

中华人民共和国国家标准

生物样品灰中锶-90的 放射化学分析方法 二-(2-乙基己基)磷酸酯萃取色层法

GB 11222.1—89

Radiochemical analysis of strontium-90
in ash of biological samples—Extraction
chromatography by di-(2-ethylhexyl)phosphate

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用二-(2-乙基己基)磷酸酯萃取色层法分析生物样品灰中锶-90的方法和步骤。
本标准适用于动、植物灰中锶-90的分析。测定范围： $10^{-1} \sim 10\text{Bq}$ 。

2 方法提要

2.1 试样中锶-90的含量根据与其处于放射性平衡的子体核素钇-90的 β 活度来确定。

2.2 快速法：锶和钇从试样的盐酸浸取液中以草酸盐形式沉淀，经灼烧后用硝酸溶解，调节酸度为1.5 mol/L，通过涂有二-(2-乙基己基)磷酸酯(简称HDEHP)的聚三氟氯乙烯(简称kel-F)色层柱吸附钇，再以1.5 mol/L的硝酸淋洗色层柱，洗脱锶、铯、铷和铊等离子，使钇进一步纯化。用6.0 mol/L的硝酸溶液解吸钇，以草酸钇沉淀的形式进行 β 计数和称重。

2.3 放置法：试样的前处理方法与快速法同。在通过色层柱前，调节溶液pH至1.0，通过HDEHP-kel-F色层柱，除去钇、铁和稀土等元素。将流出液放置14d以上，使钇-90与锶-90达到放射性平衡，再次通过色层柱，分离和测定钇-90。

3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析试剂和蒸馏水或同等纯度的水。试剂本底不超过仪器本底计数的统计误差。

3.1 二-(2-乙基己基)磷酸酯($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$)：化学纯，含量不少于95%，密度范围0.969~0.975g/cm³。

3.2 正庚烷(C_7H_{16})：密度范围0.681~0.687g/cm³。

3.3 聚三氟氯乙烯粉：60~100目。

3.4 硝酸：浓度65.0%~68.0%(m/m)。

3.5 过氧化氢：浓度不低于30%(m/m)。

3.6 草酸。

3.7 无水乙醇：含量不少于95%(m/m)。

3.8 盐酸：浓度36.0%~38.0%(m/m)。

3.9 精密试纸：pH0.5~5.0。

3.10 氢氧化铵(或氨水)：浓度25.0%~28.0%(m/m)。

3.11 硝酸：(1+1.5)。

国家环境保护局1989-03-16批准

1990-01-01实施

- 3.12 硝酸:(1+9)。
- 3.13 硝酸:0.1 mol/L。
- 3.14 饱和碳酸铵溶液。
- 3.15 饱和草酸溶液。
- 3.16 草酸溶液:0.5%(m/m)。
- 3.17 王水:将3份盐酸(3.8)与1份硝酸(3.4)混合。
- 3.18 HDEHP-正庚烷溶液:将1份 HDEHP(3.1)与4份正庚烷(3.2)混合。
- 3.19 盐酸:(1+5)。
- 3.20 盐酸:0.1mol/L。
- 3.21 锶载体溶液:约50 mg Sr/mL
- 3.21.1 配制:称取153 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解于硝酸(3.13)中,转入1L 容量瓶内,并用硝酸(3.13)稀释至刻度。
- 3.21.2 标定:取4份2.00 mL 锶载体溶液(3.21.1)分别置于烧杯中,加入20 mL 水,用氢氧化铵(3.10)调节溶液 pH 至8.0,加入5 mL 饱和碳酸铵溶液(3.14),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(3.7)各10 mL 洗涤沉淀。在105℃烘干。冷却,称量,直至恒重。
- 3.22 锶标准溶液(约100 μg Sr/mL):准确移取1.00 mL 锶载体溶液(3.21)至500 mL 容量瓶中,用硝酸(3.13)稀释至刻度。
- 3.23 钇载体溶液(20 mg Y/mL)
- 3.23.1 配制:称取86.2 g 硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)加热溶解于100 mL 硝酸(3.11)中,转入1L 容量瓶内,用水稀释至刻度。
- 3.23.2 标定:取4份2.00 mL 钇载体溶液(3.23.1)分别置于烧杯中,加入30 mL 水和5 mL 饱和草酸溶液(3.15),用氢氧化铵(3.10)调节溶液 pH 至1.5。在水浴中加热,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,依次用水、无水乙醇(3.7)各10 mL 洗涤。取下滤纸置于瓷坩埚中,在电炉上烘干,炭化后,置于900℃马福炉中灼烧30 min。在干燥器中冷却。称重,直至恒重。
- 3.24 锶-90标准溶液(以钇-90计,约500 dpm/mL):在0.1 mol/L 的硝酸介质中。
- 3.25 镧溶液,5%(m/m):将15.5 g 硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加入几滴硝酸(3.4),转入100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

