

弱放废水处理工艺流出液中

总 α 放射性的测定

摘 要

本文叙述废液样品经焦硫酸盐熔融、过氧化氢调价,随后用硫酸钡沉淀载带测定总 α 放射性核素的方法。几个超铀 α 放射核素示踪实验结果,除镅外,钚、镎、钍的回收率均可达99%以上,一定范围内,若干常量离子对测定没有明显干扰,对放射性强度为 1.52×10^{-4} 居/公斤的泥浆沉淀,八个平行测定的精密度为5.4%,对放射性强度为 2.4×10^{-10} 居/升的排放废水,五个平行测定的精密度为7.4%,回收率均高于90%,可作为废水处理过程中 α 放射性核素的常规监测方法。

一、前 言

多种 α 放射性核素在露天水源中的限制浓度很低,超铀元素一般为 10^{-9} 居里/升量级。为了弄清废水处理设备对 α 放射性核素的去除效果,测定排放至环境的废水中 α 放射性核素的水平,要求建立起 α 放射性核素的测定方法。

废水中 α 放射性核素的测定,按制备测量源的方式不同,可分为直接蒸发制源和化学分离后制源两种。为保证测定的再现性好,要求待测源应尽可能地平坦和均匀。为提高测定灵敏度,操作上要求取样体积要大,而与 α 放射性核素一起存在的盐分应尽量少,这常常是一个矛盾。因此,在测定中自吸收的校正通常必需考虑。由于不同元素中 α 粒子射程不同,采用直接蒸发制源测定,自吸收曲线的制作要求被测源中所含吸收物质应尽量与待测样品所含吸收物质相同。这对于组成常有变化的废水来说,往往是困难的。此外,在一个大测量盘上,通过蒸发样品或人工铺样来制备一个均匀平坦的源不易掌握。因此我们决定选用化学分离后制源的方法。由C. W. Sill等人建立的以硫酸钡载带分离 α 放射性核素的方法^[1,2]有明显优点。该法能载带大多数 α 核素,回收率高,基本上可克服上述蒸发制源的不足,化学操作程序亦不太复杂。根据我们的情况,决定引进这一方法。经过条件试验。证明该法对超铀 α 放射性核素的载带效率高,除镅外,钚、镎、钍回收率均可达99%以上。一定限度的干扰离子不影响测定。在几个工艺废液测定中精密度尚好,回收率实验证明方法可靠。在此基础上,我们拟定了放射性废液中总 α 测定程序。

二、实 验 方 法

1. 主要试剂和仪器

(1) 试剂 硝酸钡, 分析纯, 北京化工厂出品。

钪-239、镨-241、钆-242、铈-237 硝酸溶液, 本所十室和同位素处提供。

(2) 仪器 电炉, 2千瓦, 与 3 千伏安自耦调压变压器联接。

α 测量装置, FJ-367 三用探头, 安装 α 探头, 与 FH-408 自动定标器联接。

医用离心机, 最高转速 4000 转/分, (北京医疗仪器修配厂生产)。

可拆卸漏斗, 自行设计, 如图所示。

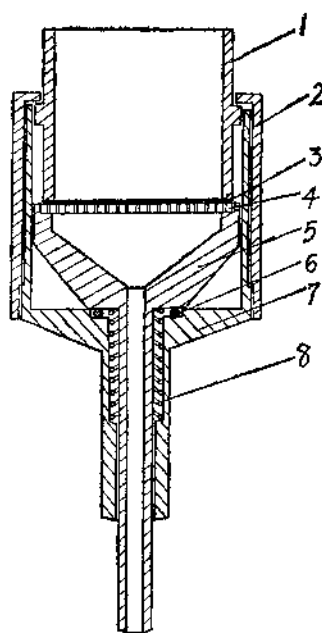
漏斗体、漏斗芯, 滤筒和压紧螺帽用不锈钢材料加工, 滤板材料为有机玻璃, 滤筒直径 36 毫米。

使用时, 首先把弹簧和垫圈放入漏斗体所在位置, 插进漏斗芯, 拧上压紧螺帽, 放好滤板, 往滤板上滴加无水乙醇, 湿润滤板上全部小孔, 铺上滤纸。从螺帽上对准缺口插入滤筒, 顺时针转 90 度, 连同螺帽一起拧紧, 这时, 滤纸同滤板及滤筒底边紧贴。即可进行过滤操作。过滤完, 反时针转滤筒 90 度, 取出滤筒, 此时, 漏斗芯随弹力被送至上部, 带沉淀的滤纸可方便地取出。

