

超铀元素分析

(1975年会议资料选编)



原子能出版社

内 容 简 介

本选编是 1975 年召开的超铀元素分析会议资料选编。其中有报告 19 篇, 工作简报和摘要 24 篇, 共 43 篇。

选编介绍了核燃料生产工艺中超铀元素镅、钷、铈、钆及其某些杂质元素的分析, 这些分析方法的选题一般都来源于生产实际需要, 并经过生产实践的考验。分析方法包括能谱法、光谱法、X 射线法、质谱法、极谱法、色谱法、荧光法和分光光度法等。选编中对于钷的基准物质四水硫酸钷的制备及其鉴定、纯二氧化镅的制备及其镅含量的测定也做了介绍。

本选编可供生产和科研战线上从事分析工作的工人和科技人员参考。

超铀元素分析

(1975 年会议资料选编)

《超铀元素分析》编辑组

原子能出版社出版

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(内部发行)

☆

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $13^{1/4}$ ·字数 318 千字

1977 年 10 月北京第一版·1977 年 10 月北京第一次印刷

统一书号: 15175·085

定 价: 1.25 元

前 言

超铀元素分析技术交流会于1975年6月在北京召开。会议以阶级斗争为纲,认真学习了毛主席关于理论问题的重要指示,总结并交流了超铀元素分析方面取得的成果和经验,同时对今后超铀元素分析工作交换了意见,并提出了一些研究课题。

在毛主席的无产阶级革命路线指引下,我国超铀元素分析技术有了迅速发展。广大工人和技术人员,遵照**独立自主,自力更生**和“科学研究必须为无产阶级政治服务,为工农兵服务,与生产劳动相结合”的方针,从生产实际需要出发,发扬了**艰苦奋斗,勤俭建国**的革命精神,自己动手创造条件,发挥现有设备的潜力,在很简陋的条件下完成了比较复杂的工作。这次会议上交流的一些较重要的分离测定方法,是经过了其它几种方法验证的,并且在生产实践中经受了考验,已经或正在为生产服务。事实说明,在党的一元化领导下,实行工人、干部、技术人员三结合,大搞群众性的科学实验活动,不仅加速了科学研究工作的进度,而且对于科学研究密切结合生产实际、技术人员走与工农相结合的道路,都起了积极的作用。

本选编选取这次会议上的43篇报告,以科研报告和工作简报的形式发表(其中七篇已选载在《原子能科学技术》上,在此仅刊出摘要)以利于更好地交流经验和推广应用。

由于水平所限,错误之处,请批评指正。

编 者
1976年1月

目 录

高浓度铈溶液中铈的分光光度测定	1
X射线计数法测定铈	4
三异辛胺萃取 α 计数法测定微量铈	13
铈的分析基准物质四水硫酸铈的制备及其鉴定结果	22
恒流库仑法测定铈	27
四水硫酸铈中硫酸根的光度称量滴定	33
萃取色层分离光谱法测定四水硫酸铈中 15 种杂质元素	39
二氧化铈中微量杂质元素的真空蒸发光谱法测定	47
铈溶液中微量铜的直接分光光度测定	61
低压燃烧-气相色谱法测定金属铈、二氧化铈中的微量碳	66
纯二氧化铈的制备及其铈含量的电位滴定	71
铈的方波极谱测定	76
铈-237 的 X 射线测定	84
溶液中微量铈的 TTA 萃取 α 计数法测定	91
二氧化铈中微量铀的分离与测定	97
二氧化铈中微量钍的分离与测定	103
微量镅-241 的 TTA 萃取- α 计数法测定	109
硝酸溶液中铈和镅的联合测定	114
α 、 β 量热装置测定同位素的放射性强度	119

工 作 简 报

二氧化铈中铈的自动电位滴定	129
尾液中微量铈的 TTA 萃取- α 计数法测定	133
四水硫酸铈中铈的电位法测定	137
安培滴定法测定铈	141
四水硫酸铈中铈的测定(改进的安培滴定法)	147
铈镓合金中铝的分光光度法测定	150
铈钛合金中钛的分光光度法测定	156
“V”型灯丝表面离子质谱法测定铈-240 丰度	160
二氧化铈及草酸铈中微量铀的溶剂萃取-固体荧光法测定	166
铈中微量铀的 Br-PADAP 分光光度法测定	170
偶氮胂M分光光度法测定微量铈	175
偶氮胂Ⅲ分光光度法测定微克量的铈	179
含有铀、铈和铈的 30% TBP-煤油溶液中微量铈-237 的测定	183

用 TTA-二甲苯萃取-阴离子交换法从大量铀中分离测定铈·····	187
二氧化铈中微量铁的分光光度法测定·····	190
离子交换色层法分离铈-241、铈-147 和铈-155·····	194
过硫酸铵氧化-氟化铈载带法分离铈和铈·····	199

摘 要

微量络合滴定法测定铈·····	204
偶氮胂K分光光度法测定大量铀中微量铈·····	204
化学光谱法测定二氧化铈中八个杂质元素·····	204
在草酸-硝酸体系中微量铈、铈的电沉积·····	205
在异丙醇中微量铈、铈的电沉积·····	205
半导体 α 谱仪在 ^{237}Np 、 Pu 、 ^{241}Am 、 ^{242}Cm 混合试样鉴定、分析中的应用·····	205
α -羟基异丁酸-阳离子交换淋洗色层分离三价 f 族离子·····	206

高浓度铈溶液中铈的分光光度测定

赵宗伟 汪赢等

本文研究了硝酸和盐酸介质中高浓度铈的直接分光光度测定。样品以 0.5N 硝酸稀释, 用盐酸羟胺还原铈至铈(Ⅲ), 于 72 型分光光度计 565 毫微米处直接测定铈含量。该法简便、快速, 适于铈的控制分析。

