

7. 草酸鈰沉淀 向已經調節酸度的溶液中加入 1 毫升 25% 氯化鈣, 在攪拌下加入 10 毫升草酸丙酮溶液, 將溶液和沉淀置于電熱板上煮沸 15—20 分鐘取下, 補加水使體積保持在 100 毫升, 放置過夜。

8. 草酸鈰沉淀的過濾 次日, 沉淀用致密濾紙過濾, 濾紙上的沉淀用 1% 草酸洗滌 4—6 次 (并擦洗燒杯), 棄去濾液。

9. 草酸鈰沉淀的轉化 將洗滌後的沉淀置于 50 毫升燒杯中, 加入 5 毫升硝酸, 5 毫升過氯酸, 蓋上表皿, 移入電熱板上加熱至停止猛烈反應, 并冒煙 15 分鐘, 打開并洗滌表皿, 繼續蒸發至體積 0.5—1 毫升, 轉入 25 毫升容量瓶中, 并用水稀釋至刻度。

10. 比色 吸取上述部分溶液于另一 25 毫升量瓶中, 用 20% 六次甲基四胺調節酸度至剛果紅試紙變紅, 再用鹽酸 (比重 1.12) 中和至試紙變藍, 并過量 2 滴, 用水稀釋至 8—10 毫升, 加入 0.5 毫升 1% 抗壞血酸、0.5 毫升 10% 酒石酸、3 毫升 0.05% 偶氮胍 I, 再用 0.09 N HCl 稀釋至刻度, 仔細搖勻。按標準曲綫一樣進行比色, 并从標準曲綫上查出鈰的含量。

參 考 文 獻

- [1] В. И. Кузнецов, Докл. АН СССР, **31**, 895 (1941).
- [2] В. И. Кузнецов, Ж. Общ. Хим., **14**, 914 (1944).
- [3] В. И. Кузнецов, Ж. Аналит. Хим., **13**, 220 (1958).
- [4] В. И. Кузнецов, Ж. Аналит. Хим., **7**, 226 (1952).
- [5] Ф. В. Зайковский, Ж. Аналит. Хим., **16**, 50 (1959).
- [6] A. D. Horton, *Anal. Chem.*, **25**, 1331 (1953).
- [7] В. И. Кузнецов, *Зав. Лаб.*, **22**, 406 (1956).
- [8] В. И. Кузнецов, Докл. АН СССР, **52**, 39 (1946).
- [9] В. И. Кузнецов, Ж. Аналит. Хим., **10**, 276 (1955).
- [10] Л. П. Адамович, *Укр. Хим. Журнал.*, **22**, 523 (1956).
- [11] В. И. Кузнецов, Ж. Аналит. Хим., **3**, 298 (1948).
- [12] P. F. Thomason, *Anal. Chem.*, **28**, 1927 (1956).
- [13] В. И. Кузнецов, *Зав. Лаб.*, **21**, 1422 (1955), **22**, 161 (1956).
- [14] Л. Я. Поляк, *Зав. Лаб.*, **27**, 803 (1961).
- [15] П. Н. Палей, Ж. Аналит. Хим., **12**, 647 (1957).
- [16] Ф. В. Зайковский, Ж. Аналит. Хим., **13**, 274 (1958).
- [17] Л. И. Герхардт, Ж. Аналит. Хим., **14**, 434 (1959).
- [18] В. И. Кузнецов, И. В. Никольская, Ж. Аналит. Хим., **15**, 299 (1960).
- [19] 北京大學學報 (自然科學), **3**, 237 (1959).
- [20] 礦石分析經驗交流會議報告匯編 (工業出版社, 1959).
- [21] В. И. Кузнецов, Ж. Аналит. Хим., **14**, 7 (1959).

