



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109406552 B

(45)授权公告日 2020.06.23

(21)申请号 201811634283.X

G01N 23/12(2018.01)

(22)申请日 2018.12.29

审查员 樊凯利

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109406552 A

(43)申请公布日 2019.03.01

(73)专利权人 中国原子能科学研究院

地址 102413 北京市房山区新镇三强路1号
院

(72)发明人 钱红娟 付建丽 吴继宗 张丽华

邵少雄 刘焕良

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 张成新

(51)Int.Cl.

G01N 23/06(2018.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

一种在线测定浓度的 γ 吸收-模拟标准加入法

(57)摘要

本发明提供了一种 γ 吸收-模拟标准加入法,该方法适用于利用 γ 射线在线测量样品的浓度。根据本发明的方法利用不同厚度的模拟片代替加入样品的一系列标准溶液,即实现了样品的标准加入法测量,可及时发现样品放射性本底的变化并对其进行校准,消除了环境的干扰,同时也未破坏样品液流。

1. 一种在线测定浓度的 γ 吸收-模拟标准加入法, 包括: 铅片、模拟片、需测样品、标准溶液; 模拟片为具有一定吸光度、质量均匀、厚度均匀的固体片, 标准溶液为具有准确浓度的溶液;

该方法包括如下步骤:

(1) 利用标准加入法标定模拟片: 配制一系列已知浓度的标准溶液, 标定模拟片的模拟浓度, 其中对应不同厚度的模拟片其模拟浓度不同; 每个代表特定浓度的模拟片采用多个已知浓度的标准溶液通过标准加入法来标定;

具体标定步骤为:

获取射线强度 I_0 : 以 γ 射线透过所配制标准溶液用的溶剂得到初始射线强度 I_0 ;

获取射线强度 I_x : 以 γ 射线依次透过模拟片以及标准溶液后得到射线强度为 I_x ;

假定模拟片代表的模拟浓度为未知的 m , 标定用的一系列标准溶液的浓度为 c_x , 则加入标准溶液后的总浓度为 c_x+m ;

则模拟片与标准溶液的总吸光度 A_x , 则根据郎伯比尔定律, 得到以下关系:

$$A_x = \lg(I_0/I_x) = \epsilon d(c_x+m)$$

ϵ 是待测组分对 γ 射线的吸收系数, d 为吸收厚度, 一定条件下, ϵ, d 是恒定的常数, ϵd 视为常数 k ;

标定时, 模拟片至少采用三种以上浓度的标准溶液标定, 对应得到多组数据 $(\lg(I_0/I_1), c_{x1}), \dots, (\lg(I_0/I_y), c_{xy})$, 其中 y 为浓度种类数量, 拟合后得到曲线方程:

$$A_x = \lg(I_0/I_x) = k(c_x+m) + b_m \quad (1)$$

$$\text{当 } A_x = 0 \text{ 时, } c_x+m = -b_m/k; \quad (2)$$

$$\text{当 } c_x = 0 \text{ 时, } m = -b_m/k \quad (3)$$

其中方程 (1) - (3) 中:

A_x -标准溶液以及模拟片的吸光度,

c_x -标定模拟片所用标准溶液的浓度,

m -模拟片所代表的模拟浓度,

k -方程斜率,

b_m -方程截距,

由此, 可以标定模拟片的模拟浓度 m ;

(2) 利用步骤 (1) 标定好的模拟片测量需测样品: 测量过程包括需测自身和环境的放射性 I_r 、测量 γ 射线穿过需测样品后的射线强度 I_{n0} 、测量 γ 射线穿过需测样品以及模拟片后的射线强度 I_{nz} , 测量时, 采用两种以上不同模拟浓度的模拟片;

具体测量步骤为:

利用铅片挡住放射源后, 获取需测样品自身和环境的放射性 I_r ;

获取放射源 γ 射线透过需测样品后的信号强度 I_{n0} , 计算需测样品的吸光度 $A_{n0} = \lg I_0/I_{n0}$, 根据 A_{n0} 选择合适的模拟片;