对于铈含量在 2—100 克/升范围内的样品溶液, 测定结果的精密度小于 2%。一定量的钙、镁、铁、铬、镍、铜等杂质对测定无显著干扰。

一、引言

高浓度铈的溶液可利用铈(Ⅲ)、铈(Ⅳ)或铈(Ⅵ)离子本身的颜色直接进行分光光度测定^[1]。这种测定方法只适用于较纯的铈体系中, 因为某些有色离子的大量存在会干扰铈的直接测定。

铈(Ⅲ)的吸收峰虽不及铈(Ⅳ)敏锐, 但它受酸度影响小^[1,2], 同时定量地还原铈至铈(Ⅲ)比氧化铈至铈(Ⅳ)容易实现。

用 X 射线计数法可以快速测定溶液中铈浓度, 但当溶液中含有一定量镧时, 干扰铈的测定。我们根据铈回收工艺溶液的具体情况拟定了以铈(Ⅲ)形式直接分光光度测定铈含量的方法。在 0.5N 左右的硝酸介质中, 用 10% 盐酸羟胺在加热下还原铈至铈(Ⅲ), 用 2 厘米液槽, 以水作参比液, 在 565 毫微米处进行测量。实验了还原铈的最佳条件及干扰情况, 并用合成样品测定了方法的精密度。

二、实验部分

1. 仪器和试剂

72 型分光光度计 2 厘米比色槽。

硝酸 二级, 0.5N。

盐酸羟胺 二级, 10% 的水溶液。

铈标准溶液 准确称取金属铈约 2 克, 溶解于 1:3 的盐酸中, 以少量浓硝酸赶尽盐酸, 用 4N 硝酸稀释至 100 毫升容量瓶中, 此溶液每毫升含铈约 20 毫克。

2. 条件试验

(1) 实验步骤 准确移取 10 毫克铈标准溶液于 10 毫升容量瓶中, 依次加入 2 毫升 0.5N 硝酸, 1 毫升 10% 盐酸羟胺溶液, 摇匀后移至沸水浴中加热 10 分钟, 冷却后, 以 0.5N

硝酸稀释至刻度, 摇匀, 将溶液转入 2 厘米液槽中, 以水作参比溶液, 在 72 型分光光度计上于 565 毫微米处测定吸光度。

(2) 铈(Ⅲ)的吸收曲线 按上述操作步骤, 以 10 毫克铈观察了铈(Ⅲ)和试剂空白在 480—640 毫微米间的吸收曲线, 结果如图 1 所示。

从图 1 可见, 铈(Ⅲ)在 565 和 602 毫微米处均出现吸收峰, 而空白的吸收很小, 均近于零, 我们选在 565 毫微米处进行测定。

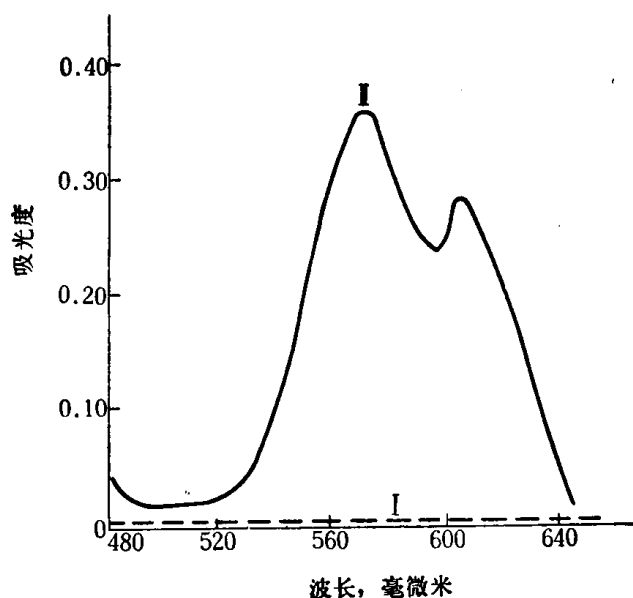


图 1 在约 0.6N 硝酸中铈(Ⅲ)的吸收曲线

I——空白吸收曲线; II——10 毫克铈(Ⅲ)的吸收曲线。

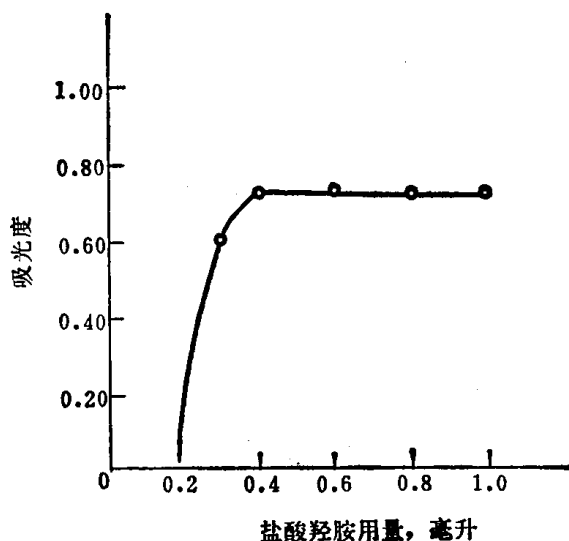


图 2 还原剂用量的选择

(3) 还原剂用量的选择 用 10% 盐酸羟胺作还原剂, 在酸度为 0.6N 左右的硝酸介质中, 观察了还原 20 毫克铈所需要的还原剂用量, 结果如图 2 所示。

