

附录 尿中铊-237 测量方法程序

1. 在 500 毫升尿中加入 6.5 毫升浓硝酸、5 毫升浓磷酸、7.5 毫升 1M 氨基磺酸亚铁溶液, 在 65—70°C 的恒温水浴中加热半小时, 并不断搅拌。
2. 在继续搅拌下, 缓慢滴加 3 毫升铊载体溶液。铊载体为 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -10 N HNO_3 溶液(100 毫克铊/毫升)。最初 0.2 毫升每滴间隔约 30 秒, 以后约 5 秒一滴, 直至加完。铊载体加完后继续加热, 搅拌 30 分钟, 取出烧杯静置过夜。
3. 抽去上层尿液。用蒸馏水将沉淀转移到 50 毫升离心管中, 离心 10 分钟(2500 转/分), 将残存的尿液抽去。用 20 毫升 0.2 N HNO_3 洗涤沉淀, 离心 10 分钟, 弃去上层清液。
4. 用 5 毫升浓硝酸溶解沉淀。
5. 沉淀溶解后, 滴加 30% 过氧化氢, 在水浴上加热, 破坏有机物质, 同时赶尽多余的 H_2O_2 , 溶液成透明的淡黄色即可。
6. 加入 12 毫升蒸馏水及 2 毫升 1M 氨基磺酸亚铁溶液, 搅拌 1—2 分钟, 此时溶液中的硝酸浓度约为 4 N, 亚铁浓度为 0.1 M。
7. 吸取 0.98 毫升三月桂胺及 200 毫克月桂醇与 10 毫升苯混合, 逐滴加到 2 克聚三氟氯乙烯粉中, 充分搅拌后在通风柜内缓慢挥发。待挥发完再加入 10 毫升苯, 搅拌, 再让苯缓慢挥发。大部分苯挥发后, 在红外灯下烘烤, 不待冷却即加入少量水使色层粉充分为水润湿, 搅匀, 加水使呈悬浮状。装柱。柱子内径为 7 毫米, 色层床高度为 7 厘米(粉量为 1 克左右), 用 15 毫升 4 N 硝酸流过色层柱。
8. 将程序 7 的溶液以 1.1 毫升/厘米²·分的流速通过三月桂胺-聚三氟氯乙烯粉色层柱, 弃去流出液。
9. 吸附完毕后先后用 20 毫升 4 N HNO_3 -0.01M $\text{Fe}(\text{SO}_4\text{NH}_2)_2$ 溶液, 10 毫升 1N HNO_3 溶液及 2 毫升水洗, 流速均为 1.1 毫升/厘米²·分。
10. 用 7 毫升 0.15 N HNO_3 -0.10 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液洗脱铊-237, 流速为 0.4 毫升/厘米²·分, 流出液收集在电解槽内。洗脱完后用浓氨水调节 pH 值, 使 $\text{pH}=1.5-2.0$ (电解槽内的阴极不锈钢片预先在 0.15 N HNO_3 -0.15 N NH_4NO_3 介质中, 电流为 300 毫安的条件下抛光 15 分钟)。
11. 电沉积。铂丝作正极, 不锈钢底座作负极, 电流密度为 450 毫安/厘米², 电沉积 2 小时。电沉积结束前 1 分钟, 加入 1 毫升 6 N 氢氧化钠溶液, 在 450 毫安/厘米² 下继续电镀 1 分钟。
12. 切断电流。弃去电解液, 用蒸馏水洗涤电解槽, 然后用酒精洗涤两次。取出镀片在红外灯下烘干。
13. 在低本底半导体 α 计数器上进行测量。

尿 中 钷 的 测 定

余耀先 曹新义 颜啓民 方 军 赵 敏

天然钷是一个生物半排期很长(^{232}Th 为 156 年)的高毒性元素^[1]。为了保证每个从事钷的放射性操作的工作人员的健康和安全, 应对他们进行尿中钷的监测, 为此建立了尿中钷的测定方法。

天然钍在人体内最大允许积存量为 0.01 微居里(相当于 89 毫克)^[2], 文献[3]介绍每天尿中钍排泄率为 0.01%, 当达到最大容许体内积存量时, 则每昼夜尿中钍排泄量为 9 微克。考虑比色法的测量极限和常规监测要求, 把上述排泄量的十分之一, 即 0.9 微克/24 小时尿作为本方法的监测指标。但本文因仪器灵敏度所限, 能测到的下限为 0.5 微克/500 毫升尿, 即 1.5 微克/24 小时尿。

