

N235 萃取一分光光度法测定建材中的钍

覃家光, 冯兰英, 杨 刚

中图分类号: R142⁺. 2 文献标识码: B 文章编号: 1004-714X(2006)04-0504-01

【摘要】 目的 为验证 N235 萃取一分光光度测定方法适用于建筑材料中钍的测定而进行本程序工作条件的研究。方法 按照 GB14883.7-1994《食品中放射性物质检验》中检测钍标准方法的程序, 使用不同浓度和数量的 N235、盐析剂、洗涤剂、反萃剂等对钍回收率产生的影响分别进行了研究。结果 用本方法与 γ 能谱进行几种建材中钍含量比对测量, 两种结果之间差异无显著性。结论 用本方法测定建材中钍, 适应性好, 检测结果准确可靠。

【关键词】 建材; 钍; 回收率

建材中的钍常常与铀、稀土元素及大量的第 1、2、3 族元素的硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐共存。为了测定其中的钍, 首先必须设法将大量的杂质元素分离。样品浓缩分离的方法多种多样, 但认为较简便、快速而适应性强的方法是文献[1]介绍的 N235/二甲苯同时萃取铀、钍的测定法。然而它对食品是适用的, 对建材的适应性又如何? 因此我们做了该方法的条件试验。

1 主要试剂与器材

作者单位: 广西壮族自治区疾病预防控制中心, 广西南宁 530021
作者简介: 覃家光(1954~), 男, 壮族, 广西来宾人, 副主任技师, 主要从事放射卫生监测工作。

- 1.1 N235/二甲苯溶液($\varphi=10\%$) 50 ml N235 用二甲苯(AR 级)稀释到 500 ml。
- 1.2 硝酸铝溶液(AR) 500 g 硝酸铝溶于水, 并用水稀释到 500 ml。
- 1.3 饱和硝酸铵溶液(AR 级)
- 1.4 偶氮胂 III-草酸饱和溶液($\rho_{\text{偶氮胂 III}}=0.5 \text{ g/L}$, 即 0.05%) 称取偶氮胂 III(AR) 250 mg 溶于纯水中(若不易溶解则加少量固体氢氧化钠), 水稀释至 500 ml 加固体草酸(AR)至饱和。
- 1.5 载体溶液($\rho_{\text{Fe}} \approx 20 \text{ mg/ml}$) 称取 10 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR), 溶于 100 ml 0.1 mol/L 的 HNO_3 (或 HCl) 中。
- 1.6 盐酸溶液($C_{\text{HCl}}=4.5 \text{ mol/L}$) 188 ml 浓盐酸(AR 级)用纯水稀释至 500 ml。