4 仪器、设备

- 4.1 低本底 β 射线测量仪。
- 4.2 分析天平,感量0.1 mg。
- 4.3 原子吸收分光光度计。
- 4.4 烘箱。
- 4.5 马福炉。
- 4.6 可拆卸式过滤漏斗。
- 4.7 离心机,最大转速4 000 r/min,容量100 mL \times 4。
- 4.8 HDEHP-kel-F 色层柱(内径8~10mm,高约150 mm):
- 4.8.1 色层粉的制备:称取3.0 g kel-F 粉(3.3)放入50 mL 烧杯中,加入5.0 mL HDEHP-正庚烷溶液(3.18)反复搅拌,放置10 h 以上。在80℃下烘至呈松散状。
- 4.8.2 装柱:色层柱的下部用玻璃棉填充,关紧活塞。将制备好的色层粉(4.8.1)用硝酸(3.13)移入柱内。打开活塞,让色层粉自然下沉。柱内保持一定的液面高度。备用。
- 4.8.3 每次使用后用50 mL 硝酸(3.11)洗涤柱子,流速1 mL/min。用水洗涤至流出液的 pH 为1.0。

5 分析步骤

5.1 称取5~20 g 试样,准确到0.01 g,置于100 mL 瓷坩埚内,加入1.00 mL 铈载体溶液(3.21)和1.00 mL 钇载体溶液(3.23)。用少许水润湿后,加入5~10 mL 硝酸(3.4),3 mL 过氧化氢(3.5)。置于电热板上蒸干。移入600℃马福炉中灼烧至试样无炭黑为止。

5.2 取出试样,冷却至室温。用30~50mL 盐酸(3.19)加热浸取两次。经离心或过滤后,浸取液收集于250 mL 烧杯中。再用盐酸(3.20)洗涤不溶物和容器。离心或过滤。洗涤液并入浸取液中。弃去残渣。浸取液的体积控制在150 mL 左右。

5.3 加入5~10 g 草酸(3.6),用氢氧化铵(3.10)调节溶液的pH至3。在水浴中加热30 min。冷却至室温。

5.4 用中速定量滤纸过滤沉淀,用20 mL 草酸溶液(3.16)洗涤沉淀两次。弃去滤液。将沉淀连同滤纸移入100 mL 瓷坩埚中,在电炉上烘干,炭化后,移入600℃马福炉中灼烧1 h。

5.5 取出坩埚,冷却。先用少量硝酸(3.11)溶解沉淀,直至不再产生气泡为止。再加入40 mL 硝酸(3.12)使沉淀完全溶解。溶解液用慢速定量滤纸过滤,滤液收集于150 mL 烧杯中,用硝酸(3.12)洗涤沉淀和容器,洗涤液经过滤后合并于同一烧杯中,弃去残渣。滤液体积控制在60 mL 左右。

5.6 快速法

5.6.1 溶液以2 mL/min 流速通过 HDEHP-keI-F 色层柱(4.8)。记下从开始过柱至过柱完毕的中间时刻,作为铈、钇分离时刻。

5.6.2 流出液收集于150 mL 烧杯中。用40 mL 硝酸(3.12)以2 mL/min 流速洗涤色层柱,收集前面的10 mL 流出液合并于同一个150 mL 烧杯中。保留该流出液 A 供步骤5.7条用。弃去其余流出液。

5.6.3 用30 mL 硝酸(3.11)以1 mL/min 流速解吸钇,解吸液收集于100 mL 烧杯中。

5.6.4 向解吸液加入5 mL 饱和草酸溶液(3.15),用氢氧化铵(3.10)调节溶液 pH 至1.5~2.0,水浴加热30 min,冷却至室温。

5.6.5 在铺有已恒重的慢速定量滤纸的可拆卸式漏斗上抽吸过滤。依次用草酸溶液(3.16)、水和无水乙醇(3.7)各10 mL 洗涤沉淀。将沉淀连同滤纸固定在测量盘上,在低本底β测量仪上计数。记下测量进行到一半的时刻。

