

# 钚污染废水中钚的测定

曾继述 姜耀中 李秀芳

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文提出了钚污染废水中钚的测定方法。分析试样加入<sup>238</sup>Pu作产额指示剂,经湿灰化处理,转成8 N硝酸溶液,用亚硝酸钠调价,通过251×8型阴离子树脂交换柱,分别用8 N硝酸和12 N盐酸洗涤后,用含氢碘酸的12 N盐酸淋洗,洗脱液经硝酸-高氯酸处理除去有机物后,加盐酸蒸干,于酸性氯化铈体系电沉积。 $\alpha$ 谱仪测定。方法精密度 $\leq \pm 1.8\%$ 。

**关键词** <sup>238</sup>Pu, <sup>239</sup>Pu, 放化分析, 放射性废水。

本法是为测定暂存于废物库A-01/2罐钚污染废水中的钚量而研制的。该罐废水总固体约8000毫克/升、总 $\beta$ 放射性水平 $1.50 \times 10^{-4}$ 居里/升、pH值1.6,水质组成复杂。

钚的放化分析方法很多,文献[1]作了综述。我们认为,阴离子交换法是成熟易行的方法,在以前工作[2]的基础上,参照有关文献[3-5]、拟定了以阴离子交换纯化、电沉积制源、同位素稀释法测定废水中钚量的方法。

为了确定纯化程序的化学产额,作为产额指示剂的同位素一般有两个要求[3]。其一,在起始样品中不存在;其二,所发射的 $\alpha$ 粒子能量与待测同位素发射的 $\alpha$ 粒子能量不同。国外多采用<sup>242</sup>Pu或<sup>236</sup>Pu。由于我们的实验室没有这两种同位素可供使用,故采用了<sup>238</sup>Pu作产额指示剂,为此,提出了扣除样品本身存在的<sup>238</sup>Pu进行化学产额计算的方法。

## 实 验

### 1. 仪器与试剂

$\alpha$ 谱仪 金硅面垒探测器直径18 mm,对<sup>239</sup>Pu电沉积源的分辨率约1%,计数效率接近10%,在每个特征峰能区内本底小于5计数/120分;

电沉积池 参见文献[6];

251×8大孔阴离子交换树脂 北京五所产品,80—120目,浸泡于去离子水中;

柱制备方法 加树脂至下塞玻璃毛的玻璃交换柱中,柱内径5 mm,床高约5.1 mm,上塞玻璃毛。使用前通过10 ml 8 N硝酸;

放射性指示剂<sup>239</sup>Pu 1 N盐酸溶液;

<sup>238</sup>Pu产额指示剂溶液 标定方法:制成电沉积源后 $\alpha$ 谱仪测定。比度为 $4.752 \times 10^4$  dpm/ml;

<sup>241</sup>Am参考源 活度为84921 dpm;

亚硝酸钠溶液 100 mg/ml。

其他试剂为分析纯,实验使用去离子水。

### 2. 分析程序

样品纯化程序 取样1 ml于小烧杯中,加入一定量产额指示剂和1 ml硝酸,蒸干。

分别加入 1 ml 硝酸和高氯酸, 蒸干, 再加 1 ml 硝酸, 蒸干。加入 2 ml 8 N 硝酸, 滴加 0.3 ml 亚硝酸钠溶液, 加热近沸, 放至室温。倒溶液进柱, 流速约 0.3 ml/min。分别用 6 ml 8 N 硝酸和 12 N 盐酸洗涤。用 6 ml 盐酸-氢碘酸 (170:1) 淋洗, 洗脱液收集于小烧杯中, 小火蒸干。

电沉积程序 分别加 1 ml 硝酸和高氯酸至小烧杯中, 蒸干。加 1 ml 盐酸蒸干, 重复一次。加 2 ml 4 N 盐酸, 加热近沸, 取下。滴加 1 滴  $2 \times 10^{-4} M$  DTPA 和 1 滴甲基红溶液, 用氨水和 1 N 盐酸调节溶液 pH 值为 4—4.5。倒溶液进电沉积池, 用 3.2 N 氯化铵溶液洗烧杯, 洗出液转入池中, 使总体积 5 ml, 插入阳极, 在 1 A 电流下电沉积 1 小时, 加入 1 ml 1:1 氨水, 1 分钟后断电。倾弃电解残液。用 1% 氨水冲洗电沉积池, 取出镀片, 在红外灯下烘干。

