

土壤中钚的测定 离子交换法

GB 11219.2—89

Determination of plutonium in soil— Ion exchange method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了在常规和事故条件下,环境土壤中钚的测定方法——离子交换法。

本标准适用于土壤中钚的活度在 1.5×10^{-5} Bq/g以上的测量范围。

2 原理

土壤试样用硝酸加热浸取,然后用强碱性阴离子交换树脂分离纯化钚,并用8.0 mol/L的盐酸和8.0 mol/L的硝酸分别洗涤交换柱,以洗脱钍、铀等干扰离子。最后用盐酸-氢氟酸溶液解吸钚,在硝酸-硝酸铵溶液中电沉积制源。用低本底 α 计数器或低本底 α 谱仪测量。

3 试剂

除非另有说明外,分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水。试剂本底不超过仪器本底计数率的三倍标准偏差。

3.1 亚硝酸钠: 含量不少于99.0%。

3.2 氢氧化铵(或氨水): 浓度25.0%~28.0% (m/m)。

3.3 无水乙醇: 含量不少于99.5% (m/m)。

3.4 盐酸: 浓度36.0%~38.0% (m/m)。

3.5 硝酸: 浓度65.0%~68.0% (m/m)。

3.6 氢氟酸: 浓度不少于40.0% (m/m)。

3.7 精密试纸: pH0.5~5.0。

3.8 氨基磺酸: $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, 含量不少于99.5%。

3.9 还原铁粉: 含量不少于97.0%。

3.10 氢氧化胺: (1+1)。

3.11 盐酸: 8.0 mol/L。

3.12 硝酸: (1+1)。

3.13 硝酸: 3.0 mol/L。

3.14 硝酸: 0.1 mol/L。

3.15 亚硝酸钠溶液: 4.0 mol/L。

3.16 0.36 mol/L盐酸-0.01 mol/L氢氟酸溶液。

3.17 氨基磺酸亚铁溶液: 称取3.0 g还原铁粉(3.9)和12.0 g氨基磺酸(3.8)用硝酸溶液(3.14),过滤除去不溶物,滤液用水稀至50 mL,密闭于棕色瓶中低温保存,备用。使用期可达30 d。

3.18 阴离子交换树脂251×8。

3.19 0.150 mol/L硝酸铵-0.150 mol/L硝酸溶液。

4 仪器

- 4.1 低本底 α 计数器：最低探测限 2×10^{-4} Bq。
- 4.2 分析天平：感量0.1 mg。
- 4.3 离心机：最高转速4000 r/min，容量400 mL \times 4。
- 4.4 玻璃交换柱：见附录A（参考件）图A1。
- 4.5 电沉积装置：见附录A（参考件）图A2。
- 4.6 聚四氟乙烯烧杯：容量100 mL。
- 4.7 离子交换树脂的活化：将阴离子交换树脂（3.18）研磨过筛60~80目，用无水乙醇（3.3）浸泡24 h，倾出漂浮物，并用蒸馏水洗涤若干次，漂去悬浮物，最后用硝酸（3.14）浸泡，装瓶备用。
- 4.8 离子交换树脂的装柱：用湿法将离子交换树脂（4.7）自然下沉装入交换柱中，柱的上下两端用少量的聚四氟乙烯细丝填塞，床高70 mm。然后用20 mL 硝酸（3.12）以3 mL/min流速通过柱子，备分离纯化用。

5 操作步骤

5.1 采样和试样的制备

5.1.1 采样：选择具有代表性的地段，采集样品时，布点应因地制宜，可采用梅花形或直线形等方式均匀布点。每点采集10 cm \times 10 cm \times 5 cm或 ϕ 11 cm深5 cm的表层土壤，装入食品袋中，作好标记和记录。

5.1.2 试样的制备：将土壤平铺在搪瓷盘中或塑料布上晾干，去掉碎石和植物根基，捣碎并全部过筛（10目），混合均匀。然后按对角线四分法缩取部分土壤（约0.5 kg），碾碎后全部通过120目的分样筛，在110 $^{\circ}$ C下烘干，保存在干燥的磨口瓶中或塑料瓶中供分析用。

