

克  $\text{Fe}^{3+}$  对结果没有影响。

3. 应用本方法 10 分钟可以完成一个样品的分析, 简便迅速, 结果准确。用于 TBP 萃取硝酸铀酰中磷和铁的行为研究, 效果良好<sup>[6]</sup>。

### 参 考 文 献

- [1] 钢铁研究院, 钢铁冶金分析讲义, 河南人民出版社, 1958 年, 第 100 页。  
 [2] 石井大道、武内次夫, 分析化学(日本), 10, 1391(1961)。  
 [3] M. Jacobson & S. A. Hall, *Anal. Chem.*, 20, 736(1948)。  
 [4] N. S. Ging, *Anal. Chem.*, 28, 1330(1956)。  
 [5] H. L. Golterman & I. M. Wurtz, *Anal. Chim. Acta*, 25, 295(1961)。  
 [6] 周忠华等, 原子能科学技术, 9, 79(1965)。

## 废 水 中 $^{228}\text{Ra}$ 的 测 定

徐运海 王景津 董蓓蕾

### 一、前 言

$^{228}\text{Ra}$  是  $^{232}\text{Th}$  的衰变产物, 在放射性毒性分类中, 属极毒组元素。因此, 处理含有钍的铀矿时, 对排放废水中的  $^{228}\text{Ra}$  浓度应严格控制(按国家标准放射防护规定  $^{228}\text{Ra}$  露天水源的限制浓度是  $3 \times 10^{-12}$  居里/升)。

$^{228}\text{Ra}$  是  $\beta$  放射性元素, 由于它的  $\beta$  射线能量很低( $\beta_{\max} = 0.02 \text{ MeV}$ ), 直接测量  $^{228}\text{Ra}$  的  $\beta$  放射性是困难的。一般是通过测定其子体的  $\alpha$  或  $\beta$  放射性来测定  $^{228}\text{Ra}$  的含量。史密斯(K. A. Smith)<sup>[1]</sup>研究了用  $\alpha$  能谱法和测定  $^{228}\text{Ac}$   $\beta$  射线( $\beta_{\max} = 2.18 \text{ MeV}$ )的方法来测定  $^{228}\text{Ra}$ 。 $\alpha$  能谱法有较好的灵敏度和精密度, 但需放置数月, 使  $^{228}\text{Th}$  及其子体积累。因此, 不适于例行分析。珀西瓦尔(D. R. Percival)等<sup>[2]</sup>研究了环境样品和工业废水中  $^{228}\text{Ra}$  等多种放射性同位素的测定, 通过分离和测定  $^{228}\text{Ac}$  的  $\beta$  射线来测定  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  的探测灵敏度达  $2.5 \times 10^{-9}$  微居里/毫升(取样 500 毫升)。

本方法采用 Pb、Ba 混合载体, 在柠檬酸存在下, 用硫酸沉淀 Pb、Ba 以载带镭, 沉淀溶于 EDTA 溶液, 调节溶液 pH, 使钡、镭成硫酸盐沉淀与 Pb 分离。将 Ba(Ra)SO<sub>4</sub> 沉淀放置一定时间, 以积累  $^{228}\text{Ac}$ 。再将沉淀溶于 DTPA 溶液中, 调节 pH 使硫酸钡镭沉淀, 上清液中的  $^{228}\text{Ac}$  用 D<sub>2</sub>EHPA 萃取, 有机相用等体积的铜洗涤液洗涤三次。用 1 N HNO<sub>3</sub> 反萃取, 用草酸铈沉淀载带反萃取液中的  $^{228}\text{Ac}$ , 制成源, 在低本底  $\beta$  测量仪上测量。

$^{228}\text{Ra}$  含量(微微居里/升)按下式计算:

$$^{228}\text{Ra}(\text{微微居里/升}) = \frac{KN}{V}$$

式中  $V$  为取样量(升);  $K$  为常数;  $N = a^* - c$ 。而

$$a^* = \frac{a - B}{[1 - e^{-0.693(T_2 - T_1)/6.13}]e^{-0.693(T_3 - T_2)/6.13}}$$