从图 2 看出: 加入 0.4 毫升盐酸羟胺已能定量地还原 20 毫克铈, 我们选用加入 1 毫升 10% 盐酸羟胺。

(4) 硝酸浓度对还原的影响 移取含铈量为 12 毫克的铈标准溶液 4 份于 4 个小烧杯中, 在电炉上缓慢蒸发至近干, 冷却后, 分别用 0.1、0.5、1.0、1.5N 硝酸溶解, 转移至 10 毫升容量瓶中, 各加入 1 毫升 10% 盐酸羟胺还原后, 分别用各自浓度的硝酸稀释至刻度, 以下按实验步骤进行测定, 结果如表 1 所示。

表 1 硝酸浓度对铈还原的影响

硝酸浓度, N	加入铈量, 毫克	检出铈量, 毫克	误差, %
0.09	12.42	12.42	0
0.45	12.42	12.42	0
0.90	12.42	12.42	0
1.35	12.42	12.47	+0.4

从表 1 可见, 在酸度为 0.09—1.35N 硝酸溶液中还原铈至铈(Ⅲ)是定量的, 还原的铈(Ⅲ)在过量还原剂存在下比较稳定, 但溶液酸度再高, 铈(Ⅲ)不稳定, 因此, 我们选择溶液酸度为 0.45N 左右进行还原。

(5) 还原时间的选择 按上述实验步骤, 观察了在沸水浴 (97°C 左右) 中, 还原铈的速率, 结果见图 3。

图 3 表明: 在沸水浴中加热还原, 5 分钟就能实现定量还原。我们选择在沸水浴温度下还原 10 分钟是合适的。

(6) 干扰试验 分别测定了某些单个和混合离子对测定铈的影响, 结果见表 2。

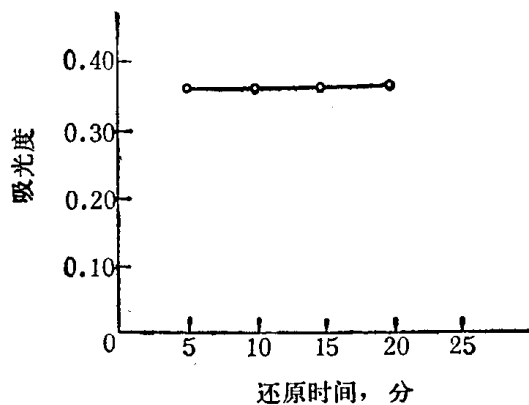


图 3 还原时间的选择

表 2 干扰试验

共存离子		加入铈量, 毫克	检出铈量, 毫克	偏差, %
离子	加入量, 毫克			
Ca (II)	10	12.42	12.35	-0.6
Fe (II)	0.8	12.42	12.44	+0.2
Mg (II)	10	12.42	12.44	+0.2
Cr (III)	0.04	11.38	11.46	+0.7
	0.10	12.42	12.50	+0.6
Ni (II)	1.0	12.42	12.42	0
Cu (II)	0.3	12.42	12.38	-0.3
	0.5	12.42	12.40	-0.2
混合杂质*	22.4	19.06	19.10	+0.2

* 混合杂质加入量为 10 毫克 Mg(II), 10 毫克 Ca(II), 0.8 毫克 Fe(II), 0.1 毫克 Cr(III), 1 毫克 Ni(II) 和 0.5 毫克 Cu(II)。

从表 2 可见: 10 毫升测定溶液中含有 10 毫克镁, 10 毫克钙, 0.8 毫克铁, 0.1 毫克铬, 1 毫克镍, 0.5 毫克铜对 19 毫克铈的测定无显著影响。

三、标准曲线的绘制

准确移取 0、4.00、8.00、12.00、16.00、20.00 毫克铈标准溶液于 6 个 10 毫升容量瓶中, 以下操作同实验步骤, 绘制标准曲线如图 4 所示。

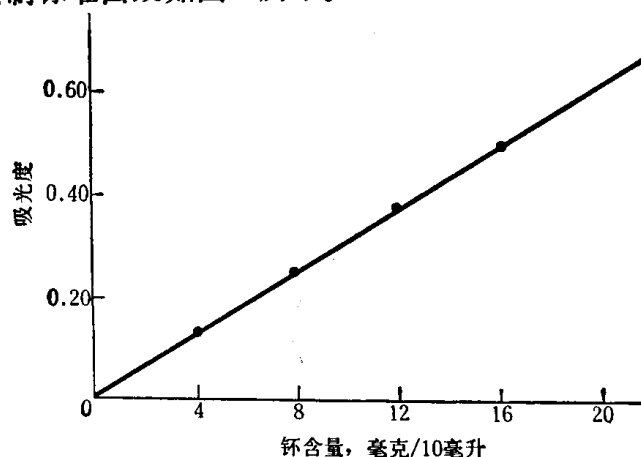


图 4 铈(III)的标准曲线

四、推荐的样品分析步骤

准确移取 0.1—2.0 毫升样品溶液(含钚量 2—100 克/升)于 10 毫升容量瓶中, 以下步骤同标准曲线的绘制, 按下式计算样品中钚含量。

$$\text{Pu 克/升} = \frac{C}{V}$$

式中: C ——从标准曲线上查得的钚含量(毫克);

V ——取样体积(毫升)。

五、精密度实验

按推荐的样品分析步骤, 用合成样品测定了方法的精密度, 合成样品中杂质的加入量与混合干扰同。结果列于表 3。

表 3 精密度实验

序 号	加入钚量, 毫 克	杂质总量, 毫 克	测 得 钚 量, 毫 克	平 均 值, 毫 克	标 准 偏 差	精 密 度, ±%
1	3.79	4.48	3.79, 3.90 3.79, 3.85 3.90, 3.85	3.85	±0.05	1.3
2	19.06	22.40	19.06, 19.10 19.15, 19.20 19.08, 19.25	19.14	±0.07	0.4

表 3 表明: 溶液中存在有相当于钚量 1/2 的钙、镁, 1/20 的镍, 1/25 的铁, 1/40 的铜和 1/200 的铬(Ⅲ)时, 测定结果的精密度仍在 ±2% 以内。

