

监测分析

污染样品 ^{137}Cs 含量的快速测定

马 俊 杰

(辽宁省劳动卫生研究所)

一、引 言

目前, ^{137}Cs 辐射源在工业、农业、医学和科研等部门广泛应用^[1], 取得了显著的经济效益。然而, 在 ^{137}Cs 的使用中, 由于违反操作规程、保管不善等原因造成的放射性事故时有发生。为及时地处理污染样品(包括衣服、器械、食物、水、土壤等), 迫切需要一个对污染样品 ^{137}Cs 含量的快速分析法。 γ 能谱法可以满足这一要求, 但该方法所需仪器昂贵, 国内为数很少, 加之操作技术要求很高, 难以广泛推广使用。通常的放射化学分析法^[2-3], 由于程序复杂, 难以满足快速分析的要求。本工作在 IAEA 1969 年技术报告第 95 辑上报道的牛奶中 ^{137}Cs 快速分析的基础上, 对用磷钼酸铵垫直接交换污染样品溶液中的 ^{137}Cs 进行了实验研究, 拟定了分析程序。实验结果表明, 本方法对污染水、土壤样品的回收率分别为 95.1%、87.5%。在用普通定标器测量时, 方法灵敏度: 对水和土壤分别为 $8.6\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $370\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

二、实 验 部 分

(一) 仪器和主要试剂

1. HF-1914 低本底 β 测量仪(或 HF-408 定标器)。
2. 不锈钢可卸漏斗($\phi 20\text{mm}$)。
3. 磷钼酸铵(A. R) 固体粉末。
4. 硝酸(A. R) 6mol, 1mol。
5. ^{137}Cs 标准溶液, 由国家剂量院提供。

(二) 测定程序

1. 样品处理

(1) 水样 取待测水样 200ml, 放入 300ml 烧杯中, 加入 15ml 浓硝酸, 搅匀。

(2) 土壤 称取土壤样品 5g, 置于瓷皿中, 加入 20ml 6mol 硝酸, 加热浸取至溶液呈粘稠状后加入 20ml 水提取, 过滤。残渣再用 10ml 6mol 硝酸处理一次, 用 10ml 水提取, 两次滤液合并。

2. 磷钼酸铵交换垫的制备

称取 150mg 磷钼酸铵于 100ml 烧杯中, 加入 20ml 1mol 硝酸, 搅匀, 放置 10min 后过滤于可卸漏斗中的定量滤纸片上。

3. ^{137}Cs 的交换和 β 放射性的测量

将样品处理步所得的溶液, 以每分钟 5-10ml 的流速通过磷钼酸铵交换垫层, 待全部溶液通过后, 再用 10ml 1mol 硝酸洗涤一次, 最后用 2ml 无水乙醇洗涤一次。取出磷钼酸铵交换垫(连同一层滤纸), 用压样环压平, 放置 20min, 待 ^{137}Cs - ^{137}Ba 达放射平衡后, 测量 β 放射性。

4. 结果计算

以水为例, 样品中 ^{137}Cs 的放射性活度($\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$) 的计算如下:

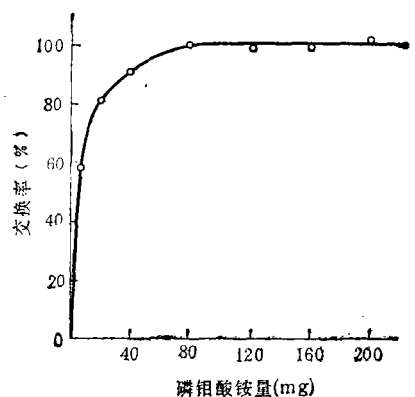
$$A = \frac{I}{V \cdot E \cdot R \cdot F}$$

式中: I 为样品源的净计数率(C.P.S); V 为分析用样品的体积(L); E 为仪器的探测效率; R 为 ^{137}Cs 的全程回收率; F 为自吸收校正系数。

三、结果与讨论

(一) 磷钼酸铵量与交换 ^{137}Cs 的关系

称取不同重量的磷钼酸铵,按程序所述方法制做交换垫,然后将含有 ^{137}Cs 标准溶液的 60ml 1mol 硝酸溶液通过交换垫层。实验结果见图 1。由图 1 可见,用于制做磷钼酸铵垫层的磷钼酸铵量达到 80mg 时,对 ^{137}Cs 的交换率达 100%。考虑到在抽滤交换时,万一出现流速超过每分钟 10 ml 的情况下也能定量交换 ^{137}Cs ,适当地增加磷钼酸铵量是需要的,故程序中用于制做磷钼酸铵交换垫层的量为 150mg。