5.6.6 沉淀在45~50℃下干燥至恒重。按草酸钇 $[Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O]$ 的分子式计算钇的化学回收率。按本标准5.8.2的式(3)计算铈-90的含量。

注:当只进行试样的快速法测定时,以下步骤可以省去。

5.7 放置法

5.7.1 使用由5.6.2得到的流出液 A,用氢氧化铵(3.10)调节 pH 至1.0,以2 mL/min 流速通过 HDEHP-keI-F 色层柱(4.8)。流出液收集于100 mL 容量瓶中,用10 mL 硝酸(3.13)淋洗色层柱,流出液并入同一容量瓶中。

5.7.2 向容量瓶中加入1.00 mL 钇载体溶液(3.23),用硝酸(3.13)稀释至刻度。记下体积 V。取出1.00 mL 溶液(记下体积为 V_1)至50 mL 容量瓶中,此溶液 B 保留供5.7.3用。保留余下的溶液 C,供5.7.4用。

5.7.3 铈化学回收率的测定:

5.7.3.1 向5.7.2保留的溶液 B 加入3.0 mL 镧溶液(3.25)和1.0 mL 硝酸(3.4),用水稀释至刻度。记下体积 V_2 。在原子吸收分光光度计上测定其吸光值。

5.7.3.2 工作曲线的绘制:向7个50 mL 容量瓶中分别加入0,2.50,5.00,10.0,15.0,20.0和25.0 mL 铈标准溶液(3.22),分别加入3.0 mL 镧溶液(3.25),用硝酸(3.13)稀释至刻度。在原子吸收分光光度计上测定吸光值。以吸光值为纵坐标,铈浓度为横坐标,在普通坐标纸上绘制工作曲线。

5.7.3.3 根据试样溶液的吸光值从工作曲线上查出铈浓度。按式(1)计算铈的回收量:

$$q = \frac{CV_0V_2}{1\ 000V_1} \dots\dots\dots(1)$$

式中: q —— 铯的回收量, mg;

C —— 从工作曲线上查得的铯浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V_0 —— 5.7.2中试样溶液稀释后的体积, mL;

V_1 —— 从 V_0 中吸取的溶液体积, mL;

V_2 —— 将 V_1 再次稀释后的体积, mL;

1 000 —— 将微克变成毫克的转换系数。

5.7.3.4 按式(2)计算铯的化学回收率:

$$Y_{\text{sr}} = \frac{q}{q_0} \dots\dots\dots(2)$$

式中: Y_{sr} —— 铯的化学回收率;

q_0 —— 向试样中加入铯载体的量, mg;

q —— 按式(1)计算得到的铯的回收量, mg。

5.7.4 将5.7.2得到的溶液 C 放置14d以上。然后以2 mL/min 流速通过色层柱(4.8)。记下从开始过柱至过柱完毕的中间时刻, 作为铯、钇分离时刻。用40 mL 硝酸(3.12)以2 mL/min 流速洗涤色层柱。弃去流出液。

注: 如果试样中铯-90的活度较高, 溶液 C 的放置时间可以少于14 d。

5.7.5 使用5.6.3~5.6.6规定的方法操作, 并按本标准6.3的式(5)计算铯-90的含量。

注: 当只进行样品的放置法测定时, 5.6条可以省去。这时5.7.1中的流出液 A 由5.5条得到的滤液代替。并且在5.1条中不必加入钇载体溶液。

5.8 校准

用于测量钇-90活度的计数器必须进行校准, 即确定测量装置对已知活度钇-90源的响应, 它可用探测效率来表示。其方法是:

5.8.1 向四只烧杯中分别加入30 mL 水, 1.00 mL 钇载体溶液(3.23), 1.00 mL 铯载体溶液(3.21)和1.00 mL 铯-90标准溶液(3.24)。调节溶液的 pH 至1.0, 以2 mL/min 流速通过 HDEHP-kel-F 色层柱(4.8), 记下开始过柱和过柱完毕的时刻, 并取其中间时刻作为铯、钇分离时刻。用40 mL 硝酸(3.13)洗涤色层柱。按5.6.3~5.6.6规定的方法操作。在和试样相同的条件下测量钇-90源的计数率。

5.8.2 按式(3)计算钇-90的探测效率:

$$E_t = \frac{N_s}{DY_Y e^{-\lambda(t_3-t_2)}} \dots\dots\dots(3)$$

式中: E_t —— 钇-90的探测效率;