2. 一般操作程序

往 250 毫升锥瓶中, 加入整分单个 α 放射性核素溶液和约 30 毫升蒸馏水, 再加入 3 克无水硫酸钾、3 毫升浓硫酸, 高氯酸和浓硝酸各 5, 6 滴, 在电炉上蒸发溶液, 逐步升高电炉温度, 直至烟雾几乎不再逸出, 使锥瓶中的溶液灼烧成焦硫酸盐熔块。冷却锥瓶至室温, 加入 40 毫升蒸馏水、0.5 毫升浓硫酸和 1 毫升 30% 过氧化氢, 沸腾溶液 5 分钟, 在连续回荡锥瓶同时, 以约 2 秒 1 滴的速度, 加入 1 毫升 0.5% 硝酸钡溶液, 继续加热, 溶液沸腾达几分钟后, 以同样方式再次加入 1 毫升 0.5% 硝酸钡溶液, 随后沸腾几分钟。停止加热, 待锥瓶稍冷后放至流动冷水浴中继续冷却 10 分钟。转移冷溶液至 40 毫升厚壁离心管, 用少量蒸馏水重复 3 次漂洗锥瓶, 洗出液合并于离心管中。在 3000 转/分下离心 2 分钟, 倾出上层清液至一新的锥瓶中, 留作第二次硫酸钡载带实验用。

用 20 毫升 0.5% 硫酸洗涤硫酸钡沉淀, 离心, 倾弃上层清液。加入 10 毫升无水乙



可拆卸漏斗剖面图

- | | |
|---------|----------|
| 1——滤 | 2——压紧螺帽; |
| 3——滤纸; | 4——滤板; |
| 5——漏斗芯; | 6——橡皮圈; |
| 7——漏斗体; | 8——弹簧。 |

醇,大力搅拌使硫酸钡充分悬浮,快速倾倒入漏斗中,待硫酸钡沉降后,以约2秒1滴的速度抽滤,用无水乙醇洗离心管3次,每次3毫升,洗出液沿滤筒边徐徐注入漏斗,抽滤至干。

拧下滤筒,用镊子取出带有沉淀物的滤纸,置于预先沿底边涂了快干胶水、并已加入了乙醚的铝盘中,贴平,在红外灯下烘干,待测量用。

3. 硫酸钡载带 α 放射性核素回收率的计算

硫酸钡载带 α 放射性核素回收率的确定是采用重复沉淀载带的方法。即按一般操作程序进行硫酸钡沉淀离心后的上层清液,再按一般操作程序(除了不再加硫酸钾外)重复一次硫酸钡沉淀。由下式计算回收率:

$$R = \frac{C_1}{C_1 + C_2} \times 100\%$$

式中, R ——硫酸钡载带 α 放射性核素的回收率, %;

C_1 ——第一次硫酸钡沉淀的净计数率, 计数/分;

C_2 ——第二次硫酸钡沉淀的净计数率, 计数/分。

4. α 测量装置总计数效率的确定

取一整分钚-239标准溶液,按 $\Sigma\alpha$ 测定分析程序操作,制得钚-239硫酸钡沉淀参考源,在仪器选定的工作条件下,对 α 测量装置的总计数效率 η_{Σ} 进行校正。