参 考 资 料

[1] G. M. Allison, AEOL-1371(1961)。

[2] O. J. Wick(美), 钚手册, 212科技图书馆《钚手册》翻译组译, 1972年(内部资料)。

X射线计数法测定钚

赵潭光 于长贤 董俊明 谢金鱼

前 言

在热铀水法处理工艺流程中, 对钚的检测是防止流失及维护核安全的重要环节。因此要求具有快速、准确的检测方法。经复杂的化学处理、费时较多的 α 测量和电位滴定等方

法,是不能满足要求的。高浓铀虽可直接用比色法进行测定,但铀的价态容易发生变化而难于应用。不受化学状态约束、无需进行化学处理的X射线计数法则显示出了独特的优越性。铀衰变过程中产生的X射线的穿透能力远比 α 粒子强,其丰度比 γ 射线或由 α -n反应产生的中子丰度高四百倍以上^[1]。因此,可以密闭测量并可达到较高的灵敏度。但由于X射线的发生率仅为 α 衰变的4%、能量较低以及裂变产物的 β 、 γ 放射性干扰等原因,此方法的灵敏度还远不如 α 测量法。

利用X射线计数法测定铀浓度为 10^{-1} 克/升和克/升量级的样品,相对标准偏差分别为 $\pm 0.5\%$ 和 $\pm 0.3\%$,误差分别为2%和1%(以电位滴定法为准)。该方法已成功用于流液分析^[2]。

简要原理及装置

铀-239经 α 衰变成为铀-235,铀-235在退激过程中放出平均能量为17千电子伏的X射线^[3],其发生率为 α 衰变的4%。因此,可以通过测量X射线达到定量铀的目的。本实验的装置如图1所示。

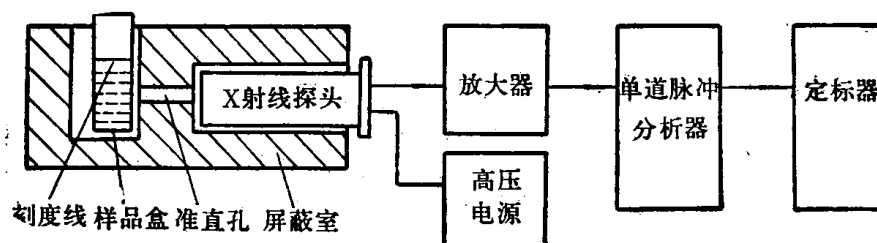


图1 测量装置示意图

装置内X射线探头中的晶体厚为1毫米的碘化钠(铯)闪烁晶体,这样薄的晶体可以对X射线获得较高的探测效率,而对裂变产物的高能 γ 射线(其主要成分的能量为几百千电子伏)则效率很低。样品盒采用轻元素构成的材料,以减少吸收损失。样品厚度及样品与探测器之间的几何位置应严格一致,以保证准直后有效测量体积固定,这样,计数率与铀浓度成正比而与取样量(超过刻度线)无关。

实 验 部 分

一、仪器和试剂

1. 仪器 FJ-421 型单道 γ 谱仪。

屏蔽室 自制,(不锈钢壳,内部灌铅)。

有机玻璃样品盒 自制,样品厚6毫米。

2. 试剂 铀-239标准溶液 自提纯,以电位滴定法标定。

镅-241溶液和铀溶液 由工业品提纯,以电位滴定法标定。

^{241}Am 、 ^{137}Cs 、 ^{95}Zr - ^{95}Nb 及 ^{106}Ru - ^{106}Rh 溶液,由废液中提取,物理测量标定(β 射线绝对测量标定)。

