

CNIC-01306
BRIUG-0045

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

环境水和铀矿石中 ^{210}Po 的测量

DETERMINATION OF ^{210}Po IN ENVIRONMENTAL
WATER AND URANIUM ORE

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01306 BRIUG-0045: 环境水和铀
矿石中 ^{210}Po 的测量/顾鼎祥等著. —北京: 原子能出版社,
1998. 12

ISBN 7-5022-1929-3

I. 中… II. 顾… III. 核技术-中国-研究报告 IV.
TL-2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1998) 第 34431 号

原子能出版社, 1998

原子能出版社出版发行

责任编辑: 郭向阳

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 mm 1/16 印张 1 字数 19 千字

1998 年 12 月北京第一版 1998 年 12 月北京第一次印刷

印数: 1—200

定价: 5.00 元



顾鼎祥：核工业北京地质研究院高级工程师。1964 年毕业于中国科学技术大学放射化学系。

GU Dingxiang: Senior engineer of Beijing Research Institute of Uranium Geology, CNNC. Graduated from Department of Radiochemistry University of Science and Technology of China in 1964.

环境水和铀矿石中 ^{210}Po 的测量

顾鼎祥 胡小华 潘景荣

(核工业北京地质研究院, 100029)

摘 要

报道了 6 L 水样中用浓 HCl 酸化, Fe^{3+} 作载体, 加氨水在 pH 9 时沉淀 ^{210}Po , 以及 0.1~0.5 g 矿样用 Na_2O_2 , NaOH 熔融后加 Fe^{3+} 为载体, 用 HCl 中和到约 pH 9, 二者生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀离心过滤, 用 HCl 溶解, 控制酸度为 0.2~0.4 mol/L, 加过量 50~100 mg 抗坏血酸还原 Fe^{3+} 并保护镀片, 在 70 °C 时电动搅拌自镀 3 h, 在低本底 α 装置上测量 ^{210}Po 的 5.301 MeV α 粒子, 经空白、探测器效率和全流程回收校正后, 得到样品的 ^{210}Po 比活度。分析了自来水、新鲜降雪和护城河冰块等天然水和铀矿石、地表土壤中的 ^{210}Po 比活度。证明了 650 °C 时短时间碱法熔矿中 ^{210}Po 的升华作用可不考虑, 其后的提取液中和时产生的硅胶不影响 ^{210}Po 的自镀。水体的全程回收率达 95.3%~97.7%, 矿石样品的回收率为 $(97.8 \pm 1.3)\%$ 。对低至 $4.8 \times 10^{-4} \text{ Bq/L}$ 的自来水的相对标准偏差在 20% 以内。

Determination of ^{210}Po in Environmental Water and Uranium Ore

(In Chinese)

GU Dingxiang HU Xiaohua PAN Jingrong

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, CNNC, 100029)

ABSTRACT

6 L of water sample is acidified with HCl, then add Fe^{3+} as carrier and precipitate ^{210}Po at pH 9 with NH_4OH . 0.1~0.5 g solid sample is fused with Na_2O_2 and NaOH, and leached, add Fe^{3+} as carrier, adjust to about pH 9 with HCl. Both the precipitation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ are centrifuged, dissolved in HCl and adjust the acidity between 0.2~0.4 mol/L. Add excessive 50~100 mg of ascorbic acid for reducing Fe^{3+} and protect the disc, then spontaneously deposit for 3 h at temperature of 70 °C. Then the disc is determined by a low level α counting system for the α particles of 5.301 MeV of ^{210}Po . After the background is corrected, detect the efficiency and overall recovery. In this way, the specific activity of ^{210}Po is obtained. 0.03~33 Bq of ^{210}Po can be spontaneously deposited quantitatively. The specific activity of ^{210}Po in tap water, fresh snow, ice from river, uranium ore, uranium-bearing rock and soil are determined. The experiment shows that the sublimation of ^{210}Po within the short time of alkali fusion at 650 °C can be neglected and the silica gel forming within the leaching solution be neutralized has no effect on spontaneous deposit of ^{210}Po . The overall recovery of water samples are 95.3%~97.7% and of ore samples are $(97.8 \pm 1.3)\%$. For tap water samples, its activity is as low as 4.8×10^{-4} Bq/L, the relative standard deviation is less than $\pm 20\%$.

引言

^{210}Po 是 ^{238}U 系的最后一个放射性成员, 它是半衰期为 138.4 d, 能量为 5.301 MeV 的 α 粒子发射体, 属于极毒的放射性核素, 广泛存在于岩石和土壤中。随着其母体, 尤其是 ^{222}Rn 的扩散和迁移, 使它成为水体、空气和生物体中普遍存在的放射性核素之一。

水中 ^{210}Po 比活度的测量, 不仅能对铀的存在、迁移和成矿规律提供有用的信息, 而且对环境放射性的调查和治理都很重要。在 1983 年原核工业部和城乡环境保护部联合完成的“长江水系放射性水平调查”中, ^{210}Po 和 ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K 被定为五个被查天然放射性核素^[1]。由于只要 2~3 a, ^{210}Po 就能和其母体 ^{210}Pb 平衡, 所以分析中干扰较少, 测量下限较低的 ^{210}Po 比活度可以代表铀矿石和大多数固体环境样品中 ^{210}Pb 的比活度。