图 1 磷钼酸铵量与交换 ^{137}Cs 的关系(二) ^{137}Cs 的全程回收率

由于本程序中没有加入铯载体,全程回收率采用示踪法求得。取一定量样品,加入 ^{137}Cs 标准溶液 (8.4Bq),按程序操作,实验结果见表 1。可见本方法对不同的环境样品均有较高的回收率。对 200ml 水和 5g 土壤,其回收率分别为 95.1%、87.5%。在实际污染样品的分析中,在没有 ^{137}Cs 标准溶液的情况下,其回收率的校正值可直接采用表中给出的数值。由此对分析结果带来的误差一般不会超过 15%。

(三) 去污效果

本方法的去污实验结果见表 2。由表 2 可见,方法对 ^{40}K 、 ^{90}Sr 的去污效果较好,在

表 1 几种环境样品 ^{137}Cs 的示踪回收率

样品名称	用量	样品数	^{137}Cs 回收率% 均值±标准差
水	50ml	4	100.0±1.1
	100ml	4	98.9±6.1
	200ml	4	95.1±1.9
土壤	1g	4	94.3±8.4
	5g	4	87.5±6.8
玉米灰	5g	4	84.6±3.6
白菜灰	5g	4	82.7±0.5

表 2 方法的去污效果

加入核素名称	加入量 (c.p.m.)	经程序后测得量 (c.p.m.)	去污因数
^{40}K	675	0.63	1.1×10^3
^{90}Sr	1143	1.04	1.0×10^3
^{60}Co	2352	13.6	1.7×10^2

加入放射性为 1000C.P.m. 左右的情况下,去污因数达 10^3 ;相比之下,对 ^{60}Co 的去污差些,去污因数仍达 1.7×10^2 。

(四) 两种磷钼酸铵对 ^{137}Cs 交换性能的比较

据文献报道的方法,交换分离 ^{137}Cs 是用新制得磷钼酸铵制做交换垫层。其制备方法是在 50ml 烧杯中加入 7ml 硝酸铵溶液(71.4 硝酸铵溶于 1L1mol 浓硝酸中,稀释至 1L)和 3ml 钼酸铵溶液(26.5g 钼酸铵溶于 250ml 水中),搅匀,于 80℃ 水浴上加热 10min,再加入 3ml 磷酸二氢钠溶液(3.8g 磷酸二氢钠溶于 500ml 水中),继续加热 10min,冷至室温后即可制做交换垫层。

由于磷钼酸铵在用前临时制备增加了操作,我们改用市售的磷钼酸铵制做交换垫层对 ^{137}Cs 进行交换分离,取得了满意的结果。两种磷钼酸铵对 ^{137}Cs 的交换效果列入表 3 中。可见两种不同的磷钼酸铵制做的交换垫层均能定量地交换 ^{137}Cs ,两者没有显著性差异。因而程序中采用市售磷钼酸铵制做交换层,使实验操作更加简单、方便。

(五) 自吸收系数的确定

表 3 两种磷钼酸铵对 ^{137}Cs 交换效果的比较

磷钼酸铵来源	样品号	交换 ^{137}Cs 的量 Bq	
		单个值	均值±标准差
新制备	1	8.28	8.41 ± 0.15
	2	8.26	
	3	8.40	
	4	8.55	
	5	8.63	
	6	8.32	
市售试剂	1	8.50	8.44 ± 0.56
	2	7.88	
	3	7.94	
	4	9.46	
	5	8.47	
	6	8.38	

由于 ^{137}Cs 的 β 射线能量较低 (0.54 MeV), 样品源的自吸收不容忽视。本方法样品源为由 150mg 磷钼酸铵制做的交换垫层, 其自吸收系数采用如下方法确定。

由图 1 可知, ^{137}Cs 大部分被交换在表层上, 越往下, 交换量越少。当磷钼酸铵量为 20mg 时, 其交换率达 80%; 再增加 20mg 时, ^{137}Cs 的交换率增加 10%。而在 40mg 以后, 再增加 40mg 磷钼酸铵, 其交换率也只增加 10%。由碘钼酸铯的自吸收曲线(见图 2) 可查得不同重量时的自吸收系数。然后再取不同重量时自吸收系数的平均值乘以相应的权重因子, 即可算得自吸收校正系数(F)值:

$$F = \Sigma F_i = 0.98 \times 0.8 + 0.92 \times 0.1 + 0.83 \times 0.1 = 0.96$$

式中:

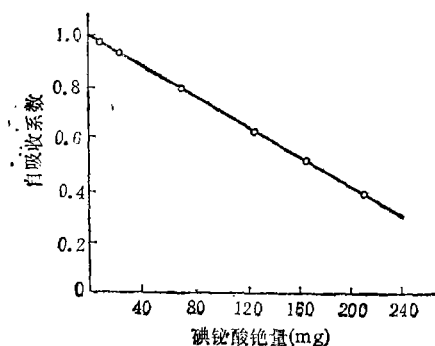


图 2 碘钼酸铯样品源的自吸收曲线

0.8、0.1、0.1 为权重因子。

(六) 方法灵敏度

以 3σ 定为仪器探测下限 (置信限为 99.8%), 用两种 β 测量仪器测量时, 方法灵敏度的计算结果见表 4。由表 4 可见, 即使用 HF-408 定标器测量, 本方法灵敏度对水和土壤分别为 8.6 和 $370 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。对于饮用水, 国家规定的限制量标为 $37 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[4]; 对放射性废物的标准为 $3700 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[5]。因此, 本方法的灵敏度足以满足事故时对污染水、土壤等样品检测的需要。本工作中采用 HF-1914 低本底 β 测量仪测量, 该方法灵敏度对水和土壤分别为 1.1 和 $46 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, 可对一些含量较高的环境样品的 ^{137}Cs 含量进行测定。

(七) 方法的应用

为验证方法的实用性, 用两种方法对 8010 土壤、779 灰样和自制模拟 ^{137}Cs 污染水 (200ml 水加 $8.4 \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$)、污染土壤 (5g 土壤加 $8.4 \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$) 的 ^{137}Cs 含量进行了测定, 结果

表 4 方法灵敏度的计算结果

样品名称	用量 kg	回收率 %	仪器效率 %	方法灵敏度 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$	
				HF-408 定标器测*	HF-1914 低本底测**
水	0.2	95	10	8.6	1.1
土壤	0.005	88	10	370	46

* 本底±标准差 = $(16.0 \pm 5.2) 10^{-2}$ 计数/秒。 ** 本底±标准差 = $(20.8 \pm 6.5) 10^{-2}$ 计数/秒。

表 5 用两种方法对几种样品 ^{137}Cs 含量的测定结果的比较

样品名称	用 量 g	^{137}Cs 含量 ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$)		相对误差%
		标准分析法 ^[2]	本 方 法	
8010 土壤	5	10 $\pm$ 1	13 $\pm$ 2	+30.0
779 灰样	5	30 $\pm$ 8	37 $\pm$ 1	+26.7
污染土壤	5	(1.56 $\pm$ 0.15)10 ⁴	(1.73 $\pm$ 0.01)10 ⁴	+10.9
污染水	200	38.5 $\pm$ 1.0	42.0 $\pm$ 1.2	+9.1

见表 5。由表 5 可见,对于 ^{137}Cs 含量稍高的环境样品(8010 土壤、779 灰样),用本方法分析结果比标准分析法高约 30%;而对 ^{137}Cs 含量较高的模拟污染样品的测定,两种方法所得分析结果的相对误差只有 10%。这表明本方法不仅可以满足污染样品 ^{137}Cs 的测定需要,而且对某些含量较高的环境样品的测定也是可行的。

四、小 结

(一) 本方法采用市售分析纯试剂 磷 钼 酸 铵 制 做 的 垫 层 作 为 ^{137}Cs 的 分 离 和 测 量 形 式,操作步骤简单,3 小时便可得到测定结果,达到了快速测定的要求。

(二) 全程回收率较高,样品源自吸 收

小。方法灵敏度在用 HF-408 定标器测量时:对水和土壤分别达 8.6 和 370 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$,完全可以满足污染样品 ^{137}Cs 检测的需要。

