

一种卤水中钾离子含量的快速测定方法

芮燕辉¹,任红伟¹,王相明^{2,3},贾延金¹

(1. 青海盐湖工业股份有限公司,青海 格尔木 816000;

2. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁 810008;

3. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心,青海 西宁 810008)

摘要:介绍了使用多道能谱仪探测卤水中⁴⁰K放射出的 γ 射线,用最小二乘法处理数据,得到卤水中钾离子含量的快速测定方法。采用该测量方法,可提高钾盐生产企业劳动生产率、减少资源浪费。

关键词:放射性同位素³⁹K、⁴⁰K、⁴¹K;多道能谱仪;最小二乘法

中图分类号: O657

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2018)02-0048-04

放射性测钾方法是基于自然界中钾的3种同位素³⁹K、⁴⁰K和⁴¹K中,仅⁴⁰K具有放射性。它的半衰期为 1.3×10^9 年,所以⁴⁰K的含量在钾元素中可认为是固定的($\approx 0.012\%$)。通过测定⁴⁰K,便可得知钾元素的总含量。⁴⁰K在衰变过程中能放射出具有连续光谱的、最大能量为 $E(\beta) = 1\,325\text{ keV}$ 的 β 粒子(88%,转化为⁴⁰Ca)和能量为 $E(\gamma) = 1\,460.8\text{ keV}$ 的 γ 量子(12%,转化为⁴⁰Ar),它同时具有 β 衰变和K电子俘获。平均1克钾每分钟放射出1 650个 β 粒子和180个 γ 量子^[1]。盐湖卤水、钾矿、油田水或钾肥中钾离子的含量,在一定的条件下可用放射性方法快速测定。

国内钾盐生产企业对料浆中钾离子的分析,是每20分钟取样一次,在实验室用容量法进行分析。而实时、快速、准确地动态监测结晶工段料浆中钾离子的含量,并上传至主控机修改加水量、浮选剂和其它工艺参数,可提高钾肥的回收率和稳定钾肥品位。

γ -射线能谱分析是核辐射测量的最重要的任务之一,而 γ -射线能谱分析仪是核辐射能谱分析的最基本的仪器,它是测量记录各种条件下

产生的微分脉冲幅度谱的连续曲线。根据脉冲幅度谱峰的位置(与相应能量的辐射对应),可确定为何种元素,由峰下面积的大小可确定该元素含量的多少(一般都是同已知元素和含量的标准样品比较,或与已知元素和含量的标准曲线拟合)^[3]。

γ -射线多道测钾仪由闪烁探测器、信号分析系统和数据处理系统组成。闪烁探测器包括闪烁体、光电倍增管和前置放大器。闪烁体为直径75 mm、厚度75 mm的NaI(Tl)晶体,与射入其内的 γ 射线发生光电效应后产生光子;光电倍增管用于接收闪烁体发射的光子;闪烁探测器用于在线或即时取样探测⁴⁰K衰变时放射的1.46 MeV的 γ 射线,生成脉冲信号。信号分析系统用于将闪烁探测器探测生成的脉冲信号进行分析,产生能谱信息;数据处理系统采集信号分析系统产生的能谱信息对经线性放大器放大的信号进行甄别,产生1 024道能谱信息。

⁴⁰K在衰变时,放射出能量为1.46 MeV的 γ 射线。 γ 射线进入闪烁体内,与闪烁体发生反应,使闪烁体内的原子和分子电离和激发,在退激过程中产生光子,这些光子被收集到光电倍增管

收稿日期:2017-08-21;修回日期:2017-10-21

基金项目:青海省重点研发与转化计划项目“钾肥生产中主要工序物料钾离子含量的放射性监测系统开发”(2016-GX-117)

作者简介:芮燕辉(1977-),男,工程师,主要从事盐湖钾盐矿元素研究分析工作。

通信作者:任红伟(1977-),男,工程师,主要从事盐湖钾盐矿元素研究分析工作;王相明(1964-),男,高级工程师,长期从事野外自动观测系统及传感器的研究工作。Email:wangxiangming@isl.ac.cn。