使得测量放射源 γ 射线透过至少两个不同浓度的模拟片以及需测样品后, 获得射线强度 I_{nz} ;

$$\text{根据拟合曲线方程: } A_n = \lg(I_0/I_{nz}-I_r) = \epsilon d(c_m+n) = k(c_m+n) + b_n \quad (4)$$

$$\text{当 } A_n = 0 \text{ 时, } c_m+n = -b_n/k; \quad (5)$$

当 $c_m=0$ 时, $n=-b_n/k$ (6)

其中式(4)-(6)中:

A_n -需测样品以及模拟片的吸光度,

c_m -模拟片所模拟的浓度,

n -需测样品浓度,

k -方程斜率,

b_n -方程截距,

由此,可以计算样品的浓度 n 。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述固体片为金属或非金属材料。

一种在线测定浓度的 γ 吸收-模拟标准加入法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种分析方法,更特别地涉及一种在线测定浓度的 γ 吸收-模拟标准加入法。

背景技术

[0002] γ 吸收法是利用 γ 射线在物质辐射时呈指数衰减,遵循郎伯-比尔定律。 γ 吸收在线监测物质浓度是一种传统的分析方法,常用于高温、高压、强腐蚀、剧毒、深冷、强放射性等环境中油、酸、碱、盐等物料的密度测量。这些在恶劣环境中,常规仪器仪表是难以胜任的。

[0003] γ 吸收在线分析装置主要由放射源、流通管道和探测器组成。将放射源和探测器安装在流通管道的两侧,测量前,预先绘制标准溶液浓度-计数率关系的工作曲线。通过测量 γ 射线在透过管道前后的 γ 计数率,在工作曲线上获取管道中样品的浓度信息。为使所测数据准确、可信,需要定期用标准溶液对在线分析装置进行标定。但是与真实样品状况一致的标准溶液很难配制,导致测量结果与实际值偏离。

[0004] γ 吸收法用于放射性较强的物料的在线测量时,还需要对样品和环境的放射性本底进行校准。但是目前的在线测量对于放射性本底的校准是固定值,而实际情况是工艺料液和本底是随时变化的,放射性本底的校准影响测量结果准确性。

[0005] 标准加入法主要是在未知样品溶液中加入一系列已知浓度的标准溶液,通过测量加入标准前后样品的吸光度与加入标准溶液浓度之间关系,推算出样品的含量。其优点在于能使样品和标准在相同条件下测量,消除环境的影响。但是,标准溶液的加入破坏了产品液流,而在线分析却要求分析方法是无损分析,因而标准加入法也不适用于在线分析。

发明内容

[0006] 本发明的目的是基于 γ 吸收法建立的一种 γ 吸收-模拟标准加入法测定浓度的新方法。利用不同厚度的模拟片代替加入样品的一系列标准溶液,即实现了样品的准确测量,又消除了环境的干扰,同时还不破坏样品液流。

[0007] 根据本发明的一种在线测定浓度的 γ 吸收-模拟标准加入法,包括:铅片、模拟片、需测样品、标准溶液;模拟片为具有一定吸光度、质量均匀、厚度均匀的固体片,标准溶液为具有准确浓度的溶液;

[0008] 该方法包括如下步骤:

[0009] (1) 利用标准加入法标定模拟片:配制一系列已知浓度的标准溶液,标定模拟片的模拟浓度,其中对应不同厚度的模拟片其模拟浓度不同;每个代表特定浓度的模拟片采用多个已知浓度的标准溶液通过标准加入法来标定;

[0010] 具体标定步骤为:

[0011] 获取射线强度 I_0 :以 γ 射线透过所配制标准溶液用的溶剂得到初始射线强度 I_0 ;

[0012] 获取射线强度 I_x :以 γ 射线依次透过模拟片和标准溶液后得到射线强度为 I_x ;

[0013] 假定模拟片代表的模拟浓度为未知的 m , 标定用的一系列标准溶液的浓度为 c_x , 则加入标准溶液后的总浓度为 c_{x+m} ;