(編輯部收稿日期 1962 年 2 月 21 日)

用脈沖法分析複雜礦石樣品中的鈰、鐳、鈰含量

朱志祥

現在我們通用的 β - γ 綜合方法, 只能分析不含鈰的鈰礦石樣品中的鈰、鐳含量, 或含鈰的平衡礦石中的鈰、鈰含量。當礦石樣品中既含鈰、鈰又不平衡時 (這種礦石我們稱作“複雜礦石”), 則用簡單的 β - γ 綜合方法就不能精確地分析其中的放射性元素的含量。隨着原子能事業的發展, 含鈰、鈰礦石的應用早已提到日程上來了。所以近幾年來, 世界各主要產鈰礦國家, 對複雜礦石樣品中放射性的分析進行了不少研究工作。在本文中將根據一些發表的文獻和我

們自己工作中的点滴感受,把用脉冲法分析复杂矿石样品中的鈾、釷、釷含量情况作一概括的介紹。

(一)

在复杂矿石样品中,产生明显輻射效应的放射性元素,只有鈾系和釷系二种。鈾系元素的放射性強度較小,而且在天然矿石中 U^{235} 和 U^{238} 間的比值是一定的,所以在一般情况下可以不把它看作单独的射綫放射体,而看作为鈾系的組成部分。鉀的放射性強度也很小,它的 β 和 γ 射綫強度只相当于鈾系的 $1/10000-7/10000$ ^[1]。只有在样品中鈾含量很小时 ($<0.01\%$), 鉀的影响才需要考虑。其他的天然放射性元素的強度是极小的,完全可以忽略不計。

由于化学淋滤和气体扩散等作用,在鈾系元素中可能在 U 和 Io (Th^{230}), Io 和 Ra, Ra 和 Rn, RaC' (Po^{214}) 和 RaD (Pb^{210}) 之間产生不平衡。釷系元素虽然也同样受到化学淋滤、气体扩散等作用,但因釷的子体元素半衰期短,所以一般就可以认为矿石中的釷系元素是处在平衡状态的。如果我们仅测量矿石的 γ 射綫和硬 β 射綫 (>1 兆电子伏), 則 Io , Ra, RaD 及 RaE 对所测量的射綫強度没有什么影响。因此,在复杂矿石中产生明显輻射效应的放射源只有三个: 鈾 ($UI + UX_1 + UX_2(UZ) + UII$)、釷 ($Rn + RaA + RaB + RaC$) 和整个釷系元素。

如有几个未知数,就至少要有同等数量的独立的方程式,才能求得这些未知数的解。如果我们能設法选择三种不同的測量条件(測量不同的射綫或測量射綫的不同譜段),列出三个独立的方程式,我們就有可能求得复杂矿石样品中鈾、釷和釷的含量。

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= a_{1U} q_U + a_{1Rn} q_{Rn} + a_{1Th} q_{Th} \\ A_2 &= a_{2U} q_U + a_{2Rn} q_{Rn} + a_{2Th} q_{Th} \\ A_3 &= a_{3U} q_U + a_{3Rn} q_{Rn} + a_{3Th} q_{Th} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中 $A_i = (n_i - \phi_i) c_i$, $i = 1, 2$ 或 3 , 表示三种不同測量条件。

$$n_i - \phi_i = n'_{iU} q_U + n'_{iRn} q_{Rn} + n'_{iTh} q_{Th},$$

$$a_{ij} = n'_{ij} c_i, j = U, Rn \text{ 或 } Th.$$

$n'_{iU}, n'_{iRn}, n'_{iTh}$ ——1% 的 U, Rn, Th 在第 i 次測量条件下产生的脉冲率(单位時間脉冲数)。

q_U, q_{Rn}, q_{Th} ——矿石样品中 U, Rn, Th 的含量; Ra 和 Rn 都以和它平衡的百分鈾含量表示。

ϕ_i ——在第 i 次測量条件下的底数。

c_i ——在第 i 次測量条件下脉冲率的格值,单位是每单位脉冲率的平衡鈾含量。

联立方程式(1)的解为

$$q_i = \frac{D_i}{D} = \frac{1}{D} \sum A_{ij} A_i, \quad (2)$$

式中 A_{ij} 为相应行列式的副項。

由于統計涨落而引起的分析第 i 个元素含量的誤差为

$$\epsilon_i = \frac{1}{D} \sqrt{\sum A_{ij}^2 c_i^2 \left(\frac{n_i}{t_i} + \frac{\phi_i}{t_{\phi_i}} \right)}, \quad (3)$$

