

ICS 27.120.99

F 46

备案号: 33592-2011

EJ

中 华 人 民 共 和 国 核 行 业 标 准

EJ/T 1035—2011

代替 EJ/T 1035-1996

土壤中锶-90 的分析方法

Analytical method for strontium-90 in soil

2011—07—19 发布

2011—10—01 实施

国家国防科技工业局 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 采样	3
7 分析步骤	3
8 计算	4
9 方法的精密度	4
附 录 A (资料性附录) 正确使用标准的说明	5
附 录 B (资料性附录) 容量法标定钇载体和测钇的化学回收率	6

前 言

本标准代替EJ/T 1035-1996《土壤中铯-90的分析方法》。

本标准与EJ/T 1035-1996的主要区别如下：

- a) 浸取液中草酸沉淀方法改为“向浸取液中加入60g草酸和20g二水合柠檬酸三钠”。
- b) 快速法中“先硫化铯沉淀，滤液稀释后调节酸度上柱”改为“先上柱，流出液调节pH值为1.0，再硫化铯沉淀，并且采用G4玻璃砂芯漏斗抽滤”。
- c) 放置法中的“保存液蒸后上柱放置”改为“保存液中加入铅载体和铯载体，调pH值为9.0进行共沉淀，抽滤，滤液收集于容量瓶中放置”。
- d) 原标准中树脂再生方法改为“树脂再生用50mL浓度为6mol/L的盐酸洗涤”。

本标准的附录A和附录B是资料性附录。

本标准由中国核工业集团提出。

本标准由核工业标准化研究所归口。

本标准起草单位：核工业北京化工冶金研究院。

本标准主要起草人：吴文斌、刘扬、周丽彬。

本标准于1996年10月首次发布。

土壤中锶-90 的分析方法

1 范围

本标准规定了用磷酸二(2-乙基己基)酯(P204)萃淋树脂色层分析土壤中锶-90的快速法和放置法。

本标准适用于土壤中锶-90的分析,方法检出限为:0.23Bq/kg。快速法分析步骤适用于锶-90—钇-90处于平衡状态和不含钇-91的土壤样品。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包含勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

EJ/T 428 环境核辐射监测中土壤样品采集与制备的一般规定

3 原理

快速法:采用P204萃淋树脂色层柱吸附钇-90,硫化铋沉淀除铋,草酸钇沉淀制源,用低本底 β 测量装置测量钇-90,根据钇-90计数率计算土壤中锶-90含量。

放置法:经过色层柱分离钇-90后的流出液用碱沉淀除杂,放置使锶-90—钇-90衰变平衡,再经过色层柱分离并测量钇-90,根据钇-90计数率计算土壤中锶-90含量。

4 试剂和材料

所有试剂,除注明者外,均为分析纯试剂;水为蒸馏水或同等纯度的水。

- 4.1 草酸, $\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 99.8\%$ 。
- 4.2 硝酸锶, $\omega[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2] = 99.5\%$ 。
- 4.3 硝酸钇, $\omega[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 99.0\%$ 。
- 4.4 二水合柠檬酸三钠, $\omega[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = 99.0\%$ 。
- 4.5 氢氧化铵, $\omega(\text{NH}_4\text{OH})$ 约为 25.0%~28.0%。
- 4.6 过氧化氢, $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)$ 约为 30%。
- 4.7 无水乙醇, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 约为 99.5%。
- 4.8 硝酸, ρ 约 1.41g/mL。
- 4.9 硝酸溶液, pH=0.1。
- 4.10 硝酸溶液, $c(\text{HNO}_3) = 0.1\text{mol/L}$ 。
- 4.11 硝酸溶液, $c(\text{HNO}_3) = 1.0\text{mol/L}$ 。
- 4.12 硝酸溶液, $c(\text{HNO}_3) = 1.3\text{mol/L}$ 。
- 4.13 硝酸溶液, $c(\text{HNO}_3) = 6.0\text{mol/L}$ 。
- 4.14 盐酸溶液, $c(\text{HCl}) = 1.0\text{mol/L}$ 。
- 4.15 盐酸溶液, $c(\text{HCl}) = 6.0\text{mol/L}$ 。
- 4.16 饱和草酸溶液。