^{210}Po (^{210}Pb) 是几十年范围内的地质沉积物(高山积雪、冰层、河湖床沉积)年代测量的理想指示物; ^{206}Pb 是铀-铅年代法测量的重要参数, 但有很大一部分 ^{206}Pb 是由 ^{210}Pb 衰变生成的, 所以通过样品中 ^{210}Po 的定量测定, 能获得可靠的 ^{210}Pb 的活度, 为在地表进行找矿评价, 铀矿场的后生变化, 尤其是提高铀-铅年龄的解释和正确应用开创了新的思路。

自从 1910 年居里夫人等用铜片自镀法首次实现了 ^{210}Po 的分离和测量后, 国外 ^{210}Po 的分析已有大量的报道^[2~4]。国内张庆文^[5]、吴铁民^[6]等分别研究了 ^{210}Po 在银片和铜片上的自镀条件, 用于化探样品的“钋法找矿”。水体中 ^{210}Po 的富集先是用蒸干法和碳酸钙沉淀法^[7], 以后用氢氧化物载体法, 如文献^[1]中用 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 双载体载带。肖功顺^[8]报道了用 H_2SO_4 作水样的酸化介质, 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 载带 ^{210}Po 可得到最佳回收率。本文试验了铜片和银片上自镀以及氢氧化物载体回收的条件, 否定了 Mg^{2+} 在富集载带中的作用, 并对 H_2SO_4 介质的优越性提出了异议, 简化了方法, 节省了能源。

由于金属钋在高温下升华, 对固体样品尤其是矿石样品进行分解时, 普遍采用酸法溶解。本文在证实了 650 °C 时用 Na_2O_2 和 NaOH 快速熔融, ^{210}Po 的升华可忽视的前提下, 采用了这种能使各种岩性完全分解的相对快速简便的方法。还证明了样品溶液中的硅胶对自镀没有影响。

1 设备、材料和试剂

1.1 自镀装置

可拆卸的聚四氟乙烯镀片盘(见图 1), 直径 20 mm, 由底盘和环形盖二部分组成, 二者用螺纹旋紧, 底盘侧有一带螺纹的直径 4 mm 的孔。盖子中央有直径 18 mm 的孔, 侧部有三个直径 4 mm 的小孔。按

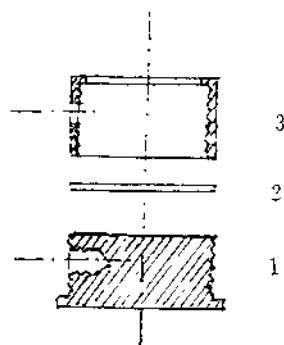


图 1 镀片盘

1. 有侧孔的底盘; 2. 镀片; 3. 有侧孔的环形盖子。

镀片的厚度不同在旋紧时使其中一个孔和底盘侧孔相对,孔中拧入直径 4 mm 的聚四氟乙烯搅棒,棒的另一端固定在微型玩具电动机的轴上,镀片随盘竖立在溶液中,电动机由 3 V 整流直流电源供电,通过电位器可调节转速以免溶液飞溅。

1.2 离心机

LD4—2 型,带 50 ml 离心管

1.3 电热恒温水浴锅 (4 孔)

1.4 六路低水平 α 测量仪

1.5 镀片

约 0.1 mm 的纯铜片或银片,加工成直径 20 mm 的圆片,背面涂耐热耐酸清漆。使用时铜片须在 0.5~1 mol/L HCl 中浸泡几秒钟使表面活化和去污。

1.6 ^{210}Po 标准溶液

与子体 ^{210}Po 平衡的标准 ^{210}Pb (PbSO_4 粉末),制成 1 mol/L HCl 介质的比活度约为 0.4 Bq/g 至 16 Bq/g 的几个标准溶液。用带毛细管的聚乙烯小滴瓶在分析天平上用差减法分取溶液。

1.7 其它试剂均为分析纯

2 分析流程

2.1 水样的富集

2.1.1 按每升水样加 2 ml 浓 HCl 酸化 (若 $\text{pH} > 2$, 补加 HCl), 澄清后取 6 L 水注入大烧杯 (必要时用快速定性滤纸过滤), 加含 100 mg Fe^{3+} 的 FeCl_3 溶液后边搅拌边加 15 ml 浓氨水, 此时 pH 值大约为 9.0, 每隔 20~30 min 搅拌 1 min, 搅 2~3 次后就可使上层清液接近水样原来的颜色。

2.1.2 放置澄清后用虹吸法吸取并弃去上层清液, 剩下 200~300 ml 溶液和沉淀, 用离心法分离, 沉淀转入作为自镀池的 100 ml 小烧杯中, 用 1~2 ml 1+1 HCl 和少量水洗大烧杯和离心管, 并入小烧杯 (若有未溶完的氢氧化物沉淀, 可补加几滴 HCl, 使其全部溶解), 再加 3 ml 1+1 HCl, 加水使总体积为 70~80 ml, 此时的 HCl 的酸度为 0.2~0.4 mol/L。