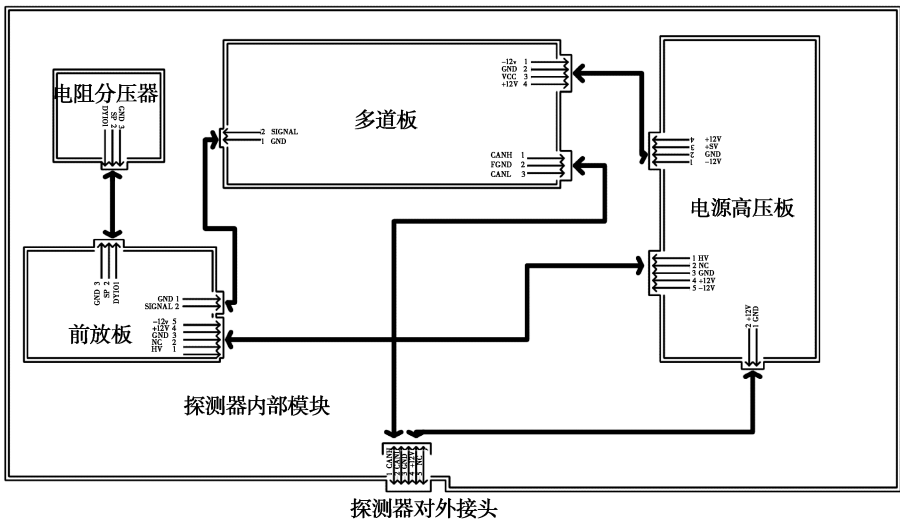


图 1 γ -射线多道测钾仪测量原理框图

Fig. 1 Principle block diagram of gamma ray multichannel potassium tester

的光阴极上,发生光电效应,光子变为光电子,这些光电子通过光电倍增管的倍增,最终在光电倍增管的阳极得到一个几毫伏到几伏的脉冲信号,再通过前置放大器,将脉冲信号放大,然后将该脉冲信号输入信号分析系统。信号分析系统内设有线性放大器、多道脉冲幅度分析器等。线性放大器对输入的脉冲信号做进一步放大,再通过多道脉冲幅度分析器进行甄别,然后将每一道的计数输出到电脑内,经过数据处理系统处理,得到能谱曲线(图 1)。

测钾仪形成的 1 024 道能谱信息与主机具有 4 种数据通讯方式: CAN、RS - 485、USB 和 TCP/IP 接口。

- 数据处理系统实现的功能如下:
- 1) 实时显示被测样品的钾含量;
 - 2) 具有自动稳峰功能,可指定选择单峰或双峰进行自动稳峰;
 - 3) 可调节零点和上阈、下阈;可任意设置感兴趣区(ROI);
 - 4) 具有自动寻峰功能和自动设置峰感兴趣区功能;
 - 5) 可自动计算峰位、峰的边界、峰的半高宽、峰的分辨率、峰区总计数、峰区计数率等各种峰的信息;
 - 6) 具有能量刻度功能;
 - 7) 量程横向和纵向任意缩放功能,可切换对