称取110.0g草酸(4.1)溶于1000mL水中,稍许加热,不断搅拌,冷至室温,贮于试剂瓶中。

- 4.17 草酸溶液, $\omega(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1\%$ 。
- 4.18 氢氧化钠溶液, $c(\text{NaOH}) = 10\text{mol/L}$ 。
- 4.19 硫化钠溶液, $c(\text{Na}_2\text{S}) = 0.3\text{mol/L}$ 。
- 4.20 饱和碳酸铵溶液。
- 4.21 铅载体, $\rho(\text{Pb}) = 10\text{mg/mL}$ 。

称15.99g硝酸铅用硝酸溶液(4.12)溶解并稀释至1L。

- 4.22 锶载体溶液, $\rho(\text{Sr}) = 100\text{mg/mL}$ 。

称取241.6g硝酸铯(4.2)，溶解于100mL硝酸溶液(4.11)中，用水稀释至1L。

取4份1.00mL铯载体溶液(4.22)分别置于烧杯中，加入20mL水，用氢氧化铵(4.5)调节溶液pH值至8.0，加入5mL饱和碳酸铵溶液(4.20)，加热至将近沸腾，使沉淀凝聚、冷却。用已称重的G4玻璃砂芯漏斗抽吸过滤，用水和无水乙醇(4.7)各10mL洗涤沉淀。在110℃烘干。冷却，称至恒重，以 SrCO_3 的形式计算铯载体浓度。

4.23 钇载体溶液， $\rho(\text{Y})=20\text{mg/mL}$ 。

称取86.16g硝酸钇(4.3)，溶解于100 mL硝酸溶液(4.11)中，用水稀释至1L。

取4份2.00mL钇载体溶液(4.23)，分别置于烧杯中，加入20mL水和5mL饱和草酸溶液(4.16)，用氢氧化铵(4.5)将溶液调至pH值1.5~2.0，在水浴上加热使沉淀凝聚，冷却至室温。沉淀过滤在置有定量滤纸的三角漏斗中，依次用草酸溶液(4.17)和无水乙醇(4.7)各10 mL洗涤，取下滤纸置于已称重的瓷坩埚中，在电炉上烘干并炭化后置于800℃马弗炉中灼烧30min，在干燥器中冷至室温，以 Y_2O_3 形式称至恒重，计算钇载体浓度。

4.24 铋载体， $\rho(\text{Bi})=10\text{mg/mL}$ 。

称23.20g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。用硝酸溶液(4.12)溶解并稀释至1L。

4.25 P204 萃淋树脂(40~60目，含磷酸二(2-乙基己基)酯50%)。

4.26 色层柱。

制备：将10gP204萃淋树脂(4.25)用水浸泡24h，装入玻璃离子交换柱(5.1)中，柱的上下端用玻璃棉或聚乙烯丝填塞，用20mL硝酸溶液(4.9)通过色层柱，备用。

再生：使用过的色层柱用50mL盐酸溶液(4.15)洗涤，然后用蒸馏水洗至流出液pH值为7，使用前用20mL硝酸溶液(4.9)通过色层柱，备用。

4.27 铯-90—钇-90 标准溶液，铯-90—钇-90 活度浓度约为32Bq/mL。

5 仪器和设备

5.1 玻璃离子交换柱， $\Phi 10\text{mm} \times 260\text{mm}$ 。

5.2 离心机，容量80mL×4。

5.3 分析天平，感量0.1mg。

5.4 烘箱。

5.5 马弗炉。

5.6 可拆卸式漏斗。

5.7 低本底 β 测量装置，本底计数率应小于 0.03s^{-1} ，对钇-90的探测效率应大于25%。

仪器对钇-90的探测效率：向烧杯中分别加入30mL水，0.50mL铯载体溶液(4.22)，1.00mL钇载体溶液(4.23)和1.00mL铯-90—钇-90标准溶液(4.27)。调节溶液pH值为1，将溶液按7.1.7~7.1.10所述方法分离钇-90（从开始过柱到过柱完毕的中间时刻作为铯-90—钇-90分离时刻 t_1 ）。在和样品源相同的条件下测量钇-90源的净计数率(N)，并按式(1)计算仪器对钇-90的探测效率(E)：