2.2 铀矿石的分解和富集

2.2.1 在刚玉坩埚中按 ^{210}Po 的含量称取 0.1~0.5 g 样品, 加约 3 g Na_2O_2 , 用玻棒搅匀后加约 2 g NaOH 再盖上约 2 g Na_2O_2 , 在已升温到 650℃ 的马弗炉中熔融成流体, 用 100~150 ml 热水提取, 用水和 1 ml 1+1 HCl 洗出坩埚 (用过的坩埚在 1+4 HCl 中煮沸后洗净, 在电热板上烘 1~2 h), 样品中先加 12~14 ml 浓 HCl, 后用精密 pH 试纸检测, 用 1+1 HCl 调到 $\approx \text{pH} 9$ (过量时补加几滴氨水), 按样品含 Fe 量 (目测样品颜色), 补加含 5~20 mg Fe^{3+} 的 FeCl_3 溶液, 充分搅拌。

2.2.2 样品用 50 ml 离心管离心分离, 弃去清液, 最终的沉淀用 1 ml 1+1 HCl 溶解, 转入用作自镀池的 100 ml 小烧杯中, 用 1 ml 1+1 HCl 和几 ml 水洗原烧杯和离心管后并入小烧杯, 补加 3 ml 1+1 HCl, 加水到 70~80 ml, 此时的 HCl 酸度为 0.2~0.4 mol/L。

2.3 自镀和测量

在制备好溶液的作为自镀池的小烧杯中少量多次加入粉末抗坏血酸并搅拌,直到溶液黄色完全褪去,再补加 50~100 mg,然后把小烧杯放入已恒温到 70 ℃的水浴池中,再把金属镀片装入聚四氟乙烯镀片盘中,活性面朝外,接上微型搅拌器,放入溶液中,调节好转速,盖上盖子,自镀 3 h。3 h 后取下镀片,水冲洗,滤纸吸干,空气中干燥。

2.4 镀片放入样品托盘中,按 ^{210}Po 活度的不同,在六路低水平 α 测量仪上测量 30 min 至 1400 min 之间。

3 含量计算

3.1 探测效率

把约 0.2 ml 的标准溶液 (约 0.5 Bq ^{210}Po , 其中 PbSO_4 载体约 30 μg), 分 5~10 次分散点滴在涂有高级耐热、耐酸清漆薄层的镀片上,每次清完后立刻在红外灯下烘干。用几个标准片分别多次测量六个探测器。按计数率和标准值算得探测效率 η , 此值在 28.9%~31.2% 之间。

3.2 本底

用试剂空白作全流程回收的镀片,然后测得各探测器的平均本底 B (试剂空白和仪器本底之和)。

水样 (用去离子水) 为 100 min 1.2~4.8 个计数, 平均 3.0。

矿石样品为 100 min 平均 8.9 个计数。

3.3 样品含量

样品含量按下面公式计数:

$$^{210}\text{Po} = \frac{K}{V \cdot R \cdot \eta \cdot e^{-\lambda t}} \left(\frac{N}{\tau} - B \right)$$

其中: ^{210}Po ——样品 ^{210}Po 比活度, 水样为 Bq/L, 固体样为 Bq/g;

N ——总的计数, 次;

τ ——测量时间, min;

B ——每分钟平均本底, 次/min;

V ——样品量, 水样为升, L; 固体样为克, g;

R ——全流程平均化学回收率, 不同性质、不同比活度的样品 R 值不同, %;

η ——相应探测器的探测效率, %;

λ —— ^{210}Po 的衰变常数, 取 $3.478 \times 10^{-6}/\text{min}$;

t ——从自镀结束到计数时间的中间值的间隔, min;

K ——常数, 当 ^{210}Po 用 Bq/g 和 Bq/L 表示时, $K = 1/60$ 。

4 条件实验

4.1 富集条件

4.1.1 水样的富集

文献[1]中用 500 mg Mg^{2+} 和 100 mg Fe^{3+} 作双载体, 在 pH 8~9 时用氢氧化物沉淀富

集 ^{210}Po 。本文中发现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀从 pH 11 开始, 用稀 HCl 中和法滴定 pH 12 时回收的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 说明 6 L 水中仅沉淀了加入量 (500 mg Mg^{2+}) 的 70%, 而 ^{210}Po 是二性元素, 在此 pH 值会使其回收率剧降^[8]。此外沉淀离心后即使用 pH 9 的水洗, 也会形成难于离心的胶状物。在 pH 9 时不论是否加 Mg^{2+} , 滴定 100 mg Fe^{3+} 在 6 L 水中回收的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HCl 用量相等。以上说明 Mg^{2+} 在氢氧化物富集时不起作用, 应该省去。用 0.5~3.3 Bq ^{210}Po 作全流程标准回收的结果也证实了此结论。见表 1。

表 1 载体对 ^{210}Po 回收率的影响

加入载体	镀片数	平均回收率 / % [*]
100 mg Fe^{3+} 和 500 mg Mg^{2+}	15	97.0 ± 5.2
100 mg Fe^{3+}	24	97.1 ± 4.7

