

辐射加工剂量学中摩尔吸光系数 测定的若干问题初探

李乃宁 周云生 方兵兵

(江苏省农业科学院原子能利用研究所, 南京 210014)

摘要 摩尔吸光系数(ϵ_m 值)是辐射加工剂量学中一个很重要的实验参数, 涉及 Fricke、 $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ 及重铬酸盐等许多重要的液体化学体系。由于仪器型号、测量分析方法和程序的不同, 以及其它许多因素而导致多年来各研究报告所得结果不一。在实验室工作的基础上, 对液体化学体系 ϵ_m 值测定中常见的某些问题进行了探讨。

关键词 辐射加工剂量学, 摩尔吸光系数, 分析测定, 液体化学体系

在辐射加工剂量学的几个重要的化学测量体系, 如 Fricke、 $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ 和重铬酸盐等^[1] 体系中, 摩尔吸光系数(ϵ_m)是一个十分重要的实验测量参数。国外自本世纪五十年代以来发表了许多数据和研究报告^[2~6]。国内近年来也有一些报告^[7~9], 但这些数据均不尽相同。早期对 Fricke 体系 ϵ_m 报道值的统计误差甚至高达 13%^[10]。重铬酸盐体系 ϵ_m 值的测定由于 $K_2Cr_2O_7$ 优良的化学稳定性和容易得到纯物质而显得较为简单。硫酸铈体系的 ϵ_m 值测定由于 Ce^{4+} 离子酸性稀溶液的不稳定性, 以及难以得到纯物质而较为复杂。

一般说来, 化学剂量测量体系中 ϵ_m 值测定的误差主要来自以下几个方面: 样品的制备程序、浓度的准确测定、环境的影响、仪器设备的性能、以及操作人员的专业素质。本文将在实验室工作的基础上, 对辐射加工剂量学中液体化学剂量测量体系 ϵ_m 值测定中的一些问题进行探讨。

1 仪器和材料

1.1 仪器

实验使用了日立 U-3200 双光栅双光束紫外可见分光光度计, 其波长范围为 190~900 nm, 波长准确性为 ± 0.3 nm, 其重复性为 ± 0.1 nm, 仪器杂散光小于 5×10^{-6} , 最大零点漂移好于 0.0004 Abs/h(在 340 和 302 nm), 样品温度由电子恒温器控制, 其精度为 ± 0.02 °C。所有样品光密度的测量均使用 1 cm 石英比色杯。

电位滴定使用上海第二分析仪器厂生产的 DZ-1 型滴定装置和 DZ-2 型自动电位滴定计, 测量电位使用上海雷磁仪器厂生产的 PHS-3 C 型酸度计。

1.2 试剂

$Ce(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ 和铁丝为 G R 级(E·Merck 产品), $K_2Cr_2O_7$ 为基准试剂(上海试剂二厂产品), $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6 H_2O$ 为 A R 级(上海试剂四厂产品), NaCl 和 H_2SO_4 均为 G R 级(南京化学试剂厂产品)。 Fe_2O_3 为高纯试剂(上海试剂一厂产品)。

收稿日期: 初稿 1994-12-14, 修改稿 1985-05-15

2 结果及讨论

2.1 $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ 体系 ϵ_m 值测定中的紫外效应

Ce^{4+} 离子标准溶液在进行 ϵ_m 值测定时, 必须稀释到适当的浓度, 以便在紫外 319 nm 处进行定量分析测定。而 Ce^{4+} 离子的酸性稀溶液很不稳定, 对光敏感, 随着放置时间的延长, 其溶液光密度下降, 即 Abs-Time 效应^[11], 这给准确测定 ϵ_m 值带来困难。对标准溶液的配制、稀释及测量的进一步研究表明, 如仅就 ϵ_m 值测定而言, 若将稀释的溶液一分为二, 其一立即测量, 另一部分在全黑避光条件下保存, 则这一效应的贡献将主要来源于仪器的紫外光(见表 1)。

Tab 1. Ultraviolet effect in the determination for the ϵ_m value of $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ system

Time/min	In the ultraviolet rays	
	3.3053×10^{-5} mol·L ⁻¹	9.9160×10^{-5} mol·L ⁻¹
0	0.0996 ⁽¹⁾	0.4281 ⁽¹⁾
10	0.0990	0.4261
20	0.0978	0.4232
30	0.0966	0.4212
40	0.0954	0.4192
In the dark (After 40 mins)	0.0997	0.4280

