

中华人民共和国国家标准

水中钴-60的分析方法

GB/T 15221—94

Analytical method of cobalt-60 in water

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用氢氧化物共沉淀浓集,氨水络合,阴离子交换分离,电沉积和 β 计数测定水中钴-60的分析方法。

本标准适用于地表水、地下水、饮用水及核设施和同位素应用设施排放废水中钴-60的分析。测定范围 0.03~4.20 Bq/L。

2 引用标准

GB 12379 环境核辐射监测规定

3 方法提要

水样中加入钴载体,并以氢氧化物形式共沉淀浓集钴-60。用氨水络合钴,使钴与铁、锰、钇、锆等放射性核素分离。通过阴离子交换树脂柱使钴进一步纯化。将解吸液蒸干,用电解液溶解,进行电沉积制源,在低本底 β 测量装置上进行测量。

4 试剂和材料

所有试剂均为符合国家标准或行业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

- 4.1 氯化铵: NH_4Cl 。
- 4.2 亚硫酸氢钠: NaHSO_3 。
- 4.3 氯化钴: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。
- 4.4 氢氧化铵: NH_4OH ,含量 25%~28%(m/m)。
- 4.5 盐酸: HCl ,含量 36%~38%(m/m)。
- 4.6 无水乙醇: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。
- 4.7 盐酸溶液:9 mol/L。
- 4.8 盐酸溶液:6 mol/L。
- 4.9 盐酸溶液:4 mol/L。
- 4.10 盐酸溶液:1.0 mol/L。
- 4.11 盐酸溶液:0.1 mol/L。
- 4.12 氢氧化钠溶液:10 mol/L。
- 4.13 氢氧化钠溶液:1 mol/L。
- 4.14 钴-60 标准溶液:约 8 Bq/mL,0.1 mol/L 的盐酸介质。
- 4.15 钴载体溶液:10 mg/mL。
- 4.15.1 配制

称取 40.9 g 氯化钴(4.3)溶解于 100 mL 盐酸溶液(4.11)中,转入 1 000 mL 容量瓶中,用盐酸溶液(4.11)稀释至刻度。

4.15.2 标定

4.15.2.1 吸取 6 份 1.00 mL 钴载体溶液(4.15)分别置于 50 mL 烧杯中。

4.15.2.2 在电炉上小心蒸干。以下参照 7.8 操作,并计算钴载体溶液的浓度。

4.16 电解液

称取 25 g 氯化铵(4.1),2.5 g 亚硫酸氢钠(4.2),溶于 300 mL 氨水(4.4)和 200 mL 水中。

4.17 717 苯乙烯型强碱性阴离子交换树脂,80~120 目。

4.17.1 将树脂(4.17)用 3 倍于树脂体积的水浸泡 24 h,弃去上清液和漂浮物,再用水漂洗一次,静置后弃去上清液和漂浮物,湿法装入交换柱(5.5),柱床高 150 mm,依次用水,氢氧化钠溶液(4.13),水,盐酸溶液(4.10),水各 50 mL 淋洗交换柱,再用 30 mL 盐酸溶液(4.7)通过交换柱,待用。

4.17.2 树脂的再生

依次用水和盐酸溶液(4.7)各 50 mL 淋洗交换柱,待用。

4.18 电沉积片:纯度 99.9% 的铜片。厚度 0.2 mm,直径 20 mm。

用水砂纸将其表面磨光,用盐酸溶液(4.11)浸泡 1~2 min,取出用水和无水乙醇(4.6)冲洗,在烘箱中 100℃ 下干燥 20 min,称重,备用。

5 仪器与设备

5.1 低本底 β 测量装置:本底小于 0.03 s^{-1} ,探测器灵敏区直径不小于 20 mm。

5.2 烘箱。

5.3 变温电沙浴。

5.4 分析天平:感量 0.1 mg。

5.5 玻璃交换柱:内径 20 mm,柱高 250 mm。

5.6 电沉积装置:见附录 A(参考件)图 A1、图 A2。

6 采样

按 GB 12379 中的规定进行。

7 分析步骤

7.1 取水样 1~20 L,加 1.00 mL 载体溶液(4.15),在搅拌下,缓慢滴加氢氧化钠溶液(4.12),至 pH 值为 10,继续搅拌 5 min,放置 10 h 以上。

7.2 虹吸弃去上清液,沉淀转入离心管内,在转速 2 000 r/min 下离心 15 min,弃去上清液。

7.3 滴加盐酸(4.5)至沉淀完全溶解。在搅拌下,快速加入 30 mL 氢氧化铵(4.4),继续搅拌 2 min。在转速 2 000 r/min 下离心 15 min,上清液倒入烧杯。

7.4 重复 7.3 步骤。弃去沉淀。

7.5 将上清液在变温电沙浴上蒸发至不冒白烟,冷却至室温。

7.6 加盐酸溶液(4.7)至蒸残物完全溶解,并将该溶液以 2 mL/min 流速通过阴离子交换树脂柱(4.17.1),用 25 mL 盐酸溶液(4.7)淋洗,再用 25 mL 盐酸溶液(4.8)淋洗。

7.7 用盐酸溶液(4.9)解吸,流速 1.5 mL/min。当柱上的蓝色带到达柱子底端时开始接收解吸液,直至蓝色带完全消失为止。

7.8 将解吸液在电炉上小心蒸干。蒸残物用电解液(4.16)溶解,转入装有称重过铜片的电沉积槽内。分别用 2.5 mL 电解液(4.16)洗涤烧杯两次,洗涤液并入电沉积槽内。装上铂电极,使电极距离为 5~10 mm,打开沉积装置电源开关,调节电流密度为 70 mA/cm^2 ,通电约 1.5 h,至电解液无色。关掉电源,