$$\eta_{\Sigma} = \frac{\text{硫酸钡沉淀参考源的净计数率}}{\text{所取整分钚-239的蜕变率}}$$

三、实 验 结 果

1. 硫酸钡载带 α 放射性核素的条件试验

用钚-239指示剂3N硝酸溶液示踪,按一般操作程序测定了沉淀酸度、沉淀剂浓度、沉淀温度和沉淀剂加入速度对回收率的影响,结果列于表1。

从表1看出,改变沉淀剂浓度为0.25%,沉淀过程中,每次加入2毫升沉淀剂,钚-239的回收率可达99.5%。在以后的实验中,均使用序号3的沉淀条件。

用镅-241,钬-242、镱-237指示剂硝酸溶液示踪,测定了它们的回收率分别为99.9%,99.8%和97.4%。除镱-237略低外,均可达到99%以上。

2. 干扰离子对硫酸钡载带钚-239的影响

用钚-239指示剂示踪,蒸发前分别加入一定量钙、铁、铀酰、铈的硝酸盐溶液和磷酸,按表1序号3操作,结果列于表2。

表1 不同条件下硫酸钡载带铀-239的结果

序 号	硫 酸 钡 沉 淀 条 件	铀-239的平均收率, %	实 验 次 数
1	按一般操作程序进行	98.2	5
2	同序号1, 仅改变沉淀时酸度 为: pH = 2	99.3	2
3	同序号1, 仅改变沉淀剂浓度 和加入量为: Ba(NO ₃) ₂ 溶液浓度为 0.25%, 第一次和第二次沉淀均加入 2 毫升	99.5	4
4	同序号1, 仅改变沉淀时温度 为 $\approx 90^{\circ}\text{C}$	95.7	2
5	同序号1, 仅改变沉淀剂加入速度 为 ≈ 1 滴/秒	85.5	1

表2 干扰离子对硫酸钡载带铀-239的影响

序 号	干 扰 离 子	加 入 量, 毫 克	铀-239 回 收 率, %
1	Ca ⁺⁺	5	98.5
		10	96.6
		15	94.4
		20	89.4
2	Fe ⁺⁺⁺	5	99.3
3	Ce ⁺⁺⁺	2.5	97.0
4	UO ₂ ⁺⁺	5	99.5
5	PO ₄ ⁻³	5	98.5

从表2看出, 2.5毫克铈、5毫克钙将使铀-239的收率稍为下降, 而5毫克铁、铀酰、磷酸根对铀-239的收率并无明显影响。

3. α 测量装置的总计数效率

按仪器说明书, 联接 FJ-367 三用探头 (安装 α 探头) 至 FH-408 自动定标器上。放大: 1:1, 甄别阈: 5 格, 工作电压选用 880V, 装置的 α 本底经 1 小时测定为 0.67 ± 0.11 次/分。

取每一整分含钚-239 为 4.55×10^3 蜕变/分*的标准溶液分别加至 5 个锥瓶中, 加入 30 毫升蒸馏水, 按本文附录 α 测定分析程序操作, 测定结果见表 3。

表 3 α 测量装置总计数效率测定

序 号	1	2	3	4	5	平 均
计数率, 计数/分	491	457	474	467	494	477 ± 21

根据表 3 数据, 计算出 α 测量装置的总计数效率为 10.5%。

4. 回收率实验

为检验分析方法的可靠性, 我们对“通风中心”地下室污染水样和泥浆沉淀干粉进行了重加实验, 加入标准物为钚-239 标准溶液, 结果列于表 4 和表 5。

表 4 “通风中心”地下室污染水样的回收率

序 号	取样体积 毫 升	加入 ^{239}Pu 样品 中 $\Sigma\alpha$ 放射性, 计数/分, (X_1)	未加 ^{239}Pu 样品 中 $\Sigma\alpha$ 放射性,* 计数/分, (X_2)	加入 ^{239}Pu 的 α 放射性,* 计数/分, (A)	$X_1 - X_2$, 计数/分	回 收 率 $\frac{X_1 - X_2}{A}$, %
1	0.1	1269	821	477	448	93.9
2	0.1	1256	821	477	435	91.2
3	0.1	1253	821	477	432	90.6
4	0.1	1293	821	477	472	99.0

* 所列数据为 5 次测定平均值。

表 5 泥浆沉淀干粉样*的回收率

序 号	样品重量, 毫 克	加入 ^{239}Pu 的 α 放射性, 计数/分·毫克 (A)	加入 ^{239}Pu 样品 中 $\Sigma\alpha$ 放射性, 计数/分·毫克 (X_1)	未加 ^{239}Pu 样 品中 $\Sigma\alpha$ 放射 性*, 计数/分· 毫克 (X_2)	$X_1 - X_2$, 计数/分· 毫 克	回收率, $\frac{X_1 - X_2}{A}$, %
1	4.9	45.1	70.4	29.4	41.0	90.9
2	6.1	36.2	68.0	29.4	38.6	106.6
3	7.3	30.3	57.3	29.4	27.9	92.1
4	15.9	13.9	43.6	29.4	14.2	102.2
5	13.7	16.1	47.2	29.4	17.8	110.6
6	16.4	13.5	43.0	29.4	13.6	100.7