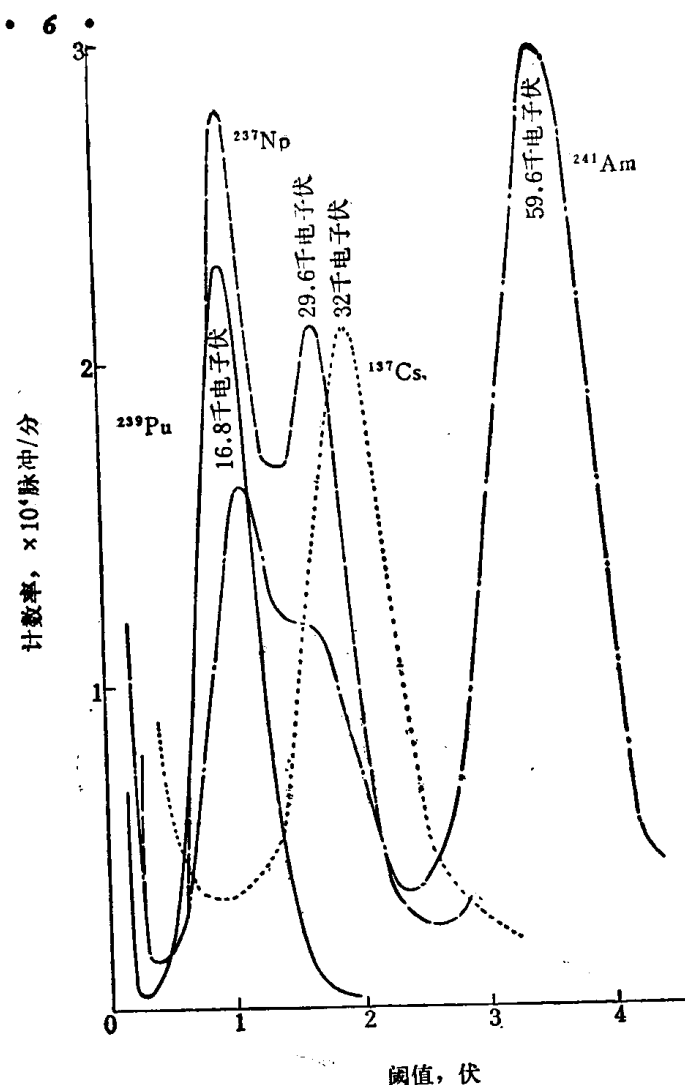


图2 钚-239、镎-237、镅-241和铯-137的射线能谱图

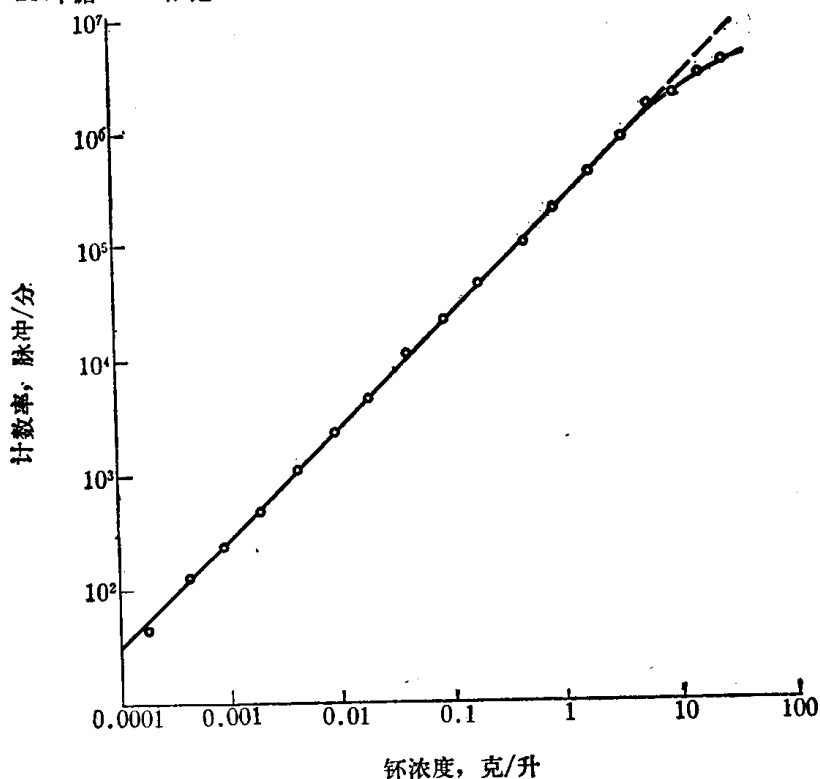


图3 标准曲线

硝酸、硫酸、草酸、高锰酸钾、硝酸钠及硝酸铁均为二级试剂。
磷酸三丁酯，三级。煤油，工业品。

二、条件实验

1. 钚-239的X射线能谱 对钚-239、镅-241、镎-237、及铯-137诸同位素的X射线和低能 γ 射线作了微分谱(图2)。由后三种元素的诸能量(已知)，可以得出钚-239的X射线能量为16.8千电子伏，与文献报道的平均能量为17千电子伏相符合^[3]。

整个实验所选择的谱仪工作条件为：高压860伏，放大80倍，测钚-239时，甄别阈0.4伏，道宽1.4伏。

2. 标准曲线 用1N硝酸配制成 10^{-4} —30克/升的一系列钚标准溶液，测定系列中各溶液的计数率，以钚浓度对计数率作图(图3)。在2克/升以下线性良好，2克/升以上线性变坏是由于钚本身对X射线的吸收所致。

3. 样品盒壁厚对X射线测量的影

响 固定外加钷源, 测量不同厚度的有机玻璃对射线的吸收, 结果绘于图 4。由图 4 可以看出, 为了减少由于吸收造成的损失, 应尽量降低样品盒壁厚。本实验选用 1 毫米壁厚的样品盒。

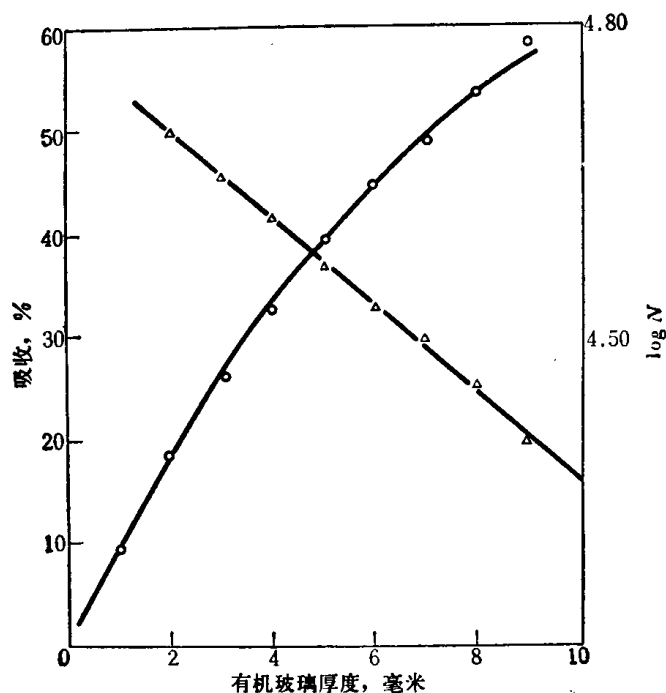


图 4 有机玻璃对 X 射线的吸收

○——吸收曲线;

△—— $\log N$ 曲线 (N 为测得的计数率)。

4. 介质对 X 射线测量的影响

(1) 介质浓度的影响

(i) 硝酸浓度的影响 所测样品厚度为 6 毫米(以下实验相同), 含钷浓度相同, 而介质(硝酸)浓度不同时, 测得数据列入表 1。

表 1 硝酸对 X 射线的吸收

硝酸浓度, M	≈ 0.1	1	2	3	5	7
计数率, $\times 10^4$ 脉冲/分	2.604	2.582	2.566	2.545	2.503	2.438
吸收, %	0	0.83	1.46	2.27	3.89	6.46