式中 t_i 和 t_{ϕ_i} 是在第 i 次測量条件下,測量样品和底数的時間^[2]。

(二)

測量条件的选择,也就是选择測量一种射綫和測量射綫的那一譜段,可以按下述原則进

行。

1. 选择恰当的被测量射线类别,使矿石在平衡破坏的情况下,应分析含量的独立放射体¹⁾的数量要减到最少。在测量 α 射线时,应测量的 α 放射体有U, Io, Ra, Rn, Po, AcU, Th等七个;测量 β 射线时,放射体有U, Rn, RaE, Th等四个;测量硬 β 射线和 γ 射线时,只有U, Rn, Th三个放射体。联立方程式(1)就是根据测量硬 β 射线和 γ 射线列的。

2. 应当选择恰当的测量条件,使在不同的测量条件下,各个放射体所占的比重 $\left(\frac{n_{ij}}{n_i - \phi_i}\right)$ 有较显著的差别,也就是说分辨率要高,即公式(3)中的行列式D要大;D大,产生的误差 ϵ 也就相应地减少。

3. 在所选择的测量条件下,测量灵敏度 $\left(\frac{1}{c_i}\right)$ 要高,最好底数 (ϕ_i) 也要小。

4. 应当选择影响因素少而小的测量条件。影响 α 射线测量的因素很多,也很大,如密度和化学成分的差异,其影响可达800%,而且也很难进行修正^[5,6]。影响 β, γ 射线测量的因素就比较少,程度也较小,而且一般都能修正。

5. 在选择测量条件时,还需要考虑主要应分析那一种元素。如果是分析元素(j),那就应当选择这个元素的比重 $\left(\frac{n_{ij}}{n_i - \phi_i}\right)$ 较大的测量条件。

6. 此外,样品的重量、工作效率等在选择测量条件时也应注意到。

上述的要求都是互相联系的,在选择测量条件时必须综合考虑这些原则。

(三)

现在用的分析复杂矿石的脉冲法大致可以分为二类: $\gamma'-\gamma''-\gamma'''$ 法和 $\gamma'-\gamma'-\beta$ 法。在 $\gamma'-\gamma''-\gamma'''$ 法中是测量矿石样品的 γ 射线的三个不同谱段; $\gamma'-\gamma'-\beta$ 法是测量 γ 射线的二个不同谱段和测量 β 射线。

铀、钍和钍的 γ 射线能谱有显著的不同(见图1)^[5]。用闪烁晶体实际测得的 γ 射线能谱分布曲线和原始能谱有所差别,而且用不同大小晶体所测得的能谱曲线也有所不同,但是基本形状还是一致的。

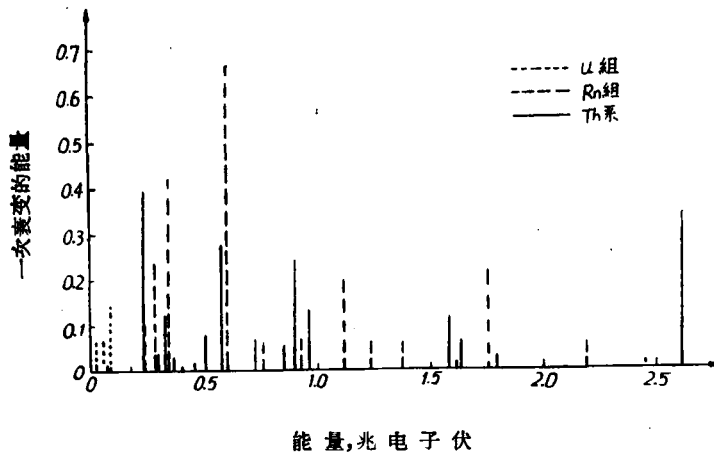


图1 铀、钍和钍的 γ 射线能谱

1) 在同一系中的某些相邻元素,因其半衰期短,在矿石中很难遇到它们是处在不平衡状态的。这些元素,如整个钍系元素,可以合併看作为一个独立的放射体。

根据 γ 射綫能譜分布曲綫, 一般选择在下列譜段內进行測量:

- 0.070—0.125 兆电子伏 (UX₁—0.093 兆电子伏);
- 0.220—0.260 兆电子伏 (ThB—0.238 兆电子伏);
- 0.310—0.360 兆电子伏 (RaB—0.350 兆电子伏);
- >2.6 兆电子伏 (ThC''—2.62 兆电子伏)。

还有測量 γ 射綫总量的。測量 γ 射綫总量, 可以用 G-M 充气計数管, 也可以用閃爍計数管。測量 γ 射綫的能譜一般用碘化鈉晶体組成的閃爍計数管。用充气計数管和不同的吸收屏来測量不同能量的 γ 射綫強度, 进而測定鈾、釷和鈾的含量是不可能的^[6]。但可以用与符合綫路联結的充气計数管来記錄硬的 γ 射綫^[7]。当用閃爍計数管时, 有用单道进位器的, 也有用多道能譜仪同时測量几个不同能量范围的 γ 射綫強度的, 还有用示波照相法来代替多道能譜仪的^[8]。

表 1 是用不同仪器, 測量不同能量范围的 γ 射綫強度时, 鈾、釷和鈾所占的比重及仪器灵敏度及底数。

在 γ 射綫能譜中, 鈾的比重較大的譜段是 ~0.100 兆电子伏; 鐳——0.310—0.360 兆电子

表 1 用不同仪器測量时鈾、釷、釷和鈾所占的比重及仪器的灵敏度及底数

能量范围	測量条件	各組元素所占的比重				灵敏度, 脉冲/分 克平衡鈾	底数, 脉冲/分	来源
		鈾	釷	釷	鈾			
总量	AC-2 計数管 + 0.073 毫米 Pb	0.02	0.98		$2.6 \cdot 10^{-4}$		[1]	
总量	CTC-6 計数管 + 2 毫米 Fe	0.03	0.97	0.43	$1.8 \cdot 10^{-4}$		[9]	
总量	MC-6 計数管 + 5.5 毫米 Al	0.05	0.95	0.43	$2.0 \cdot 10^{-4}$		[9]	
总量	BC-6 計数管 + 5.5 毫米 Al	0.08	0.92	0.41	$1.1 \cdot 10^{-4}$		[9]	
总量	NaI 晶体 ($\phi = 40$ 毫米, $h = 25$ 毫米) + 4 毫米 Pb + 1 毫米 Al	0.03	0.97	0.39	$1.1 \cdot 10^{-4}$		[9]	
总量	NaI 晶体 ($\phi = 40$ 毫米, $h = 25$ 毫米) + 2 毫米 Fe + 1 毫米 Pb + 1 毫米 Al	0.02	0.98	0.38	$1.1 \cdot 10^{-4}$		[9]	
总量	} 用 BC-8 型計数管測量总量, 用以符合綫路联結的二排 BC-8 型計数管測硬 γ 射綫, 样品重 700—900 克	1.00		0.46	57—95	210	[7, 10]	
硬 γ 射綫		0	1.00	0.90	1.05—1.2	9.5	[7, 10]	
总量	} 用 NaI 晶体 (直径 40 毫米, 高 50 毫米), 样品重 100—500 克	0.02	0.98	0.26—0.32	$1.0 \cdot 10^{-4}$	909	[4, 10]	
硬 γ 射綫		0	1.00	1.1—1.95	$1.0 \cdot 10^{-4}$	4.1	[4, 10]	
100—110 千电子伏	} NaI 晶体 ($\phi = 44$ 毫米, $h = 50$ 毫米), $\Phi\Phi Y29$ 型光电倍增管, 样品重 200 克, 包围在晶体周圍	0.41	0.59	0.43	$0.7 \cdot 10^{-4}$	92	13	[11]
200—260 千电子伏		0.06	0.94	0.87	$0.7 \cdot 10^{-4}$	116	25	[11]
310—360 千电子伏		0.02	0.98	0.30	$0.3 \cdot 10^{-4}$	203	28	[11]
1400—1500 千电子伏		0.03	0.97	0.27	$7.7 \cdot 10^{-4}$	16	9	[11]
93 千电子伏	} NaI 晶体 ($\phi = 32$ 毫米, $h = 16$ 毫米), $\Phi\Phi Y29$ 型光电倍增管, 样品重 100 克	0.73	0.27	0.30				[8]
238 千电子伏		0.13	0.87	1.02				[8]
350 千电子伏		0.08	0.92	0.32				[8]
168—193 千电子伏	NaI 晶体 ($\phi = 1\frac{3}{4}$, $h = 2$ "), 5819	1.00		0.37	$1.0 \cdot 10^{-4}$	106	14	[12]
226—251 千电子伏	} 型光电倍增管, 6 毫米厚鉛屏, 样品重 200 克, 包围在晶体周圍	1.00		0.71	$1.2 \cdot 10^{-4}$	76	12	[12]
1390—1524 千电子伏		1.00		0.30	$13.7 \cdot 10^{-4}$	14	8	[12]
168—193 千电子伏	仪器同上. 样品重 0.5 克, 放在晶体中	1.00		0.30		330	9	[12]
226—251 千电子伏	間小孔內	1.00		0.80		272	9	[12]
70—125 千电子伏	} NaI 晶体 ($\phi = 1\frac{3}{4}$, $h = 2$ "), RCA 6655	0.19	0.81	0.40		356	85	[13, 14]
>140 千电子伏		0.04	0.96	0.41		1280	500	[13, 14]
>2.62 千电子伏		型光电倍增管, 样品重 18 克	0	1.00	0.94		6.1	2.7