[0014] 则模拟片与标准溶液的总吸光度 A_x , 则根据郎伯比尔定律, 得到以下关系:

$$[0015] \quad A_x = \lg(I_0/I_x) = \epsilon d(c_{x+m})$$

[0016] ϵ 是待测组分对 γ 射线的吸收系数, d 为吸收厚度, 一定条件下, ϵ, d 是恒定的常数, ϵd 视为常数 k ;

[0017] 标定时, 模拟片至少采用三种以上浓度的标准溶液标定, 对应得到多组数据 $(\lg(I_0/I_1), c_{x1}), \dots, (\lg(I_0/I_y), c_{xy})$, 其中 y 为浓度种类数量, 拟合后得到曲线方程:

$$[0018] \quad A_x = \lg(I_0/I_x) = k(c_{x+m}) + b_m \quad (1)$$

$$[0019] \quad \text{当 } A_x = 0 \text{ 时, } c_{x+m} = -b_m/k; \quad (2)$$

$$[0020] \quad \text{当 } c_x = 0 \text{ 时, } m = -b_m/k \quad (3)$$

[0021] 其中方程 (1) - (3) 中:

[0022] A_x -标准溶液以及模拟片的吸光度,

[0023] c_x -标定模拟片所用标准溶液的浓度,

[0024] m -模拟片所代表的模拟浓度,

[0025] k -方程斜率,

[0026] b_m -方程截距,

[0027] 由此, 可以标定模拟片的模拟浓度 m ;

[0028] (2) 利用步骤 (1) 标定好的模拟片测量需测样品: 测量过程包括需测自身和环境的放射性 I_r 、测量 γ 射线穿过需测样品后的射线强度 I_{n0} 、测量 γ 射线穿过需测样品以及模拟片后的射线强度 I_{nz} , 测量时, 采用两种以上不同模拟浓度的模拟片;

[0029] 具体测量步骤为:

[0030] 利用铅片挡住放射源后, 获取需测样品自身和环境的放射性 I_r ;

[0031] 获取放射源 γ 射线透过需测样品后的信号强度 I_{n0} , 计算需测样品的吸光度 $A_{n0} = \lg I_0/I_{n0}$, 根据 A_{n0} 选择合适的模拟片;

[0032] 使得测量放射源 γ 射线透过至少两个不同浓度的模拟片以及需测样品后, 获得射线强度 I_{nz} ;

$$[0033] \quad \text{根据拟合曲线方程: } A_n = \lg(I_0/I_{nz} - I_r) = \epsilon d(c_{m+n}) = k(c_{m+n}) + b_n \quad (4)$$

$$[0034] \quad \text{当 } A_n = 0 \text{ 时, } c_{m+n} = -b_n/k; \quad (5)$$

$$[0035] \quad \text{当 } c_m = 0 \text{ 时, } n = -b_n/k \quad (6)$$

[0036] 其中式 (4) - (6) 中:

[0037] A_n -需测样品以及模拟片的吸光度,

[0038] c_m -模拟片所模拟的浓度,

[0039] n -需测样品浓度,

[0040] k -方程斜率,

[0041] b_n -方程截距,

[0042] 由此, 可以计算样品的浓度 n 。

[0043] 优选地, 所述固体片为金属或非金属材料。

[0044] 本发明涉及的标准加入法与现有的在线技术相比具有以下优点: (1) 样品测量结

果更准确；(2) 无需加入标准溶液，不破坏产品液流；(3) 可消除样品放射性本底影响。

具体实施方式

[0045] 下面结合附图对本发明的实施方式做进一步的说明。

[0046] 传统的 γ 吸收法是在实验室利用放射源的 γ 射线穿过不同浓度标准溶液的计数率与浓度绘制的工作曲线，在现场测量放射源的 γ 射线穿过需测样品的计数率并在工作曲线上查找相应浓度。因标准溶液和需测样品溶液基体不一致，测量环境也不一致，对测量结果的准确度影响较大。

[0047] 本发明建立的 γ 吸收-模拟标准加入法测定浓度的方法使得需测样品和标准的所处环境一致，消除了环境干扰；每次样品的测量结果由标准加入法计算出来，可以实时对样品环境和自身的放射性进行校准，更符合实际测量情况。

