

[2] Tere, F. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16, 345 (1961).

[3] 上海原子核研究所, 辐照钍后处理工艺流程之十一——铀、钍酸及能谱的分析方法, 1973, 内部资料。

(编辑部收到日期: 1982年5月10日)

含浓缩铀废水中的 α 放射性监测

钱道勤 宋光湘 南淑含

关键词 ^{235}U 废水, α 放射性, 监测, 回收率。

随着原子能事业的发展, 对浓缩铀的需求与日俱增。在生产、使用浓缩铀的过程中, 不可避免的要产生一些废水。如果不净化处理就排放, 必然会造成对水源、土壤等的污染。

^{235}U 是多种辐射体, 属于高毒性元素^[1]。由于 ^{235}U α 放射性强度较高^[2], 故通过监测 α 放射性控制废水的排放是比较灵敏的一种方法。

一、方法原理

废水中 α 放射性含量是多少不等的, 目前测量放射性含量采用两种方法: 一是含量较少时, 用蒸发灰化法处理样品, 进行相对测量; 二是含量较大时, 采用直接测量法。

自样品源中放出的 α 粒子, 射到金硅面垒型半导体探测器上, 穿过很薄的蒸金层 (阴极), 进入灵敏层 (PN 结), 与物质的束缚电子发生非弹性碰撞, 使物质电离。在灵敏层中产生的电子-空穴对数目是正比于入射粒子在这一区域所消耗的能量^[3]。这些电子-空穴对被外加电场收集, 并在外电路中产生电荷 Q , 此即探测器的输出信号, 信号经电荷灵敏放大器放大后, 由定标器记录。

二、仪器与设备

主要仪器与设备有: FJ-332 低本底 α 测量仪, 613-A 电子交直流稳压器, 精密天平 (万分之一), 红外线快速干燥器, 20% ^{235}U 标准液, 不锈钢样品盘 (ϕ 20 mm), 马福炉, 电炉, 瓷蒸发皿 (ϕ 75 mm), 聚乙烯塑料桶等。

三、条件试验

1. 甄别阈的选择 由于每台仪器工作状态不尽相同, 且在长期使用中也有变化, 故应及时选择合适的阈值。在此阈值下, 计数率较高且本底较低。本试验中选定阈值为 7.2 伏 (见表 1)。

2. 仪器稳定性检验 为鉴定仪器的稳定性, 可用 χ^2 检验法^[4]。经 10 次测量, 每次 60 分钟, 平均本底计数率 $\bar{n}_b = 0.01$ cpm, $\chi^2 \approx 2.4$; 又 $d_f = 9$, 查 χ^2 表, $\chi_{0.05, 9}^2 = 16.9$ 。 $\chi^2 < \chi_{0.05, 9}^2$, 故仪器性能稳定。

3. 样品盘随机抽样的本底变化 由以上看出, 仪器的本底是很低的。欲知本底是否随样品盘的不同而变化, 故各从 100 个干净的不锈钢盘和铝制盘中随机抽取 10 个, 每个

表 1 计数率和本底随阈值变化关系

阈 值, 伏	3.0	3.7	4.4	5.1	5.8	6.5	7.2	7.9	8.25	8.6	8.95	9.3
计 数 率, cpm	98.0	92.7	99.2	93.6	101.4	96.4	101.9	100.3	93.5	69.5	21.5	0
偏 差	3.1	3.1	3.2	3.1	3.2	3.1	3.2	3.2	3.1	2.6	1.5	0
本 底, cpm	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	0.007	—	0

表 2 样品盘随机抽样的本底变化

样 品 盘 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平 均
不锈钢盘本底, 计数/20小时	11	9	14	13	8	12	11	15	12	11	11.6
铝制盘本底, 计数/20小时	18	21	20	17	23	20	19	18	20	19	19.5

测量 20 次, 每次 1 小时, 测量结果列于表 2。

由表 2 可见, 两种样品盘本底平均值差别显著。二个平均值所以有差别, 可以认为是由于两种样品盘的材料所含放射性物质多少不同所致。为了使本底较低, 且稳定, 我们采用了不锈钢样品盘。经检验, 同一种样品盘之间本底差异不显著, 可以认为是由于抽样变异所致。故对于同一种样品盘来说, 仪器的本底不随样品盘而变化。这就给测量工作带来很大方便。