5.2 土壤的前处理

从土壤试样中称取30.0 g，准确到0.1 g，置于250 mL锥形瓶中，缓慢加入硝酸（3.12）70 mL，搅拌均匀后放置电炉上加热，锥形瓶上盖一个小漏斗。煮沸15~20 min，冷却至室温后，将浸取液用快速滤纸过滤或用离心机离心分离。再用50 mL 硝酸（3.12）重复上述操作一次。若土壤污染严重可用50 mL 硝酸再重复一次。过滤上层清液，沉淀用30 mL 蒸馏水洗涤一次，过滤，合并滤液供分析用，此液称为A液。

5.3 A液每100 mL加入0.5 mL 氨基磺酸亚铁（3.17）还原5~10 min，再加入0.5 mL 亚硝酸钠（3.15）氧化5~10 min，煮沸溶液使过量的亚硝酸钠完全分解，冷却至室温。

5.4 控制溶液的酸度为7~8 mol/L，以1 mL/min的流速通过已装好树脂的交换柱，用10 mL 硝酸（3.12）分两次洗涤原烧杯。洗涤液以相同的流速通过交换柱。

5.5 依次用30 mL 盐酸（3.11）和40 mL 硝酸（3.12），3 mL 硝酸（3.13）和1 mL 硝酸（3.14）洗涤交换柱，其流速为2 mL/min。

5.6 在不低于20 $^{\circ}$ C条件下，用8.0 mL 0.36 mol/L 盐酸-0.01 mol/L 氢氟酸溶液（3.16）以0.2 mL/min的流速解吸，解吸液收集在50 mL 小烧杯中，在电砂浴上缓慢蒸干。用8 mL 0.150 mol/L 硝酸铵-0.150 mol/L 硝酸溶液（3.19）分三次洗涤小烧杯，并将其用滴管转移到电沉积槽中，将电沉积槽置于流动的冷水浴中，极间距离为10~15 mm，电流密度为900~1200 mA/cm²下电沉积1.5 h。终止前加入1 mL 氨水（3.2）继续电沉积1 min，断开电源，弃去电沉积液，依次用水和无水乙醇（3.3）洗涤镀片，并在红外灯下烘干，在低本底 α 计数器或低本底 α 谱仪上进行测量。

6 结果计算

6.1 土壤中铀的活度按式（1）计算：

$$A = \frac{N \times 1000}{60 \times E \cdot Y \cdot m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：A ——土壤中钚的放射性活度，Bq/kg；

N ——试样源的净计数率，cpm；

E ——仪器对钚的探测效率，cpm/dpm；

Y ——钚的全程放化回收率；

m ——土壤试样质量，g；

1000 ——将g变成kg的转换系数；

60 ——将dpm转变成Bq的转换系数。

结果以两位小数表示。

6.2 按式(2)决定试样的计数时间(min)：

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

式中：T_c ——试样计数时间，min；

N_c ——试样源加本底的计数率，cpm；

N_b ——本底计数率，cpm；

N ——试样源的净计数率，cpm；

E ——预定的相对标准偏差。

7 钚的全程放化回收率的测定

7.1 称取未被污染的土壤试样，加入已知钚浓度的指示剂，按本标准5.2~5.6条进行操作。

7.2 按式(3)计算钚的全程回收率Y：

$$Y = \frac{N_1}{N_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中：N₁ ——试样源的净衰变率，dpm；

N₀ ——试样中加入钚的衰变率，dpm。

8 空白试验

量取150 mL 硝酸(3.12)置于250 mL 烧杯中，按本标准5.3~5.6条进行操作，采用和样品相同的条件测量空白样品的计数率。计算空白样品的平均计数率和标准偏差。检验其与仪器本底计数率在95%的置信水平下是否有显著的差异。

9 精密度

当钚的总活度小于10Bq时，同一实验室的变异系数小于20%。

附录 A
仪器设备图
(参考件)