(ii) 磷酸三丁酯 (TBP) 浓度的影响 固定外加钷源, 测量不同浓度的 TBP-煤油溶液对射线的吸收, 结果列入表 2。

表 2 TBP 对 X 射线的吸收

TBP 浓度, %	0	5	10	20	30	40
计数率, $\times 10^4$ 脉冲/分	2.334	2.309	2.298	2.252	2.213	2.159
吸收, %	0	1.01	1.55	3.52	5.18	7.58

在表 1 和表 2 中, 分别定硝酸浓度接近 $0.1M$ 和 TBP 浓度为零时的吸收为零。由这两表可见, 当介质浓度变化不大时, 其浓度变化对测量结果的影响可忽略。

(2) 介质厚度的影响

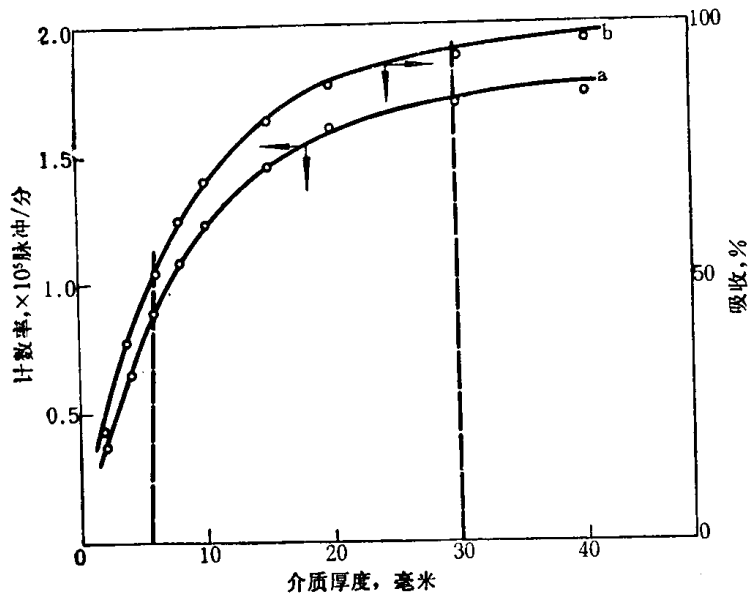


图 5 介质厚度对 X 射线的影响

定厚度时, 吸收是恒定的。因此, 若在样品厚度小于 30 毫米的情况下进行测量, 必须使样品厚度一致。本方法选用厚度为 6 毫米而没有选大于 30 毫米者, 目的是减少取样量。

5. 杂质对 X 射线测量的影响

(1) 样品中钠、锰、铁、铀等金属离子对 X 射线的吸收

在铀浓度相同[0.3 克(铀)/升]的溶液中, 分别加入各种杂质离子, 测其计数率, 结果绘于图 6。由图 6 可以看出, 吸收随原子序数的增加而增加。样品中若存在大量金属离子, 尤

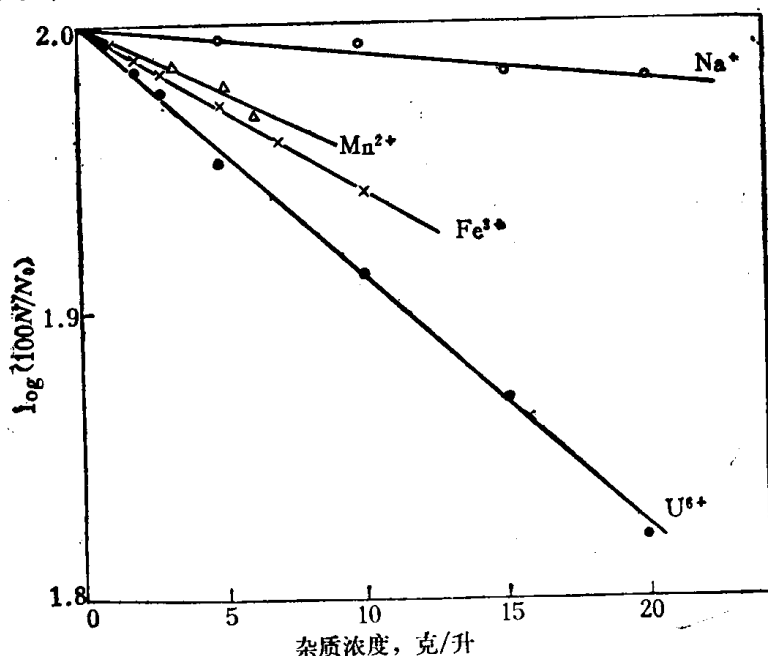


图 6 金属离子对 X 射线的吸收

N ——含有杂质离子的铀溶液计数率;

N_0 ——不含杂质离子的铀溶液计数率

铀浓度不变(0.3 克/升), 逐渐增加铀溶液厚度, 计数率与厚度的关系曲线为图 5 曲线 a。固定外加铀源, 逐渐增加吸收液(1M 硝酸)的厚度, 吸收率与厚度的关系曲线为图 5 曲线 b。

由图 5 曲线 a 可以看出, 由于介质的吸收, 铀溶液厚度增加至 30 毫米以上时, 计数率接近饱和。由曲线 b 可见, 介质(1M 硝酸)的半吸收厚度约等于 6 毫米, 厚度达 30 毫米以上时, 吸收 95% 以上。两条曲线均说明溶液厚度对吸收的影响是很大的。但当固

