

磷肥放射性镭-226限量卫生标准

GB 8921-88

Limit standard of radioactive Ra-226
in phosphate fertilizer

1 主题内容与适用范围

1.1 为限制农田和农作物因施用磷肥而受到的放射性污染,使之达到对人体无害的水平,保证公众及其后代的健康与安全,特制定本标准。

1.2 本标准根据GB 4792制定。

1.3 本标准适用于农业(包括蔬菜、果树)用磷肥及用来生产磷肥的磷矿石(包括磷精矿)。

1.4 本标准由各地放射卫生防护部门监督实施。

2 引用标准

GB 4792 放射卫生防护基本标准

GB 1869 磷精矿和磷矿石分析试样的采取和制备方法

HG 1-392 普通过磷酸钙

3 磷肥、磷矿石中的镭-226(以下写为 ^{226}Ra)限量标准

3.1 磷肥中 ^{226}Ra 的含量不得高于 $500\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。¹⁾

注: 1) 若产品天然铀含量低于30ppm时,则认为符合本标准,可不再作 ^{226}Ra 的测定。

3.2 为了保证磷肥中 ^{226}Ra 符合3.1条限量标准,用于生产磷肥的磷矿石 ^{226}Ra 含量不应超过 $500\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

4 检验方法

4.1 磷矿石试样的采取和制备按标准GB 1869进行。磷肥试样的采取和制备按HG 1-392中的方法进行。

4.2 磷肥、磷矿石中天然铀的分析方法按照本标准附录A的方法进行。

4.3 磷肥、磷矿石中 ^{226}Ra 的测定方法按照本标准附录B的方法进行。

附录 A

天然铀的分析方法

—— TOPO萃取Br-PADAP分光光度法

(补充件)

A 1 方法提要

试样溶解后,在有氟化钠存在的硝酸(1+7)介质中,用TOPO-环己烷萃取,然后用混合络合剂反萃取,用Br-PADAP直接显色,于波长572 nm处测量吸光度,从工作曲线上查出铀含量。

A 2 需用试剂

A 2.1 硝酸(1+7),化学纯。

A 2.2 氟化钠,分析纯。

A 2.3 环己烷。

A 2.4 过氧化氢,化学纯。

A 2.5 高氯酸,分析纯。

A 2.6 碳酸钠(5%)。

A 2.7 氢氧化钠(20%)。

A 2.8 盐酸(1+11),化学纯。

A 2.9 无水乙醇。

A 2.10 三乙醇胺水溶液(20%),用盐酸中和至pH 7~8。

A 2.11 混合铍盐:取固体氟化铍、硫酸铍、氯化铍、硝酸铍,按3:0.5:1:1重量比均匀混合。

A 2.12 TOPO溶液(3%):称取30g三辛基氧膦(简称TOPO),用环己烷溶解并稀释至1000mL。

(无TOPO试剂时,可用简称为TRPO的三烷基氧膦代替。)

A 2.13 Br-PADAP溶液(0.05%):称取2-(5-溴代-2-吡啶偶氮)-5-二乙基氨基苯酚(简称Br-PADAP) 0.5g,用乙醇溶解并稀释至1000mL。

A 2.14 混合络合剂:称取环己烷二胺四乙酸 5g、氟化钠 5g于300mL水中,用氢氧化钠(20%)溶解,以盐酸(1+11)中和至pH 7~8,用水稀释至1000mL。

A 2.15 铀标准溶液(5 μg/mL):精确称取1.1793g八氧化三铀(光谱纯),用盐酸和过氧化氢加热溶解后转入1000mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。取上述溶液 5 mL于1000mL容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

A 3 仪器

A 3.1 分光光度计。

A 3.2 酸度计。

A 3.3 一般实验室仪器、设备。

A 4 分析步骤

A 4.1 溶样 称取1.000g试样于100mL烧杯中,加入10倍样品量的混合铍盐,在电热板上加热溶解至白烟冒尽,取下稍冷,加2~3mL高氯酸,继续加热至白烟冒尽,稍冷后加10mL硝酸(1+7),加热提取后,过滤于60mL分液漏斗中,用硝酸(1+7)洗涤烧杯和漏斗3次,溶液体积控制在30mL左右。

A 4.2 萃取 加 1 mL 氟化钠 (3%)、5 mL TOPO 溶液 (3%)，萃取 1 min，分相后弃去水相，再用 5 mL 硝酸 (1+7) 洗涤有机相一次，弃去水相。