A1 玻璃离子交换柱，见图A1。

A2 电沉积槽装配图，见图A2。

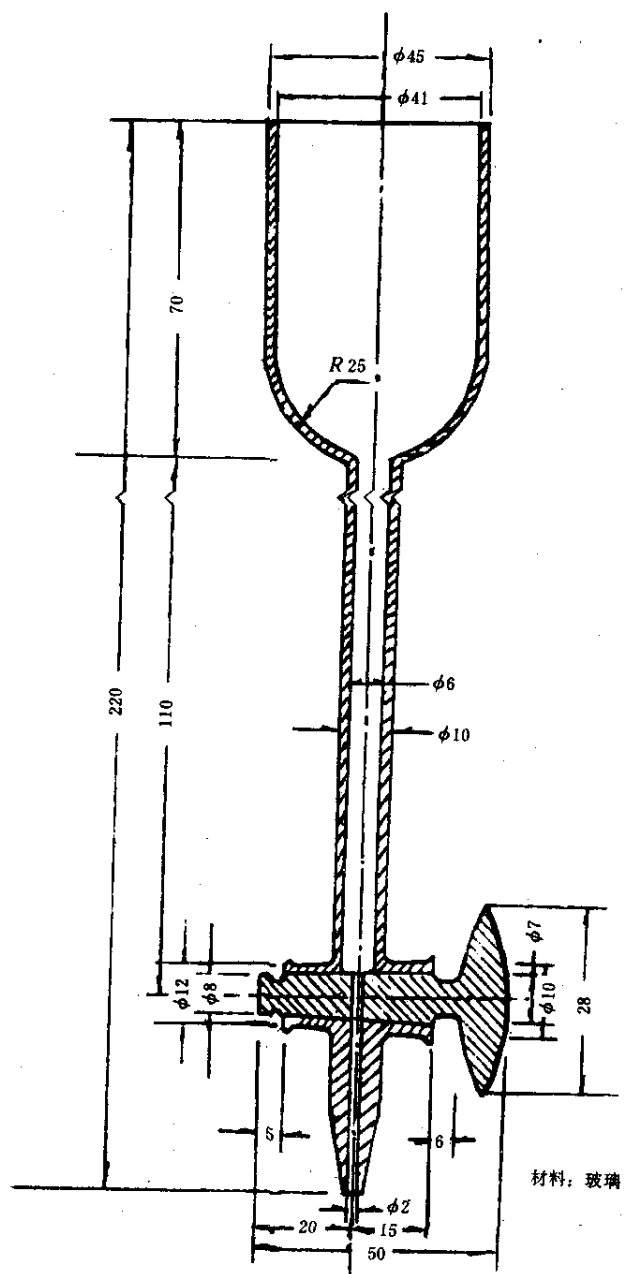


图 A1 玻璃离子交换柱

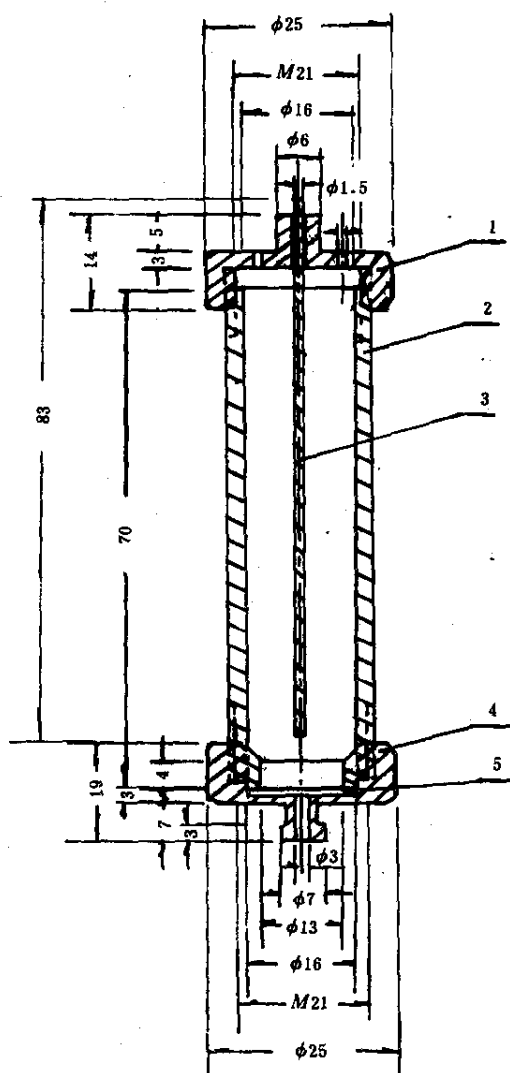


图 A2 电沉积槽装配图

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—铂金电极；4—底座（不锈钢）；5—镀片（不锈钢片，厚0.5mm）

附加说明：

本标准由国家环境保护局和核工业部提出。

本标准由中国原子能科学研究院负责起草。

本标准主要起草人朱震南、刘寿荪。

本标准由国家环境保护局负责解释。