

# 硫酸铈剂量计电位测量法的研究

李乃宁 周云生 方兵兵 水修基  
张卫东 刘 践 陈忠海

(江苏省农科院原子能利用研究所, 南京 210014)

**摘要** 对硫酸铈剂量计电位测量法进行了研究。辐照前后剂量计溶液中  $Ce^{4+}-Ce^{3+}$  体系电位的变化 ( $\Delta E$ ) 被用来度量该体系的吸收剂量, 从而取代了分光光度法繁杂的操作程序。在  $10\text{ kGy}\sim 20\text{ kGy}$  范围内的研究结果显示, 电位测量法使用未经特殊处理的辐照容器和用普通蒸馏水配制的剂量计溶液, 其测量结果与 Fricke 剂量计的测量结果在 4.5% 以内符合。该方法无需稀释, 所使用的电极和酸度计都是普通化学实验室中常见的, 因而特别适用于辐射加工常规剂量测量。

**关键词** 电位测量法, 硫酸铈剂量计, 电极, 浓差电池

辐射加工涉及的剂量范围很广, 从  $10\text{ Gy}\sim 100\text{ kGy}$ , 跨度很大, 目前还没有任何一种剂量计可以将其完整覆盖。在高剂量区域应用最多的硫酸铈剂量计、重铬酸盐剂量计, 丙氨酸 (ESR) 剂量计以及塑料薄膜剂量计等, 均需大型昂贵仪器, 如分光光度计、ESR 等作为其分析测试的手段。对大量的常规剂量监测来说, 寻找一种相对来说方便可靠的剂量计及其测量方法是十分需要的。

硫酸铈剂量计的量程较宽, 且可根据需要, 通过调节配方来调整其上下限, 是一个很有前途的体系。但其对溶液的纯度和辐照容器有苛刻的要求。此外, 作为重元素的铈与辐射加工产品中通常含有的水和轻元素等效性差。在剂量计溶液中加入适量  $Ce^{3+}$  离子, 可以消除痕量杂质对剂量计溶液的不良影响<sup>[1]</sup>, 甚至因此还可以直接使用一次蒸馏水来配制硫酸铈剂量计溶液, 辐照容器亦无需经特殊处理<sup>[1,2]</sup>。实验结果显示, 虽然理论计算表明, 测定剂量中由于重元素的影响而导致的误差的大小近似于与剂量计溶液中铈的总浓度成比例, 但在  $25\text{ kGy}$  范围内, 用硫酸铈剂量计测出的剂量, 在剂量学上没有显著的由于被辐照物质中降解能谱成分的吸收而引起的误差<sup>[3]</sup>。硫酸铈剂量计在应用中有一个缺点, 在测量前, 其溶液必须被稀释以满足 Beer 定律, 这对常规测量来说不方便。但另一方面, 从电化学角度来看, 硫酸铈剂量计 ( $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ ) 具有很好的氧化还原电位,  $Ce^{4+}$  离子浓度的电位测量也是一种经典的电化学分析方法。用电位测量法来给出硫酸铈剂量计的吸收剂量, 不仅不需要大型的仪器设备, 而且准确、方便、快捷, 能满足大多数常规剂量学监测的要求。

## 1 实 验

### 1.1 试剂

$CeSO_4 \cdot 4H_2O$  为 E. Merck 产品。  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  为美国 Aldrich 化学公司产品。  $H_2SO_4$  为 G.R., 南京化学试剂厂生产。此外, 除剂量计溶液 A 和 B 配制用水为自制五次蒸馏水外(最后一级为全石英制品), 其它用于配制溶液和实验用水均为普通蒸馏水。

收稿日期: 初稿 1995-04-10, 修改稿 1995-07-26

## 1.2 溶液

用上述试剂配制四种硫酸铈剂量计溶液。剂量计溶液 A、B 由五次蒸馏水和  $H_2SO_4$  配制而成, C 和 D 溶液则由普通蒸馏水和  $H_2SO_4$  配制而成。四种溶液均为  $0.4 \text{ mol/L } H_2SO_4$  体系, 而且 A 与 C 溶液和 B 与 D 溶液除水质不同外, 其余如试剂用量、配制条件及储存条件均完全相同。即 A 溶液与 C 溶液配制成  $0.006 \text{ mol/L } Ce^{4+}-0.004 \text{ mol/L } Ce^{3+}$ , B 溶液与 D 溶液配制成  $0.003 \text{ mol/L } Ce^{4+}-0.004 \text{ mol/L } Ce^{3+}$ 。A、C 溶液和 B、D 溶液的密度在  $23^\circ\text{C}$  下分别为 1.0108 和 1.008。