其中  $a$  为包括本底的  $^{228}\text{Ac}$  的计数率(计数/分);  $B$  为仪器本底计数率;  $(T_2 - T_1)$  为  $^{228}\text{Ac}$

的生长时间; ( $T_3 - T_2$ ) 为  $^{228}\text{Ac}$  的衰变时间;  $c$  为试剂空白。

$K$  值用已知量  $^{228}\text{Ra}$  经同样操作步骤后, 制成源测量, 代入上式求得, 单位为  $\text{pCi}/\text{cpm}$ 。

## 二、实验部分

### 1. 试剂和仪器

(1) 试剂 0.1N  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、2N  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  的  $\text{Pb}$ 、 $\text{Ba}$  混合载体; 0.25 M EDTA 溶液(pH 为 10); 0.2 M DTPA 溶液(pH 为 10); 含铈 5 mg/ml 的硝酸铈(III)溶液; 1N 硝酸; 15%  $\text{D}_2\text{EHPA}$  庚烷溶液。

铜洗涤液: 以 100 克氯乙酸, 10 克 DTPA 与 33 克  $\text{NaOH}$  溶于蒸馏水中, 稀释至 1 升, 调节 pH 至 3。

(2) 仪器 低本底  $\beta$  测量装置(国营 262 厂生产的 FJ 332  $\beta$  型)。测量时加铝箔 ( $1\text{ mg}/\text{cm}^2$ ), 除去  $\alpha$  和软  $\beta$  射线。本装置经调试, 选择合适的甄别阈位置(我们选定为 3.0, 仪器的效率为 20% 左右, 本底为 1.3 次/分左右)。选定后的甄别阈位置不再随意变动, 每次测量前用标准源核实一下, 检查仪器的工作状态是否正常。

### 2. 实验数据和结果

(1) 铈的回收率 以  $^{226}\text{Ra}$  为示踪剂, 从样品中分离和纯化铈, 测得铈回收率结果列于表 1。

表 1 铈的回收率

序号	加入 $^{226}\text{Ra}$ , pCi	测得 $^{226}\text{Ra}$ , pCi	$^{226}\text{Ra}$ 回收率, %
1	67.9	68.5	101.0
2	67.9	68.5	101.0
3	67.9	64.4	94.9
4	67.9	66.8	98.5
5	67.9	68.4	100.7
6	67.9	68.7	101.1
7	67.9	67.9	100.0
8	67.9	62.7	92.3
平均回收率, %			98.7 ± 2.6

(2) DTPA 浓度和用量对回收率的影响 为了提高回收率, 采用 DTPA 溶解已积累好  $^{228}\text{Ac}$  的  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ , 并作了 DTPA 浓度和用量实验, 结果如图 1 所示。从图 1 看出, 用 20 毫升 0.2 M DTPA 可获得满意的回收率。

(3) 萃取剂  $\text{D}_2\text{EHPA}$  浓度对回收率的影响 为了节约 DTPA 的用量, 在 15 ml 0.17 M DTPA 体系中, 增加萃取剂  $\text{D}_2\text{EHPA}$  的浓度, 看其对回收率的影响。结果列于表 2。结果表明, 改变萃取剂浓度对回收率影响不大。

(4) 铈、铜载体用量对回收率的影响 以 5 mg/ml 的  $\text{Ce}$  或  $\text{La}$  为载体, 不同载体用量对回收率的影响列于表 3。结果表明, 载体用量多了, 回收率降低。这是由于源增厚后所产生的自吸收等的影响。载体用量 0.5 ml 较为合适。用  $\text{Ce}$  或  $\text{La}$  作载体均可。

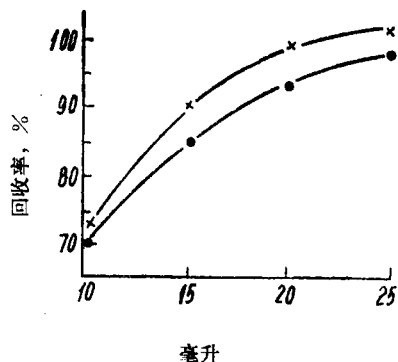


图 1 DTPA 浓度和用量与回收率关系  
●—0.17 M DTPA, x—0.20 M DTPA.