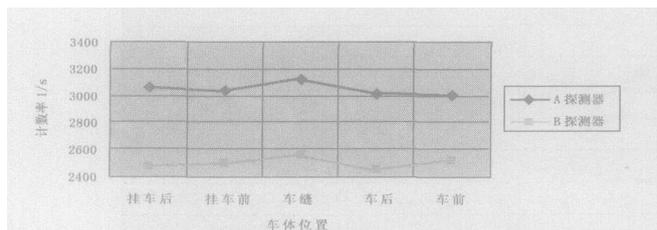


图 4 带挂车的车中缝对本底的影响

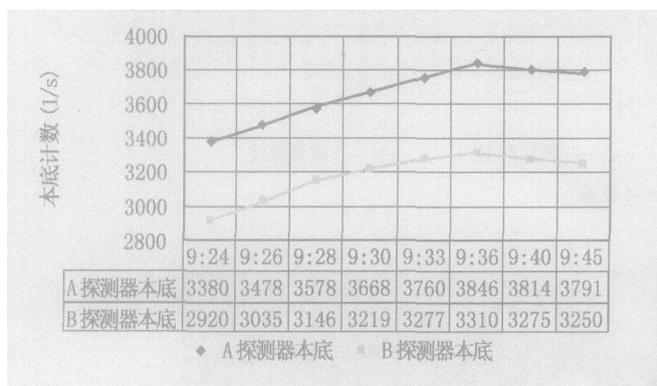


图 5 雨天对本底辐射水平的影响

3 结论

门式车辆辐射检测仪是冶金工业有效防止发生放射源熔炼事故的重要辐射检测设备。其检测灵敏度受多种客观因素的影响, 除检测仪的固有检测灵敏度外, 还与被检测对象的许多条件密切相关。如放射源种类、储存容器的特性、车内的位置、货物屏蔽、车体屏蔽、车辆速度等。另外检测仪安装现场的环境本底辐射水平及其涨落的大小, 也是决定其检测灵敏度的关键因素。本实验过程没有发现超过报警阈值的显著的放射性污染

钢铁及“无主源”运输事件, 通过现场实验证明自制的门式车辆辐射检测仪拥有了可以满足实际需要的检测灵敏度和操作使用功能。本实验对被测车辆的屏蔽效应进行了实际测量, 观测到不同车体及载荷的屏蔽效果有 15% 的变化。由于车体屏蔽效应会导致门式车辆辐射检测仪的检测灵敏度有相应幅度的下降, 这一问题应在检测仪的设计和使用过程中给予充分的考虑。本实验观测到降雨过程引发的本底辐射水平的升高可达到 20%, 特别是短时间强降雨过程会导致门式车辆辐射检测仪的动态本底检测数据的平均值及涨落有大幅提高, 此时对进入检测区域内的车辆, 发生错误检测结果(漏报警/误报警)的可能性将大大提高。这一问题在检测仪的使用过程中给予充分的考虑。

本实验对牵引车与拖车之间的缝隙所引起的辐射水平的变化进行了一些测量, 取得了一些实验数据。采取一些辅助手段判别车缝可能引发的报警性质对于门式车辆辐射检测仪的设计也具有一定的意义。

参考文献:

- [1] 潘自强译. NCRP. 涉及放射性物质的恐怖事件管理 [P]. 北京: 原子能出版社. 2001.
- [2] IAEA-CSP-9/P National Regulatory Authorities with Competence in the Safety of Radiation Sources and the Security of Radioactive Materials [P]. 2001.
- [3] IAEA-TECDOC-1312. 2002. Detection of Radioactive Materials at Borders [P].
- [4] IEC 62244. 2002. Radiation Protection Instrumentation—Installed Radiation Monitors for the Detection of Radioactive and Nuclear Material at National Borders [P].

(收稿日期: 2006-05-22)

- 1.7 盐酸溶液($C_{\text{HCl}}=7\text{ mol/L}$) 292 ml 浓盐酸(AR级)用纯水稀释至 500 ml。
- 1.8 钍标准溶液 用中国计量科学研究院提供的钍标准溶液,小心配制成 $10.0\mu\text{g/ml}$, $1.00\mu\text{g/ml}$ 的标准工作液(4.5 mol/L 盐酸体系)。
- 1.9 酒石酸溶液($\rho(\text{酒石酸})=100\text{ g/L}$,即俗称 10%) 50 g 酒石酸溶于纯水后,加水至 500 ml。
- 1.10 Ce、Zr、Y、Sm、Ca、Fe、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 标准液的配制与标定(略)。
- 1.11 721 型分光光度计(上海分析仪器厂) 经广西计量测试所检定合格。

2 分析程序

称取 0.3~0.5 g 样品,经碱熔融,水浸取,离心、沉淀先用盐酸溶解,用氨水沉淀(若发现沉淀量少,应添加 Fe 载体 5 mg),再离心、沉淀用硝酸溶解后,小心转移至 60 ml 分液漏斗中,除使用的萃取剂是 10% 的 N235/二甲苯,反萃剂是 4.5 mol/L 盐酸,在比色前前往比色管内加入 10% 酒石酸 1 ml,再加 0.05% 偶氮胂 III—草酸饱和溶液 1.0 ml 等不同外,其余的操作程序均与 GB14883.7—1994 标准方法相同。