其是重金属离子时,必须用相应的工作曲线加以校正,才能使结果准确。

(2) 样品中硫酸及草酸对测量的影响

实验数据列入表 3 和表 4。数据说明硫酸有一定的影响,但含量小于 $0.05M$ 时可以忽略;草酸的影响是很小的,在 45 克/升以下,没有明显影响。

表 3 硫酸对 X 射线的吸收

硫酸浓度, M	0	0.05	0.1	0.25	0.5	1
计数率, $\times 10^5$ 脉冲/分	1.611	1.584	1.577	1.558	1.501	1.422
吸收, %	0	1.7	2.1	3.3	6.8	12

表 4 草酸对 X 射线的吸收

草酸浓度, 克/升	0	10	30	45
计数率, $\times 10^5$ 脉冲/分	1.740	1.731	1.735	1.729
吸收, %	0	0.52	0.29	0.62

6. 裂变产物 γ 射线干扰的消除 利用双道扣除法可以对裂变产物的干扰加以扣除。其原理和扣除方法如下:

(1) 单一裂变产物干扰的消除

铀的测量道位(第一道)所测计数率 N_1 等于铀本身计数率 N 加干扰元素在第一道的贡献 N_{fp} 。

$$N_1 = N + N_{fp} \quad (1)$$

干扰元素在第一道的贡献与其在第二道的计数率成正比,

$$\text{即 } N_{fp} = K \cdot N_2 \quad (2)$$

(2) 式中 K 为比例系数, N_2 为在第二道测得的计数率(裂变产物在第二道的计数率)。将(2)式代入(1)式得:

$$N = N_1 - K N_2 \quad (3)$$

N_1 和 N_2 是对样品的实测数据, K 是予先用已知量的裂片求得的,因此,可以根据(3)式算出铀的计数 N , 从而得到铀的含量。

(2) 混合裂变产物(锆、铌、钽、钨)干扰的消除

固定第一道的测量条件,使第二道道宽不变(或采用积分档),改变第二道的甄别阈(V),则可分别测得各裂变产物的 K - V 曲线。适当地选择测量条件,可以使各条曲线相交于一点。本实验采用积分测量,所得 K - V 曲线如图 7 所示。在其交点条件下,各裂片元素对铀-239 道的贡献是相同的。因此,测得裂变产物在第二道总的计数率 N_2 和第一道的总计数率 N_1 , 就可以按(3)式求出铀的净计数率 N , 进而查得铀的含量。本实验的 K 值为 0.24。

以表 5 的工作条件对 ^{95}Zr - ^{95}Zr 、 ^{106}Ru - ^{106}Rh 及混合干扰进行的验证,数据分别列入表 6、7、8。

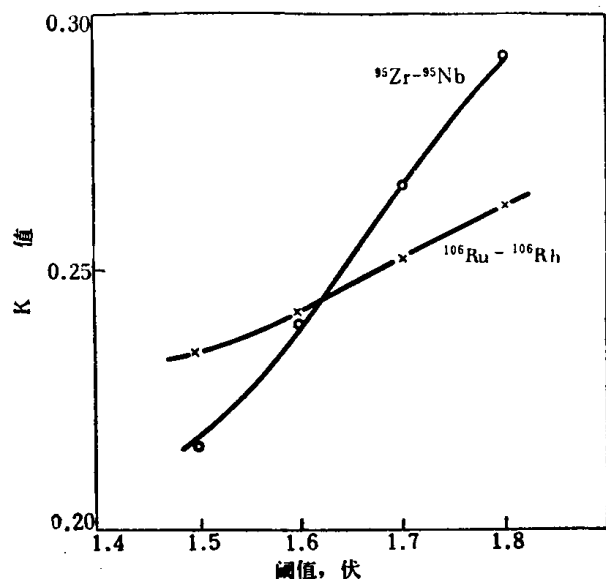


图7 干扰元素的 K-V 曲线

表5 仪器工作条件

道 位	第一道	第二道
甄 别 阈	0.4 伏	1.62 伏
道 宽	1.4 伏	积 分
高 压	860 伏	860 伏
放 大 倍 数	80	20

表6 ^{95}Zr - ^{95}Nb 对 X 射线测量的影响

^{95}Zr - ^{95}Nb , $\times 10^{-3}$ 毫克镭当量/毫升	加入钷计数率, $\times 10^5$ 脉冲/分	第一道计数率, N_1 , $\times 10^5$ 脉冲/分	第二道计数率, N_2 , $\times 10^5$ 脉冲/分	$N_1 - KN_2$	相对偏差, %
0.34	1.352	1.416	0.320	1.339	-0.96
1.70	1.352	1.479	0.591	1.337	-1.11
8.50	1.352	1.585	1.012	1.342	-0.74

表7 ^{106}Ru - ^{106}Rh 对 X 射线测量的影响

^{106}Ru - ^{106}Rh , $\times 10^{-3}$ 毫克镭当量/毫升	加入钷计数率, $\times 10^5$ 脉冲/分	第一道计数率 N_1 , $\times 10^5$ 脉冲/分	第二道计数率 N_2 , $\times 10^5$ 脉冲/分	$N_1 - KN_2$	相对偏差, %
0.16	1.010	1.041	0.152	1.004	-0.60
0.30	0.8327	0.8336	0.278	0.8269	-0.70
0.60	1.095	1.216	0.586	1.075	-1.8
1.50	1.095	1.356	1.428	1.013	-0.74

表8 混合裂变产物对 X 射线测量的影响

^{95}Zr - ^{95}Nb , $\times 10^{-3}$ 毫克镭当量/毫升	^{106}Ru - ^{106}Rh , $\times 10^{-3}$ 毫克镭当量/毫升	加入钷计 数率, $\times 10^5$ 脉冲/分	第一道计数 率 N_1 , $\times 10^5$ 脉冲/分	第二道计数 率 N_2 , $\times 10^5$ 脉冲/分	$N_1 - KN_2$	相对偏差, %
0.29	0.22	0.8426	0.8768	0.1628	0.8377	-0.58
1.34	0.58	0.8679	0.9030	0.1670	0.8629	-0.57
2.83	1.00	0.8679	1.029	0.7316	0.8534	-1.7