N_s —— 钇-90标准源的净计数率, cpm;

D —— 1.00 mL 铯-90标准溶液(3.24)中钇-90的活度, dpm;

Y_Y —— 钇的化学回收率;

$e^{-\lambda(t_3-t_2)}$ —— 钇-90的衰变因子, 从附录 A1中查得。此处的 t_2 为铯钇分离时刻, h; t_3 为测量钇-90源进行到一半的时刻, h;

λ —— 钇-90的衰变常数, 等于 $0.693/T$ 。此处的 T 为钇-90的半衰期, 64.2 h。

5.8.3 在测量盘内均匀滴入0.50 mL 铯-90标准溶液(3.24), 在红外灯下烘干, 制成与试样源相同大小的检验源。在校准测量仪器的探测效率时, 同时测定检验源的计数率。在测量试样时也定期测量其计数率。以便确定测量仪器是否正常工作。

5.9 空白试验

每当更换试剂时必须进行空白试验,试样数不得少于4个。其方法如下:

- 5.9.1 向100 mL 盐酸(3.19)中加入1.00 mL 铯载体溶液(3.21)和钇载体溶液(3.23)。
- 5.9.2 使用在5.3~5.7条规定的方法操作,在和试样相同的条件下测量空白试样的计数率。
- 5.9.3 计算空白试样的平均计数率和标准误差,并检验其与仪器的本底计数率在95%的置信水平下是否有显著性的差异。

6 结果计算

6.1 试样铯-90含量最后表示为 Bq/g。

注:如果需要表示为生物试样中铯-90的含量,可将最后结果乘以样品的灰鲜比(g/kg)。

6.2 快速法测定铯-90时按式(4)计算试样中铯-90的含量:

$$A = \frac{NJ_0}{60E_t m Y_Y e^{-\lambda(t_s - t_2)} J} \dots\dots\dots(4)$$

- 式中: A —— 试样中铯-90的含量, Bq/g;
- N —— 试样的净计数率, cpm;
- J₀ —— 校准测量仪器的探测效率时测得的铯-90检验源的净计数率, cpm;
- m —— 称取的灰样量, g;
- J —— 测量试样时铯-90检验源的净计数率, cpm;
- 60 —— 将dpm 变为 Bq 的转换系数。

其他符号及代号的意义见式(3)。

6.3 放置法测定铯-90时按式(5)计算试样中铯-90的含量:

$$A = \frac{NJ_0}{60E_t m Y_{Sr} Y_Y (1 - e^{-\lambda_1 t_1}) e^{-\lambda(t_s - t_2)} J} \dots\dots\dots(5)$$

- 式中: Y_{Sr} —— 铯的化学回收率;
- 1 - e^{-λ₁t₁} —— 钷-90的生成因子,从附录 A1中查得。此处的 t₁ 为铯-90的平衡时间, h。

其他符号及代号的意义见式(3)和式(4)。

7 精密度

每种试样至少分析2个平行试样,重复性和再现性应达到下表所列的要求:

铯-90的总活度, Bq	重复性, %	再现性, %
<1.0	30	40
1.0~10	20	30
>10	15	20

附录 A
钇-90的衰变与生长因子
(补充件)

表 A1 钇-90的衰变因子

$t_3 - t_2$ h	$e^{-\lambda(t_3-t_2)}$	$t_3 - t_2$ h	$e^{-\lambda(t_3-t_2)}$	$t_3 - t_2$ h	$e^{-\lambda(t_3-t_2)}$
0.0	1.000 0	10.0	0.897 6	26.0	0.755 2
0.5	0.994 6	10.5	0.892 8	27.0	0.747 1
1.0	0.989 3	11.0	0.888 0	28.0	0.739 1
1.5	0.983 9	11.5	0.883 2	29.0	0.731 1
2.0	0.978 6	12.0	0.878 5	30.0	0.723 3
2.5	0.973 4	12.5	0.873 7	31.0	0.715 5
3.0	0.968 1	13.0	0.869 0	32.0	0.707 8
3.5	0.962 9	13.5	0.864 4	33.0	0.700 2
4.0	0.957 7	14.0	0.859 7	34.0	0.692 7
4.5	0.952 6	15.0	0.850 5	35.0	0.685 3
5.0	0.947 4	16.0	0.841 3	36.0	0.677 9
5.5	0.942 3	17.0	0.832 3	37.0	0.670 6
6.0	0.937 3	18.0	0.823 4	38.0	0.663 4
6.5	0.932 2	19.0	0.814 5	39.0	0.656 3
7.0	0.927 2	20.0	0.805 8	40.0	0.649 3
7.5	0.922 2	21.0	0.797 1	41.0	0.642 3
8.0	0.917 2	22.0	0.788 5	42.0	0.635 4
8.5	0.912 3	23.0	0.780 1	43.0	0.628 6
9.0	0.907 4	24.0	0.771 7	44.0	0.621 9
9.5	0.902 5	25.0	0.763 4	45.0	0.615 1

