

EJ/T 1035—1996
土壤中锶-90 的分析方法
Analytical method for strontium-90 in soil
1996—10—24 发布
1997—02—01 实施
中国核工业总公司 发布

前言

本标准是通过国内外文献的广泛调研,经过认真的方法筛选后,以原子能科学研究院1993年研制成功的“土壤中锶-90测定的改进方法”为基础编制而成的。

本标准是在广泛调研及实验验证的基础上建立起来的,其可靠性较高,检测限低,适合于环境中锶-90的测定。

本标准采用磷酸二(2-乙基己基)酯萃取色层法进行分离。用低本底 β 测量仪对钇-90进行计数测量,根据锶-90和钇-90间的平衡来间接测量锶-90。

本标准是环境放射性核素测量方法标准之一。

本标准的附录A和附录B都是提示的附录。

本标准由中国核工业总公司安防环保卫生局提出。

本标准起草单位:中国原子能科学研究院。

本标准主要起草人:贾国刚。

1 范围

本标准规定了用磷酸二(2-乙基己基)酯萃取色层法分析土壤中锶-90的方法。

本标准适用于土壤中锶-90的分析,测定范围为0.26~318Bq/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 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。在标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

缺少引用标准清单,如,EJ/T 428。

3 方法提要

将土壤样品用盐酸浸取,以草酸盐沉淀浓集锶和钇,硫化钇沉淀除钇,经磷酸二(2-乙基己基)酯(HDEHP)-聚丙烯(PA)色层柱分离,草酸钇沉淀制源,用低本底 β 测量装置测量钇-90,即实现锶-90的快速测定。放置测定法是将快速法中经过色层分离后的流出液调节pH至1.0,再次通过色层柱,将流出液放置14d后用色层柱法重复分离并测量钇-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 硝酸(HNO_3 含量65.0%~68.0%(m/m))。
- 4.2 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量不少于99.8%(m/m))。
- 4.3 氢氧化铵(NH_4OH 含量25.0%~28.0%(m/m))。
- 4.4 过氧化氢(H_2O_2 含量不少于30%(m/m))。
- 4.5 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 含量不少于99.5%(m/m))。
- 4.6 磷酸二(2-乙基己基)酸(HDEHP)(化学纯, $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$ 含量不少于95.0%(m/m))。
- 4.7 正庚烷($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 含量不少于98.0%(m/m))。
- 4.8 氢氟酸(HF 含量不少于40%(m/m))。
- 4.9 硝酸溶液(0.1mol/L)。
- 4.10 硝酸溶液(1.0mol/L)。
- 4.11 硝酸溶液(1.3mol/L)。

4.12 硝酸溶液 (6.0mol/L)。

4.13 盐酸溶液 (1.0mol/L)。

4.14 盐酸溶液 (6.0mol/L)。

4.15 饱和草酸溶液

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

4.16 草酸溶液 (1% (m/v))。

4.17 氢氧化钠溶液 (10mol/L)。

4.18 硫化钠溶液 (0.3mol/L)。

4.19 饱和碳酸铵溶液

4.20 锶载体溶液 (100mg/mL)。

4.20.1 配制

称取 241.6g 硝酸锶 [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$], 溶解于 100mL 硝酸溶液 (4.10) 中, 用水稀释至 1L。

4.20.2 标定

取 4 份 1.00mL 锶载体溶液 (4.20.1) 分别置于烧杯中, 加入 20mL 水, 用氢氧化铵 (4.3) 调节溶液 pH 至 8.0 加入 5mL 饱和碳酸铵溶液 (4.19), 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 (4.5) 各 10mL 洗涤沉淀。在 110℃ 烘干。冷却, 称至恒重, 以 SrCO_3 的形式计算锶载体浓度。

4.21 钇载体溶液 (20mg/mL)。

4.21.1 配制

称取 86.16g 硝酸钇 [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], 溶解于 100mL 硝酸溶液 (4.10) 中, 用水稀释至 1L。

4.21.2 标定

取 4 份 2.00mL 钇载体溶液 (4.21.1), 分别置于烧杯中, 加入 20mL 水和 5mL 饱和草酸溶液 (4.15), 用氢氧化铵 (4.3) 将溶液调至 pH 1.5~2.0 中, 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 (4.16) 和无水乙醇 (4.5) 各 10mL 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℃ 马福炉中灼烧 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。

4.22 铋载体 (10mg/mL)

配制: 称 23.20g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 用盐酸溶液 (4.14) 溶解并稀释至 1L。

4.23 聚丙烯粉 (PA) (154 μm ~280 μm)