* 泥浆沉淀干粉是沉淀泥浆经布氏漏斗过滤, 红外灯下烘干, 经粉碎后所得粉末, 它适于重量法取样。

** 所列数据为四次测定平均值。

* 钚-239 的绝对强度由本组王建设同志用 4 π 流气正比计数管测定。

从表 4, 5 看出, 此方法对钚-239 的回收率在 90 - 111% 之间。

5. 泥浆沉淀干粉的重复硫酸钡载带实验

为了考察沉淀泥浆样品的 $\Sigma\alpha$ 核素回收率, 按实验方法第 3 节所述, 进行重复三次硫酸钡载带实验。结果列于表 6。

表 6 重复沉淀硫酸钡载带 α 核素结果

序号	取样量, 毫克	第一次沉淀		第二次沉淀		第三次沉淀		总计数/分
		计数/分	计数/分 总计数/分 %	计数/分	计数/分 总计数/分 %	计数/分	计数/分 总计数/分 %	
1	8.1	231	96.7	5.9	2.5	2.1	0.9	239.0
2	9.4	307	95.4	14.4	4.5	0.4	0.1	321.8
3	7.3	191	95.2	9.6	4.8	—	—	200.6

从表 6 看出, 一次沉淀 α 核素回收率偏低, 但可达 95% 以上。

6. 精 密 度 实 验

对几种组成不同, 放射性强度不一的废液样品, 按附录 $\Sigma\alpha$ 测定分析程序操作, 所得精密度见表 7。

表 7 实际废液样品测定结果

序号	样品名称	取样 体积, 毫升	计数率, 计数/分	放射性强度, 居里/升	精密度, %	测定 次数
1	二次蒸汽冷凝液	100	10.9 ± 0.8	4.7×10^{-10}	7.3	5
2	排放废水	100	5.4 ± 0.4	2.3×10^{-10}	7.4	5
3	111*地下室污染水	0.1	$(8.21 \pm 0.38) \times 10^2$	3.52×10^{-6}	5.2	5
4	106* 原水	5	$(1.19 \pm 0.03) \times 10^4$	1.02×10^{-6}	2.5	5
5	沉淀泥浆	15—20 毫克	35.4 ± 1.9 计数/分·毫克	1.52×10^{-4} 居里/公斤	5.4	8

从表 7 看出, 不同样品测定的精密度以单值相对偏差表示, 最大为 7.4%。

7. 弱放处理工艺流出液总 α 测定

按附录 $\Sigma\alpha$ 测定分析程序对 1978 年度弱放废水处理车间各取样点的工艺废液中所含 $\Sigma\alpha$ 进行测定, 结果列于表 8。

从表 8 数据计算, 两个平行测定对平均值的偏差最大不超过 20%。

表8 1978年度弱放废水处理车间运行 $\Sigma\alpha$ 测定结果

样品 编号	样品名称	取 样 体 积, 毫 升	制品放射性 计数/分	样品放射性强度,	居里/升
				测定值	平均值
A07/1	原 水	20	6.4	1.4×10^{-9}	1.5×10^{-9}
			6.6	1.5×10^{-9}	
	沙滤出水	20	4.0	9.0×10^{-10}	9.5×10^{-10}
			4.4	9.9×10^{-10}	
	沉淀泥浆	2+2	674	1.17×10^{-6}	1.19×10^{-6}
			694	1.20×10^{-6}	
	蒸发残渣	10	4.2	1.9×10^{-9}	2.3×10^{-9}
			5.7	2.6×10^{-9}	
A07/2	原 水	20	54	1.2×10^{-8}	1.2×10^{-8}
			53	1.2×10^{-8}	
	沙滤出水	20	42	9.5×10^{-9}	9.2×10^{-9}
			39	8.8×10^{-9}	
	沉淀泥浆	2+0.4	516	1.11×10^{-6}	1.05×10^{-6}
			456	9.8×10^{-7}	
	蒸发残渣	5	23.3	2.1×10^{-8}	2.0×10^{-8}
			21.6	1.9×10^{-8}	
A07/3	原 水	10	9.9	4.5×10^{-9}	4.4×10^{-9}
			9.4	4.2×10^{-9}	
	沙滤出水	20	15.4	3.5×10^{-9}	3.6×10^{-9}
			16.1	3.6×10^{-9}	
	沉淀泥浆	5+0.5	164	1.45×10^{-7}	1.42×10^{-7}
			155	1.38×10^{-7}	
	蒸发残渣	10	5.6	2.5×10^{-9}	2.7×10^{-9}
			6.2	2.8×10^{-9}	