[0048] 标准溶液和模拟片对 γ 射线都有吸收。将具有相同吸收效果的模拟片假定为标准溶液加入到需测样品测量中，实现了需测样品的无损分析，又消除了环境干扰。

[0049] 具体来说，本发明是基于如下的过程来建立该 γ 吸收-模拟标准加入法的。

[0050] (1) 采用标准溶液以标准加入法标定模拟片

[0051] 假定模拟片代表的标准溶液浓度为 m ，配制一系列已知浓度的标准溶液 c_x ，加入标准后的含量是 (c_x+m) ，以 γ 射线透过测量溶剂的射线强度为 I_0 (基本不变)，标定前预先获取。以 γ 射线透过模拟片和标准溶液后的射线强度为 I_x ，测量时获取。模拟片与标准溶液的总吸光度 $A_x = \lg(I_0/I_x)$ 。通过测量不同标准溶液与模拟片的总吸光度 A_x ，拟合 A_x 与 c_x 的关系：

$$[0052] \quad A_x = \lg(I_0/I_x) = k(c_x+m) + b_m \quad (1)$$

$$[0053] \quad \text{当 } A_x = 0 \text{ 时, } c_x+m = -b_m/k; \quad (2)$$

$$[0054] \quad \text{当 } c_x = 0 \text{ 时, } m = -b_m/k \quad (3)$$

[0055] 其中， I_0 、 c_x 已知， I_x 测量时获取，通过拟合 $(\lg(I_0/I_1), c_{x1})$ ， $(\lg(I_0/I_2), c_{x2})$ ， $(\lg(I_0/I_3), c_{x3})$ 等数据点，得到拟合曲线的斜率 k 与截距，从而计算出模拟片的模拟浓度。

[0056] (2) 采用模拟片以标准加入法测量需测样品

[0057] 假定需测样品浓度为 n ，模拟片代表的浓度为 c_m (已标定)，加入模拟片后的需测样品含量是 (c_m+n) ， I_0 为 γ 射线照射溶剂的射线强度， I_r 为需测样品自身和环境的射线强度， I_{nz} 为 γ 射线穿过需测样品溶液及模拟片后的射线强度，由测量获取。则需测样品与模拟片的总吸光度 $A_n = \lg[I_0/(I_{nz}-I_r)]$ 。通过测量不同模拟片与需测样品的总吸光度 A_n ，拟合 A_n 与 c_m 的关系：

$$[0058] \quad A_n = \lg[I_0/(I_{nz}-I_r)] = k(c_m+n) + b_n \quad (4)$$

$$[0059] \quad \text{当 } A_n = 0 \text{ 时, } c_m+n = -b_n/k; \quad (5)$$

$$[0060] \quad \text{当 } c_m = 0 \text{ 时, } n = -b_n/k \quad (6)$$

[0061] 其中， I_0 、 c_m 已知， I_r 、 I_{nz} 测量时获取，通过拟合 b_n 等数据点，得到拟合曲线的斜率 k 与截距 b_n ，从而计算出样品浓度。

[0062] 下面结合实例对本发明进行进一步说明。本发明能够在后处理料液 30% TBP-煤油中铀的测定中较好的获得测验结果。其具体操作步骤如下：

[0063] (1) 标准溶液给模拟片的定值

[0064] 用一系列有机相标准铀溶液给钛片定值(采用模拟片定值公式),绘制标准加入曲线,计算钛片的模拟浓度,结果列于表1中:

[0065] 表1标准溶液标定模拟片

[0066]

标准溶液 浓度 $c_x/(g/L)$	计数率 I_x				
	厚度 d/mm				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
0	3070	2688	2343	2066	1743
20	2460	2142	1902	1615	1362
40	1915	1660	1479	1250	1070
60	1501	1295	1159	975	834
80	1175	1010	908	760	650
拟合曲线	-	$Y=0.0053x+0.0$	$Y=0.0052x+0.1$	$Y=0.0054x+0.17$	$Y=0.0053x+2$
		54	112	16	453
k	-	0.0053	0.0052	0.0054	0.0053
b_m	-	0.054	0.1112	0.1716	0.2453
模拟浓度 $m/(g/L)$		10.2	21.4	31.8	46.3