4.24 HDEHP—PA 色层粉及色层柱制备, 见附录 A (提示的附录)。

4.24.1 色层粉制备

取 30g PA 粉 (4.23) 于烧杯中, 加 10g HDEHP (4.6) 和适量正庚烷 (4.7) 使之刚好浸没 PA 粉; 反复搅拌, 放置过夜, 在 50℃ 烘至松散状。

4.24.2 色层柱制备

将 4.0g 色层粉 (4.24.1) 用适量硝酸溶液 (4.9) 湿润, 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 (4.10) 通过色层柱 1, 备用。

4.24.3 色层柱再生

用过的色层柱用 40mL 硝酸溶液 (4.12) 洗涤, 然后用水洗至流出液 pH 为 1, 待用。

4.25 锶-90—钇-90 标准溶液

锶-90—钇-90 活度约为 32Bq/mL, 不确定度小于 1.5%。

5 仪器和设备

5.1 玻璃离子交换柱 ($\Phi 10\text{mm} \times 250\text{mm}$)

5.2 离心机 (容量 80mL $\times 4$)

5.3 分析天平 (感量 0.1mg, 最大量程 100g)

5.4 烘箱

5.5 马福炉

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 锶载体溶液 (4.20), 1.00mL

钇载体溶液(4.21)和1.00mL 铈-90—钇-90 标准溶液(4.25)。调节溶液 pH 为 1,按 7.1.7~7.1.10 所述方法分离钇-90。在和样品源相同的条件下测量钇-90 源的计数率,并按下式计算仪器对钇-90 的探测效率 (E):

$$\dots\dots\dots (1)$$

式中: N ——钇-90 标准源的净计数率, s^{-1} ;
 A ——加入铈-90—钇-90 标准溶液的活度, Bq;
 F_y ——钇的化学回收率;
 t_1 ——铈、钇分离的时间, min;
 t_2 ——钇-90 标准源的测量时间, min;
 λ ——钇-90 的衰变常数, 为 $1.805 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}$ 。

5.8 参考源

购置或制备一个与样品源面积相同的铈-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、1000mL 玻璃蒸馏瓶和 $\Phi 24\text{mm} \times 400\text{mm}$ 水冷凝管组成。

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 $154\mu\text{m}$ 的土壤放入瓷坩埚中,加入 0.50mL 铈载体(4.20)和 1.00mL 钇载体(4.21),在马福炉内于 600°C 灼烧 1h,冷却后,转移到已加 1.00mL 钇载体(4.22)的土壤浸取装置(5.10)中,加入 140mL 盐酸溶液(4.14),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(4.13)洗涤残渣一次,将上清液和洗涤液合并(浸取液),弃去残渣。

7.1.2 向浸取液中加 40g 草酸(4.2),加热溶解,加入适量氢氧化钠溶液(4.17),调节溶液 pH 至 3(若无白色沉淀出现再加适量草酸);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,冷却至室温。

7.1.3 用定量滤纸过滤沉淀,用草酸溶液(4.16)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,在马福炉中于 800°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(4.12)湿润残渣,再用硝酸(4.1)将其完全溶解,然后加入 $1\text{mL H}_2\text{O}_2$ (4.4)脱色,将其在砂浴上加热,得到透明无色溶液。

7.1.5 离心,将溶液转移到 200mL 烧杯中,用适量硝酸溶液(4.10)把不溶物转移到另一烧杯中,加入 1~2 滴氢氟酸(4.8),加热破坏硅酸盐和磷酸盐,将其和 200mL 烧杯中的溶液合并,冷至室温。

7.1.6 轻轻摇动溶液并滴加 0.5mL 硫化钠溶液(4.18),生成黑色的硫化铋沉淀;离心、过滤,收集的溶液加热至微沸,冷却后用水稀释,使体积为 90~100mL,酸度小于 1mol/L HNO_3 。

7.1.7 将溶液以 $0.6 \sim 0.8\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速通过 HDEHP—PA 色层柱(4.24.2),记下从开始过柱到过柱完毕的中间时间,作为铈-90—钇-90 分离时间 t_1 ;用 50mL 盐酸溶液(4.13)和 40mL 硝酸溶液(4.11)以相同的流速洗涤柱子,流出液和洗涤液合并作为保存液供放置法(7.2)用。

7.1.8 用 50mL 硝酸溶液(4.12)以 $0.4\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速解吸钇。解吸液收集于烧杯中,加入 5mL 饱和草酸溶液(4.15),用氢氧化铵(4.3)调至 pH 1.5~2.0,将烧杯置于水浴中煮沸 10min。