表 A2 钇-90的生成因子

t_1 d	$1 - e^{-\lambda t_1}$	t_1 d	$1 - e^{-\lambda t_1}$	t_1 d	$1 - e^{-\lambda t_1}$	t_1 d	$1 - e^{-\lambda t_1}$
0.00	0.000 0	3.50	0.596 3	10.00	0.925 1	17.00	0.987 8
0.25	0.062 7	4.00	0.645 3	10.50	0.934 2	18.00	0.990 6
0.50	0.121 5	4.50	0.688 4	11.00	0.942 2	19.00	0.992 7
0.75	0.176 6	5.00	0.726 3	11.50	0.949 2	20.00	0.994 4
1.00	0.228 3	5.50	0.759 6	12.00	0.955 4	21.00	0.995 7
1.25	0.276 7	6.00	0.788 8	12.50	0.960 8	22.00	0.996 7
1.50	0.322 1	6.50	0.814 5	13.00	0.965 6	23.00	0.997 4
1.75	0.364 6	7.00	0.837 0	13.50	0.969 7	24.00	0.998 0
2.00	0.404 5	7.50	0.856 8	14.00	0.973 4	25.00	0.998 5
2.25	0.441 8	8.00	0.874 2	14.50	0.976 6	26.00	0.998 8
2.50	0.476 8	8.50	0.889 6	15.00	0.979 5	27.00	0.999 1
2.75	0.509 7	9.00	0.902 9	15.50	0.982 0		
3.00	0.540 4	9.50	0.914 7	16.00	0.984 2		

附录 B
正确使用标准的说明
(参考件)

B1 按下式决定测量试样的时间:

$$t_c = \frac{N_c + \sqrt{N_c \cdot N_b}}{N^2 E^2} \dots\dots\dots (B1)$$

式中: t_c —— 测量试样的时间, min;
 N_c —— 试样和本底的总计数率, cpm;
 N_b —— 本底的计数率, cpm;
 N —— 试样的计数率, cpm;
 E —— 预定的相对标准误差。

B2 用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的温度而改变。在45~50℃烘干时,草酸钇沉淀的组成为 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ 。当烘烤温度升高时,结晶水数会减少。

B3 试样中铯的总量超过1 mg时,应当进行试样中自身铯含量的测定,其方法为:

B3.1 称取5.00 g 样品灰,用少量水润湿,逐滴加入10~15滴王水(3.17),缓慢蒸干。加入10 mL 盐酸(3.19)。加热至沸腾。趁热过滤至100 mL 容量瓶中。先后用5 mL 热盐酸(3.20)和水洗涤残渣数次。将滤液和洗涤液合并,用水稀释至刻度。

B3.2 移取25.0 mL 浸取液至50 mL 容量瓶中。按5.7.3.1~5.7.3.3规定的方法操作。并按式(1)计算铯的含量,并在计算铯的化学回收率时将其扣除。

B4 当试样中含有较多的钇-91和稀土放射性核素时,应当用放置法进行分析。如果采用快速法的分析步骤,应当在试样第一次计数后放置14 d,让钇-90衰变后再次β计数。根据两次计数结果计算出长寿命的干扰核素对第一次计数的贡献,并将其扣除。

B5 如果从采样到测量的时间超过1a,在6.2条的式(4)和式(5)的分母应当乘以铯-90的衰变校正因子,它等于 $e^{-0.693t_1/T}$ 。此处 t_1 为采样到测量经过的时间(a); T 为铯-90的半衰期(28.1a)。

附加说明:

本标准由国家环境保护局和核工业部提出。

本标准由中国辐射防护研究院负责起草。

本标准主要起草人沙连茂、王治惠、赵敏。

本标准由国家环境保护局负责解释。