* ± 号后的数字为均方差, 除另有说明外, 以下表同。

文献[8]中认为在加入载体 Fe^{3+} 以前, 水样用 H_2SO_4 酸化到 0.005~0.015 mol/L, 加热至沸后用氨水沉淀并再次加热, 可以得到最佳的 ^{210}Po 回收率 (96.8% 以上)。本文用 0.03~3.3 Bq ^{210}Po 作了 0.008 mol/L H_2SO_4 和 0.024 mol/L HCl 的对照实验, 没有发现有明显的差别 (见表 2)。

表 2 酸化介质对 ^{210}Po 回收率的影响

酸化介质	加热条件	镀片数	平均回收率 / %
0.008 mol/L H_2SO_4	二次加热至沸	12	97.4 ± 4.5
0.024 mol/L HCl	不加热	27	96.9 ± 5.2

由于水样采集后要立刻酸化, 故一般要放置一段时间后才取澄清液分析。 H_2SO_4 介质会使水样中一些重金属离子沉淀, 可能吸附和载带部分 ^{210}Po 而使结果偏低, 所以本文选用不加热又省能源又省力的 HCl 酸化法。

4.1.2 矿石样品的分解和富集

熔点仅 252 °C 的金属钋在 700 °C 便开始蒸发。若干钋的化合物在高温下也要升华。此外碱熔后的提取液在用 HCl 调到 pH 9 时会出现硅胶, 硅胶量决定于样品中的硅量 and 中和方法, 它对 ^{210}Po 的自镀是否有影响。为此, 几乎所有涉及固体样品 ^{210}Po 的定量分析的文献中样品分解都采用酸溶法, 如 HNO_3 , H_2SO_4 , HF 和 HClO_4 混和分解液法和 HCl, HF, HClO_4 分解法等。这些方法尽管可消除大部分 Si, 但样品分解时间很长, 在 HClO_4 冒尽白烟时也可能因局部高温而损失 ^{210}Po , 而且有些矿样的分解不完全。针对上述 ^{210}Po 升华和硅胶两个问题, 考虑到在 400~600 °C 时 Po 和 Na_2O_2 可熔融生成 Na_2Po 和 Na_2PoO_3 , 作了在 650 °C 碱熔法的回收实验。

在刚玉坩埚中称 0.1~1.0 g 花岗岩粉末 (含 ^{210}Po 0.0321 Bq/g, SiO_2 76.9%) 滴加 ^{210}Pb - ^{210}Po 平衡溶液约 0.1 g (≈ 0.25 Bq), 105 °C 烘干, 按和 2.2 和 2.3 中的方法熔矿后自镀和测量, 计算其回收率。同时用空白试剂熔融, 在热水提取前滴加上述标准溶液, 同法自镀和测量作为相对标准。结果见表 3。

表 3 中 9 号样损坏。硅胶量是自镀结束后在 100 ml 小烧杯中放置过夜使胶体沉降后胶面和液面高度比的估计值。

从表 3 中可见, 0.3~1.0 g 样品产生不同量的硅胶, 但回收率均在允许范围内。说明在上述熔矿条件下, 在大量熔剂存在时, 650 °C 高温下, 几分钟内, 烘干后附着在矿粉表面的 Po 盐的升华损失可不考虑, 那么在矿粉颗粒内部的 Po 盐的升华量也可不考虑。

表 3 中也可见, 即使胶体量达到自镀液的 3/5, 对自镀也没有明显影响, 但胶体太多, 自镀结束经冲洗后, 在镀片边缘仍会残留一些胶膜。由于本方法测量限很低 (见表 12), 即使含 ^{210}Po 0.012 Bq/g 的样品 (相当于 1 $\mu\text{g/g}$ 平衡铀), 取 0.5 g 样也能达到相当的计数和精度。

为了检查 2.2 节方法中 ^{210}Po 是否定量富集在氢氧化物沉淀中, 在离心分离时收集了 10 个样品的全部上层清液, 用 HCl 调到 0.2~0.4 mol/L, 分取 80 ml 至小烧杯中, 按 2.3 方法自镀和测量。换算成全部清液的计数率 n_3 后与该样品总计数率 N 比较, 可得 ^{210}Po 在氢氧化物中的沉淀效率 $D = (1 - n_3/N) \times 100\%$ 。其中 $N = n_1 + n_2 + n_3$, n_2 是经第一次自镀 (计数率 n_1) 后的溶液中立刻作第二次自镀的计数率。结果见表 4。

从表 4 中可见, 含 ^{210}Po 0.9~1.4 Bq 的 0.1~0.5 g 固体样品经碱熔后的氢氧化物可定量沉淀, 除个别损失 1% 外, 一般损失 0.1%~0.2%, 平均损失 0.27%。而第一次自镀回收率除个别样品为 94.4% 外, 其它均大于 97%, 平均为 $(97.8 \pm 1.3)\%$ 。