3 方法条件试验

3.1 不同的 N235 浓度对 Th、U 萃取率的影响 为试验在纯试剂体系中 N235/二甲苯浓度对 U、Th 回收率的影响。在 60 ml 分液漏斗内加入含 $5.0\mu\text{g}$ 钍和 $5.0\mu\text{g}$ 铀的 2 mol/L 硝酸 10 ml 硝酸铝溶液 15 ml,然后加 25 ml 不同 N235 浓度的二甲苯溶液,萃取 5 min,分相后,有机相用饱和硝酸铵溶液萃洗 2 次,有机相先用 7 mol/L 盐酸(含 0.2% 尿素)5 ml 反萃 5 min,分相后分出水相于 10 ml 比色管内,有机相再用 7 mol/L 盐酸 3.5 ml 反萃 5 min,分相后合并水相于 10 ml 比色管中,加 0.05% 偶氮胂 III 溶液 1.0 ml,用 7 mol/L 盐酸加至标线摇匀,然后按上述分析程序测定 Th 的含量。结果发现 N235/二甲苯的浓度广泛变化(1.5%~15%)对 Th 的萃取没有明显影响,而 U 的萃取却随 N235 在二甲苯中的浓度增大而增大,到 7.5% 后保持恒定,为了保证铀、钍同时完全萃取,我们选用 10% N235/二甲苯溶液浓度。当只作 Th 分析时,可用 5% 浓度。

表 1 不干扰钍、铀测定的杂质含量

杂质	U	Ce	Zr	y	Sm	Ca	Fe	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
不干扰量	$100\mu\text{g}$	$250\mu\text{g}$	$100\mu\text{g}$	$880\mu\text{g}$	$1000\mu\text{g}$	1 000 mg	100 mg	1 000 mg	500 mg

注:表中 Ca 以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; PO 以 NaH_2PO_4 ; SO_4^{2-} 以 Na_2SO_4 计。

鉴于建材中影响 Th 测定的杂质比食品样品大得多,特别是稀土元素和 U、Zr、Ti、Fe 都可能较大量存在,为了降低 Fe 在反萃时进入水相,同时易于控制比色试液盐酸浓度在 3.6 mol/L 左右,使草酸有效地对 Zr(IV) 离子的掩蔽,也利于酒石酸对 Fe(III) 稀土离子的掩蔽,所以反萃液改用 4.5 mol/L 的盐酸浓度。由于 Ti(IV) 与偶氮胂 III 形成无色络合物使分析结果偏低,如加大偶氮胂 III 用量可抵消 Ti(IV) 的作用,所以把 0.03% 的浓度改为 0.05%。加少量 NaF 溶液可掩蔽 Zr(IV) 离子,但有资料表明氟离子和硫酸根的存在可使 Th 的吸光值降低,为此只能利用草酸对 Zr 进行掩蔽,然而过量的草酸也会使 Th 的吸光值下降。如加 2 ml 饱和草酸的吸光值仅是加 1 ml 的吸光值的 86%,而加 1 ml 饱和草酸的吸光值是加 0.5 ml 的吸光值的 93%,所以为了使 Zr 较好地掩蔽,又不致使 Th 回收率太低,我们加 1 ml 偶氮胂 III—饱和草酸溶液。此时 Zr(IV) 离子允许量可达 Th 含量的 200 倍,稀土(如 Ce)也大于 100 倍,其他一些杂质允许量也有所增大。

3.9 检出限 由于 N235 萃取 Th 是较完全的,故方法的检测限取决于偶氮胂 III 比色测定的检测下限。按分析程序 3 作 12 个空白萃取,以吸光值最小的一个作参比进行比色,把 12 个空白

3.2 盐析剂用量选择 在纯试剂体系中,按 3.1 程序进行(但硝酸铝用量不同),发现硝酸铝用量广泛变化时(水样总体积 25 ml,硝酸铝用量 6~18 ml)钍都能保持恒定的萃取率,而铀的萃取则随总体积中硝酸铝用量的增大而提高。当硝酸铝用量 13 ml 时达到恒定。因而为了保证铀、钍的同时完全回收,选用在 25 ml 总体积中加入 15 ml 硝酸铝盐析剂。