### 3. 测量和计算

样品测量前用  $^{246}\text{Am}$  参考源核对仪器的计数效率  $\eta$ 。 $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  的计数取相应的  $\alpha$  粒子能峰前后共 13 道的总计数表示。

化学产额(回收率)  $Y$  按下式计算:

$$Y = \frac{C_M^8 - c_M^8}{C_i^8} \quad (1)$$

式中  $c_M^8$  是混合样电沉积源中由样品本身存在的  $^{238}\text{Pu}$  提供的计数率, 通过测定样品本身电沉积源和混合样电沉积源的  $\alpha$  谱按式(2)算出。

$$c_M^8 = C_M^9 \times \frac{C_s^8}{C_s^9} \quad (2)$$

$$C_i^8 = A_i^8 \times \eta \quad (3)$$

在 (1)、(2)、(3) 式中:  $C$  为计数率, cpm;  $A$  为活度, dpm; 角标  $S$ 、 $t$ 、 $M$  分别表示分析试样、产额指示剂、分析试样加产额指示剂的混合样; 上角 8、9 分别表示  $^{238}\text{Pu}$  和  $^{239}\text{Pu}$ , 其中  $^{239}\text{Pu}$  因其  $\alpha$  粒子能量与  $^{240}\text{Pu}$  接近,  $\alpha$  谱仪不能分开, 所以也同时包含  $^{240}\text{Pu}$ 、分析试样的活度有两种式子计算:

(1) 当求出分析试样的全程回收率时,

$$A_s^9 = \frac{C_M^9}{Y \times \eta} \quad (4)$$

(2) 当不关心分析试样的回收率时,

$$A_s^9 = \frac{C_M^9 \times A_i^8}{C_M^8 - c_M^8}$$

把(2)式代入上式得

$$\frac{A_i^8}{A_s^9} = \frac{C_M^8 - c_M^8}{C_M^9} = \frac{C_M^8 - \frac{C_M^9 \times C_s^8}{C_s^9}}{C_M^9} = \frac{C_M^8 \times C_s^9 - C_M^9 \times C_s^8}{C_M^9 \times C_s^9}$$

$$\text{令 } \frac{C_s^8}{C_s^9} = R_x \quad \text{则} \quad \frac{A_i^8}{A_s^9} = R_M - R_s$$

$$A_s^9 = A_i^8 \frac{1}{R_M - R_s} \quad (5)$$

式(5)与文献[5]的式(3)一致。

## 结 果

### 1. $^{239}\text{Pu}$ 指示剂的电沉积收率

因为分析程序包含制备电沉积源,因此参照我们以前的工作<sup>[6]</sup>进行了 $^{239}\text{Pu}$ 指示剂的电沉积收率测定。实验按上述电沉积程序操作,省去破坏有机物步骤。18次实验, $^{239}\text{Pu}$ 的电沉积收率为 $(97.6 \pm 1.2)\%$ 。

### 2. 分析方法的全程回收率和精密度

分别进行下面两组实验:

(1) 取  $0.1 \text{ ml } ^{239}\text{Pu}$  指示剂作为样品;

(2) 取  $0.1 \text{ ml } ^{239}\text{Pu}$  指示剂,加入  $2.5 \text{ ml } ^{238}\text{Pu}$  产额指示剂溶液,制成混合样。

两组样品按分析程序完成操作,测定了 $^{239}\text{Pu}$ 指示剂的 $R_s$ 值和方法的全程回收率及精密度。结果列于表 1、2。

表 1  $^{239}\text{Pu}$  指示剂的  $R_s$  值

| 实验编号 | $^{239}\text{Pu}$ 总计数 | $^{238}\text{Pu}$ 总计数 | $R_s, \times 10^{-2}$ | $R_s$ 平均, $\times 10^{-2}$ |
|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| 1    | 65662                 | 3106                  | 4.73                  | 4.63                       |
| 2    | 62224                 | 2827                  | 4.54                  |                            |
| 3    | 60195                 | 2787                  | 4.63                  |                            |