$$E = \frac{N}{A_0 Y_Y e^{-\lambda(t_2 - t_1)}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

N ——钇-90标准源的净计数率，单位为每秒(s^{-1})；

A_0 ——加入钇-90标准溶液的活度，单位为贝克(Bq)；

Y_Y ——钇的化学回收率；

t_1 ——从开始过柱到过柱完毕的中间时刻；

t_2 ——从开始测量到测量完毕的中间时刻；

λ ——钇-90的衰变常数，为 $1.802 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$ 。

5.8 参考源，样品源面积相同的铯-90—钇-90参考源。

在标定仪器探测效率时，同时测定参考源的计数率。常规分析中，应用该参考源检验仪器的稳定性。

5.9 原子吸收分光光度计。

5.10 土壤浸取装置，由调温型电热套、500mL 玻璃蒸馏瓶和 $\Phi 24\text{mm} \times 400\text{mm}$ 水冷凝管组成。

5.11 酸度计。

5.12 G4 玻璃砂芯漏斗。

6 采样

按EJ/T 428中的规定进行。

7 分析步骤

7.1 快速法分析步骤

7.1.1 将土壤样品在 110°C 烘干、磨碎、过筛，称取 50g 小于 $154\mu\text{m}$ (100 目) 的土壤放入瓷坩埚中，加入 0.50mL 铈载体(4.22)和 1.00mL 钇载体(4.23)，在马弗炉内于 600°C 灼烧 1h，冷却后，转移到土壤浸取装置(5.10)中，加入 140mL 盐酸溶液(4.15)，加热煮沸 1h，冷却、离心，上清液收集于 500mL 烧杯中，再用 40mL 盐酸溶液(4.14)洗涤残渣一次，将上清液和洗涤液合并为浸取液，弃去残渣。

7.1.2 向浸取液中加 60g 草酸(4.1)和 20g 二水合柠檬酸三钠(4.4)，加热溶解，加入适量氢氧化钠溶液(4.18)，在酸度计上调节溶液 pH 值为 3.0；然后在沸水浴上加热，不断搅拌，使氢氧化铁沉淀完全消失，得到带有白色沉淀的亮绿色溶液，继续加热 15min，快速冷却至室温。

注：沉淀连同溶液不宜放置时间过长，应尽快过滤。若有绿色草酸铁晶体析出，可加热溶解绿色晶体，再冷却至室温后抽滤。

7.1.3 用定量滤纸进行抽滤沉淀，用草酸溶液(4.17)洗涤两次，每次 20mL，弃去溶液；将沉淀连同滤纸移入 100mL 瓷坩埚中，烘干、炭化后，在马弗炉中于 700°C 灼烧 1h。

7.1.4 坩埚冷却后，将残渣转入 150mL 烧杯中，先用少量硝酸溶液(4.13)湿润残渣，滴加硝酸(4.8)约 20mL 将其溶解至不反应为止，然后加入 1mL 过氧化氢(4.6)脱色，将其低温加热至无小气泡冒出，得到透明溶液，体积控制约 80mL，冷却。将溶液调至 pH 值为 0.10 后抽滤。

7.1.5 滤液以 $2.0\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通过 P204 萃淋树脂色层柱(4.26)，记下从开始过柱到过柱完毕的中间时刻，作为铈-90—钇-90 分离时刻 t_1 ；用 10mL 硝酸溶液(4.9)洗涤色层柱，流出液和洗涤液合并至 200mL 烧杯中作为保存液供放置法用，用 50mL 盐酸溶液(4.14)和 40mL 硝酸溶液(4.12)以相同的流速洗涤柱子，弃去洗涤液。