⁽¹⁾ Abs at 319 nm

Ce^{4+} 离子酸性稀溶液的光吸收下降原因很复杂, 由表 1 可见, 仪器紫外效应是主要原因之一。在溶液配制完成后的 40 min 以至更长的时间范围内, 紫外光使其光密度呈线性下降, 而且不同浓度的溶液所表现出的紫外效应亦不同。可见在进行 ϵ_m 值测定时, 准确而快速地稀释和测量分析显得尤为重要, 而 Abs-Time 效应对溶液浓度大小的依赖性, 也说明了同一系列标准溶液在放置了若干时间后, 其线性变差的原因。

2.2 $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ 体系 ϵ_m 测定中的温度效应

文献中很少涉及 $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ 体系 ϵ_m 值的温度系数的测定。一般认为, 由于其值很小而予以忽略^[12]。图 1 和图 2 是完全相同的溶液, 前者在恒温 25℃ 并得到平衡后开始测量, 其线性下降的主要原因是紫外效应; 后者在室温 27℃ 时放入并立即开始测量, 与此同时溶液渐渐被恒温至 25℃ 并平衡, 前 8 min 曲线的上升应是其温度效应的反映, 电子恒温器对样品杯架处溶液的恒温至平衡时需 8 min。本实验室在 25~35℃ 范围内给出参考温度系数为 $-0.001/^\circ C$, 这意味着当剂量测定时, 溶液温度与 25℃ 相差较大时(如 10℃ 以上), 应对 ϵ_m 值进行必要的温度效应修正, 以减小测量误差。

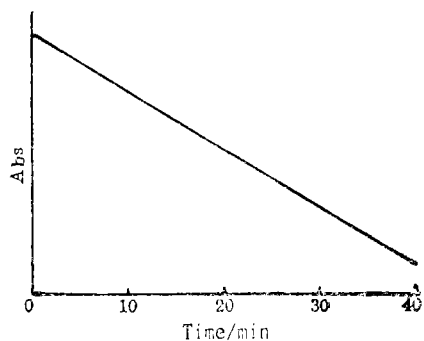


Fig 1. Ultraviolet effect in the Ce^{4+} ion solution

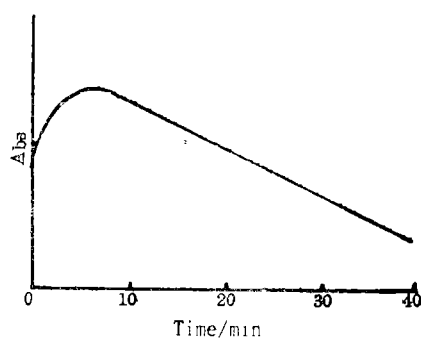


Fig 2. Ultraviolet and temperature effect in the Ce^{4+} ion solution

2.3 $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ 体系 ϵ_m 值测定中的酸度效应

研究表明, 0.05 mol/L H_2SO_4 体系的 ϵ_m 值只是 0.4 mol/L H_2SO_4 体系 ϵ_m 值的 91.3%, 其它研究者还给出了 89.3% 和 93.8% 的结果^[6], 这表明 ϵ_m 值随酸度的增加而增大。本实验对溶液进行的 pH 值测定显示, 配制的多种 0.4 mol/L H_2SO_4 体系 Ce^{4+} 离子标准溶液, 其 pH 值在 0.44~0.52 之间变化, 误差高达 16%。对 0.4 mol/L H_2SO_4 进行光密度监测, 实验结果表明, 在不同时间和不同温度下以同一标称浓度及程序配制的 0.4 mol/L H_2SO_4 , 其误差可达 7% (平均值相对标准偏差, 95% 置信水平) 而同一 0.4 mol/L H_2SO_4 溶液在多次测量时的 Abs 波动也可达 5.7% (平均值的相对标准偏差, 95% 置信水平)。由于 0.4 mol/L H_2SO_4 溶液是 ϵ_m 值测定工作中的基本溶液, 仪器测量前的基线校准以其为准, 结果中亦需扣除其本底 Abs 值, 因此其 Abs 值的波动对样品 Abs 值有直接的影响。估计造成 0.4 mol/L H_2SO_4 溶液酸度波动的原因可能与浓 H_2SO_4 的吸水性有关, 尽管是以相同的程序来进行溶液配制, 但在具体操作时的不完全一致性, 导致了其酸度的随机波动, 并以其 Abs 的不一致或 pH 值的波动表现出来, 当然, 也可能有仪器方面的原因。