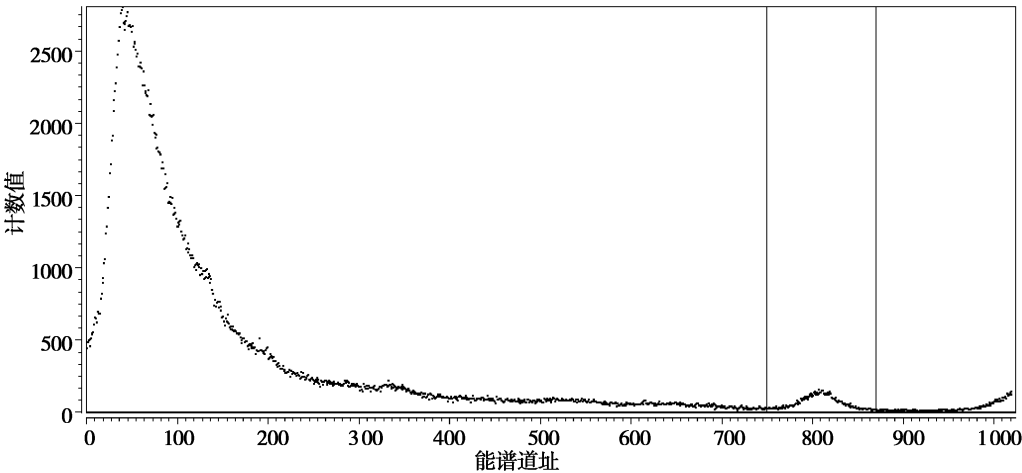


图 2 能谱图

Fig. 2 Energy spectrum

数量程。

该数据处理系统可变换多种采集数据模式,可预设采集时间和感兴趣区采集总数,也可选择无限制连续测量模式。

测量仪器能谱图如图 2 所示,能谱图中的 Y 轴表示计数值, X 轴代表能量道,通过使用标准源(比如 Cs-137)标定,可确定能量道与测量粒子能量大小的对应关系。对于⁴⁰K 特征 γ 能量为 1.46 MeV,峰值大致对应于谱图中的 810 道。考虑到 NaI(Tl)晶体探测器与多道谱仪自身的能量分辨率特性,认为 750 道至 860 道之间均为⁴⁰K 特征 γ 射线所贡献。设 750 道至 860 道之间(感兴趣道需根据现场实际标定情况确定)为多道测钾仪对料浆中钾离子脉冲计数率。由于海拔高度不同,各地区本底计数不同,在测量时需用 100% 氯化钾试剂标定探测器,根据实验数值来确定实际道数值。

程序流程框图如图 3 所示。

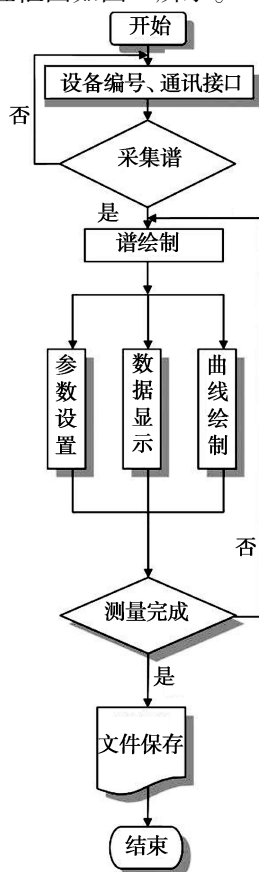


图 3 流程框图

Fig. 3 Flow chart

仪器可测定固、液体中钾离子含量。

测量范围: 固体, 氯化钾含量 ≥ 0.02 (质量分数); 液体, 氯化钾含量 ≥ 10 (g/L);

环境温度: $0^{\circ}\text{C} \sim 45^{\circ}\text{C}$;

湿度范围: $0 \sim 95\%$;

相对标准偏差: $\leq 5\%$ (钾离子含量高时误差更小)。

探测器整体采用三防封装, 可直接在线测量或即时取样测量, 外部框图如图 4 所示。



图 4 探测器外部框图

Fig. 4 External detector block diagram

测定步骤 首先配置工作标准溶液。工作标准溶液由氯化钾分析纯试剂和纯净水混合组成(用量为 1L), 氯化钾含量分别为 10 g/L、12 g/L、15 g/L、18 g/L、20 g/L、25 g/L、30 g/L。

仪器开机预热 5 min, 测量时间定为 300 s, 首先将探测器灵敏部分完全插入纯水中进行测量, 同时保证对于不同基准试样溶液测量时, 探测器与溶液间几何位置没有变化。测量 3 次取其算数平均值(即本底数值)。将探测器灵敏部分依次插入基准溶液中进行测量, 依次对 1[#] ~ 7[#] 标准溶液进行测量, 测量 3 次取其算数平均值, 即为标准样品平均计数率。用该值减去本底数值。拟合系数用最小二乘法来求解。

$$Y = \alpha + \beta X$$

$$\beta = \frac{n \sum_{i=1}^n X_i Y_i - \sum_{i=1}^n X_i \sum_{i=1}^n Y_i}{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - (\sum_{i=1}^n X_i)^2}$$

Y:基准工作标准溶液平均计数值

α:本底平均计数值

X:基准工作标准溶液钾离子含量

β:校准曲线的斜率

得到校准曲线的斜率后,对于测量其它含钾试样,只需要用计数率减去本底值比上校准曲线的斜率即可得到,

$$X \text{ 待测样品钾含量} = \frac{Y - \alpha}{\beta}$$

校准曲线的相关系数 r_{XY} 值在每一次标准曲线的测定中得出:

$$r_{XY} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}$$

每一个放射性核的衰变都是一种随机事件,与其它放射性核是否衰变完全无关。若对同一个样品进行重复测量,每次得到的结果不尽相同,甚至有很大的差别^[4]。对于放射性测量,测量时间越长、测量次数越多、测量相对标准偏差就小。通