4. 探测效率的测定 (1) 取 2 升自来水, 按操作程序蒸发灰化, 分别称取 50 mg 残渣, 加 200 μg ^{235}U (20%) 制成三个厚层标准源, 按比放射性推算的计数率 $n_0 = 3892.6$ cpm^[2]。每个标准源测量 3 次, 每次 10 分钟。其平均计数效率 $\bar{\eta} = (11.3 \pm 0.4)\% 4\pi$ 。(2) 用 200 μg ^{235}U (20%)/ml 的标准液 1 ml, 均匀地滴入样品盘, 制成三个薄层标准源, 每个标准源测量 3 次, 每次 10 分钟。其平均计数效率 $\bar{\eta} = (28 \pm 0.3)\% 4\pi$ 。

5. 样品回收率 $\eta_{\text{回}}$ 的测定 由于样品处理过程中有损失或污染, 铺样的不均匀也会造成误差, 因而测定的浓度就与真实浓度有所差异。为检验测量准确度, 在一批样品中加入已知浓度的 ^{235}U (20%) 200 μg 标准液, 另一批不加标准液, 分别测量, 则 $\eta_{\text{回}} = \frac{n_c - n_b}{n_0} \times 100\%$ 。

式中 n_b 为样品的 α 计数率 (cpm); n_c 为样品加标准液的 α 计数率 (cpm); n_0 为标准液的理论值^[2], $n_0 = 3892.6$ cpm。

由表 3 可知, 回收率较高, 故不考虑回收校正。

6. 铺样的不均匀性的测定误差 在样品测量中, 由于铺样的不均匀也会对测量结果带来误差。为测定此误差, 故采用同一批样品灰, 且充分混合均匀, 其余各实验条件均保持相同。可近似地认为所有样品测量值的总平均值为这批样品的“真值”, 而且每个样品的测量值与真值的误差是由铺样的不均匀性和统计涨落所造成。为明显测定铺样误差, 本实验选用较高浓度废水, 以减小统计误差的影响。

由表 4 看出, 铺样的均匀与否, 对测量结果有很大影响。

7. 平行样品测定结果的精密性 精密性主要取决于统计误差, 可选择在排放限制浓

表 3 样品回收率测定结果

样号	t, min	n_c, cpm	n_b, cpm	n_0, cpm	$\eta_{\text{回}}, \%$
1	50	3825.2	2.5	3892.6	98.2
2	50	3886.7	10.4	3892.6	99.6
3	50	4030.1	5.3	3892.6	103.4
4	50	3459.3	7.3	3892.6	89.0
5	50	3334.6	2.0	3892.6	85.6
6	50	4125.4	7.8	3892.6	106.0
平均	50	3776.9	5.9	3892.6	97.0 ± 8.0

表 4 铺样的不均匀性的测定误差

样品表面分布状况	样号	t, min	n, cpm	统计误差, %	铺样误差, %
均 匀	1	50	125.6	0.5	1.5
	2	50	127.0		
	3	50	126.0		
	4	50	129.0		
	5	50	128.0		
	6	50	127.0		
较 均 匀	7	50	129.0	0.5	2.3
	8	50	127.0		
	9	50	128.0		
	10	50	125.0		
	11	50	130.0		
	12	50	129.0		
不 均 匀	13	50	120.0	0.5	3.9
	14	50	124.0		
	15	50	118.0		
	16	50	119.0		
	17	50	121.0		
	18	50	119.0		
平均		50	125.1	0.3	2.6

表 5 相对测量法的精密度

样号	t, min	n_c, cpm	M, mg	m, mg	$A, \text{Bq/l}$	精密度, %
1	50	15.40	183.1	50	16.6	1.2
2	50	15.10	182.5	50	16.3	0.6
3	50	16.12	180.6	50	17.2	4.9
4	50	14.56	185.4	50	15.9	3.0
5	50	16.30	180.0	50	17.3	5.5
6	50	14.68	182.0	50	15.3	6.7
平均	50	15.29	182.3	50	16.4	4.3

表 6 直接测量法的精密度

样号	t , min	n_c , cpm	V , ml	A , Bq/l	精密度, %
1	50	4.82	0.2	1432	0.4
2	50	4.54	0.2	1348	5.5
3	50	5.06	0.2	1503	5.3
4	50	9.60	0.4	1427	0
5	50	9.82	0.4	1460	2.3
6	50	9.38	0.4	1394	2.3
平均	50	7.20	0.3	1417	3.4

度附近的废水进行测定。因为这是通常应用的测量范围。而用直接测量法时，要选择的废水浓度高一点。测定结果列于表 5 及表 6。 M 为水样灰化总重量， m 为取测样品灰重。