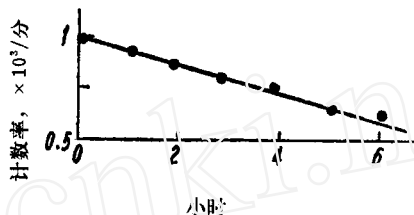


图 2 <sup>228</sup>Ac 半衰期的测定

表 2 D<sub>2</sub>EHPA 浓度与回收率关系

序 号	D <sub>2</sub> EHPA 浓度, %	回 收 率, %
1	15	86.6
2	18	88.5
3	20	87.7
4	25	88.3

表 3 铈、镧载体用量与回收率关系

序 号	载 体	用 量, ml	回 收 率, %
1	Ce	0.3	98.6
2	Ce	0.5	95.2
3	Ce	0.8	87.7
4	Ce	1.0	81.1
5	La	0.3	99.2
6	La	0.5	93.4
7	La	0.8	85.3
8	La	1.0	84.8

(5) <sup>228</sup>Ac 半衰期测定 在铀水冶工厂废液中, 可能引起干扰的放射性杂质是三个天然放射系中的 β 放射性同位素, 主要是 Pb 和 Bi 的同位素。我们在某厂废液中加入 <sup>228</sup>Ra, 经过本分析程序后, 测定 <sup>228</sup>Ac 的半衰期, 以检查所得到的 <sup>228</sup>Ac 的纯度。实验结果示于图 2。由图 2 求得 <sup>228</sup>Ac 的半衰期为 6.12 小时, 与文献中的 6.13 小时基本相符。

(6) 试剂空白实验 取一升蒸馏水代替样品, 按拟定的分析程序直到制成源、测量。结果如表 4 所示。由表 4 可见, 我们所用的试剂基本不含 <sup>228</sup>Ra。

(7) 方法精密度试验 8 个平行实验的结果列于表 5。所测得 <sup>228</sup>Ra 平均值为 207 pCi, 标准偏差 σ 为 7.3, 以相对偏差来表示方法的精密度应为 7.3/207 ≈ 4%。

(8) 加入回收实验 在 1 升的某厂废水中加入已知量的 <sup>228</sup>Ra, 测得的回收率列于表 6。

表 4 试剂空白试验

序 号	测得平均计数率, 计数/分	本底平均计数率, 计数/分	净计数率, 计数/分
1	0.8	1.2	0
2	1.4	1.3	0.1
3	1.7	1.3	0.4
4	0.9	1.0	0

表 5 精密度试验

序 号	净计数率, 计数/分	$^{228}\text{Ra}$ , pCi
1	71.7	209
2	67.4	197
3	64.0	187
4	75.2	220
5	79.6	232
6	72.9	213
7	67.9	199
8	68.3	200
平 均 值		207

表 6 加入回收实验结果

序 号	加入 $^{228}\text{Ra}$ , pCi	回收 $^{228}\text{Ra}$ pCi	回 收 率, %
1	173.4	171.8	99.1
2	173.4	167.7	96.7
3	173.4	170.9	98.6
平均回收率, %			98.1±3.1

### 三、结 论

本文研究了测定铀水冶厂废水中  $^{228}\text{Ra}$  的条件。实验结果表明, 用铅钡混合载体可以从废水中定量地回收镭, 废水中其它放射性核素, 不干扰  $^{228}\text{Ac}$  的测定。当废水中  $^{228}\text{Ra}$  浓度在  $2 \times 10^{-10}$  居里/升左右时, 方法的精密度好于 5%。我们所用仪器本底平均为 1.3 计数/分左右, 若以本底标准偏差的 3 倍为方法探测下限, 本方法的探测下限约为  $2 \times 10^{-12}$  居里/升(测量半小时)。

本方法的优点是流程比较简单, 用同一样品可相继测定  $^{226}\text{Ra}$  和  $^{228}\text{Ra}$ 。目前该方法已用于铀水冶厂废水中  $^{228}\text{Ra}$  的测定。

### 参 考 文 献

- [1] K. A. Smith et al., *J. Radioanal. Chem.*, **5**, 303(1970).  
 [2] D. R. Percival et al., *Anal. Chem.*, **46**, 1742(1974).