## 1.3 辐照

出于在经济和实用条件下并以此为目的的研究和应用的考虑, 实验中采用了 GG-17 硬质具塞玻璃试管作为辐照容器, 除一般清洗外, 未进行任何特殊处理。

剂量计溶液在距单板  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  辐射源 1 m 的校准点处进行辐照。校准点位置处的剂量率由 Fricke 剂量计进行刻度, 其值分别为  $2 \text{ kGy/h}$ 、 $1.6 \text{ kGy/h}$  和  $1.4 \text{ kGy/h}$ 。G 值采用  $15.5^{[4]}$ ,  $302 \text{ nm}$  处的  $e_m$  值为  $216.67 \text{ m}^2/\text{mol}^{[5]}$ 。

## 1.4 仪器

光密度的测量均在日立 U-3200 型紫外/可见分光光度计上进行, 其样品舱温度由电子恒温器控制, 精度为  $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 。剂量计溶液在测量前均被稀释以便于用  $10 \text{ mm}$  的石英比色杯在  $319 \text{ nm}$  处测量时使其吸收值小于 2。测量采用空气参比法<sup>[6]</sup>。

电位测量使用的是上海雷磁仪器厂生产的 pHs-3 C 型酸度计, 准确度为  $1 \text{ mV}$ 。溶液温度由日本产 CTE-24 W 型恒温循环水装置控制, 精度为  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。电位测量中还使用了上海光电器件厂生产的铂电极(213 型)和饱和甘汞电极(217 型), 以及自制的浓差电池装置(如图 1 所示)。该装置中一只铂电极插入未被辐照的剂量计溶液中以作为参考半电池。

## 2 结果与讨论

当铂电极处于硫酸铈剂量计  $Ce^{4+}-Ce^{3+}$  溶液体系中时, 其电位由 Nernst 方程给出如下

$$E = E^\circ + k \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \quad (1)$$

因此, 被辐照的与未被辐照的剂量计溶液的电位差( $\Delta E$  值)可由 Nernst 方程导出, 剂量计的吸收剂量因而可由下式给出<sup>[6]</sup>

$$D_{(\text{kGy})} = \frac{10^4}{1.036 \rho G_{(Ce^{3+})}} \left[ [Ce^{4+}]_u - \left[ \frac{[Ce^{3+}]_u + [Ce^{4+}]_u}{1 + \frac{[Ce^{3+}]_u}{[Ce^{4+}]_u} \text{anti lg} \frac{\Delta E}{K}} \right] \right] \quad (2)$$

式中:  $\rho$  = 剂量计溶液密度

$10^4/1.036$  = 摩尔浓度与  $\text{kGy}$  剂量的转换系数

$G_{(Ce^{3+})}$  = 每吸收  $100 \text{ eV } Ce^{4+}$  离子减少数

$[Ce^{4+}]_u, [Ce^{3+}]_u$  = 未被辐照的剂量计溶液中的  $Ce^{4+}$  和  $Ce^{3+}$  离子浓度

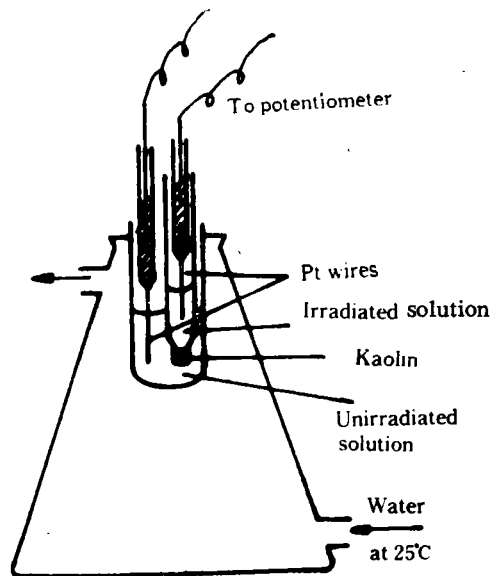


Fig 1. Concentration cell

$K = \frac{2.303 RT}{F}$ , 其中 R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为 Faraday 常数。

对于一定的氧化还原体系来说, 在恒温时, 其电极常数 K 中的 R、T 和 F 值均为固定值, 在 25℃ 时, 该 K 值为 59.16。剂量计溶液中  $Ce^{4+}$  离子的浓度用分光光度法给出, 波长 319 nm,  $\epsilon_m$  值为 553.18  $m^2/mol$ ,  $Ce^{3+}$  离子的浓度则根据质量守恒定律计算给出。