从表6、7可以看出： ^{95}Zr - ^{95}Nb 的强度小于 8.5×10^{-3} 毫克镭当量/毫升时，所引起的误差小于1%， ^{106}Ru - ^{106}Rh 的强度小于 1.5×10^{-3} 毫克镭当量/毫升时，所引起的误差小于5%，钆、铈引起的误差是比较大的。从表8可以看出： ^{95}Zr - ^{95}Nb 强度小于 2.8×10^{-3} 毫克镭当量/毫升， ^{106}Ru - ^{106}Rh 强度小于 1×10^{-3} 毫克镭当量/毫升时，共同引起的误差小于2%，这说明共同干扰的贡献系数 K 值选择得合理。裂变产物引起的误差多为负值，这是因为高能 γ 射线产生的大脉冲促使放大器阻塞和过载引起漏计造成的。裂片引起漏计的实验数据

列入表 9。

表 9 仪器的漏计

$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$, $\times 10^{-3}$ 毫克镭当量/毫升	$^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$, $\times 10^{-3}$ 毫克镭当量/毫升	钪计数率 N , $\times 10^4$ 脉冲/分	$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$, $^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$ 总计数率 N_f , $\times 10^4$ 脉冲/分	实测得的 $N+N_f$, $\times 10^4$ 脉冲/分	漏计, %
0.29	0.22	8.679	0.419	9.030	0.75
1.34	0.58	8.679	1.770	10.29	1.5
2.83	1.00	8.679	3.835	12.16	2.8

从表 9 可见, 当 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 大于 1.3×10^{-3} 毫克镭当量/毫升, $^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$ 大于 0.5×10^{-3} 毫克镭当量/毫升时, 漏计是需加以校正的。

三、方法的准确度

1. 实际样品测量 对工艺样品进行测量, 与电位滴定法结果进行比较, 数据列入表 10。

表 10 样品对照测量结果

样 品 名 称	序 号	X 射线计数法结果*, 克/升	电位滴定法结果, 克/升	相 对 偏 差, %
112	1	0.481	0.5045	-4.66
	2	0.553	0.5774	-4.20
	3	0.593	0.6142	-3.45
	4	0.576	0.6081	-5.28
	5	0.570	0.5943	-4.09
412	1	6.65	6.876	-3.29
	2	7.20	7.512	-4.15
	3	6.78	7.073	-4.14
	4	7.15	7.377	-3.08
	5	7.53	7.910	-4.80
417	1	6.53	6.757	-3.36
	2	6.93	7.146	-3.02
	3	7.21	7.366	-2.12
	4	7.55	7.770	-2.83
	5	6.13	6.307	-2.81

* X 射线法是以纯钪标准曲线得到的结果。

从表 10 数据看出, X 射线法结果比电位滴定法偏低 3—5%, 原因是: “412” “417” 样品中含铁离子 4 克/升, 铁的吸收造成了结果偏低; 112 样品中除含有 0.2 克/升的铁以外, 裂片的放射性也是较强的(总强度在 10^{-3} 毫克镭当量/毫升)。这里偏低较多是由于杂质吸收和仪器漏计双重因素造成的。

采用相应的工作曲线、稀释等措施后, 所测结果列入表 11。

从表 11 可看出, 测量“112”样品, 误差小于 2%, 测量“412”和“417”样品, 误差小于 1%。

2. 样品加入回收 在含量为 10^{-1} 克/升量级的工艺样品中, 加入不同量的钪, 回收结果见表 12。

表 11 实际样品校正测量结果

样品名称	序 号	X射线计数法结果, 克/升	电位滴定结果, 克/升	相 对 偏 差, %	备 注
112	1	0.501	0.5045	-0.69	1)
	2	0.574	0.5774	-0.59	
	3	0.613	0.6142	-0.20	
	4	0.601	0.6081	-1.17	
	5	0.591	0.5943	-0.56	
412	1	6.83	6.876	-0.67	2)
	2	7.49	7.512	-0.30	
	3	7.09	7.073	+0.24	
	4	7.44	7.377	+0.85	
	5	7.83	7.910	-1.01	
417	1	6.78	6.757	+0.34	2)
	2	7.19	7.146	+0.62	
	3	7.43	7.366	+0.87	
	4	7.79	7.770	+0.26	
	5	6.29	6.307	-0.27	

1) 相应的工作曲线(加入铁,未加入裂片元素)。

2) 样品用 1M 硝酸稀释 10 倍后测定。

表 12 在 5 毫升样品中重加钪的回收率

样品名称	样品中钪含量, 克/升	加入钪量, 毫 克	测得总钪浓度, 克/升	回收钪量, 毫 克	回 收 率, %
112	0.396	0.885	0.573	0.885	100
112	0.396	0.885	0.572	0.880	99.4
112	0.391	1.77	0.750	1.80	102
404	0.480	0.500	0.580	0.500	100
404	0.333	0.885	0.513	0.900	102
404	0.392	0.885	0.571	0.895	101

四、方法精密度

对两种不同浓度的工艺样品,进行六次测定,计算均方偏差,结果列入表 13。

表 13 测量样品的精密度

样品名称	测量结果, 克/升	平均结果, 克/升	偏 差, 克/升	相对标准偏差, %
112	0.485	0.485	0	±0.5
	0.480		-0.005	
	0.486		+0.001	
	0.486		+0.001	
	0.484		-0.001	
	0.487		+0.002	
412	5.91	5.90	+0.01	±0.3
	5.91		+0.01	
	5.92		+0.02	
	5.90		0	
	5.88		-0.02	
	5.88		-0.02	