



中华人民共和国国家标准

GB/T 13073—2010
代替 GB/T 13073—1991

岩石样品 ^{226}Ra 的测定 射气法

Rock samples—Determination of radium-226—Emanation technique

2010-11-10 发布

2011-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准代替 GB/T 13073—1991《岩石样品中²²⁶Ra 的分析方法 射气法》。

本标准与 GB/T 13073—1991 相比,主要变化如下:

- 规范了标准的标题;
- 增加了警示、警告内容;
- 增加了废弃物的处理条款;
- 删除了目次;
- 简化了测量仪器;
- 更正了部分错误。

本标准由中华人民共和国国土资源部提出。

本标准由全国国土资源标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:国家地质实验测试中心。

本标准起草单位:核工业北京地质研究院。

本标准主要起草人:武朝辉、刘立坤。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 13073—1991。

岩石样品 ^{226}Ra 的测定 射气法

警示:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了岩石样品中 ^{226}Ra 的射气法测量方法。

本标准适用于岩石样品、土壤样品中 ^{226}Ra 的测量。生物样品及其他固体样品经过适当分解和镭的富集后,也可参照使用。

测定范围:硫酸钡-乙二胺四乙酸二钠(EDTA二钠)法为 $\geq 9.0 \times 10^{-9}$ Bq/g,碳酸钡-盐酸法为 $\geq 1.8 \times 10^{-2}$ Bq/g。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6379(所有部分) 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)

GB 9133 放射性废物的分类

GB 14500 放射性废物管理规定

3 原理

3.1 方法提要

通过测量 ^{222}Rn 来得到 ^{226}Ra 的含量。其中岩石样品的分解和 ^{226}Ra 溶液的制备包括:碱熔-硫酸钡共沉淀-乙二胺四乙酸二钠溶解法和碱熔-碳酸钡共沉淀-盐酸溶解法。两种方法可任意选择使用。 ^{222}Rn 的测定采用闪烁射气法。

3.2 硫酸钡-乙二胺四乙酸二钠法

样品经氢氧化钠、过氧化钠混合试剂在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融后,用水提取,盐酸酸化。硫酸钡共沉淀富集镭,再用乙二胺四乙酸二钠溶解,得到小体积透明溶液,装入扩散器,封闭数天积累氡气,用空气洗带使氡气从溶液中转入闪烁室 50 min 后在室内测氡仪上测量,与标准镭溶液比较,计算样品镭含量。

3.3 碳酸钡-盐酸法

样品经氢氧化钠、过氧化钠、无水碳酸钠和氯化钡混合试剂在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融后,用水提取,滤纸过滤。用热盐酸将沉淀溶解于原烧杯,装入扩散器,封闭数天积累氡气,以下同3.2中的相同方法测量和计算。

4 试剂

本部分除非另有说明,在分析中均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度水。

4.1 氢氧化钠。

4.2 过氧化钠。

4.3 无水碳酸钠。

4.4 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ^{226}Ra 比活度低于 2.0×10^{-2} Bq/g)。

4.5 甘露醇。

4.6 盐酸($\rho 1.19\text{ g/mL}$)。

- 4.7 氢氧化钠溶液,(100 g/L):100 g 氢氧化钠溶于水,稀释到 1 000 mL。
- 4.8 氯化钡溶液(20 mg Ba/mL):称取氯化钡(4.4)34.58 g 溶于水,稀释到 1 000 mL。
- 4.9 碳酸铵洗液(5 g/L):5 g 碳酸铵溶于水,稀释到 1 000 mL。
- 4.10 盐酸溶液(1+1)。
- 4.11 硫酸溶液(1+1)。警告:小心操作!
- 4.12 二乙胺四乙酸二钠溶液:称取 150 g 二乙胺四乙酸二钠和 45 g 氢氧化钠(4.1),溶于水,稀释到 1 000 mL。
- 4.13 标准镭溶液:²²⁶Ra 活度为 4 Bq~40 Bq 的标准溶液(3~6)份,装入扩散器中。
- 4.14 麝香草酚酞指示剂(1 g/L):称取 0.1 g 麝香草酚酞用无水酒精溶解并稀释到 100 mL。
- 4.15 无水氯化钙。

5 仪器及装置

- 5.1 测氡仪(由闪烁室、探测器、定标器或计算机组成的装置)。
- 5.2 真空泵、压力计。
- 5.3 扩散器:容积约 100 mL(见送气系统连接图)。
- 5.4 干燥管:玻璃球的容积约 8 mL,内装无水氯化钙粉末(4.15)玻璃管两端长约 1.5 cm,用脱脂棉固定球内氯化钙粉末(见图 1),保存在装有无水氯化钙的干燥器中。
- 5.5 铁坩埚:30 mL 和 50 mL。
- 5.6 分析天平:三级,感量 0.1 mg。

