

# 尿中铀的测定

赵敏 方军 颜啓民 余耀先 王樹明

本文叙述了尿中铀的测量方法。应用磷酸铋共沉淀将四价铀从大体积尿中浓集,然后用大孔阴离子交换树脂进一步纯化铀,最后电沉积在不锈钢片上。用半导体低本底 $\alpha$ 计数器测量铀。当尿中铀量为0.1衰变/分/750毫升时,回收率为 $(59.8 \pm 19.9)\%$ 。方法全过程(包括物理测量)需2.5天。

## 一、前言

1969年我组曾采用两次磷酸铋共沉淀浓集、阴离子交换树脂纯化、电沉积制源、核乳胶测量的方法进行尿中铀的测量<sup>[1]</sup>。此法耗时较多,化学操作就需三天。为此,我们对化学流程作了一些改进,缩短了化学操作时间。本方法的化学操作时间需1.5天。

## 二、主要试剂和设备

大孔聚苯乙烯三甲胺强碱性阴离子交换树脂(201×7),粒度0.10—0.15毫米。  
离子交换柱:直径8毫米,高100毫米的玻璃柱,并附有为控制流速用的分液漏斗装

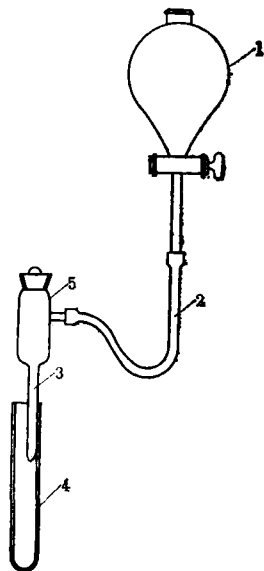


图1 离子交换装置图

1—分液漏斗, 2—料液管, 3—交换柱,  
4—刻度离心管, 5—柱头。

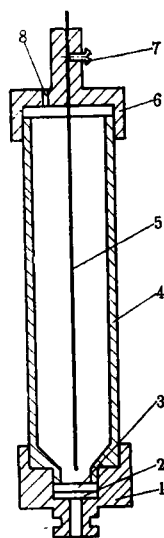


图2 有机玻璃电沉积槽

1—不锈钢底座, 2—不锈钢垫片, 3—阴极片,  
4—有机玻璃槽, 5—铂丝电极, 6—顶盖,  
7—阳极固定螺丝, 8—气孔。

置(图 1)。

大型离心机(50 毫升离心管)。

半导体整流器。

半导体低本底  $\alpha$  计数器<sup>[2]</sup>。平均本底 2 计数/24 小时, 效率 30% 左右。

有机玻璃电沉积槽(见图 2)。

### 三、实验和结果

本方法是对原有方法的改进。表 1 是原方法和改进后方法的比较。原方法整个化学操作时间较长。为了缩短时间, 我们将两次磷酸铋共沉淀改为一次磷酸铋共沉淀、沉淀静置时间由 12 小时缩短到 2 小时, 在阴离子交换树脂纯化步骤中改用大孔阴离子交换树脂, 提高了解吸速度。

表 1 原方法和改进后方法的比较

| 步骤      | 原方法  | 改进的方法  |
|---------|--|--|
| 磷酸铋共沉淀  | 500 毫克铋载体, 沉淀静置 12 小时, 两次共沉淀   | 300 毫克铋载体, 沉淀静置 2 小时, 一次共沉淀  |
| 阴离子交换纯化 | 采用 201×4 阴离子交换树脂, 30 毫升 7.5 N HNO <sub>3</sub> 洗涤, 抗坏血酸解吸, 收集 5 毫升解吸液, 共需 2.5 小时 | 采用大孔阴离子交换树脂 (201×7), 用 30 毫升 7.5 N HNO <sub>3</sub> 洗涤, 用 0.36 N HCl-0.01 N HF 解吸, 收集 7 毫升解吸液, 约需 0.5 小时 |
| 电沉积体系   | 0.15 N HNO <sub>3</sub> -0.15 N NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 体系               | 盐酸-氯化铵(含有少量 HF)或盐酸、硝酸混合体系  |
| 全过程所需时间 | 3 天  | 1.5 天  |

以下按表 1 中所列顺序依次叙述改进后的各步骤的实验结果。

1. 磷酸铋共沉淀 取 750 毫升尿加入一定量的四价铈-239, 加 10 毫升浓硝酸, 使尿液中硝酸浓度约为 0.2 N。将此尿液在 65—70°C 的恒温水浴中加热半小时, 然后加入 5 毫升磷酸。加完后再逐滴加入铋载体[铋载体是 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-10 N HNO<sub>3</sub> 溶液, 每毫升含 100 毫克铋]继续搅拌半小时, 然后将沉淀静置一定时间。倾去上层尿液, 将沉淀及余液移入离心管, 离心 10 分钟(2500 转/分)分离弃去残余的尿液。用浓硝酸溶解沉淀, 待沉淀溶解后逐滴加入过氧化氢以破坏有机物质。最后用蒸馏水稀释, 使溶液中硝酸浓度为 7.5 N 左右。将此溶液通过大孔阴离子交换树脂进行吸附、洗涤、解吸。收集解吸液并测量解吸液中铈-239 的强度, 求得回收率。

