经验交流

环境样品中钍的测定

王凤池*　陈惠英
（吉林省卫生防疫站）

前言

钍是一种天然放射性元素．对人体危害极大[1]．国内广泛应用分光光度法测定痕量钍，最小检出量为 1.0×10^{-7} 克[2]．

本文介绍了以硅胶为担体，N263 为萃取剂的柱上色层分离，偶氮胂 III 比色法．在 N263 溶剂萃取法分离和测定矿石中钍的基础上，探讨了以 N263 硅胶为固定相的柱上色层吸附钍的酸度、淋洗的酸度、淋洗体积、共存干扰离子的去除等问题，并探讨了方法的回收率和精密度．

仪器及主要试剂

仪器　721 型分光光度计．

主要试剂　1. N263 20%二甲苯溶液．2. 20% 二甲基二氯硅烷．3. 80—100 目硅胶．4. 2 微克/毫升钍标准溶液．5. 0.05% 偶氮胂 III 水溶液．

色层柱的制备　称取吸附有 N 263 硅烷化硅胶 1.5 克[3]，湿法装入垫有脱脂棉的 (10cm × 1.0cm) 酸式滴定管式交换柱内，柱高 3cm，控制流速 1.0—2.0 毫升/分，注意柱内不能有气泡，待硅胶下沉后，上面再装一层脱脂棉，用 1:2 硝酸平衡．

条件实验

1. 装柱酸度　取钍标准溶液 2 微克，分别制成 1—8 N 的硝酸溶液装柱，用 1:2 硝酸洗杂质．证明 4—8 N 酸度装柱，钍回收率均为 95%．如图 1 所示．本实验选用 1:2 硝酸 (4.7N) 装柱．

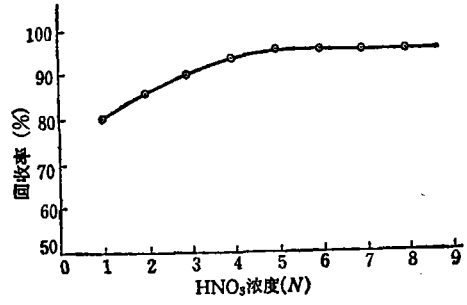

图 1　上柱酸度对钍回收的影响

2. 淋洗酸度　将 2 微克钍配成 1:2 硝酸装柱，分别用 1—8N 盐酸洗脱钍．结果如图 2 所示．证明 4—8 N 盐酸均可将 95% 的钍洗出．本实验选用 6N 盐酸为淋洗酸度．

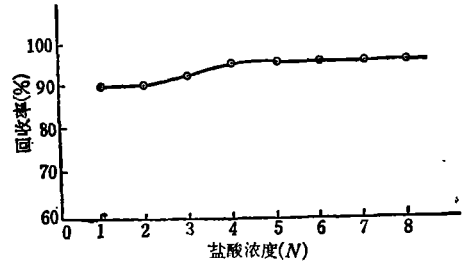

图 2　淋洗酸度对钍回收的影响

*现在吉林大学化学系．

3. 淋洗曲线　用 6*N* 盐酸淋洗吸附有 2 微克钍的色层柱，每流出 2 毫升测一次钍的浓度，前 2 毫升未有钍流出，12 毫升淋洗液可将 99% 的钍洗出．如图 3 所示．我们弃去前 2 毫升，选用 12 毫升 6 *N* 盐酸为淋洗体积．

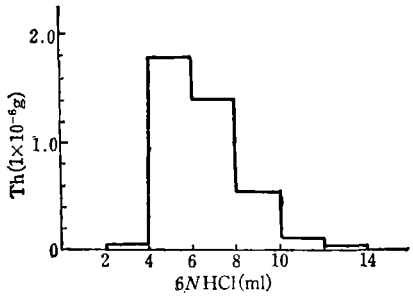

图 3　钍的淋洗曲线

4. 干扰离子的影响　取 2 微克钍标准溶液，分别加入不同的干扰离子，测钍的回收率，结果见表 1．

5. 方法精密度　选用基准物质 HGHR-781 10 支对方法精密度进行检验，结果列于表 2．HGHR-781 的理论值为 1.12 微克/5 毫升，用本方法测定钍含量为 1.09 微克/5 毫升，单次测量值的标准偏差为 6.3%．对 HGHR-781 样分析结果证明方法的变异系数为 6%．

6. 方法回收率　取不同量的钍标准溶液，分别加入 10 毫升不含钍的模似 HGHR-781 样品，测定结果钍的回收率平均值为 94.47±2.88．

样品分析

1. 工作曲线的绘制　分别取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00 微克钍标准溶液放入 50 毫升烧杯中，加入 1:2 硝酸 15 毫升，混匀后倒入色层柱，控制流速 1.0—2.0 毫升/分．待溶液流完后，用 15 毫升 1:2 硝酸分三次洗涤烧杯，并转入色层柱，再用 15 毫升 1:1 盐酸淋洗，弃前 2 毫升．用 25 毫升比色管承接流出液，加 8% 草酸、10% 尿素、5% 抗坏血酸各 1 毫升，摇匀后加 2 毫升 0.05% 偶氮胂 III，用 1:1 盐酸稀释至刻度，放置 20 分钟．用 3 厘米比色皿于 658 毫微米波长处，以试剂空白为参比进行比色测定．工作曲线如图 4．