表 3 碱熔法和硅胶对 ^{210}Po 回收的影响

序号	花岗岩/g	加入 ^{210}Po /Bq	回收率/%*	平均回收率/%*	硅胶量
1	0	0.2395	102.4 $\pm$ 2.6	100.0 $\pm$ 2.1	无
2	0	0.2764	96.2 $\pm$ 5.9		无
3	0	0.2589	99.6 $\pm$ 5.4		无
4	0	0.2679	101.7 $\pm$ 1.9		无
5	0.1	0.2199	101.2 $\pm$ 5.0	97.5 $\pm$ 3.8	无
6	0.1	0.2046	93.7 $\pm$ 4.9		无
7	0.3	0.2489	111.2 $\pm$ 6.6	102.2 $\pm$ 5.7	1/20
8	0.3	0.2310	99.4 $\pm$ 1.0		1/5
10	0.3	0.2254	96.0 $\pm$ 2.4		1/5
11	0.5	0.2383	99.9 $\pm$ 6.0	100.6 $\pm$ 1.3	2/5
12	0.5	0.2372	98.8 $\pm$ 3.8		2/5
13	0.5	0.2252	102.4 $\pm$ 3.6		1/5
14	0.5	0.2222	101.5 $\pm$ 3.8		2/5
15	1.0	0.2224	102.9 $\pm$ 3.8	101.8 $\pm$ 1.4	3/5
16	1.0	0.2236	103.5 $\pm$ 2.6		3/5
17	1.0	0.2325	99.1 $\pm$ 3.2		3/5
18	1.0	0.2476	101.5 $\pm$ 1.7		3/5

* $\pm$ 号后是算术平均误差。

表 4 ^{210}Po 在氢氧化物中的沉淀效率和自镀回收率 (300 min 总计数)

序 号	样 品 号	第一次自镀 计数 n_1	第二次自镀 计数 n_2	自镀率 $\frac{n_1}{n_1 + n_2} \times 100\%$	上层清液 计数 n_1	总计数 N	沉淀效率 $D/\%$	第一次自镀回 收率(n_1/N)/%
1	P7	7193	77	98.9	19	7289	99.7	98.7
2	P8	7206	418	94.5	8	7632	99.9	94.4
3	S3	5112	94	98.2	3	5209	99.9	98.1
4	S4	5072	124	97.6	1	5197	100.0	97.6
5	S5	4767	127	97.4	7	4901	99.9	97.3
6	S6	4951	55	98.9	55	5061	98.9	97.8
7	S7	5332	49	99.1	12	5393	99.8	98.9
8	S8	5012	38	99.2	8	5058	99.8	99.1
9	S9	5099	76	98.5	4	5179	99.9	98.5
10	S10	4983	115	97.7	25	5123	99.5	97.3

4.2 自镀条件

4.2.1 自镀材料的选择

选用了三种铜片和一种银片, 用同一瓶标准 ^{210}Po 在 0.03~33 Bq 活度范围内以银片为准作了相对回收效率实验, 结果见表 5。

Cu-I, Cu-II 是市售的工业用铜片, Cu-III 是高纯铜片, 从表 5 中可知 Cu 片的回收率和 Cu 的纯度及光洁度有关, 高纯和镜面光洁度的 Cu 片与 Ag 片的回收率相同, 而纯度差或光洁度差的 Cu 片回收率偏低。本文中大部分用 Cu-III 和少量 Ag 片。

表 5 ^{210}Po 在不同自镀材料上的自镀效率

自 镀 材 料	镀 片 数	平 均 回 收 率 /%
Ag	12	100.0 ± 4.2
Cu-I	10	<90
Cu-II	27	95.7 ± 4.7
Cu-III	16	100.4 ± 3.2

4.2.2 温度、酸度、自镀时间和还原剂的影响

温度对 ^{210}Po 在 Cu 片上的自镀速度是很重要的, 高于 90 °C 时很快自镀完全, 但高温使 Cu 片加速溶解, 使结果降低且不稳定。本文中用的 3 Bq 标准溶液作了 HCl 酸度、时间和温度对 ^{210}Po 回收的影响实验, 结果见表 6。

表 6 不同条件下的自镀效率/%

时间/h	酸度/mol · L ⁻¹			
	0.2	0.5	1.0	2.0
1	78.6	59.9	57.8	75.2
2	79.7	74.1	75.4	62.7
3	87.8	74.7	76.8	70.5
4	95.2	86.6	83.9	67.6

(a) 自镀温度 40 °C

时间/h	酸度/mol · L ⁻¹			
	0.2	0.5	1.0	2.0
1	75.8	71.6	68.9	67.9
2	97.1	91.4	92.4	85.7
3	99.0	101.5	97.2	92.5
4	104.6	99.7	99.4	91.2

(c) 自镀温度 70 °C

时间/h	酸度/mol · L ⁻¹			
	0.2	0.5	1.0	2.0
1	65.5	68.0	52.9	71.2
2	89.0	87.8	86.2	82.3
3	94.0	93.0	93.6	90.8
4	101.5	97.4	92.6	90.8

(b) 自镀温度 60 °C

时间/h	酸度/mol · L ⁻¹			
	0.2	0.5	1.0	2.0
1	86.6	80.5	81.8	71.1
2	96.8	92.8	96.6	92.8
3	102.3	97.2	103.4	96.4
4	97.8	99.5	100.0	98.4