3.3 硝酸浓度的影响 在 15 ml 盐析剂溶液中各加入 $5\mu\text{g}$ 标准铀、钍和不同浓度的硝酸 10 ml(水相总体积 25 ml),按 3.1 程序操作。当硝酸浓度在 0.5~6 mol/L 范围内变化时,对铀、钍的萃取无明显影响。

3.4 相比影响 按 3.1 程序,取一定量浓度为 1 mol/L 的硝酸溶液,加入标准铀、钍各 2.5 微克,加入硝酸铝 15 ml 后,加入计算量的 10% N235/二甲苯溶液萃取,当水相/有机相为 1:1~5:1 的情况下,钍、铀均能定量萃取,但当相比大时分相困难,需放置较长时间甚至要进行离心分离。

3.5 钍、铀相对含量的相互影响(按 3.1 程序) 用固定一个元素($1\mu\text{g}$)而改变另一元素用量来研究其相互影响。当铀的含量是钍的 100 倍时,对钍的测定没有影响;而钍的含量大于铀 10 倍时则铀的结果偏高。这是由于钍虽经两次反萃,反萃率率达 98%,但当含量大时,有机相中的残留量及器壁上粘附的反萃液是不可避免的。若严格掌握分相时间或分三次反萃,即可消除影响。

3.6 洗涤酸度影响(按 3.1 程序) 在铀、钍同时萃取中采用饱和硝酸铵作洗涤剂,当单纯作钍分析时,采用硝酸溶液洗液亦可。从洗涤用硝酸浓度实验(用不同浓度硝酸 5 ml 洗有机相一次),发现 3~6 mol/L 硝酸洗涤对钍的回收没有影响,当洗涤酸度达 8 mol/L 时,则有机相则分为重相和轻相,影响回收率。

3.7 反萃酸度对 Th 回收率影响 用建材样品按 2 分析程序进行,但反萃用盐酸浓度分别为 4 mol/L、4.5 mol/L 和 7 mol/L,结果发现,使用 4.5 mol/L 或 7 mol/L 的盐酸浓度,对 Th 的回收无明显差异,但为了在比色时试液盐酸酸度控制在 3.6 mol/L,故采用反萃液的盐酸浓度为 4.5 mol/L。

3.8 杂质干扰实验 N235/二甲苯溶液从硝酸介质中萃取钍、铀具有一定的选择性,按文献 [1] 给出程序分析时,几种特定元素不干扰钍、铀测定的量见表 5。

样品测定标准差的 4.65 倍作为吸光值的检测下限。按通常建材分析量 0.3 g Th 的回收率 90%,回归系数 $b=0.121$ (设 $a=0$) 计,则检出限为: 3.7 Bq/kg 。

3.10 方法适应性 我们按本方法程序 2 对 19 个建材样品进行 Th 的检测,并把这 19 个样品同时送广西大学物理系用 γ 能谱测定,经统计,本法与 γ 能谱测定结果之间差异无显著性($P > 0.05$),另外,2003 年我们使用本法参加“CNAL T0089 建筑材料放射性比活度能力验证”获得“满意结果”,说明用本方法测定各种建材中 Th 含量有可比性,适应性好,虽然在比色液中盐酸酸度较低,加入草酸等作掩蔽剂可使 Th 的吸光度偏低,但由于对 Zr 和稀土的掩蔽能力增强,避免虚高现象,而且 Th 吸光值的偏低可用回收率校正,所以结果是可靠的。视各种建材化学成分不同,预处理难易不一,但通常回收率的范围可达 75%~95% 之间(如果分两次反萃取还可提高回收率),检测下限为 3.7 Bq/kg ,单个样品的分析流程(含预处理)约 14 h。

参考文献

- [1] 卫生部. 食品卫生检验方法(放射性物质部分)[M]. 北京: 技术标准出版社, 1978, 34. (收稿日期: 2006-04-12)