尿中天然钍的测定方法较多, 其中中子活化法灵敏度最高, 可达 10^{-10} 克/升。但该方法需要高中子通量(10^{12} 中子/厘米²·秒)的中子源及较为复杂的设备, 因此该法的推广受到一定的限制。目前尿中钍的测定一般采用比色法, 即钍经过浓集、纯化, 然后显色, 分光光度测量。该方法虽然不如中子活化法灵敏, 但已能满足常规监测的要求, 同时不要求复杂的设备, 因此我们采用比色法。

从尿中分离天然钍基于下述反应^[4]:



使钍吸附在三辛基氧化膦(TOPO)-聚三氟氯乙烯粉(Kel-F) 色层柱上, 再用稀盐酸洗脱, 最后用偶氮胂Ⅲ比色测定。

分析程序包括: 1. 用硝酸、过氧化氢处理尿样; 2. TOPO/Kel-F 色层柱浓集、纯化钍; 3. 稀盐酸洗脱钍; 4. 偶氮胂Ⅲ比色测定。

实 验 和 结 果

1. 测定部分 测定钍的显色剂很多, 其中偶氮胂Ⅲ^[5]无论在灵敏度还是稳定性方面都很高, 并且它能与某些四价元素(如铀、钍、锆、钍等)形成特别稳定的络合物。方法的重现性好, 易于操作。所以我们选用偶氮胂Ⅲ作为测定钍的显色剂, 并选择了比色测定钍的最佳条件。

(1) 吸收曲线 在 6 N 盐酸溶液中, 加入 10 微克钍, 0.5 毫升 0.1% 偶氮胂Ⅲ, 总体积为 10 毫升, 以空白试剂作参比液, 在不同波长下测定消光值, 制作吸收曲线, 如图 1。

从图 1 可见, 在 660 毫微米处有最大吸收峰。本工作中均选择 660 毫微米作测量波长*。

(2) 酸度条件的选择 在不同酸度的盐酸溶液中, 加入 4 微克钍, 0.5 毫升 0.1% 偶氮胂Ⅲ, 总体积为 10 毫升, 以空白试剂作参比液, 测定酸度对消光值的影响, 结果见图 2。

从图 2 可见, 在 4—9 N 盐酸中, 盐酸浓度对消光值影响不大, 本工作选择 6 N HCl 作为显色酸度。

(3) 钍络合物的稳定性 在 6 N 盐酸溶液中, 加入 4 微克钍和 0.5 毫升 0.1% 偶氮胂Ⅲ, 总体积为 10 毫升, 以空白试剂作参比液, 每隔一定时间测量一次消光值, 结果如图 3 所示。