7.1.6 用 50mL 硝酸溶液(4.13)以 $0.5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速解吸钇。解吸液收集于 150mL 烧杯中，加入 1.00mL 铈载体(4.24)，用氨水调至 pH 值为 1.0，并滴加 0.5mL 硫化钠溶液(4.19)，生成黑色的硫化铈沉淀，采用 G4 玻璃砂芯漏斗抽滤，滤液收集于 150mL 烧杯中。(如果土壤中钕和铈等稀土元素含量小于铈-90 含量 5 倍时，可直接按 7.1.9 操作。)

7.1.7 将滤液以 $2.0\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通过 P204 萃淋树脂色层柱(用硝酸溶液(4.9)平衡过的)，用 50mL 盐酸溶液(4.14)和 40mL 硝酸溶液(4.12)以相同的流速洗涤柱子，弃去洗涤液。

7.1.8 用 50mL 硝酸溶液(4.13)以 $0.5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速解吸钇。解吸液收集于 150mL 烧杯中。

7.1.9 加入 5mL 饱和草酸溶液(4.16)，用氢氧化铵(4.5)调至 pH 值 1.5~2.0，烧杯置于水浴中煮沸 30min。沉淀转移到铺有已称重定量滤纸的可拆卸式漏斗中，抽滤，依次用草酸溶液(4.17)、无水乙醇(4.7)各 5mL 洗涤沉淀；将其固定在低本底 β 测量装置(5.7)的测量盘上，烘干、测量净计数率(N)，记录开始测量到测量完毕的中间时刻，作为测量时刻(t_2) (参见 A.1)。

7.1.10 测量后的样品源置于 110°C 烘 1h，冷至室温，称至恒重，按草酸钇 $[\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 的分子式计算钇的化学回收率。也可用容量法测量钇的化学回收率(参见附录 B)。

7.2 放置法分析步骤

7.2.1 按 7.1.1~7.1.4 进行试验。

7.2.2 将步骤 7.1.5 中的保存液中加入 1mL 铈载体溶液(4.24)和 1mL 钇载体溶液(4.21)，并用氨水调节溶液 pH 值为 9.0，加热蒸至 70mL 左右，离心，抽滤，滤液收集于 100mL 烧杯。

7.2.3 加入 1.00mL 钇载体溶液(4.23)，调 pH 值为 0.10，转移至 100mL 容量瓶中，用硝酸溶液(4.9)稀释至刻度，摇匀；取出 1.00mL 溶液，在原子吸收分光光度计上测定铈含量，计算铈的化学回收率；容量瓶中余下的溶液放置 14d 后(t_3)，以 $2.0\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通过 P204 色层柱(4.26)，记下从开始过

柱到过柱完毕的中间时刻, 作为铯-90—钇-90 分离时刻(t_1); 用 50mL 盐酸溶液(4.14)和 40mL 硝酸溶液(4.12)以相同的流速洗涤柱子, 弃去洗涤液。然后按 7.1.8~7.1.10 操作。

8 计算

8.1 用快速法分析步骤测定铯-90 时按式(2)计算土壤样品铯-90 的含量;

$$A = \frac{N}{Y_Y EW e^{-\lambda(t_2-t_1)}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A ——土壤样品中铯-90 的含量, 单位为贝克每千克(Bq/kg);

N ——样品源的净计数率, 单位为每秒(s^{-1});

Y_Y ——钇的化学回收率;

E ——仪器对钇-90 的探测效率;

W ——称取的土壤质量, 单位为千克(kg);

t_1 ——从开始过柱到过柱完毕的中间时刻;

t_2 ——从开始测量到测量完毕的中间时刻;

λ ——钇-90 的衰变常数, 为 $1.802 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$ 。