四、操作程序

1. 采样 按布点和周期，采取瞬时样或连续样。取样前用稀硝酸几十毫升润湿塑料桶壁，以减少对放射性物质的吸附。

2. 蒸发灰化 将待测废水上清液充分摇均匀，滤去悬浮物，量取半升，放烧瓶中，用 1:1 硝酸调 pH \approx 3，置电炉上微沸蒸发。当样品浓缩到约 20 毫升时，倒入已称重的瓷蒸发皿，用二次蒸馏水几毫升，加 2N 酒石酸几滴，洗涤烧瓶二次，再用二次水洗一次，将清洗液全部倒入蒸发皿，低温蒸干，直至炭化变黑，放入马福炉，于 600 $^{\circ}$ C 下灰化一小时。

3. 制样 残渣冷却后，称总重，研细并混合均匀。称取 50 mg 放入样品盘，加几滴二次水，用细玻璃棒仔细铺均匀，在红外线快速干燥器内断续烘干，以防龟裂，放玻璃干燥器内待测。

4. 测量计算 仪器预热 30 分钟，放入干净样品盘，测本底 60 分钟。放入样品避光 10 分钟，测量 50 分钟。测标准源 10 分钟。则：

$$A = \frac{n_c - n_b}{60 \cdot \eta \cdot V} \cdot \frac{M}{m} \quad (\text{Bq/l}) \quad (1)$$

式中 n_c 为样品加本底计数率 (cpm)； n_b 为本底计数率 (cpm)； η 为仪器 4π 探测效率 (%)； V 为蒸发水样体积 (升)； M 为水样灰化残渣总重量 (mg)； m 为取测样品灰重量 (mg)；60 为单位转换系数。

5. 直接测量法 若废水中 ^{235}U 含量较大，即可直接用移液管吸取若干毫升（视浓度而定）均匀地滴在样品盘上，于红外线干燥器中断续烘干，放探测器上测量。则：

$$A = \frac{(n_c - n_b) \cdot 1000}{60 \cdot \eta \cdot V} \quad (\text{Bq/l}) \quad (2)$$

式中 V 为取测废液体积，毫升；其余符号同 (1) 式。

五、方法灵敏度及其误差

1. 方法灵敏度 用“最小测量强度” $^{[6]}$ 来表示。若选定置信水平为 99.7%，本仪器最

小可探测样品净计数率为 0.2 cpm。对于相对测量方法，其最小可探测浓度为 0.22 Bq/l。而直接测量法为 12 Bq/l。

2. 误差 经计算，在方法灵敏度处，其误差主要为测量误差 33%，其余误差甚小，忽略不计。

六、小 结

1. 在国家《放射防护规定》中，对露天水源中 ^{235}U 的限制浓度为 1×10^{-9} 居里/升 (37 Bq/l)；而本方法探测灵敏度为 0.22 Bq/l。又，本方法回收率较高，精密度较好，故方法比较准确可靠，基本上可满足含浓缩铀废水的排放监测之用。

2. 此方法只测量溶解于水中的 α 放射性，因为只有溶解于水，才能对人体产生较大的危害。要想测定不溶物中的 α 放射性，可将滤纸经灰化后测量。

本文在王光祥、华福年同志帮助下完成，特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国国家标准《放射防护规定》，GBJ 8-74，北京，1974 年，26 页。
- [2] 原子能快报，12，《各种浓缩铀 α 强度》，1965 页。
- [3] 中国原子能工业公司西安电子仪器厂，《FJ-332 低本底 α 测量仪》使用说明书，1973，3-7 页。
- [4] 《环境放射性监测方法》编写组，环境放射性监测方法，北京，原子能出版社，1977，94 页。
- [5] 李树德，《核防护》，(2)，3(1978)。
- [6] 王亦兵，《核防护》，(3-4)，60(1977)。

(编辑部收到日期：1982 年 7 月 26 日)

非水滴定法测定 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的 HNO_3 浓度

岳 廷 盛

(兰州大学现代物理系)

关键词 非水滴定，水解，硝酸铀酰。

一、引 言

快速而且准确测定 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的 HNO_3 浓度，在铀化学特别是在铀工艺学中具有重要意义，尤其在常用酸度计达不到要求的情况下，寻求精确的测定方法就显得很必要。

由于铀水解释放出 H^+ (U^{4+} 在 $\text{pH} = 2$ 时水解， UO_2^{2+} 在 $\text{pH} > 3$ 时水解)，甚至随着 pH 升高会出现聚合物沉淀，因此在等当点附近有严重干扰，使测定出现很大误差。本法则比较合适地解决了上述问题。

二、试剂与仪器

试剂 0.1N 标准 HNO_3 ；0.01N 标准 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ；N-二甲基甲酰胺 (DMF) ($\text{pH}_0 =$