由式(2)可以看出, 剂量计溶液中的  $Ce^{4+}$  和  $Ce^{3+}$  离子浓度是一个待测变量, 剂量计本底溶液中的上述两种离子浓度是否相对稳定, 是决定电位法是否方便快捷的重要因素。因此, 对四种剂量计溶液的稳定性进行了测定。认为溶液中的  $Ce^{4+}$  和  $Ce^{3+}$  离子的浓度基本是稳定的, 其电位值亦基本无变化。在实验中有时出现的溶液吸收值波动的主要原因是稀释等样品制备程序以及后来的紫外效应等造成的, 但通常的波动范围在 1% 左右。因此, 这就使得电位法的方法快捷成为可能。但另一方面, 发现剂量计本底溶液的稳定性, 并不意味着可以使用从理论上通过配制溶液所用的试剂量来计算其  $Ce^{4+}$  离子和  $Ce^{3+}$  离子浓度的结果。表 3 给出了理论计算的浓度值和实际测量的浓度值的对比情况。

Tab 1. Comparison between the values of calculation and measurement on the  $[Ce^{4+}]$  and  $[Ce^{3+}]$  in the solution

Dostimeter No.	Calculation/ $10^{-3}mol L^{-1}$		Measurement/ $10^{-3}mol L^{-1}$	
	$[Ce^{4+}]_n$	$[Ce^{3+}]_n$	$[Ce^{4+}]_n$	$[Ce^{3+}]_n$
A	5.9364	3.9297	5.3838	4.557
B	2.9686	3.9308	2.7304	4.2012
C	5.9347	3.9311	5.2921	4.6604
D	2.9676	3.9303	2.7298	4.2001

从表 1 中可以看到, 由于溶液中实际  $Ce^{4+}$  和  $Ce^{3+}$  离子的浓度并非与计算结果一致, 因而导致两者在溶液中的比值像计算结果显示的那样。因此, 如果不经实际测定, 而直接将计算结果代入式(2)中, 将会带来较大的误差。因为从 Nernst 方程中可以看出, 对于一定的氧化还原体系 ( $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ ), 在一定的温度下, 其 E 值的大小是由体系中氧化剂和还原剂的浓度之比来决定的, 这个比值与体系 E 值的关系是对数式的, 其比值若改变 10 倍, 则体系电位就会相应地变化 59.16 mV。因此, 准确地实测  $Ce^{4+}$  和  $Ce^{3+}$  离子在溶液中的实际浓度就显得十分重要, 这也是本方法的重要步骤之一。图 2 给出了分别由饱和甘汞电极和浓差电池测量的被辐照剂量计溶液的 Nernst 方程图。

结合分光光度法和 Fricke 标准剂量法, 对四种剂量计溶液的 G 值进行了测量, 其结果及测量误差(平均值标准偏差, 95%置信水平)见表 2。

Tab 2. G values of the ceric-cerous dosimeters

Dosimeter solution No.	G values	
A	$2.23 \pm 0.04$	(n = 30)
B	$2.27 \pm 0.02$	(n = 11)
C	$2.28 \pm 0.04$	(n = 36)
D	$2.24 \pm 0.02$	(n = 7)