A 4.3 反萃取 加入 5 mL 混合络合剂溶液，反萃取 1 min，分层后，将水相转入 12.5 mL 比色管中。

A 4.4 测定 往比色管中加入 1 滴酚酞 (1%)，用氢氧化铵 (1+1) 将溶液调至红色，再用盐酸 (1+1) 调至无色，加入 1 mL 三乙醇胺 (20%)、3.5 mL 丙酮、1 mL Br-PADAP 溶液 (0.05%)，用水稀释至刻度。在分光光度计上用 3 cm 吸收池在 572 nm 波长下，以试剂空白作参考，测其吸光度，在工作曲线上查出铀含量。

A 4.5 工作曲线绘制 分别取 0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0 μg 铀的标准溶液于 60 mL 分液漏斗中，以下操作按 A 4.2 至 A 4.4 步骤进行，绘制出工作曲线。

A 5 计算

试样铀含量 C_U (ppm) 按下式计算：

$$C_U = \frac{A}{W}$$

式中：A——从工作曲线上查出的铀含量，μg；

W——试样重量，g。

A 6 精确度

两次平行测定结果之差，应不大于 10%。

附录 E

^{226}Ra 的测定方法——闪烁射气法

(补充件)

B 1 方法提要

试样经碱熔融、水浸取、过滤，沉淀用盐酸溶解，制成透明镭溶液，封闭一周，将累积的 ^{222}Rn 全部转入闪烁室，测定 α 计数，计算出 ^{226}Ra 的含量。

B 2 试剂

B 2.1 无水碳酸钠，分析纯。

B 2.2 过氧化钠，分析纯。

B 2.3 硝酸钡 (0.1N)，分析纯。

B 2.4 盐酸 (1+3)，分析纯。

B 2.5 柠檬酸，分析纯。

B 2.6 ^{226}Ra 标准溶液 (0.04~0.4 Bq)。

B 3 仪器和设备

B 3.1 自动定标器。

B 3.2 室内氦、钍分析器。

B 3.3 球型闪烁室 (500 mL)。

B 3.4 镍坩埚 (50 mL)。

B 3.5 扩散器 (100 mL)。

B 3.6 真空泵 (30 L/min)。

B 3.7 盒式压力计。

B 4 试验步骤

B 4.1 熔样 精确称取试样 1 g 于镍坩埚内, 加入 2 ~ 4 g 无水碳酸钠、6 g 过氧化钠, 搅拌均匀后, 再均匀覆盖一层约 3 g 的过氧化钠。将坩埚放入 650 ~ 700 °C 的马福炉内, 熔融 7 ~ 10 min, 当熔融物呈红色流体时取出, 稍冷。

B 4.2 提取 将坩埚外壁放在冷水中“脱壳”, 然后放入 500 mL 烧杯中, 用 200 mL 热蒸馏水提取, 待剧烈反应停止后, 用少量稀盐酸清洗坩埚, 再用蒸馏水将坩埚和表面皿冲洗干净, 加入 3 mL 硝酸钡溶液 (0.1 N), 加热近沸, 取下。

B 4.3 分离 将上述溶液过滤于定性滤纸上, 用碳酸钠溶液 (1 %) 洗涤沉淀 3 次, 用蒸馏水洗涤 1 次, 弃去滤液。

B 4.4 溶解和封样 沉淀物用盐酸 (1 + 3) 和少量柠檬酸的混合液溶解于 50 mL 烧杯中, 将溶液转入 100 mL 扩散器内, 用热蒸馏水洗涤滤纸至无黄色, 将洗液合并于扩散器内。溶液总量控制在 35 mL 左右, 用真空泵排气 5 min 后, 封闭 1 周, 记下封闭时间。

B 4.5 送气 将已抽成真空并测出本底的闪烁室、干燥管、装有试样溶液的扩散器、活性炭管以及鼓泡管按图 B 1 所示联接起来。送气时先打开闪烁室、扩散器的开关, 再缓慢打开活性炭管的玻璃开关, 控制气流速度约为每分钟 120 个气泡, 10 min 后可加快送气速度, 送气时间控制在 15 min 左右。