(d) 自镀温度 80 °C

表 6 中可见, 40 °C 时显然回收不完全, 60 °C 时 0.2~0.5 mol/L 酸度下 4 h 可达到完全, 而 70 °C 时 0.2~1.0 mol/L 酸度下 3 h 可自镀完全。

抗坏血酸的用量是十分关键的, 如果自镀液中存在少量氧化性离子 (如 Fe³⁺) 能使铜片溶下铜离子, 这不仅会带下部分已镀上的 Po, 使回收率下降和不稳定, 而且损坏镀片的光洁度, 影响 α 测量效率, 所以需要用足量的抗坏血酸作还原剂对铜片表面作保护。但在高温高酸度长时间作用下, 抗坏血酸会分解成棕黑色有机物, 从而失去对铜的保护作用, 而且其分解产物易附着在镀片表面, 阻止 Po 的沉积和影响 α 测量。所以抗坏血酸的用量不能太多。实验中发现过量 50~100 mg, 在酸度 2 mol/L, 70 °C, 3 h 自镀条件下, 溶液就明显变黄色; 80 °C 4 h 成深棕色; 4 mol/L 80 °C 以上会出现大量棕黑色微粒沉淀; 而 0.2~0.5 mol/L 时即使 90 °C 4 h 也未见抗坏血酸的明显分解。为此本文中选用 0.2~0.4 mol/L HCl 介质, 过量 50~100 mg 抗坏血酸, 70 °C 自镀 3 h。

4.2.3 Po 同位素和 Pb, Bi 的影响

国外有人认为, 由于 ²¹⁴Po, ²¹⁸Po 的自镀在开始 3 h 内使 α 计数升高, 所以建议样品自镀后最好在第二天测量。但实际上 ²¹⁴Po 和 ²¹⁸Po 及其在 ²¹⁰Pb 前的子体都是寿命很短的氡子体, 在水样富集和矿石分解时, 氡气已基本除去, ²¹⁴Po 和 ²¹⁸Po 及其它 ²¹⁰Pb 前的子体也在 3 h 内衰变尽了。自镀液中可能残留的 ²¹⁴Po 和 ²¹⁸Po 已不会造成对 ²¹⁰Po 测量的影响。表 7 列出了实测矿石样品中自镀后立刻测量的全部试样的结果。

表 7 中可见, 自镀后立刻计数和放置几小时或几天后计数的比较, 平均为 1.003 ± 0.043, 二者的差别完全在测量误差范围内。

表 7 制源后 3 h 内测量的影响

样品号	自镀结束到开始计数时间	测得值/Bq · g ⁻¹	自镀结束到开始计数时间	测得值/Bq · g ⁻¹	前后结果比较
WZ05	10 min	0.053	5 d 1 h	0.050	1.060
WZ06	10 min	0.127	5 d 1 h	0.129	0.984
WZ94	10 min	13.04	17 h 10 min	13.22	0.986
WZ91	25 min	0.164	4 h 25 min	0.157	1.045
WZ92	25 min	0.836	4 h 25 min	0.884	0.946
WZ93	25 min	2.859	4 h 25 min	2.873	0.995

也有人认为 ^{210}Pb , ^{210}Bi 也有部分自镀,尤其在铜片上,会使结果偏高。本文中任选了用 ^{210}Pb - ^{210}Po 标准液自镀的铜、银镀片各 2 片以及一组实测的矿石样品 (Cu 片),以当天计数率为相对标准 (100),作了不同放置时间后计数率变化的实验,结果见表 8 和表 9。

表 8 标准液镀片放置不同时间后的测量结果

样品号	材料	放置时间/d	$e^{-\lambda t}$	相对活度	放置时间/d	$e^{-\lambda t}$	相对活度
D321	Cu	2	0.990	97.0	11	0.946	103.9
D444	Cu	—	—	—	15	0.928	101.7
Da334	Ag	3	0.985	101.0	39	0.823	100.4
Da434	Ag	3	0.985	99.8	39	0.823	102.2

放置时间/d	$e^{-\lambda t}$	相对活度	放置时间/d	$e^{-\lambda t}$	相对活度	放置时间/d	$e^{-\lambda t}$	相对活度
32	0.852	104.1	161	0.446	99.3	248	0.289	99.3
36	0.835	101.5	165	0.438	101.3	252	0.283	101.5
77	0.680	97.7	206	0.356	96.5	293	0.230	101.8
77	0.680	101.1	206	0.356	101.9	293	0.230	101.2

表 9 矿石样品镀片放置不同时间的测量结果

样品号	放置时间/d	$e^{-\lambda t}$	相对活度	放置时间/d	$e^{-\lambda t}$	相对活度	放置时间/d	$e^{-\lambda t}$	相对活度
P ₁	3	0.985	99.5	4	0.980	98.3	363	0.163	102.0
P ₂	3	0.985	103.2	4	0.980	104.7	359	0.166	102.3
P ₃	3	0.985	101.1	4	0.980	99.1	359	0.166	95.1
P ₄	3	0.985	104.0	4	0.980	109.5	359	0.166	103.7
P ₅	3	0.985	95.6	4	0.980	95.1	360	0.165	98.0
P ₆	3	0.985	99.5	4	0.980	98.0	360	0.165	101.1