2. 样品预处理及分析结果　样品预处理见文献 [4]．准确称取 1.00 克 80—100 目 110℃ 烘干的样品灰，用 20 毫升王水浸取，

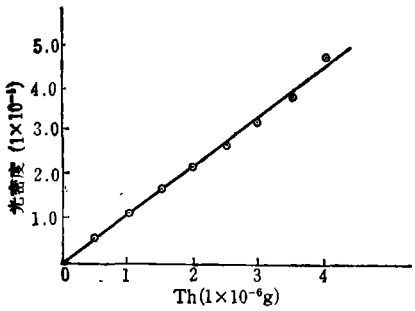

图 4　钍的工作曲线

表 1　干扰离子的影响

加入离子形式	UO_2^{+2}	Zr^{+4}	Y^{+3}	Ce^{+2}	La^{+2}	Fe^{+3}	Ba^{+2}	Ca^{+2}	SO_4^{-2}	PO_4^{-3}	ΣM*
加入量 (mg)	10	5	5	5	5	100	10	20	100	500	1000
钍回收率%	101	102	94	106	94	97	99	97	100	97	92

* ΣM: Al^{+3}、As^{+3}、Ba^{+2}、Ca^{+2}、Co^{+2}、Cd^{+2}、Cl^{-1}、Cr^{+3}、Cu^{+2}、F^{-1}、Fe^{+3}、Hg^{+2}、K^{+1}、Li^{+1}、Mg^{+2}、Mn^{+4}、Na^{+1}、P^{+5}、Se^{+3}、Sr^{+2}、Zn^{+2} 等．

表 2　HGHR-781 测定结果

编　号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{x}$	σ%	$\sigma/\bar{x}$%
钍 含 量 (μg)	1.10	1.08	1.15	1.15	1.15	1.14	0.99	0.98	1.10	1.10	1.09	6.3	6

沙浴蒸干，经 500℃ 高温炉灰化，用 1:2 硝酸提取钍．配成 1:2 硝酸体系装柱，以下操作同工作曲线、分析结果见表 3．

表 3　样品分析结果

名　称	取样灰重 (g)	钍含量 (μg/g)	回收率%
大　豆	1.0	0.26	94.0
玉　米	1.0	0.12	114.0
白　菜	1.0	0.25	98.0
萝　卜	1.0	0.40	96.0
雪里红	1.0	0.50	108.0
鱼　肉	1.0	0.26	99.0
梨	1.0	0.20	91.5
茶　叶	1.0	1.40	90.3
盐	100.0	0.30	91.0

结果讨论

1．本法对基准物 HGHR-781 的测定值为 1.09 微克/5 毫升，给定的理论值 1.19 微克/5 毫升，单次测量标准偏差为 6.3%．方法变异系数为 6%．对吉林省主要环境样品的测定回收率在 90.3—114% 之间．

2．硅胶粒度在 80—100 目效果理想，粒度大回收率偏低，粒度小影响流速．制备色层粉要注意不能有结块．装柱时注意柱内不能有气泡．交换柱可连续使用 30 次以上．

3．影响本法的干扰离子少，相对于钍含量2500倍的 Zr^{+4}、Ce^{+2}、Y^{+3}、La^{+2}；5000 倍的 UO_2^{+2}、Ba^{+2}；10,000 倍的 Ca^{+2}、Fe^{+3}、SO_4^{-2}、PO_4^{-3} 和混合干扰离子均不干扰钍的测定．加尿素可消除 NO_2 对偶氮胂 III 比色的影响，25 毫升比色体积中加 10% 尿素 1 毫升即可．本法适用于对环境样品中钍含量的调查．

参 考 文 献

[1] 吉林医科大学　放射医学　下册，83 页，1976 年．
[2] «环境放射性监测方法»编写组，环境放射性监测方法，269 页，1977 年．
[3] 分析技术词典（色谱分析），科学出版社，52 页，1977 年．
[4] 卫生部　食品卫生检验方法（放射性物质部分），1—3 页，1978 年．

环境中痕量铍的测定

铍-铍试剂 III 有机络合物吸附波法

陈桂贻　何春兰
（湖南省劳动卫生研究所）

微量铍的有机络合物吸附波文献[1]已有报道．该法灵敏度虽高，但需将被测样品进行富集．本实验是在上述底液中引入适量的四乙基碘化铵，从而提高了测定的灵敏度．我们采用 $L_9(3^4)$ 正交设计[2]，选取 0.5*N* NH_4Cl-1.5*N* NH_4OH-2%EDTA-0.002% $C_{20}H_{21}O_8N_3 \cdot S_2$-0.075% $(C_2H_5)_4NI$ 作测定底液，探讨了以浸渍滤纸、乙酰丙酮富集大气、水样品中铍的条件及处理方案，拟定了环境样品中痕量铍的测定方法．

该法灵敏度高．含铍 0.0002—1.00 微克/毫升有良好的线性关系，对样品的测定和回收率令人满意．分析美国辛辛那提质量控制标准合成水样，相对误差平均为 2%．该法