由图 3 可见, 钍络合物至少可稳定 5 小时。

(5) 试剂用量的选择 在 6 N 盐酸溶液中, 加入 4 微克钍及不同量的 0.1% 偶氮胂Ⅲ

* 最大吸收峰应在 665 毫微米处。但我们所用的 72 型分光光度计由于仪器的波长误差, 因此最大吸收峰的位置在 660 毫微米处。

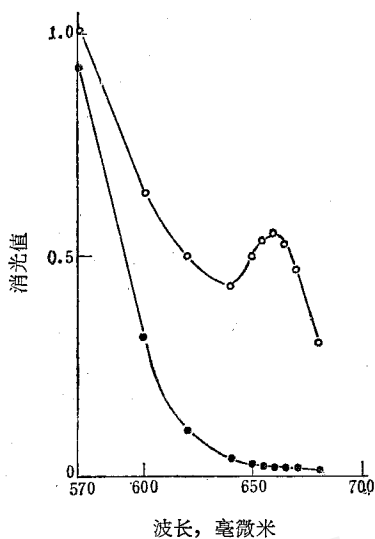


图 1 吸收曲线

- 络合物(10 微克钍, 0.5 毫升 0.1% 偶氮胍 III) 对水;
- 空白试剂(0.5 毫升 0.1% 偶氮胍 III) 对水。

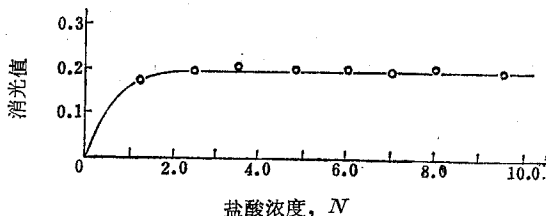


图 2 盐酸浓度对消光值的影响

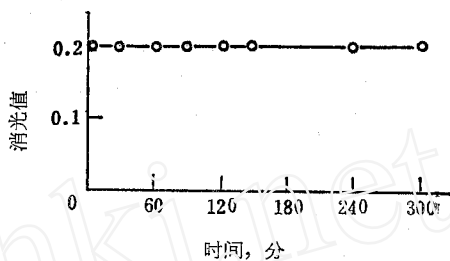


图 3 钍络合物的稳定性

溶液, 以空白试剂作参比液, 钍络合物的消光值与偶氮胍 III 用量之间的关系见图 4。我们选用 0.5 毫升试剂。

(5) 标准曲线 图 5 是钍的标准曲线。用 3 厘米的比色皿, 在 (0.5—3 微克)/10 毫升的范围内呈直线关系, 并服从比尔定律。

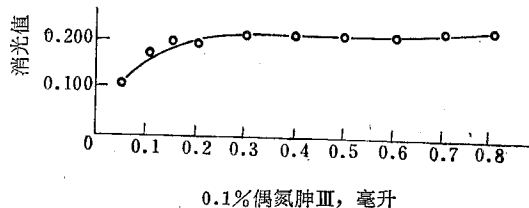


图 4 试剂用量对消光值的影响

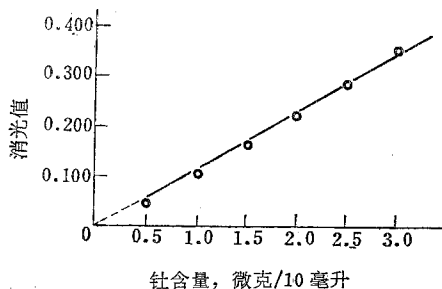


图 5 钍的标准曲线

2. 分离部分

(1) 钍的吸附 用三辛基氧化磷-聚三氟氯乙烯粉层柱浓集、纯化尿中钍, 方法简便, 而且对许多阳离子的分离效率高^[4]。为此, 我们采用此法, 并验证了不同酸度对钍吸附的影响。

在不同酸度(2—5N)的 250 毫升硝酸溶液中, 加入 10 微克钍, 试样以 6 毫升/厘米²·分流速通过用相应酸度平衡过的层柱, 然后蒸干流出液, 比色测定, 结果列于表 1。

由表 1 看出, 硝酸浓度在 2—5 N 之间, 吸附基本上达到定量。本实验选择 4 N HNO₃。

(2) 钍的洗脱。比较了稀硫酸和盐酸两种洗脱液的洗脱效果, 发现都能定量洗脱, 而硫酸的洗脱体积要比盐酸小。结果列于表 2, 洗脱曲线见图 6。

表 1 不同酸度对吸附

酸度, <i>N</i>	实验次数	加入钍量, 微克	残液中钍量, 微克	平均吸附率, %
2	3	10.0	0.2	98.0
3	9	10.0	0.2	98.0
4	6	10.0	0	100.0
5	8	10.0	0.3	97.0

表 2 两种洗脱液比较

洗脱液	洗脱速度, 毫升/厘米 ² ·分	加入钍量, 微克	实验次数	平均洗脱效率, %
20 毫升 6 <i>N</i> HCl 转体系, 30 毫升 0.5 <i>N</i> HCl 洗脱*	1	10.4	12	95.2 ± 1.9
30 毫升 0.3 <i>M</i> H ₂ SO ₄	1	10.2	14	92.0 ± 3.9

* 在钍洗脱前, 用 6 *N* HCl 转体系。根据文献[6]介绍, 在盐酸介质中, TOPO 对钍的萃取曲线, 用 6 *N* HCl 转体系时, 钍不被洗脱, 但在我们的实验中发现, 用 6 *N* HCl 转体系时, 大约有 50% 的钍被洗脱下来。0.5 *N* HCl 溶液洗脱钍是根据文献[4]推荐的条件。

