

5.9 将滤液收集于烧杯中,加入5 mL 饱和碳酸铵溶液(3.18),加热至近沸,冷却至室温,过滤于可拆卸式漏斗内的已称重滤纸上,用水和无水乙醇各10 mL 洗涤沉淀。沉淀在105℃烘干15 min,在干燥器内冷却20 min,称重,计算镱的化学回收率。

5.10 将称重后的碳酸镱用约10 mL 硝酸(3.16)溶解于烧杯中,加入10 mL 水和1.00 mL 钷载体溶液(3.9),放置14d 以上。

5.11 将溶液转入离心管中,在水浴中煮沸几分钟,赶去二氧化碳,用氨水(3.3)调节溶液 pH 至8,继续加热约10 min,使沉淀凝聚。冷却到室温,离心,记下镱钷分离时刻。弃去上层清液。

5.12 在搅拌下向离心管中加入硝酸(3.16)至沉淀溶解,用20 mL 水稀释,用氨水(3.3)调节溶液至碱性(用广范 pH 试纸检查)。离心,弃去上层清液。

5.13 在搅拌下向离心管中加入硝酸(3.16)至沉淀溶解。加入5 mL 饱和草酸溶液,用氨水(3.3)调节溶液 pH 至1.5~2.0。加热使沉淀凝聚,冷却到室温。沉淀在铺有已称重滤纸的可拆卸式漏斗上抽吸过滤,先后用草酸溶液(3.20)、水和无水乙醇(3.5)各10 mL 洗涤沉淀。抽吸至干。将沉淀连同滤纸固定在测量盘上,在低本底 β 测量仪上计数。记下测量进行到一半的时刻。

5.14 沉淀在45~50℃下干燥。称量,干燥至恒重。按草酸钷 $[\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 的分子式计算钷的化学回收率。

5.15 校准

用于测量钷-90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钷-90源的响应,它可用探测效率来表示。其方法是:

5.15.1 向四只烧杯中分别加入30 mL 水、1 mL 硝酸(3.16)、1.00 mL 钷载体溶液(3.9)、1.00 mL 镱载体溶液(3.8)和1.00 mL 镱-90标准溶液(3.10)。

5.15.2 按5.11~5.14条规定的方法操作。在和试样相同的条件下测量钷-90的计数率。

5.15.3 按 GB 11222.1 中5.8.2的式(3)计算钷-90的探测效率。

5.16 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。其方法是:

5.16.1 向1L 水中加入1.00 mL 镱载体溶液(3.8)、2.00 mL 钽载体溶液(3.21)和30 mL 盐酸(3.13)。

5.16.2 按5.3~5.13条规定的方法操作,在和样品相同的条件下测量空白试样的计数率。

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

6 结果表示

6.1 按照 GB 11222.1的6.1和6.3条计算样品灰中铯-90的含量。

6.2 精密度

见 GB 11222.1的第7章。

附录 A
正确使用标准的说明
(参考件)

A1 按下式决定测量试样的时间:

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

式中: t_c —— 测量试样的时间, min;

N_c —— 试样源和本底的总计数率, cpm;

N_b —— 本底的计数率;

N —— 试样源的净计数率;

E —— 预定的相对标准误差。

A2 用草酸钪重量法测定钪的化学回收率时, 草酸钪中的结晶水数会随烘烤的温度而改变。在 45~50℃ 时, 草酸钪沉淀的组成为草酸钪 $(Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O)$ 。当烘烤温度升高时, 结晶水数会减少。

A3 试样中锶的总量超过 1mg 时, 应当使用 GB 11222.1 的附录 B3 规定的方法进行试样中自身锶含量的测定。

A4 若已知试样中无钷-140 存在, 可省去步骤 5.7 条的操作。同时在 5.1 条中不加入钷载体溶液。

A5 如果从采样到测量的时间超过 1 a, GB 11222.1 中 6.2 条和 6.3 条的式 (4) 和式 (5) 的分母应当乘以锶-90 的衰变校正因子, 它等于 $e^{-0.693t_1/T}$ 。此处 t_1 为从采样到测量经过的时间 (a); T 为锶-90 的半衰期, 28.1a。

附加说明:

本标准由国家环境保护局和核工业部提出。

本标准由核工业部西南核物理与化学研究所、河北省放射医学研究所、中国辐射防护研究院负责起草。

本标准主要起草人李利华、张淑英、沙连茂、赵敏。

本标准由国家环境保护局负责解释。