取下电沉积槽,弃去电解液。用水冲洗电沉积槽两次,取下电沉积好的铜片,用无水乙醇(4.6)冲洗一次。在烘箱中 100℃ 下干燥 20 min,称至恒重。计算化学回收率。

7.9 用低本底 β 测量装置测量电沉积后铜片的 β 计数。

8 仪器的刻度

8.1 钴-60 探测效率-质量厚度曲线的绘制。

取 6 个 50 mL 烧杯,分别加入 0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.20 mL 钴载体溶液(4.15),各加 1.00 mL 钴-60 标准溶液(4.14)。以下参照 4.15.2、7.8、7.9 操作。将 6 个源所测得的净计数率(cps)除以加入的钴-60 的衰变率(dps),即为钴-60 的探测效率。

8.2 检验源

8.2.1 检验源的制作

制备或购置一个与样品源面积相近的长寿命 β 辐射源。或取一定量的钴-60 溶液,参照本标准 7.8 提供的方法制成检验源。检验源表面发射率约 10 粒子 $s^{-1} cm^{-2}$ 。

8.2.2 检验源的使用

在刻度仪器时,同时测出检验源(8.2.1)的计数率(J_0)。在常规分析中也同时测出该检验源的计数率(J)。用 J_0/J 检验仪器的稳定性,并对分析结果进行校正。对于用钴-60 溶液制成的检验源在使用时要进行衰变校正。

9 计算

用下式计算水中钴-60 的浓度:

$$A_v = \frac{NJ_0}{VE_f Y e^{-\lambda(t_2-t_1)} J}$$

式中: A_v ——水中钴-60 的浓度, Bq/L;

N ——样品源的净计数率, s^{-1} ;

E_f ——钴-60 的探测效率,由钴-60 探测效率-质量厚度曲线中查出;

V ——水样体积, L;

Y ——钴的化学回收率;

J_0 ——刻度仪器时测得检验源的计数率, s^{-1} ;

J ——测量样品时测得检验源的计数率, s^{-1} ;

$e^{-\lambda(t_2-t_1)}$ ——钴-60 的衰变因子。 t_2-t_1 为从采样到测量的时间间隔, d; λ 为钴-60 的衰变常数, d^{-1} 。

10 精密度

本精密度数据是在 1991 年由 3 个实验室对 4 个水平的试样所作的试验中确定的。

本标准的精密度(Bq/L)如下:

水平范围: 0.033 4~4.15

重复性 r : $r=0.011\ 3+0.164\ m$

再现性 R : $R=0.049\ 2+0.241\ m$

附录 A
正确使用标准的说明
(参考件)

A1 为了使分析步骤 7.6 的蒸残物完全溶解,可进行加热,放至室温后再过柱。如有结晶析出,应再加盐酸溶液(4.7),至在室温下无结晶析出。溶解过程中如有不溶物,应离心弃去。

A2 电沉积装置连接见图 A1。

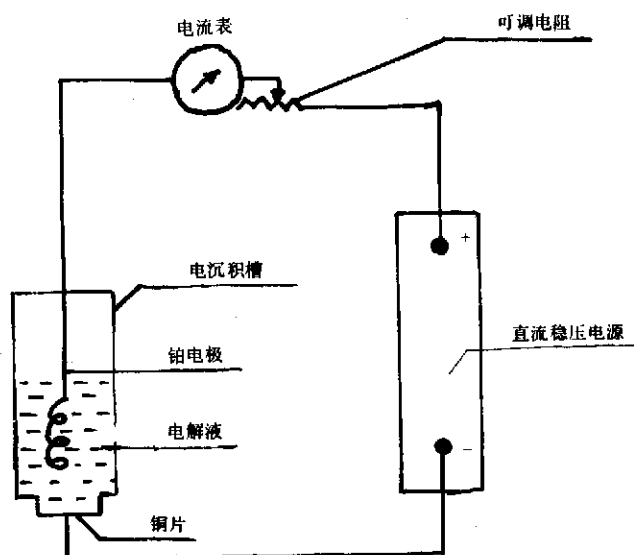


图 A1 电沉积装置连接示意图

A3 电沉积装置中的电沉积槽见图 A2。

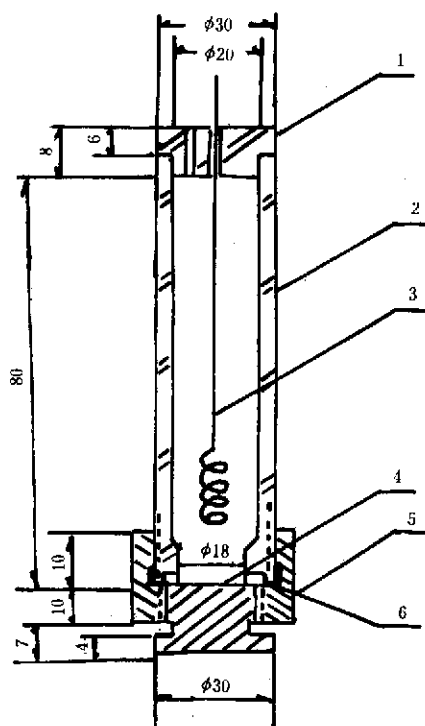


图 A2 电沉积槽装配示意图

1—盖(有机玻璃或聚四氟乙烯);2—液槽(有机玻璃或聚四氟乙烯);3—铂电极($\phi 1$ mm);
4—镀片(铜);5 底座(不锈钢);6—垫圈(耐酸碱橡皮)

附加说明:

本标准由中国核工业总公司提出。

本标准由中国辐射防护研究院负责起草。

本标准主要起草人王治惠、沙连茂、郑鸿、程萍。