2.4 Fricke 体系 ϵ_m 值测定中不同试剂的结果差异

GR 级铁丝和高纯试剂 Fe_2O_3 是 Fricke 体系 ϵ_m 值测定中所使用的两种主要试剂。理论上用这两种试剂测出的 ϵ_m 值应是一致的, 但事实上, 由于溶液的制备程序及处理过程的不同而带来的误差, 两者是不一样的。有趣的是, 研究者们给出的报告出现了一些矛盾的地方。李乃宁等^[7] 给出铁丝法 $215.63 m^2 \cdot mol^{-1}$ 和 Fe_2O_3 法 $217.7 m^2 \cdot mol^{-1}$ 的结果, 铁丝法测出的结果小于用 Fe_2O_3 法, 与鲍红等^[8] 所报告的铁丝法 $216.71 m^2 \cdot mol^{-1}$ 和 Fe_2O_3 法 $216.21 m^2 \cdot mol^{-1}$ 结果相反。其它研究者给出的 Fe_2O_3 法结果分别为 $218.15 m^2 \cdot mol^{-1}$ ^[9] 和 $217 m^2 \cdot mol^{-1}$ ^[13]。目前尚无报道对这两种方法之间的系统误差做出确切的解释。

2.5 $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ 体系 ϵ_m 值测定中, 标准溶液浓度测定方法的影响

$Ce^{4+}-Ce^{3+}$ 体系 ϵ_m 值测定中需准确地测知 Ce^{4+} 离子标准溶液的浓度, 容量分析是常用的方法。用化学常规滴定法来标定 Fe^{2+} 离子标准溶液的浓度, 在实验条件完全相同的情况下, 平行实验观察到的溶液颜色突变之间相差可达 0.32 ml。这反映出用二苯胺磺酸钠作为指示剂, 滴定过程中的溶液颜色变化视觉误差较大, 因而认为用电位滴定法较好。与此相反, 用化学常规滴定法标定 Ce^{4+} 离子标准溶液浓度时, 终点颜色突变明显。而电位滴定法其终点附近很不稳定, 电位突跃时的电位值上升持续时间长, 平衡困难。此外, 实验结果显示, 这两种滴定分析方法之间尚存在一定的系统误差, 对标定 Fe^{2+} 溶液浓度两者的误差为 0.07%~1.44%, 对标定 Ce^{4+} 溶液浓度两者的误差为 0.82%~1.28%。因此认为在测定 ϵ_m 值时, 采用化学滴定法和电位滴定法测得数值的算术平均值为较好。

液体化学剂量测量体系 ϵ_m 值的测定是一项繁杂的工作, 其准确性制约于许多因素。本文涉及的只是其中的部分, 是那些容易被人们所忽视的因素。

参 考 文 献

- 1 McLanghlin W L, Boyd A W, Chadwick K H, et al. Taylor & Francis, 1989; 142~182
- 2 Attix F H, Roesch W C. Radiation Dosimetry, 1966, 2
- 3 Henderson C M, Miller N. Radiat. Res., 1960, 13: 641
- 4 Medalia A I, Byrne B J. Anal. Chem., 1951, 23: 453
- 5 Thomassen J. IAEA-SM-272/35

- 6 Boyle J W. *Radiat. Res.*, 1962, 17: 427
- 7 李乃宁, 尹道川, 周云生等. *核农学通报*, 1990, 11: 136
- 8 鲍红, 庞瑞草等. *计量学报*, 1986, 7
- 9 骆日佑, 温祝堂, 李宇等. *原子能农业应用*, 1986, 4: 39
- 10 Eggermont G, Buysse J, Janssens A et al. 陈丽姝, 杨文霞, 刘远迈等译. *剂量测量的标准化*, 原子能出版社, 1983, 2: 324~346
- 11 李乃宁, 周云生, 水修基等. *核农学通报*, 1992, 13: 238
- 12 吴智力. *原子能农业应用*, 1981, 1: 60
- 13 吴智力, 谢雷东, 林维真等. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1985, 3: 38

SOME PROBLEMS ON THE DETERMINATION OF MOLAR ABSORPTIVITY IN DOSIMETRY FOR RADIATION PROCESSING

Li Naining Zhou Yunsheng Fang Bingbing

(Nanjing Radiation Center, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014)

ABSTRACT Molar absorptivity is a very important experimental parameter in dosimetry for radiation processing. It is involved many important aqueous chemical systems such as Fricke, ceric-cerous and dichromate. Because of differences of instrument type, analytical determination procedures and methods and many other factors, the results that researchers have obtained are different. Some problems on the determination of molar absorptivity are discussed.

KEYWORDS Dosimetry for radiation processing, Molar absorptivity, Determination, Aqueous chemical system