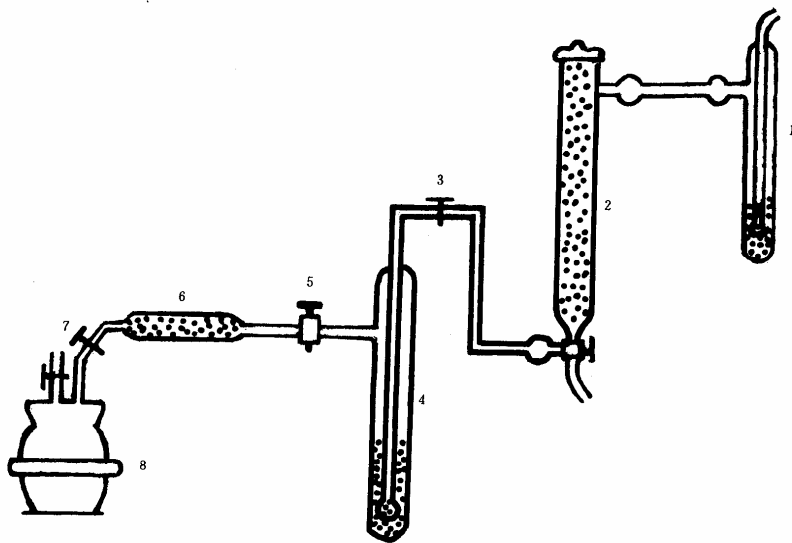


图 B 1 送气系统联接图

1—鼓泡管; 2—活性炭管; 3、7—止水夹; 4—扩散器;

5—玻璃开关; 6—干燥管; 8—闪烁室

B 4.6 测量 送气结束后, 闪烁室放置 3 h, 在已选择好的工作条件下测量 3 次, 每次测量 10 min。

B 4.7 排气 测量结束后, 马上用真空泵排除闪烁室内氦气及其子体, 使闪烁室恢复至正常本底。

B 4.8 K 值标定 以装有 ^{226}Ra 标准溶液的扩散器代替装有样品溶液的扩散器, 按 B 4.5 至 B 4.7 的

步骤操作。

B 5 计算

B 5.1 K 值计算 闪烁的 K 值 (Bq/cpm)按下式计算:

$$K = \frac{A_{\text{Ra标}} (1 - e^{-\lambda t})}{I_{\text{标}}}$$

式中: $A_{\text{Ra标}}$ ——扩散器中 ^{226}Ra 标准溶液的活性, Bq ;

λ ——氡的衰变常数, d^{-1} ;

t ——氡的累积时间, d ;

$I_{\text{标}}$ ——测得的 ^{226}Ra 标准溶液的净计数率, cpm 。

B 5.2 试样 ^{226}Ra 含量的计算 试样 ^{226}Ra 含量 C_{Ra} ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)按下式计算:

$$C_{\text{Ra}} = \frac{K \cdot I}{W \cdot (1 - e^{-\lambda t})}$$

式中: I ——被测试样的净计数率, cpm ;

W ——被测试样的重量, kg ;

λ ——氡的衰变常数, d^{-1} ;

t ——氡的累积时间, d 。

B 6 精确度

两次平行测定结果之差,应不大于20%。

附录 C 标准的实施 (补充件)

C 1 磷肥、磷矿石的天然铀含量由生产厂家质量检验部门按第4.2条规定的方法进行自检。自检样应分割,自检结果与自检样同时送当地放射卫生防护部门。厂家自检有困难者,可委托当地放射卫生防护部门检验。

C 2 产品天然铀含量的检验结果若低于30 ppm,即可认为该产品符合本标准第3章的要求,不再作 ^{226}Ra 的测定。当天然铀含量超过30 ppm时,应将样品送交当地放射卫生防护部门按第4.3条规定的方法进行 ^{226}Ra 的测定。

C 3 若检验表明 ^{226}Ra 含量不符合本标准第3章的要求,应按第4章规定的方法重新采取样品复验。

C 4 复验结果仍不符合本标准第3章要求时,磷肥则整批不能出厂、施用;磷矿石产品则按C 5执行,或不用于磷肥生产。

C 5 ^{226}Ra 含量超过500 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的磷矿石用于生产磷肥时,须经当地放射卫生防护部门审批,并接受检查以确保所生产的磷肥符合本标准第3章的要求。

C 6 经营和使用单位有权按照本标准规定的检验方法检验所购产品是否符合本标准要求。

C 7 新建、扩建磷矿山须向当地放射卫生防护部门提交有关 ^{226}Ra 含量的地质报告,经复查符合本标准后方可投产。

附加说明:

本标准由卫生部卫生防疫司提出, 全国卫生标准技术委员会放射卫生防护标准分委员会审查通过。

本标准由湖南省劳动卫生职业病防治研究所负责起草。

本标准由卫生部委托技术归口单位卫生部工业卫生实验所负责解释。