从表 8 和表 9 可知,分别在近 10 个月的 19 次测量中和近一年的 18 次测量,经 ^{210}Po 衰变系数校正后的结果平均值为 100.7 ± 2.0 和 100.5 ± 3.7 ,说明不论是 ^{210}Pb - ^{210}Po 平衡溶液还是天然铀矿石,其母体 ^{210}Pb 和 ^{210}Bi 的自镀量对 ^{210}Po 的干扰可忽略不计。

4.2.4 自镀的线性范围

在 80 ml 自镀液中加 0.036~33.7 Bq 的 ^{210}Po 作回收实验, 结果见表 10。

表 10 $\phi 18\text{ mm}$ 的铜片上 ^{210}Po 的自镀量实验

加 入 $^{210}\text{Po}/\text{Bq}$	镀 片 数	平 均 回 收 率 /%
0.036~0.042	4	97.5 $\pm$ 2.3
0.357~0.424	4	99.0 $\pm$ 3.0
3.08~3.21	4	101.4 $\pm$ 5.0
32.9~33.7	4	100.6 $\pm$ 2.6

表 10 中可见活性面为 $\phi 18\text{ mm}$ 的 Cu 片上, 上述活度的 ^{210}Po 均能定量自镀。由于实际样品分析时一般不会超过此范围, 所以未作更高活度的实验。

5 标准回收

5.1 水样

文献[1]中, 10 L 水样的全流程回收率为 84.8%, 标准偏差小于 20%; 文献[7]中, 5 L 水用碳酸钙沉淀, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 载带, 玻璃粉作凝聚剂, 约 0.8~4 Bq 的全程回收率为 (82 $\pm$ 4)%; 文献[8]中, 2~5 L 水用 H_2SO_4 酸化, 用约 0.1 Bq 实验, ^{210}Po 的回收率为 84%~95%; 本文中, 用 6 L 自来水加入标准 ^{210}Po 作了三个量级的回收实验, 结果见表 11。

表 11 6 L 水中 ^{210}Po 的全流程回收

加 入 ^{210}Po	镀 片 数	平 均 回 收 率 /%
0.035~0.040	8	95.3 $\pm$ 5.0
0.452~0.520	8	96.9 $\pm$ 7.0
3.07~3.71	8	97.7 $\pm$ 4.1

表 11 中的回收中已扣除了自来水的 ^{210}Po 活度 (见表 12), 可见本工作的回收率和重显性明显优于文献的报道值。

5.2 矿石样品

由于缺少稳定的含有 ^{210}Po 参数的标准矿石样品, 本文的定量回收只能从两个方面来证实。

5.2.1 在条件实验 (4.1.2) 中证明矿石在分解时 ^{210}Po 的损失可忽略不计, 在含 SiO_2 高达 76.9% 的 1 g 花岗岩产生的硅胶也不影响 ^{210}Po 的自镀, 又第一次自镀回收率达 97.8% (见表 3 和表 4), 且此值在计算中已加校正, 所以认为矿石样品中的回收是完全的。

5.2.2 本法参加了一个国家标准物质的定值, 该标样的 U-Ra 主要原料是地质上平衡的沥青铀矿, 1979 年粉碎后经高温烧过, 射气系数降到约 1.5%, 并用瓶封装, 其 ^{210}Po 和 ^{226}Ra 基本上是平衡的。经 5 个实验室不同方法 7 组共 67 个 ^{226}Ra 数据的平均值为 (9.44 ± 0.29) Bq/g, 同时 5 个实验室不同方法 5 组共 47 个 ^{210}Po (^{210}Pb) 数据的平均值为 (9.41 ± 0.26) Bq/g, 而本法的一组 ^{210}Po 12 个数据的平均值为 (9.45 ± 0.22) Bq/g。从这些数据可说明本方法对矿石样品中 ^{210}Po 的回收是完全的。

6 样品测量

6.1 水样

用自来水、新鲜降雪和护城河冰块作了四个共 16 份样品 (每份 6 L) 的分析结果见表 12。

表 12 环境水样中 ^{210}Po 的测量/ $\times 10^{-4}$ Bq $\cdot$ L $^{-1}$

样品	测 量 值								平均值*
自来水	4.34	3.92	3.82	5.84	5.27	5.00	4.02	6.02	4.78 ± 0.75
降雪	130	132	132	136					132 ± 2
护城河冰块 1	9.36	7.19							8.28 ± 1.08
护城河冰块 2	15.0	15.6							15.3 ± 0.03

* $\pm$ 号后是算术平均误差。

自来水取自本实验室, 8 份样品平均分析结果低至 4.78×10^{-4} Bq/L (1400 min 纯计数约 70), 其相对均方差 (0.88/4.78) 仍在 20% 以内。

降雪是在实验室大楼前两侧平台上取的未沾表土的上层新鲜积雪, 在室温溶化后当天酸化, 由于雪水中有大量煤灰, 经澄清虹吸后再经定性滤纸过滤, 混和后分取 4 份。结果可见雪水中的 ^{210}Po 活度比自来水高了 27 倍! 这可能是由于雪花降落时吸附了大气中的放射性微粒造成的。