伏或 γ 射线总量; 钍——0.220—0.260兆电子伏, 或 >2.6 兆电子伏; 钾——1.4—1.5兆电子伏。所以在 $\gamma'-\gamma''-\gamma'''$ 法中, 可以选择下列四组测量条件:

第一组测量 ~ 0.100 , 0.220—0.260和0.310—0.360兆电子伏三个谱段;

第二组测量 ~ 0.100 , 0.310—0.360和 >2.6 兆电子伏三个谱段;

第三组测量 ~ 0.100 , 0.220—0.260兆电子伏和 γ 射线总量;

第四组测量 ~ 0.100 , >2.6 兆电子伏和 γ 射线总量。

从分辨率来看, 第二组比第一组高; 第一组和第三组, 第二组和第四组差不多。从灵敏度来看, 第一组比第二组高; 第三组比第一组高; 第四组比第二组高。所以比较好的是选用第三组测量条件。

在测量 γ 射线强度时必须注意:

1. 尽可能使样品和标准源的密度、化学成分相近, 避免因自吸收差异而引起的误差。尤其是在测量低能范围的 γ 射线强度时, 更需如此。

2. 选择谱段宽度(道宽)时, 要同时考虑到分辨率和灵敏度。谱段太宽, 灵敏度虽能增高, 但分辨率则要降低。

3. 在用能谱仪测量 γ 射线强度时, 必须经常用标准源来检查鉴别阈的漂移, 不然将会引起很大的误差。

(四)

在 $\gamma'-\gamma''-\gamma'''$ 法中, 标准源和样品的密度、化学成分的差别对 ~ 0.100 兆电子伏谱段的测量结果影响较大, 所以有的用测量样品的 β 射线来代替测量 ~ 0.100 兆电子伏谱段 γ 射线。这就是 $\gamma'-\gamma''-\beta$ 法。

由于放射性元素的 β 射线谱比较复杂, 而且在 β 射线穿过物质时其能谱成分将显著改变, 所以一般只测量矿石样品中 β 射线的总量。

通常用钟罩形或圆柱形的G-M充气计数管来测量 β 射线, 也有用 β 闪烁晶体作为 β 接受器的^[11]。在测小量样品时, 还有用中间带小孔的 β 晶体^[15]。为了改变各个 β 放射体所产生的 β 射线强度的比重, 在计数管和样品之间还可以放置不同厚度的吸收屏。用不同类型的计数管测得的各天然放射性元素 β 射线的比值列在表2中。

为了消除RaE的 β 射线的影响, 使要测量含量的 β 放射体减少一个, 可在样品和探测器之间加一吸收屏。屏和计数管壁的总厚度可选取 ~ 300 毫克/厘米², 这时能被记录的RaE的 β 射线强度在整个铀系元素中只占1—2%, 甚至更小(表2、3)^[7,9]。在这种条件下, RaC'和RaD之间的平衡破坏对 β 射线测量结果将无明显的影响。当然, 加厚吸收屏, 测量灵敏度也将会降低(表3)^[7]。