[0067] (2) 采用模拟标准片以标准加入法测定铀样品

[0068] 获取样品本底 I_r (因样品采用天然铀,放射性本底 I_r 较低,这里可以忽略)。

[0069] 获取放射源 γ 射线透过样品后的信号强度 I_{n0} ,计算样品的吸光度 $A_{n0} = \lg I_0/I_{n0}$,根据 A_{n0} 选择合适的模拟片:当样品吸光度 $A_{n0} \geq 0.4$ 时,采用3、4号的模拟片;当 $A_{n0} < 0.4$ 时,采用1、2号模拟片。

[0070] 转到相应测量位置,测量放射源 γ 射线透过模拟片(至少两个模拟片)+样品后的信号强度 $I_{n1} \sim I_{n2}/I_{n3} \sim I_{n4}$ 。根据数据组 $(\lg [I_0/(I_{n0}-I_r)], c_{m0}), (\lg [I_0/(I_{n1}-I_r)], c_{m1}), (\lg [I_0/(I_{n2}-I_r)], c_{m2})$ 或者数据组 $\lg I_0/(I_{n0}-I_r), c_{m0}), (\lg [I_0/(I_{n3}-I_r)], c_{m3}), (\lg [I_0/(I_{n4}-I_r)], c_{m4})$ 拟合标准加入曲线,计算样品浓度 n 。

[0071] 表2模拟片测量样品

[0072]

模拟片		样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
模拟浓度 $c_m/(g/L)$	计数率 I_{n_i}				
0	I_{n_0}	2460	1697	1051	792
10.2	I_{n_1}	2214	1470	-	-
21.4	I_{n_2}	1962	1314	-	-
31.8	I_{n_3}	-	-	693	524
46.3	I_{n_4}	-	-	595	441
拟合曲线	-	$Y=0.0046x+0.0958$	$Y=0.0052x+0.2607$	$Y=0.0054x+0.678$	$Y=0.0055x+0.5894$
k	-	0.0046	0.0052	0.0054	0.0054
b_n	-	0.0958	0.2607	0.4678	0.5894
铀测量浓度 $n_{测}/(g/L)$	-	20.8	50.1	86.6	107.2
铀参考浓度 $n_{参}/(g/L)$	-	20.3	51.0	88.9	109.1
回收率 /%	-	102.6	98.3	97.4	98.2
A_{n_0}		0.0962	0.2575	0.4655	0.5884

[0073] 结果表明,在20-109g/L的有机相铀样品中,铀的回收率在97%-103%之间。

[0074] 在线监控方案: γ 吸收-模拟标准加入法的测量过程需要经过采集样品自身的 γ 信号强度 I_r 、放射源 γ 射线透过样品的 γ 信号强度 I_{n_0} 、放射源 γ 射线透过样品+模拟片的信号强度 I_{n_z} (2个模拟片) 等的4次采集。若采用100mCi 镅源时,测量时间在2min内,能满足在线分析的时效性要求。若放射源强度低于20mCi,则整个标准加入法的测量过程在4min以上,时间较长,影响测量结果的时效性。此时的监控方案可以调整为:先完成一次标准加入法的测量过程,得到样品中铀的准确浓度 n 以及样品的吸光度 $A_{n_0} = \lg I_0 / I_{n_0}$; 然后监控样品的 I_r 和 $A_{n_0} = \lg I_0 / (I_{n_0} - I_r)$ 值,若 A_{n_0} 的测量偏差低于的5%,认为样品浓度即为 n ; 若 A_{n_0} 的测量偏差超过5%,则再次启用标准加入法的测量过程,得到样品中的新浓度;重复以上的测量过程。

[0075] γ 吸收-模拟标准加入法测定铀浓度的方法简单、可靠,既可使样品和模拟标准在

相同环境下同时测定,消除了环境的干扰,又不破坏样品液流,可应用于在线分析,值得推广。

[0076] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其同等技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

[0077] 以上,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,本发明的保护范围应以权利要求的保护范围为准。