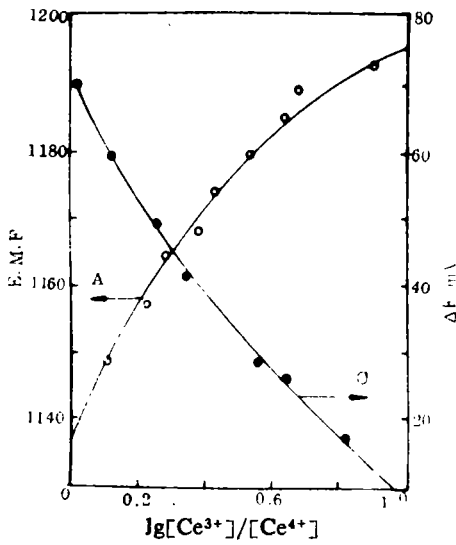


Fig 2. Nernst equation plots of irradiated solution A and C

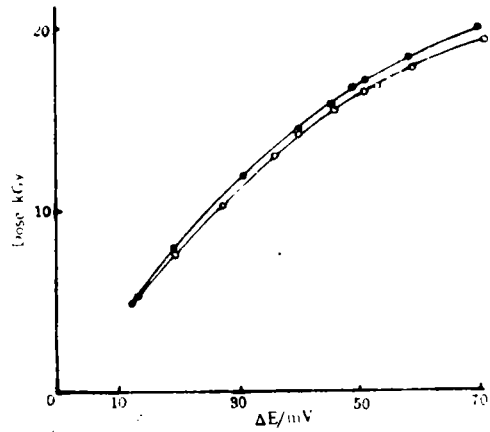


Fig 3. Calibration curves of absorbed dose versus  $\Delta E$   
(●) A (○) B

体系吸收剂量与  $\Delta E$  的关系如图 3 所示，所有曲线经过的实验点，均从式(2)计算得来。用电位法测得的 A 和 C 剂量计溶液的吸收剂量值与 Fricke 剂量计给出的相应吸收剂量值相比较(见表 3)，两者具有良好的一致性。从表 3 中读得的  $\Delta E$  值代入公式(2)计算后，其结果与 Fricke 剂量计所示值相比，最大误差不超过 4.5%，因而能够满足绝大部分辐射加工对常规剂量测量的要求。用硫酸铈剂量计的 A 和 C 溶液对校准点进行刻度，其结果与 Fricke 剂量计刻度结果最大在 1.2% 以内符合一致(见表 3)。

Tab 3. Comparison between doses obtained from potentiometry of ceric-cerous and Fricke dosimeter

A			C		
$\Delta E/mV$	Potentiometry/kGy	Fricke/kGy	$\Delta E/mV$	Potentiometry/kGy	Fricke/kGy
31	11.9	11.4	27	10.3	10
40	14.6	14.2	36	13.0	12.8
45	15.8	15.7	40	14.2	14.2
49	16.7	16	46	15.5	15.7
52	17.3	17.1	51	16.5	16.3
59	18.5	18	53	16.9	17.1
70	20	20	59	17.9	18
92	21.7	22	71	19.4	19.6
Mean dose rates					
/Gy·min <sup>-1</sup>	27.28±0.3	27.184		27.49±0.5	27.184

文献[6]给出的电位测量的温度系数为  $0.33\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (25~30 $^\circ\text{C}$ )。在本实验室条件下对  $\Delta E$  测量的温度效应进行了研究，在 15~35 $^\circ\text{C}$  范围内，给出的平均温度系数为  $(0.39 \pm 0.09)\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

综上所述，硫酸铈剂量计电位测量法不需用分光光度计，避免了繁杂的分析操作，从而提高了测量效率，缩短了结果给出的时间。此外，用普通蒸馏水配制的剂量计溶液在测量结果上与用

五次蒸馏水配制的剂量计溶液所得出的结果基本一致,而且所用辐照容器亦无需像 Fricke 等体系那样需经特殊处理。因此,无论是从经济的角度还是从方便实用的角度来看,对辐射加工常规质量控制来说,本方法是一个值得推荐的测量方法。此外,硫酸铈剂量计电位测量法并不仅仅局限在本文所述的剂量范围,有可能通过调节剂量计溶液中  $Ce^{4+}$  和  $Ce^{3+}$  离子的浓度来扩展其量程。

### 参 考 文 献

- 1 Matthews R W. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 1971, 22: 199
- 2 Matthews R W. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 1980, 31: 644
- 3 Matthews R W. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 1976, 27: 188
- 4 李乃宁,尹道川,周云生等. *核技术*, 1990, 13(3): 176
- 5 李乃宁,尹道川,周云生等. *核农学通报*, 1990, 11(3): 136
- 6 Matthews R W. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 1972, 23: 179

## STUDY FOR POTENTIOMETRIC ESTIMATION OF ROUTINE HIGH DOSE WITH THE CERIC-CEROUS DOSIMETER

Li Naining Zhou Yunsheng Fang Bingbing Shui Xiuji Zhang Weidong  
Liu Jian Chen Zhonghai

*(Institute of Atomic Energy Application, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences,  
Nanjing 210014)*

**ABSTRACT** The method for potentiometric estimation of megarad dose with the ceric-cerous dosimetry system has been discussed in this paper. The difference in electrochemical potential between irradiated and unirradiated solution was used for the measurement of absorbed dose instead of the complex spectrophotometric procedure. Results for the doses ranging from 10 to 20 kGy are presented that the data obtain from the potentiometry with single distilled water and container without special cleaning are agreement within 4.5% with that from the Fricke system. Since electrodes and a pH meter used in the method are very popular in a common chemical laboratory and dilution is not required on the ceric-cerous dosimeter solution, the potentiometry of the ceric-cerous system is very suitable for routine dose measurement on radiation processing.

**KEYWORDS** Potentiometric estimation, Ceric-cerous system, Electrode, Concentration cell