(三) 本方法所用的仪器、设备、试剂简单,廉价易得,便于推广使用。

参 考 文 献

- [1] 稀土金属应用编写组,稀土元素的应用,上册 68 页,冶金工业出版社,1977 年。
- [2] 中华人民共和国卫生部,食品卫生检验方法,放射卫生部分,19 页,技术标准出版社,1978 年。
- [3] 陈小华等,中华放射医学与防护,(1)47(1980)。
- [4] 中华人民共和国国家标准,食品卫生标准 GB 54-81 103 页,1982 年。
- [5] 中华人民共和国国家标准,放射防护规定 GB 8-74 16 页,1974 年。

(收稿日期:1988 年 6 月 1 日)

废水中游离氰根的动态分离与比色测定

曾廷玉 周德隶 何 瑶*

(四川省天然气化工研究所 永川试验站)

废水中微量氰根的常规测定,需使氰化物以氢氰酸形式蒸出与其它组份分离,然后测定,这种分离方式不可避免地使某些络合氰化物部份分解使游离氰根的结果偏高^[1]。本文研究了吹脱分离^[2]与比色测定联用,使 S^{2-} , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等均不干扰测定,从而使废水中游离氰根的比色测定结果的准确度有了提高。

实 验 部 分

一、试剂

1. 除异烟酸为化学纯试剂外,其余试剂均为分析纯。
2. 标准氰化物溶液的配制与标定均按文

* 为重庆市化工局职工大学应届毕业生。

Center for Eco-Environmental Sciences, Beijing)

In order to solve the current problems in catalytic incineration devices for organic vapour abatement thoroughly, an experiment has been done, compared with the existing technology, the innovative design is that far-infrared radiation is used for heating catalytic bed only, not heating vapour and catalytic bed both. The results show that ignition point can be considerably reduced and pre-heating time shortened. For benzene vapour, the efficiencies at low inlet temperature are not less than those obtained by existing technology if temperatures of catalytic beds are same. For exhaust gas, when temperature is about 170°C, high efficiency (97%) under the experimental conditions has been obtained by using obtained by using honey-comb Pt catalyst. (See pp. 38—42)

Abatement of Pollution in Process of Synthesizing Carbon Oxsulfide by Using a New Catalyst

Luo Dongsheng (Qinghai Provincial Institute of Environmental Protection, Xining)

This paper deals with a waste-free technology. In the process of synthesizing carbon oxsulfide (COS), a new catalyst has been used to replace 13X molecular sieve, so that the yield of COS can rise from 65% to 90%. Because of enhancement of synthetic gas quality and reduction of hazardous gas, the system of gas purification would be removed in the process, by which environmental contamination is eliminated. The catalyst process is simple, the cost is low and life span of the catalyst is long. Annually, taking count of output of COS 7000 NM³, 1500 tons of waste lye and 45 tons of waste CS₂ will be decreased. (See pp. 42—45)

Rapid Determination of ¹³⁷Cs in Pollutant Samples

Ma Junjie (Liaoning Provincial Institute of Labour

Hygiene, Shenyang)

A method for rapid determination of ¹³⁷Cs in pollutant samples is presented in this paper. Sample solution passes directly through an exchanging cushion made from 0.5 g ammonium molybdophosphate (AMP) in which ¹³⁷Cs is absorbed. β -activity of the cushion is determined with ordinary counter FH-408. The results show that the recoveries of ¹³⁷Cs from 200 ml water and 5g soil samples were 95.1% and 87.5% respectively. The lowest determination limits for water and soil were 8.6 and 370 Bq/kg respectively. These meet the needs of determining ¹³⁷Cs in pollutant samples. The method is simple and convenient, meanwhile the result can be given within 3 hours. (See pp. 46—49)

Concentration Distributions and Transferable Characteristics of Radionuclides in the Reservoir Site of the Yangtze Gorges (Sanxia) and Its Upper Reaches

Pang Jufeng et al. (Shaanxi Provincial Research Institute of Preventive Medicine, Xian)

Using concentration data of radionuclides in samples from water environment of Sanxia water-power conservancy project project site and its upper reaches, which were measured by means of the Anti-Compton Ge(Li) Gamma-Ray Spectrometer, we worked out statistics analysis to obtain the frequency distributions of concentrations of the main radionuclides in sediment and river water. Meanwhile, the enriched factors of radionuclides by aquatic animals and plants and the allocation coefficients of radionuclides in various mediums were discussed. The internal radiation doses caused by the radionuclides of the public in this area were evaluated and health evaluation was made. (See pp. 75—82)