表 2 分析方法的全程回收率和精密度

| 实验编号   | $C_M^0$        | $C_M^1$         | $C_M^0 - C_M^1 \times R_s$ | $C_s^1$ | $Y, \%$        | $\eta, \%$ | $A^0$            |
|--------|----------------|-----------------|----------------------------|---------|----------------|------------|------------------|
| 1      | 7974           | 10663           | 10294                      | 10811   | 95.2           | 9.10       | 92045            |
| 2      | 7893           | 10860           | 10495                      |         | 89327          |            |                  |
| 3      | 7923           | 10845           | 10478                      |         | 89851          |            |                  |
| 4      | 8138           | 10996           | 10619                      |         | 91068          |            |                  |
| 5      | 7812           | 10202           | 9840                       |         | 94336          |            |                  |
| 6      | 7824           | 10534           | 10172                      |         | 91369          |            |                  |
| 7      | 7332           | 9998            | 9659                       |         | 90226          |            |                  |
| 8      | 8019           | 10685           | 10314                      |         | 92370          |            |                  |
| 平均值    | $7864 \pm 240$ | $10598 \pm 342$ | $10234 \pm 333$            |         | $94.7 \pm 3.1$ |            | $91324 \pm 1609$ |
| 精密度, % | 3.1            | 3.2             | 3.3                        |         | 3.3            |            | 1.8              |

由表 2 看出,经过全程操作,方法的回收率约 95%。不经产额校正,测定结果的精密度为  $\pm 3.1\%$ ;经产额校正后,精密度提高为  $\pm 1.8\%$ 。

### 3. A-01/2 罐钚污染废水中钚的测定

(1) 取水样 1 ml, 测定  $R_s$  值为 0.057。

(2) 取水样 1 ml, 加入  $0.1 \text{ ml } ^{238}\text{Pu}$  产额指示剂,按分析程序操作,结果列于表 3。

表 3 A-01/2 水样分析结果

| 实验编号 | $C_M^0$ | $C_M^1$ | $C_M^1 - C_M^0 \times R_s$ | $C_s^1$ | $Y, \%$ | $\eta, \%$ | $A_s^1$ | $A_s^1$ 平均 | 精密度, % |
|------|---------|---------|----------------------------|---------|---------|------------|---------|------------|--------|
| 1    | 75.1    | 120.0   | 115.7                      |         | 26.7    |            | 3088    |            |        |
| 2    | 107.6   | 168.3   | 162.2                      |         | 37.5    |            | 3150    |            |        |
| 3    | 94.9    | 149.2   | 143.8                      | 432.7   | 33.2    | 9.11       | 3138    | 3124 ± 27  | 1.0    |
| 4    | 79.0    | 124.8   | 120.3                      |         | 27.3    |            | 3116    |            |        |

由表 3 看出, 虽然回收率较低, 但经过校正后, 结果的精密度很好。

从  $A_s^0$  平均算出水样中  $^{239+240}\text{Pu}$  和  $^{238}\text{Pu}$  分别为  $1.41 \times 10^{-6}$  和  $8.0 \times 10^{-8}$  Ci/l。

#### 4. A-07/5 罐沉淀泥浆样品中钚的测定

为了检验分析方法的适用性, 对 A-07/5 罐沉淀泥浆样的酸溶解液进行了测定, 结果列于表 4。

表 4 A-07/5 罐沉淀泥浆样分析结果

| 实验编号 | $C_M^0$ | $C_M^1$ | $C_M^1 - C_M^0 \times R_s^*$ | $C_s^1$ | $Y, \%$ | $\eta, \%$ | $A_s^1$ | $A_s^1$ 平均 | 精密度, % |
|------|---------|---------|------------------------------|---------|---------|------------|---------|------------|--------|
| 1    | 349.2   | 423.3   | 394                          |         | 91.2    |            | 4208    |            |        |
| 2    | 375.8   | 464.8   | 433                          |         | 100.2   |            | 4121    |            |        |
| 3    | 377.7   | 455.3   | 424                          |         | 98.1    |            | 4231    |            |        |
| 4    | 376.7   | 456.4   | 425                          | 432     | 98.4    | 9.10       | 4207    | 4209 ± 55  | 1.3    |
| 5    | 338.6   | 417.2   | 389                          |         | 90.0    |            | 4134    |            |        |
| 6    | 329.2   | 395.8   | 368                          |         | 85.2    |            | 4246    |            |        |
| 7    | 364.1   | 434.3   | 404                          |         | 93.5    |            | 4279    |            |        |
| 8    | 338.7   | 407.4   | 379                          |         | 87.7    |            | 4244    |            |        |

\*经测定  $R_s = 0.084$ 。

从表 4  $A_s^0$  平均算出每克干泥浆  $^{239+240}\text{Pu}$  和  $^{238}\text{Pu}$  分别为  $8.2 \times 10^{-8}$  和  $6.9 \times 10^{-9}$  Ci。