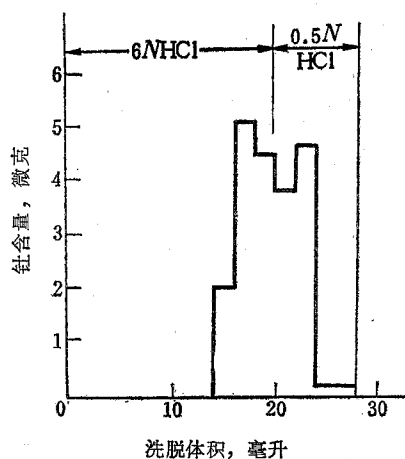


图 6 钍的洗脱曲线

加入钍量为 20 微克, 每 2 毫升收集一份, 比色测定。

(3) 铀的去污 比较上述两种洗脱液对铀的去污效果, 结果发现, 用稀盐酸洗脱, 对铀的去污系数为 2.5×10^3 , 而用稀硫酸洗脱则为 1.3。

250 毫升 4 *N* HNO₃ 溶液中含有 50 微克铀, 进料液的流速约为 6 毫升/厘米²·分, 以同样流速先后用 20 毫升 4 *N* HNO₃, 20 毫升水洗脱。然后, 分别用 20 毫升 6 *N* HCl、30 毫升 0.5 *N* HCl 以及 30 毫升 0.3 *M* H₂SO₄ 以 0.4 毫升/厘米²·分流速洗脱。蒸干洗脱液后比色测定, 结果列于表 3。

从上述结果可以看出, 0.3 *M* H₂SO₄ 能将 TOPO/Kel-F 色层柱吸附了的铀洗脱下来, 而 HCl 则不能。因此先用 6 *N* HCl 继以 0.5 *N* HCl 作洗脱液, 能使铀钍分离。

3. 各级回收率实验 取 500 毫升尿, 加入不同含量的钍指示剂。按照附录操作步骤分析, 结果列于表 4。

表 3 两种洗脱液对铀的去污效果

洗脱液	实验次数	加入铀量, 微克	检出铀量, 微克	去污系数
稀盐酸	9	50	0.020	2.5×10^3
稀硫酸	9	50	38.6	1.3

表 4 各级回收率实验

实验次数	加入铀量, 微克	检出铀量, 微克	尿本底, 微克	平均回收率, %
15	10.0	9.3		92.3 ± 2.4
10	0.50	0.44	0.01*	83.4 ± 9.7

* 收集 20 名未接触过铀的人员的尿样品, 经附录中推荐的操作程序操作并测量其消光值, 相当于铀量 0.01 微克。可见正常人的尿样在本方法中对消光值的贡献是很小的。

结 论

本文采用 TOPO 萃取色层法分离尿中铀, 并用偶氮胂 III 分光光度测定, 方法简单, 容易操作。对 0.5 微克/500 毫升尿时, 回收率达 83.4%, 一次可分析几个样品, 可用于常规监测。

参 考 文 献

- [1] Ⅱ. H. 扎库金斯基等编, 放射性同位素毒理学手册, 中国工业出版社, 1965 年。
- [2] IAEA, Assessment of Radioactivity in Man, Vienna, IAEA, 1964, p. 179.
- [3] 国际放射防护委员会, 内照射容许剂量(第 2 号出版物), 原子能出版社, 1975 年。
- [4] C. Testa, Radiological Health and Safety in Mining and Milling of Nuclear Materials, vol. 2, p. 489, IAEA, 1964.
- [5] 杨丙雨, 化学通报, 9, 568(1963)。
- [6] J. C. White et al., NAS-NS-3102, 1961.

附录 操 作 程 序

1. 三辛基氧化膦-聚三氟氯乙烯粉色层柱的准备 取 10 克聚三氟氯乙烯粉, 逐滴加入 10 毫升 0.1 M 三辛基氧化膦-环己烷溶液, 搅拌均匀后, 加入 200 毫升 4 N HNO₃, 在电磁搅拌器上搅拌 2—3 小时, 放置备用。将调制好的色层粉装柱, 初始高度为 40—50 毫米(直径 10 毫米)。吸附前, 用 20 毫升 4 N HNO₃ 洗涤。
2. 尿样处理 取 500 毫升尿, 加 100 毫升浓硝酸和 5 滴 30% H₂O₂, 加热煮沸至 400 毫升, 尿样呈柠檬色。
3. 吸附 将上述冷却后的尿样转移到用透明塑料管与色层柱联接的分液漏斗中, 以 6 毫升/厘米²·分流速通过色层柱, 弃去流出液。
4. 洗涤 分别用 20 毫升 4 N HNO₃ 及 20 毫升水按同样流速洗涤色层柱, 弃去流出液。
5. 洗脱 分别用 20 毫升 6 N HCl 及 30 毫升 0.5 N HCl 以 1 毫升/厘米²·分流速洗脱。洗脱液收集在 100 毫升烧杯中。蒸干洗脱液, 残渣用 HClO₄ 处理至白色。
6. 测定 用 6 N HCl 将铀转移到 10 毫升容量瓶中, 加入 0.5 毫升 0.1% 偶氮胂 III, 用 6 N HCl 稀释到刻度, 显色 10 分钟, 溶液倒入 3 厘米比色皿, 在 660 毫微米下测定消光值。