6 试样

- 6.1 岩石样品应粉碎到化学样粒度(粒径 $<74\ \mu\text{m}$)。
- 6.2 样品装入玻璃瓶或用纸质样品袋包装,使用前要在 $110\ \text{℃}\pm 5\ \text{℃}$ 下烘干,放入干燥器中或装入磨口玻璃瓶中备用。

7 分析步骤

7.1 硫酸钡共沉淀富集镭

7.1.1 熔融

按表 1 中的比例称取试样于铁坩埚中,先加入应加过氧化钠(4.2)量的三分之二,用玻璃棒搅拌均匀,然后加入所需的氢氧化钠(4.1),最后把余下的三分之一过氧化钠均匀撒盖在表面。将坩埚立刻放入已升温到 $650\ \text{℃}$ 的马弗炉内熔融,当熔融物呈流体状时取出,稍冷却。

表 1 制备镭溶液的样品称重、熔剂用量和盐酸用量

²²⁶ Ra 比活度/(Bq/g)	样品称重/g	Na ₂ O ₂ 用量/g	NaOH 用量/g	HCl 用量/mL
>37	0.1~0.5	5	1.5	40
37~3.7	1	8	2	50
<3.7	2	12	3	70

注 1:分解含有有机物的样品时,需要把样品称在铁坩埚中,直接放入 $650\ \text{℃}$ 马弗炉中烧 10 min~20 min,把有机物烧去,待冷却后再加试剂熔融。

注 2:从熔剂加入到放入马弗炉之间的时间要尽量缩短,以减少熔剂吸水。

7.1.2 提取

将稍冷却的铁坩埚外壁在在自来水中浸洗一下,使其外部铁皮脱落,再放入 600 mL 烧杯中,用 200 mL 热水提取,待剧烈反应停止后,再用水和 1 mL 盐酸溶液(4.10)洗出坩埚。

用过的坩埚在专用的盐酸池中浸泡约 15 min,取出用自来水冲洗后擦干,在电热板上烘干,冷却后立刻放入干燥器中待用。

7.1.3 酸化

在不断搅拌下,向热的浸取液中迅速倒入按表 1 中所需的盐酸(4.6),使其呈黄色透明液体,澄清后将上层清液转入另一个 600 mL 烧杯中,残液用的确良布和玻璃纤维过滤到主液中。

7.1.4 富集

加水使体积到 500 mL,加入 2 mL 氯化钡溶液(4.8),在电热板上加热到近沸,不断搅拌下滴加硫酸溶液(4.11)3 mL,放置 5min~10 min,再搅拌半分钟,洗出玻璃棒,盖上表面皿,放置 4 h 以上或过夜。

7.1.5 洗涤

用虹吸管吸出上层清液,留下约 60 mL 残液,再加水到 500 mL,静止 4 h 以上,待沉淀完全沉降后再虹吸去上层清液,加水到 500 mL,放置 4 h 以上或过夜。

洗涤沉淀的方法,也可改用离心法,则第一次虹吸后的残液转入离心管,离心分离,用 10 mL~15 mL 水洗一次,洗过的沉淀转回原烧杯,再按 7.1.6 溶解。

7.1.6 溶解

虹吸上层清液,向残液和沉淀中加三滴指示剂(4.14)、0.3 g 甘露醇(4.5)和 8 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液(4.12)(此时溶液为蓝色,否则滴加氢氧化钠溶液(4.7)直到呈蓝色)。加水到 200 mL,盖上表面皿,在电热板上加热溶解。沉淀完全溶解后取下表面皿,低温使体积浓缩到约 20 mL。用小漏斗装入扩散器中,用水洗净烧杯,控制溶液体积为扩散器容积的 1/3。

7.2 碳酸钡共沉淀富集镭

7.2.1 熔融

按表 1 中的比例称取试样(精确到 0.000 2 g)于铁坩埚中,加入 0.1 g~0.2 g 氯化钡(4.4)、1.5 g 无水碳酸钠(4.3)和过氧化钠(4.2)应加量的三分之二,用玻璃棒搅拌均匀后再加入所需的氢氧化钠(4.1),最后把余下的三分之一过氧化钠均匀地撒盖在表面。将坩埚立刻放入已升温到 650 °C 的马弗炉内熔融,当熔融物呈流体状时取出,稍冷。