可以看出, 方法亦适用于测定沉淀泥浆样品, 回收率高, 精密度好。

## 讨 论

1. 分析程序的回收率, 是放化分析人员在建立方法和对不熟悉样品进行测定时所关心的问题。用  $^{238}\text{Pu}$  作产额指示剂, 需要同时测出样品本身的  $R_s$  值后才能算出, 这比用  $^{236}\text{Pu}$  或  $^{242}\text{Pu}$  作产额指示剂手续繁琐一些, 但分析结果的准确度和精密度比标准加入法为好, 因此在没有上述产额指示剂时, 使用  $^{238}\text{Pu}$  还不失为是较好的方法。

2. 本法对 A-01/2 水样钚的回收率偏低, 采用文献[4]的样品预处理方法, 回收率可提高到 60%。方法的精密度优于 2%。方法的最小检出活度, 按文献[3]方法计算, 当测量时间 120 分、回收率 60%、计数效率 9.1% 时, 其值为  $4.6 \times 10^{-10}$  Ci/l。

在完成本工作过程中, 金惠民同志研制了  $\alpha$  谱仪, 乔盛忠同志为  $^{241}\text{Am}$  源测定了活度, 李永强同志提供了  $^{238}\text{Pu}$  指示剂, 谨致深切的谢意。

(下转第 402 页)

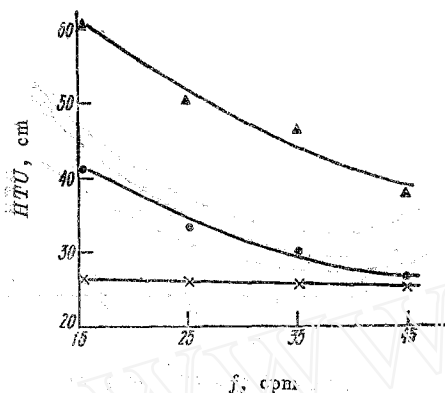


图 16 梯形波脉冲筛板不同自由截面时频率对 HTU 的影响

$a=23\text{ mm}$ .  $\blacktriangle$ — $\varepsilon=23\%$ ,  
 $d_0=3\text{ mm}$ ,  $R=3.47$ ;  $\bullet$ — $\varepsilon=22.1\%$ ,  
 $d_0=2\text{ mm}$ ,  $R=3.47$ ;  $\times$ — $\varepsilon=10.4\%$ ,  
 $d_0=2\text{ mm}$ ,  $R=0.53$ .

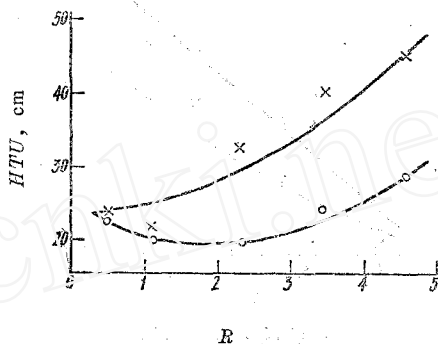


图 17 梯形波脉冲拉筛板自由截面一定时流比对 HTU 的影响

$h_T=50\text{ mm}$ ;  $h_s=20\text{ mm}$ ;  $a=23\text{ mm}$ ;  
 $f=20\text{ cpm}$ .  $\circ$ — $\varepsilon=10.4\%$ ,  $d_0=20\text{ mm}$ ;  
 $\times$ — $\varepsilon=22.1\%$ ,  $d_0=20\text{ mm}$ .

### 参 考 文 献

- [1] 村田·芳治, 化学工学, 31, 261(1967).
- [2] Stoller, S. M., Richards, R. B., Reactor Handbook, Vol. 2, 1961, p. 574.
- [3] Hafez, M. M. et al., J. Chem. Eng., 57, 150(1979).
- [4] 邵德荣等, 原子能科学技术, (3), 372(1983).

(编辑部收到日期: 1983 年 10 月 27 日)

(上接第 395 页)

### 参 考 文 献

- [1] Veselsky, J. C., Anal. Chim. Acta, 90, p.1—14(1977).
- [2] 庄慧娥、姜耀中, 原子能科学技术(5), 571(1984).
- [3] Bishop, C. T. et al., MLM-2425(1978).
- [4] Radioelement Analysis Progress and Problems, Lyon, W. S. Editor, Ann Arbor Science, 1980, p.119.
- [5] 李庚卯等, 原子能科学技术, (5), 578(1982).
- [6] 李秀芳等, 原子能科学技术, (6), 685(1984).

(编辑部收到日期: 1983 年 5 月 31 日)