8.2 用放置法分析步骤测定铯-90 时按式(3)计算土壤样品中铯-90 的含量:

$$A = \frac{N}{Y_Y Y_{Sr} EW (1 - e^{-\lambda t_3}) e^{-\lambda(t_2-t_1)}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

Y_{Sr} ——铯的化学回收率;

t_3 ——钇-90 的生长时间, 单位为分钟(min);

$1 - e^{-\lambda t_3}$ ——钇-90 积累系数。

9 方法的精密度

方法的精密度见表 1。

表 1 方法的精密度

铯-90 含量范围 (Bq/kg)	快速法六次测量的相对标准偏差 (%)	铯-90 含量范围 (Bq/kg)	放置法六次测量的相对标准偏差 (%)
0.33~100	9~25	0.26~100.0	7~20

附录 A
(资料性附录)
正确使用标准的说明

A.1 按式 (A.1) 根据仪器测定偏差确定测量试样的时间:

$$t_c = \frac{N_c + \sqrt{N_c \cdot N_b}}{N^2 R^2} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

t_c ——测量试样的时间, 单位为分钟(min);

N ——试样和本底的总计数率, 单位为每分钟(min^{-1});

N_b ——本底的计数率, 单位为每分钟(min^{-1});

N ——试样的计数率, 单位为每分钟(min^{-1});

R ——预定测定的相对标准偏差。

A.2 使用放置法时, 若 50g 土壤样品中铯含量超过 1mg, 应进行样品自身铯含量测定, 并在计算铯的化学回收率时将其扣除, 否则会使铯的化学回收率偏高, 钇的分析结果偏低。

A.3 当试样中铯-90—钇-90 未处于平衡状态和有较多的重稀土核素时, 应当用放置法进行分析。

A.4 以草酸钇重量法测定钇的化学回收率时, 草酸钇中的结晶水数会随烘烤温度和时间而改变。在 110℃ 烘 1h, 草酸钇的沉淀组成为 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ 。

A.5 铀和钍等稀土核素含量大于铯-90 含量 100 倍时, 会使快速法测定铯-90 结果偏高。

A.6 对铯-90 含量很低的环境样品可以增加取样的质量, 对 100g 土壤样品, 用 280mL HCl (4.15) 浸取, 加入 120g 草酸 (4.1) 和 40g 二水合柠檬酸三钠 (4.4) 进行沉淀, 其他按方法程序操作。

附录 B
(资料性附录)

容量法标定钇载体和测钇的化学回收率

B.1 容量法标定钇载体和测钇的化学回收率可避免湿度的影响。测定方法如下：

将草酸钇沉淀转入烧杯中，加入10.0mL 2.00×10^{-2} mol/L EDTA标准溶液和10mL $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液，使沉淀溶解，加2滴0.5%铬黑T指示剂，用 2.00×10^{-2} mol/L Zn^{2+} 标准溶液反滴定，按式(B.1)计算钇的化学回收率：

$$Y_Y = \frac{88.91 \times (C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} - C_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}})}{\rho_Y V_Y} \dots\dots\dots (\text{B. 1})$$

式中：

K ——钇的化学回收率；

ρ_Y ——钇载体溶液的质量浓度，单位为克每升(g/L)；

V_Y ——钇载体溶液的加入体积，单位为毫升(mL)；

C_{EDTA} ——EDTA标准溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_{EDTA} ——加入EDTA标准溶液的体积，单位为毫升(mL)；

C_{Zn} ——Zn标准溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_{Zn} ——消耗Zn标准溶液的体积，单位为毫升(mL)。

中 华 人 民 共 和 国
核 行 业 标 准
土壤中镭-90 的分析方法
EJ/T 1035-2011

*

核工业标准化研究所出版发行
北京海淀区骚子营 1 号院
邮政编码: 100091

电 话: 010-62863505

国防科工委军标出版发行部印刷车间印刷

版权专有 不得翻印

*

2011 年 10 月第 1 版 2011 年 10 月第 1 次印刷
印数 1-200 定价 30.00 元