测量条件不同, 测量 β 射线的灵敏度也将不同(表4)。

从下述数据看来, 测量矿石样品的 β 射线, 不管是在分辨率方面, 还是在灵敏度方面都比测量 ~ 0.100 兆电子伏谱段的 γ 射线来得优越。

在测量 β 射线强度时, 计数管同时也记录了天然放射性元素放出的 γ 射线。平衡铀矿石样品的 γ 射线所引起的计数率占整个计数率的5% (对钟罩形计数管) — 30% (对BC-6型计数管)。对 γ 射线的影响, 有的就没有考虑^[16], 有的用铝屏吸收的办法测量 γ 射线的影响, 然后从总计数率中把它减去^[9]。

测量时, 一般都使样品达到饱和厚度。对 β 射线为饱和厚度的样品来说, 它的单位含量放射性元素放出的 β 射线强度随着样品的密度和化学成分而有所变化(表5)^[4]。所以在测量工

表2 用不同計數管測量對不同β放射所占的比重

放射源	計數管類型 壁和屏厚, 毫克/厘米 ²	AC-2	CTC-6	CTC-6	MC-6	MCT-17	鉀單形	鉀單形
		~30	~60	~300	~250—300	5—6	3	2.1
UX ₂		0.470	0.486	0.481	0.512	0.388	0.43	0.34—0.38
Ra(B + C)		0.446	0.448	}0.519	0.470	0.497	}0.57	}0.62 —0.66
RaE		0.084	0.066		0.018	0.115		
Th		0.195	0.195	0.288	0.175			0.25—0.27
K		6.6×10 ⁻⁴	2.5×10 ⁻¹		2×10 ⁻¹			
來源		[1]	[1]	[10]	[1]	[13]	[16]	[17]

表3 鉛屏厚度對測量結果的影響

鉛屏厚 (毫米)	平衡鈾矿石	純鈾	鈾(不包括 RaE)	RaF	釷	鉀
0.1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
0.3	0.56	0.61	0.59	0.23	0.60	0.42
0.6	0.32	0.34	0.41	0.05	0.38	0.17
0.9	0.19	0.21	0.24	0.01	0.25	0.07

表4 不同測量條件下的靈敏度

計數管類型	測量條件	靈敏度, 脈沖/%平衡鈾	底數, 脈沖分	來源
CTC-6	樣品重 700—800 克, 計數管在樣品的中間, 屏和管壁厚~300 毫克/厘米 ²	9000	10	[7,10]
MC-6	} 樣品盤面積 200 厘米 ² , 高 1 厘米, 四支計數管并聯	20000	250	我們測得
BC-6		18000	250	我們測得
鉀單形	樣品盤直徑 3.5 厘米, 高 1.1 厘米	4500		[17]
鉀單形	樣品盤面積 45 厘米 ² , 高 1.2 厘米, 二支計數管并聯	12000		[17]
β 晶体	樣品重 200 克, 樣品盤直徑 8 厘米	60000	80	[11]
β 晶体	樣品重 6—8 克, 放在晶体中間	15000	40	[15]

作中, 最好要用和樣品密度、化學成分相差不大的標準源。如果相差很大, 則需要進行專門的修正。

表5 不同成份的β射綫強度(用 AC-2 計數管測量)

樣品基岩成份	蘇打	砂	硫酸鉛	方鉛矿
β強度, 脈沖/分	620	625	850	880

以上所討論的都是關於分析複雜矿石樣品中的鈾、釷、釷含量。用把樣品密封的辦法可以求得矿石中的釷含量^[18]。

$$Ra = Rn_0 + \frac{Rn_t - Rn_0}{1 - e^{-\lambda t}} \quad (4)$$

式中 Rn_0 和 Rn_t 為第一次測量時樣品中的釷含量和經過 t 時間後樣品中的釷含量; λ 為釷的衰變常數。

当矿石样品中铀、镭、钍的含量很低时 ($< 0.01\%$), 钾的影响就不能不加以考虑。此时就由三个未知数(铀、镭、钍)变成了四个未知数(铀、镭、钍、钾)。第四个测量条件, 一般选择测量谱段为 1.4—1.5 兆电子伏的 γ 射线强度^[4,11,12]。