四、说 明

1. 文献[1]报导, 焦硫酸盐熔融, 硫酸钡载带测定 $\Sigma\alpha$ 的方法, 除砷、氩、钫外, 其他 α 核素均能有效载带。根据具体情况, 我们做了几个超铀 α 核素的条件试验, 其他 α 核素未作验证。

2. 从沉淀泥浆和排放水的回收率实验证明均在 90% 以上, 精密度小于 8%, 实际废液平行测定数据较稳定, 方法可用于常规监测。

3. α 测量装置的探测限, 以本底计数率标准偏差的三倍表示。当取样量 10 毫升, 测量时间 1 小时的情况下, 本方法的测定灵敏度为 1.5×10^{-10} 居里/升。

4. 使用新设计的漏斗, 比以前常规使用的可拆卸漏斗具有操作方便, 快速可靠的优点。

5. 硬质玻璃锥瓶容易烧破, 最好采用石英锥瓶。

参 考 文 献

[1] W. S. Claude et al., *Analyt. Chem.*, 41, 1624 (1969).

[2] W. S. Claude, *Health Physics*, 17, 89-107 (1969).

附录 $\Sigma \alpha$ 测定分析程序

1. 往 200 毫升锥形瓶中加入一定量整分样品、浓硫酸 3 毫升、硝酸和高氯酸各 5, 6 滴、无水硫酸钠 3 克, 随需要补加蒸馏水至 25 毫升, 在电炉上加热蒸发, 防止溶液溅出, 待逸出烟雾几乎停止, 加高温灼烧, 熔融样品成焦硫酸盐, 冷却;

2. 往锥形瓶中加入约 40 毫升蒸馏水, 0.5 毫升浓硫酸。1 毫升过氧化氢, 在电炉上沸腾 10 分钟, 一边回荡锥形瓶, 一边用吸量管徐徐加入 2.0 毫升 0.25% 硝酸钡溶液, 加入速度约 1 滴/2 秒, 在电炉上沸腾 1 分钟后, 以同样方式再次加入 2.0 毫升 0.25% 硝酸钡溶液, 继续沸腾 1 分钟, 停止加热, 待锥形瓶稍冷后转至流动水浴中冷却 10 分钟;

3. 转移锥形瓶内带有沉淀物的溶液至 50 毫升厚壁玻璃离心管, 用少量蒸馏水至少洗涤锥形瓶 3 次, 合并洗出液至离心管中, 在 3000 转/分下离心 2 分钟。

4. 倾出离心管内上层清液, 加入 20 毫升 0.5% 硫酸溶液, 大力搅拌, 洗涤硫酸钡沉淀, 离心 2 分钟;

5. 倾出离心管内上层清液, 加入 10 毫升无水乙醇。

6. 安置可拆卸漏斗于抽滤瓶上, 用少量乙醇先湿润滤板后再铺上慢速滤纸, 压入滤筒, 拧紧。

7. 强烈搅拌离心管内容物, 使硫酸钡均匀悬浮于乙醇中, 在不抽气情况下快速倾倒入漏斗, 用乙醇洗离心管 3 次, 每次 2、3 毫升, 洗出液借助搅棒沿滤筒壁慢速注入漏斗中。(注意不要搅动硫酸钡沉淀层) 以约 1 滴/2 秒的速度抽滤至干。

8. 往预先沿边缘涂了一圈快干胶水的铝测量盘中注入乙醇。卸下滤筒, 用镊子转移带有沉淀物的滤纸到测量盘中, 贴平。

9. 在红外灯下烘干沉淀

10. 进行 α 计数测量。

11. 按下式计算样品总 α 放射性强度。

$$\Sigma \alpha \text{ (居里/升)} = \frac{C \times 10^3}{2.22 \times 10^{12} \times \eta_{\text{总}} \times V},$$

式中: $\Sigma \alpha$ ——样品的总 α 放射性强度, 居里/升; C ——样品的净计数率, 计数/分; $\eta_{\text{总}}$ —— α 测量装置的总计数效率, %; V ——取样体积, 毫升。