注:同表 1 的注 1 和注 2。

7.2.2 提取

将稍冷的铁坩埚外壁在自来水中浸洗一下,使其外部铁皮脱落,再放入 250 mL 烧杯中,用 100 mL 热水提取,待剧烈反应停止后,用水和几滴盐酸溶液(4.10)洗出坩埚。用过的坩埚同 7.1.2 中方法处理。

7.2.3 老化

向提取物中加水到 200 mL,加热近沸,稍冷。

7.2.4 过滤

用定性滤纸过滤,用热的碳酸铵洗液(4.9)洗三次,再用少量温水洗三次。

7.2.5 溶解

用热的盐酸溶液(4.10)15 mL~20 mL 分 3 次~5 次把洗净的沉淀溶于原烧杯中,用热水少量多次洗净滤纸到无黄色,控制总体积在 35 mL 以内。用小漏斗装入扩散器中。

7.3 样品测量前的准备

7.3.1 总体检查

检查仪器是否正常,探头和闪烁室之间是否漏光。

7.3.2 漏气检查

检查闪烁室是否漏气,抽气系统是否漏气。

闪烁室的慢性漏气,在抽真空和送气时见不到异常。检查方法是送入氩气后分别在 1 h 和 3 h 测量计数率,后者一般比前者高 10% 左右,如果差值低得多,甚至出现负值,则该闪烁室漏气。

7.3.3 选择仪器工作条件

将平衡后计数率约 20 cps(个/秒)的氡气送入闪烁室中,3 h 后计数。测量不同阈值时相应的高压—计数率关系曲线,从中选择具有“坪长”大于 60 V,“坪斜”每 100 V 小于 15%的曲线的阈值为探测器的甄别阈。

在选定的甄别阈下,测量坪区高压—本底计数率关系曲线,选取本底计数率足够低的电压为探测器的工作电压。

如果使用计算机控制的测氡仪,上述参数已在计算机中设置。

在选定电压下连续获取 15 个读数,计算平均计数率 \bar{n} 和标准差 σ ,用 σ 和 $\sqrt{\bar{n}}$ 比较,若 $\sigma < 1.5\sqrt{\bar{n}}$,则认为稳定性合格,工作条件的选择完成,否则在同一坪区改变电压,重新选择工作点。

7.3.4 封样

将 7.1.6 和 7.2.5 中装入扩散器的样品,用空气洗带法抽走积累的氡气(不要太快,以免溶液溢出),15 min~25 min 后用止水夹和玻璃活塞将扩散器两端封闭(见图中 1,3)。记下封闭时间 t_1 ,作为氡气积累开始的时间,积累时间按 ^{226}Ra 活度而定, ^{226}Ra 活度大于 20 Bq,积累 1 d~2 d;活度在 1 Bq~20 Bq,积累 3 d~8 d;活度小于 1 Bq,积累 10 d~15 d。

7.3.5 闪烁室本底

将每个闪烁室在选定的高压、阈值下多次测量本底计数率,取平均值。在样品计数率高于本底计数率 3 倍时,取各闪烁室的平均本底 \overline{DS} 为这批闪烁室的本底。在样品计数率不足本底计数率 3 倍时,要增加本底值的测量时间,选用本底计数率低的闪烁室,并单独计算本底。

7.3.6 装置系统

装置系数是指在确定的测量条件下,在该套装置上,单位时间内的计数相当于被测样品的 ^{226}Ra 活度值。

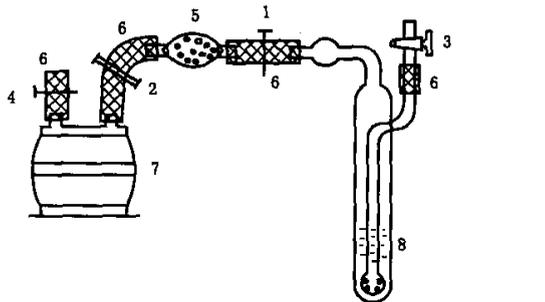
将 3 份~6 份 ^{226}Ra 标准溶液按 7.3.4 封闭 1 d~3 d 后,用 7.4 的方法共测定 20 次以上,按 8.1 计算系数,并求其平均系数 \bar{k} 。计算时弃去大于 2 倍标准差的系数。