从本实验室附近的护城河的不同地点取了 2 个冰样, 用自来水冲洗表面残雪, 泥土和杂物, 室温溶化后立刻酸化, 澄清后虹吸。每个样取 2 份平行分析, 护城河中冰块的 ^{210}Po 活度是自来水的 2~3 倍。

6.2 矿石样品

本文完成后, 与 ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra 的活度分析一起, 为地质和物探专题进行了竹筒尖矿床地表蚀变岩 28 个样品、贵东诸广的不同脉石英 30 个样和新疆伊犁两个矿区地表土壤样 37 个样品共三批 95 个样品的 ^{210}Pb (^{210}Po) 分析。其中竹筒尖矿床的分析结果 (见表 13) 已用在地质报告中。同一样品中 ^{238}U 系五个长寿命成员之间的平衡情况使该专题研究能有依据解释竹筒尖矿床氧化带位的特点和深部矿化前景, 该认识得到了有关地勘局负责人的积极反应和赞赏。

表 13 竹筒尖矿床地表蚀变岩的 U 系长寿命成员活度值

样品号	^{238}U Bq/g	^{234}U Bq/g	^{230}Th Bq/g	^{226}Ra Bq/g	^{210}Pb Bq/g	$^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{210}\text{Pb}/^{234}\text{U}$	$^{210}\text{Pb}/^{230}\text{Th}$	$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$
Jb01	7.17	7.31	7.03	7.22	6.45	0.900	0.882	0.917	0.893
Jb02	10.67	12.25	13.00	10.01	10.44	0.978	0.852	0.803	1.042
Jb03	1.53	1.50	1.86	1.14	1.28	0.837	0.853	0.688	1.123
Jb04	1.51	1.43	1.42	1.03	1.10	0.728	0.769	0.775	1.068
Jb05	0.50	0.56	0.52	0.33	0.38	0.760	0.679	0.731	1.151
Jb06	1.52	1.83	1.76	1.28	1.52	1.000	0.831	0.864	1.188
Jb07	1.33	1.64	1.52	2.03	2.76	2.075	1.683	1.816	1.360
Jb08	2.22	2.37	2.20	2.36	3.43	1.545	1.447	1.559	1.453
Jb09	8.17	8.58	9.07	10.17	10.75	1.316	1.253	1.185	1.057
Jb10	6.41	6.35	8.30	8.23	10.32	1.610	1.625	1.243	1.254
Jb11	2.44	2.12	2.09	1.94	2.36	0.967	1.113	1.129	1.216
Jb12	0.55	0.72	0.44	0.42	0.42	0.764	0.583	0.955	1.000
Jb13	6.31	6.46	6.18	5.41	5.00	0.792	0.774	0.809	0.924
Jb14	6.79	7.05	7.33	5.73	6.40	0.943	0.908	0.873	1.117
Jb15	0.42	0.47	0.37	0.32	0.36	0.857	0.766	0.973	1.125
Jb16	1.19	1.02	0.72	0.75	0.80	0.672	0.784	1.110	1.067
Jb17	2.01	3.01	2.56	6.50	8.63	4.210	2.867	3.370	1.328
Jb18	8.88	10.82	6.14	8.70	10.67	1.202	0.986	1.737	1.226
Jb19	3.20	3.03	3.22	3.80	3.57	1.116	1.178	1.109	0.939
Jb20	4.58	4.64	4.22	5.32	5.92	1.293	1.276	1.403	1.113
Jb21	20.56	21.83	19.69	18.20	18.96	0.922	0.869	0.963	1.042
Jb22	10.36	11.28	11.89	10.83	11.44	1.104	1.016	0.962	1.056
Jb23	10.13	10.45	9.50	10.54	11.56	1.141	1.106	1.217	1.096
Jb24	36.04	36.11	38.13	49.55	48.72	1.352	1.349	1.278	0.983
Jb25	35.09	36.21	41.50	48.38	47.59	1.356	1.314	1.147	0.983
Jb26	18.32	18.41	17.92	18.37	17.82	0.973	0.968	0.994	0.970
Jb27	2.42	2.36	3.16	1.95	1.98	0.818	0.839	0.627	1.015
Jb28	2.63	2.70	2.51	2.17	2.26	0.859	0.837	0.900	1.041

参 考 文 献

- 1 长江水系放射性水平调查协作组编. 长江水系放射性水平调查分析方法汇编. 北京: 1983.32
- 2 CANMET Report 78-22. 1979. 23
- 3 Takayuki Tokieda, et al. Talanta, 1994, 41(12): 2079
- 4 Church TM, et al. Talanta, 1994, 41(2): 243
- 5 张庆文. 放射性地质, 1980, 6: 535
- 6 吴铁民等. 放射性地质, 1983, 1: 92
- 7 付金升等. 原子能科学技术, 1981, 2: 129
- 8 肖功顺. 铀矿地质, 1985, 1(6): 45

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-1929-3



9 787502 219291 >

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com