(五)

如果我们只需要测定复杂矿石样品中的铀含量, 也可以用简单的 β - γ 综合方法来分析。但选择的测量条件要使方程式(1)中的量满足下式

$$\frac{a_{1Rn}}{a_{2Rn}} \approx \frac{a_{1Th}}{a_{2Th}} \quad (5)$$

$\frac{a_{1Rn}}{a_{2Rn}}$ 越和 $\frac{a_{1Th}}{a_{2Th}}$ 接近, 我们用简单的 β - γ 法分析复杂矿石样品中的铀含量时, 铀、镭不平衡和钍存在的影响就越小。

选择 $\frac{a_{1Rn}}{a_{2Rn}} = \frac{a_{1Th}}{a_{2Th}}$ 的测量条件是很困难的。艾奇科尔巴 (Eichkolz) 虽然宣称能选择这样的测量条件^[16], 但旁人按他所说的去做, 却达不到这一点^[17] (表 6)。

表 6 几种测量条件下的 $\frac{a_{\gamma Rn}}{a_{\beta Rn}}$, $\frac{a_{\gamma Th}}{a_{\beta Th}}$ 值

测 量 条 件	$\frac{a_{\gamma Rn}}{a_{\beta Rn}}$	$\frac{a_{\gamma Th}}{a_{\beta Th}}$	来 源
MC 计数管, 测量 γ 射线时加 1.5 克/厘米 ² 铝屏	1.9—2.1	2.40—2.45	[18]
MC 计数管测 β 射线, NaI 晶体测 γ 射线	2.1	2.2	[9,18]
钟罩形计数管测 β 射线, NaI 晶体测 γ 射线	1.77	1.77	[16]
同 上	1.4—1.5	1.8—1.9	[17]

如果 $\frac{a_{1Rn}}{a_{2Rn}} \neq \frac{a_{1Th}}{a_{2Th}}$, 我们用计算不平衡的无钍的铀矿石样品的公式来计算复杂样品的铀含量, 则钍的存在引起的误差

$$\Delta U_1 = U' - U = - \frac{a_{\beta Rn} a_{\beta Th} (k_{Th} - k_{Rn})}{a_{\gamma Rn} a_{\beta U} - a_{\beta Rn} a_{\gamma U}} Th \quad (6)$$

式中 U, Th 为复杂矿石样品中的铀、钍的真含量; U' 为求得的含量;

$$k_{Th} = \frac{a_{\gamma Th}}{a_{\beta Th}}; \quad k_{Rn} = \frac{a_{\gamma Rn}}{a_{\beta Rn}}$$

$a_{\gamma Rn}, a_{\beta Rn}, a_{\gamma Th}$ 和 $a_{\beta Th}$ 的含义同公式 (1) ($1 = \gamma, 2 = \beta$)。

如用计算含钍的平衡的铀矿石的公式来计算复杂样品的铀含量, 则铀、镭平衡破坏引起的误差:

$$\Delta U_2 = U' - U = \frac{a_{\beta Rn} a_{\beta Th} (k_{Th} - k_{Rn})}{a_{\gamma Th} - a_{\beta Th}} (Rn - U), \quad (7)$$

Rn ——样品中镭的真实含量。

假如我们采用表 6 中的第二种测量条件, 则

$$\Delta U_1 = -0.017 Th,$$

$$\Delta U_2 = 0.039 (Rn - U).$$

换句话说, 在这种测量条件下, 用普通的 β - γ 法来分析复杂矿石样品中的铀含量, 因钍的存在或铀、镭平衡破坏而引起的误差是不大的。如在样品中有 1% 的钍, 只能使求得的铀含量偏低 0.017%。在大多数情况下, 这能满足目前地质工作的要求。