7.1.9 沉淀转移到铺有已称重定量滤纸的可拆卸式漏斗中,抽吸过滤,依次用草酸溶液(4.16)、无水乙醇(4.5)各 5mL 洗涤沉淀;将其固定在测量盘上,烘干、测量,记下开始测量到测量完毕的中间时间,作为测量时间 t_2 。

7.1.10 测量后的样品源置于 110°C 烘 1h,冷至室温,称至恒重,计算钇的化学回收率。

7.2 放置法分析步骤

7.2.1 将步骤 7.1.7 中的保存液蒸至 70mL，用氢氧化铵（4.3）调节pH至 1，以 0.8mL·min⁻¹ 的流速通过HDEHP—PA色层柱，流出液收集于 100mL容量瓶中，再用 20mL硝酸溶液（4.10）洗涤色层柱，流出液收集于同一容量瓶中。

7.2.2 向容量瓶中加入 1.00mL钇载体溶液（4.21），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锶含量，计算锶的化学回收率；容量瓶中余下的溶液放置 14d后（ t_3 ），以 0.6~0.8mL·min⁻¹的流速通过HDEHP—PA（4.24.2）色层柱，记下锶-90—钇-90 分离时间（ t_1 ）；用 50mL硝酸溶液（4.11）洗涤色层柱，弃去流出液；然后按步骤第 7.1.8~7.1.10 操作。

8 计算

8.1 用快速法分析步骤测定锶-90 时按下式计算土壤样品锶-90 的含量：

..... (2)

式中：A——土壤样品中锶-90 的含量，Bq/kg；

N——样品源的净计数率，s⁻¹；

Y_r ——钇的化学回收率，参见附录B（提示的附录）；

E——仪器对钇-90 的探测效率；

M——称取的土壤重量，kg；

t_1 ——锶-90—钇-90 的分离时间，min；

t_2 ——样品源的测量时间，min；

λ ——钇-90 的衰变常数，为 $1.805 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 。

8.2 用放置法分析步骤测定锶-90 时按下式计算土壤样品中锶-90 的含量：

..... (3)

式中： Y_{sr} ——锶的化学回收率；

t_3 ——钇-90 的生长时间，min；

$1-e^{-\lambda t_3}$ ——钇-90 积累系数；

其它符号与（2）式相同。

9 方法精密度

方法精密度是在 1993 年 10~12 月，由 4 个实验室、6 位分析人员对 4 个不同放射性活度水平的锶-90 试样所作的试验中确定的。本测试方法的精密度见表 1。

表 1 Bq/kg

水平范围	重复性 r	再现性 R
2.30~318.0	$r=0.2848m^{0.8886}$	$R=0.4082m^{0.8202}$
注：m 为每一水平试样中锶-90 比活度的平均值。		

附录 A

（提示的附录）

正确使用标准的说明

A1 使用放置法时，若 50g 土壤样品中锶含量超过 1mg，必须进行样品自身锶含量测定，并在计算锶的化学回收率时将其扣除，否则会使锶的化学回收率偏高，锶-90 的分析结果偏低。

A2 本标准推荐了 HDEHP—PA 色层粉供用户使用。HDEHP—Ke1—F（聚三氟氯乙烯）、HDEHP—硅藻土（已硅烷化）等色层粉也可用于土壤中锶-90 的分析，其制备和再生方法与 HDEHP—PA 色层粉（4.24）相同。

A3 HDEHP—萃淋树脂（154~280 μm ）也可替代制备好的 HDEHP—PA 色层粉（4.24.1），使用时将 HDEHP—萃淋树脂用水浸泡 24h，湿法装柱，树脂床高度 12cm，其再生方法和 HDEHP—PA 色层柱（4.24.3）相同。

A4 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 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ 。

附录 B

(提示的附录)

滴定法标定钇载体和测钇的化学回收率

B1 滴定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 15.0mL 2.00×10^{-2} mol/L EDTA标准溶液和 10mL NH_4OH — NH_4Cl 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,按下式计算钇含量,根据钇加入量计算化学回收率。

$$\text{钇含量} = 88.91 (M_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} - M_{\text{Zn}} V_{\text{Zn}}) \cdots \cdots \cdots (\text{B1})$$

式中: M_{EDTA} ——EDTA标准溶液的浓度, mol/L;

V_{EDTA} ——加入EDTA标准溶液的体积, mL;

M_{Zn} ——Zn标准溶液的浓度, mol/L;

V_{Zn} ——消耗Zn标准溶液的体积, mL。