对新的或长期未使用的闪烁室要经漏气检查后用 2 个~3 个 ^{226}Ra 标准测量 3 次~5 次,其平均系数在 \bar{k} 的允许范围内才能使用。

7.4 活度的测量

7.4.1 将已知本底的闪烁室的一个出口用止水夹夹紧,另一出口和真空泵相接,以压力计为指示,抽成真空(低于百分之一大气压即可),立刻用螺旋夹封闭。

7.4.2 抽真空的闪烁室通过干燥管和待测样品的扩散器相接。连接方法见图 1。



1、4——止水夹；
2——螺旋夹；
3——玻璃活塞；
5——干燥管；
6——不同型号的胶皮管；
7——闪烁室；
8——装有样品的扩散器。

图 1 送气系统连接图

接好后打开“1”，使胶皮管松开，再拧松“2”，此时扩散器内有大量气泡通过溶液，大部分积累的氡气此时进入闪烁室。当气泡消失后再小心打开“3”，控制有缓慢连续的气泡，10 min 后调节“3”，使气泡适当加快，并控制使送气在 15 min 结束。送气后要立刻封闭“2”，取下闪烁室和干燥管并封闭“1”和“3”。记下送气结束的时间 t_2 ， t_2 是氡气积累的结束时间，也是下次测量重新积累的开始。用过的干燥管立刻放入装有无水氯化钙(4.15)的干燥器中。

7.4.3 送完气的闪烁室放置 50 min 以上，在测氡仪(5.1)上测量，计数前要避光 1 min 以上，按 ^{226}Ra 活度选择每次的计数时间，连续计数 5 次，取平均值 \bar{N} 。若有 $|N_i - \bar{N}| > 2\sqrt{\bar{N}}$ 时，弃去此 N_i 值后重新取平均值。

注：从 t_2 到计数开始的时间间隔以及计数延续的时间要和系数测量的条件相同。

7.4.4 测过的闪烁室要用真空泵反复排气清洗 20 min。对计数率 > 3 cps 的闪烁室，第二天要再清洗一次，并隔 5 d~10 d 后再使用。

8 结果计算

8.1 装置系数

按式(1)计算装置系数 k 。

$$k = \frac{A_{ra}(1 - e^{-\lambda t})}{\bar{N} - DS} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

k ——装置系数，Bq/cps；

A_{ra} ——标准镭溶液的 ^{226}Ra 活度，单位为贝可(Bq)；

e ——自然对数的底；

λ —— ^{222}Rn 的衰变常数，取 0.1813 d^{-1} ；

t ——氡气积累时间，为 $t_2 - t_1$ ，单位为天(d)；

\bar{N} ——标准镭溶液的计数率，单位为个每秒(cps)；

\overline{DS} ——闪烁室的平均本底计数率，单位为个每秒(cps)；

t_2, t_1 ——分别见上文 7.4.2 和 7.3.4。

8.2 分析结果

样品中 ^{226}Ra 比活度的计算按式(2)进行。

$$A_r = \frac{1}{P} \left[\frac{\bar{k}(\bar{N}_s - \overline{DS})}{1 - e^{-\lambda t}} - \bar{B} \right] \dots\dots\dots (2)$$

式中：

A_r ——样品中 ^{226}Ra 的比活度，单位为贝可每克(Bq/g)；

P ——样品的重量值，单位为克(g)；

\bar{k} ——装置系数 k 的平均值，Bq/cps；

\bar{N}_s ——样品的平均计数率，单位为个每秒(cps)；

\bar{B} ——与样品分析流程相同方法测得的试剂空白的平均值，单位为贝可(Bq)；

\overline{DS}, t_2, t_1 ——同式(1)。

9 精密度

两种方法的精密度按 GB/T 6379 的规定，测试结果分别见表 2 和表 3。

表 2 硫酸钡-乙二胺四乙酸二钠法精密度

样品(水平)	ZBu4	标样 04115	标样 04110	CH-1
平均值 m	53.34	13.70	3.30	0.042
重复性标准差 S_r	1.24	0.34	0.07	0.002
重复性临界差 r	3.49	0.94	0.20	0.006
再现性标准差 S_R	1.25	0.36	0.08	0.003
再现性临界差 R	3.49	1.00	0.23	0.008

表 3 碳酸钡-盐酸法精密度

样品(水平)	ZBu4	标样 04115	标样 04110
平均值 m	52.80	13.71	3.31
重复性标准差 S_r	0.95	0.27	0.09
重复性临界差 r	2.65	0.76	0.24
再现性标准差 S_R	1.38	0.28	0.09
再现性临界差 R	3.86	0.79	0.23

10 废弃物的处理

严格依据 GB 9133 和 GB 14500 对实验过程的样品和残液、渣进行处理。