參 考 文 獻

- [1] В. Л. 沙什金, И. П. 舒米林, М. И. 普卢特金娜, 天然放射性元素的 β 辐射和 γ 辐射的比例关系, 铀矿地质学问题(科学出版社, 1959年), 150—159页.
- [2] И. М. Назаров, Раздельное определение естественных радиоактивных элементов с помощью лабораторных радиометрических методов, *Атомная энергия*, т. III, Авг., 121—129, 1957.
- [3] В. И. Баранов, Радиометрия, 1956, Издат., АН СССР.
- [4] А. С. Сердюкова, Ю. Т. Капитонов, Применение радиометрических методов для одновременно раздельного определения содержания урана, юрия, радия и калия в кислых изверженных породах, *Ж. Аналит. Хими.*, т. XIII, вып. 1, 88—94, 1958.
- [5] Т. И. Сисигина, Спектральный состав излучения элементов семейства урана и тория. Известия АН СССР, серия геофиз., № 12, 1484—1490, 1957.
- [6] В. В. 阿列克赛耶夫主编, 铀矿普查勘探的放射性测量法. 地质出版社, 1960年.
- [7] Г. Р. Гольбек, В. В. Матвеев, Р. С. Шлянников, Физический метод определения содержания урана, радия и тория в радиоактивных рудах. В книге "Исследования в области геологии, химии и металлургии" 40—56, 1955.
- [8] С. В. Иохельсон, Е. В. Шитов, Радиометрический анализ горных пород по спектру измерения. Известия АН СССР, серия геоф., № 1, 25—105, 1959.
- [9] Х. Б. Межиборская, В. Л. Шлянник, И. П. Шумилин, Анализ радиоактивных руд β - γ методом. Атамиздат, 1960.
- [10] Е. И. Железнова, Д. В. Токарева, Применение радиометрического метода для определения урана, тория и радия в рудах. *Зав. лаборатория*, № 8, 959—963, 1958.
- [11] А. Л. Якубович, Е. А. Зайцев, Радиометрическое определение кларковых содержаний урана, радия, тория и калия в образцах горных пород. *Разведка и охрана недр*, № 2, 33—37, 1961.
- [12] P. M. Hurley, Direct Radiometric Measurement by Gamma-ray Scintillation Spectrometer, *Bulletin of The Geol. Society of America*, V. 67, No. 4, 395—412, 1956.
- [13] P. W. de Lange, Radiometric Analysis of Leached Uranium Thorium Ore Samples with the β - γ - γ method, *Analyt. Chemistry*, V. 30, No. 5, 812—813, 1959.
- [14] 代·朗兹, 天然濃縮鈾鈷矿样的分析(純 γ 谱法的应用), 原子能译丛, 1961年11期, 922—930.
- [15] Е. И. Зайцев, Раздельное определение урана и тория в пробах малых навесок с помощью сцинтилляционного анализатора типа ЛАС. Бюллетень научно-технической информации МГИОН, № 2 (14), 44—47, 1958.
- [16] G. G. Eichholz, J. W. Hilborn, C. McMakon, The Determination of Uranium and Thorium in Ores. *Canadian J. of Physics*, V. 31, No. 4, 613—628, 1953.
- [17] P. W. de Lange, The Determination of Uranium and Thorium in Urano-Thorionite and Monazite by the "Equilibrium" method, *Transaction of Proceedings of The Geol. Soc. of S. Africa*, V. LIX, 259—276, 1956.
- [18] В. Л. 沙什金, И. П. 舒米林, 测定矿样中铀含量的放射性测量方法, 载在 "铀矿地质学问题" 中, 139—149, 科学出版社, 1959年.

(编辑部收稿日期 1962年2月21日)

消除矿石矿物总成分对光谱定量分析影响的两种方法

楊永基 高森林

所有光谱分析工作者都知道,光谱分析所用之标准样品的成分,应该尽可能地与被分析样品的成分相接近,否则分析结果就要产生不同程度的误差。然而,这一点在很多情况下是很难满足的,特别是矿石矿物光谱分析,成分复杂而变化大,元素存在状态很不相同,所以要满足这个要求就得配制无数极其难配制的标准样品。这样就使得光谱分析的许多时间耗费于配制标准上,而且常常又不能得到准确结果,严重地影响了光谱分析优越性的充分发挥。

为此,光谱分析工作者作了很多工作,试图从理论上或实际上找出这种影响的规律性或某