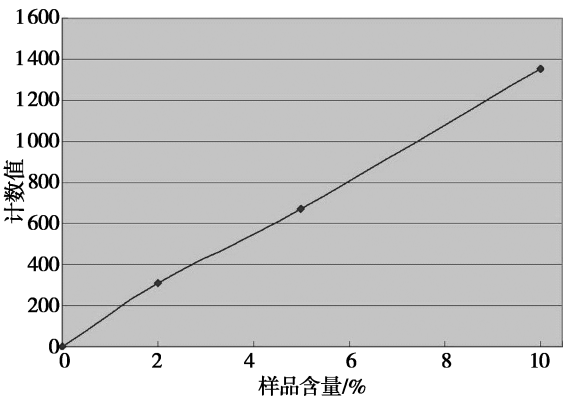


图 5 γ-射线多道测钾仪标准曲线

Fig. 5 Gamma ray multi channel potassium gauge standard curve

过实验证明,对基准试剂(或工作标准溶液)、试样(或试样溶液)的每次测量时间可缩短为 5min,相对标准偏差在允许范围内。测量 3 次,若 3 个数值差别较大,应多测几次,取其算数平均值 $\bar{N}$,并舍弃 $\bar{N} \pm \sqrt{\bar{N}}$ 范围外计数,重新计算算术平均值。对基准试剂系列(或工作标准溶液系列)的测量,每次标准曲线拟合系数亦不相同(图 5)。

表 1 是用 γ-射线多道测钾仪测量,在结晶池内取样所得数据(单位为重量百分比浓度)。

表 1 结晶池内取样 γ-射线多道测钾仪测得数据
Table 1 Data obtained by γ-ray multichannel potassium analyzer

测量方法 及误差	序 号								
	01	02	03	04	05	06	07	08	09
重量法	2.85	2.73	2.68	3.11	2.97	3.3	3.01	2.95	2.88
仪器测量	2.65	2.88	2.75	2.84	3.01	3.16	3.25	3.11	2.77
误 差	7.02%	5.49%	2.61%	8.68%	1.35%	4.24%	7.97%	5.42%	3.82%

误差分析 该实验装置中软件解谱程序较粗略,需进一步细化;硬件中电压放大倍数与光电倍增管高压数值要联动调试;要考虑海拔因素并改正实验条件。

该仪器需进一步改进才能用于现场动态监测料浆中钾离子含量。

参考文献:

[1] 莫拉切夫斯基 IO B,彼特洛娃 E M. 卤水和盐类的分析方法[M]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所,1975:191.
[2] 丁富容,班勇,夏宗璜. 辐射物理[M]. 北京:北京大学出版社,2007:79.
[3] 朱良漪,孙亦梁,陈耕燕. 分析仪器手册[K]. 北京:化学工业出版社,2002:962-963.
[4] 王祥云,刘元方. 核化学与放射化学[M]. 北京:北京大学出版社,2007:136.

Dynamic Adsorption Mechanism of Uranium on Sediments from the Lower Alar River in Qaidam Basin

WANG Guo-qiang^{1,2,3}, XU Jian-xin^{1,2}, HAN Ji-bin^{1,2,4}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lake, Xining, 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 4. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China)

Abstract: The adsorption of uranium on sediments from the Lower Alar River was investigated by dynamic adsorption method. The effects of flow rate, sediment particle size, sediment dosage and initial concentration of uranium was studied. The adsorption curve was established by combining the Thomas model in order to explore adsorption mechanism. The results show that the dynamic adsorption saturation time is negatively correlated with the flow rate of the solution, the particle size of the sediments and the initial concentration of uranium, and positively correlated with the sediment dosage. The total saturated adsorption capacity is inversely related to the flow rate of the solution and the particle size of the sediments, which is positively correlated with the sediment dosage and the initial concentration of uranium. The dynamic adsorption of uranium in sediments is in accordance with the Thomas model. The adsorption process is controlled by multiple steps, and the adsorption rate is influenced by many factors. The main mechanism of adsorption is surface complexation reaction, and together with the effect of ion exchange.

Key words: Qaidam Basin; Alar River; Sediments; Uranium; Dynamic adsorption mechanism

(上接第 51 页)

Rapid Determination of Potassium Ion Content in Brine

RUI Yan-hui¹, REN Hong-wei¹, WANG Xiang-ming^{2,3}, JIA Yan-jin¹

(1. Qing Hai Salt Lake Industry Co., LTD., Golmud, 816000, China; 2. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 3. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining, 810008, China)

Abstract: In the present work, a rapid method for determining the content of potassium in brine by the measured γ -ray generated by ^{40}K using a multi channel spectrometer and least square fitting is introduced. The measurement method shows its potential application in increasing the labor productivity of potassium salt production enterprises and reducing waste of resources.

Key words: Radioactive isotope ^{39}K , ^{40}K and ^{41}K ; Multi-channel spectrometer; Least square approach