为了比较, 作了 300 毫克及 500 毫克铋载体的磷酸铋共沉淀, 结果列于表 2 中; 同时

表 2 铋载体量对铈-239 回收率的影响

(加入铈-239 量为 500 衰变/分)

| 铋载体, 毫克 | 铈-239 回收率, % | 实验次数 |
|---------|--------------|------|
| 500     | 83.7         | 3    |
| 300     | 81.3±6.8     | 17   |

比较了沉淀静置 2 小时、12 小时后的结果(见表 3)。

从表 2 中的结果可见 300 毫克铋载体对铈的回收率  $[(81.3 \pm 6.8)\%]$  和 500 毫克的铋载体对铈的回收率 (83.7%) 基本一致。从表 3 可见沉淀静置 2 小时与沉淀静置 12 小时的铈回收率也基本一致。

表 3 沉淀静置不同时间对铈-239回收率的影响  
(铈-239 加入量为 500 衰变/分, 铋载体为 300 毫克)

| 沉淀静置时间, 小时 | 铈-239回收率, %     | 实 验 次 数 |
|------------|-----------------|---------|
| 12         | $79.2 \pm 10.8$ | 9       |
| 2          | $81.1 \pm 13.4$ | 11      |

根据以上结果, 我们采用了铋载体量为 300 毫克, 以及沉淀静置 2 小时的方案。

2. 用阴离子交换树脂纯化 铈-239 的柱上吸附: 取 1 毫升铈-239 指示剂 (0.5 N HNO<sub>3</sub> 溶液) 放入试管中, 加入 6 滴 2 M NH<sub>2</sub>OH·HCl 溶液, 在约 80°C 水浴中加热 15 分钟, 冷却后加入 6 滴 2 N NaNO<sub>2</sub> 溶液在 45 °C 下放置 5 分钟, 然后加入 0.9 毫升浓 HNO<sub>3</sub>, 使酸度为 7.5 N 左右, 再加入 7.5 N HNO<sub>3</sub> 至 10 毫升, 放置 20 分钟后, 转移上柱, 进行吸附。

吸附后, 用 30 毫升 7.5 N HNO<sub>3</sub> 洗涤, 流速为 1 毫升/厘米<sup>2</sup>·分。

铈-239 的解吸, 采用西尔克(W. B. Silker)<sup>[3]</sup>推荐的条件, 用 0.36 N HCl-0.01 N HF 解吸, 流速为 0.5 毫升/厘米<sup>2</sup>·分。收集前 7 毫升解吸液, 蒸发至干, 用 1 毫升 1 N HNO<sub>3</sub> 溶解残渣, 电沉积制源, 测量。

表 4 吸附流速对 <sup>239</sup>Pu(IV) 吸附的影响

| 吸附流速, 毫升/厘米 <sup>2</sup> ·分 | <sup>239</sup> Pu(IV)加入量, 计数/分 | 测得量, 计数/分 | 回收率, % |
|-----------------------------|--------------------------------|-----------|--------|
| 1.7                         | 75.8                           | 61.1      | 80.6   |
|                             |                                | 65.1      | 85.1   |
|                             |                                | 68.0      | 89.7   |
|                             |                                | 56.9      | 72.5   |
|                             |                                | 59.9      | 79.0   |
|                             |                                | 平均 81.4   |        |
| 0.85                        | 75.8                           | 73.5      | 97.0   |
|                             |                                | 73.0      | 96.3   |
|                             |                                | 77.1      | 102    |
|                             |                                | 70.2      | 92.5   |
| 平均 97.0                     |                                |           |        |
| 0.55                        | 74.1                           | 71.8      | 96.8   |
|                             |                                | 73.4      | 99.0   |
|                             |                                | 74.4      | 100.0  |
|                             |                                | 74.8      | 101    |
|                             |                                | 71.1      | 96.0   |
|                             |                                | 70.4      | 95.0   |
| 平均 98.0                     |                                |           |        |

我们做了不同吸附流速的实验,其结果见表4。从表4可以看到吸附速度在0.8—0.5毫升/厘米<sup>2</sup>·分,铈-239能定量吸附。

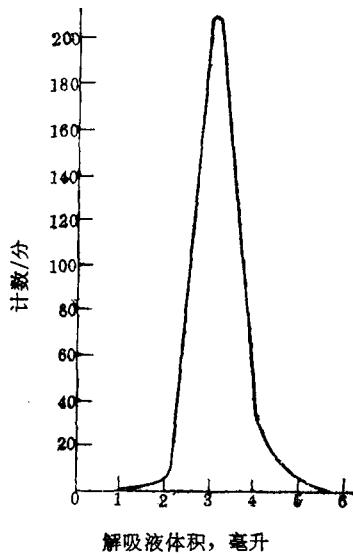


图3 铈-239(IV)的解吸曲线  
铈-239加入量250计数/分;柱高70毫米,直径8毫米;解吸速度0.5毫升/厘米<sup>2</sup>·分。

图3为四价铈-239在大孔阴离子交换树脂上的解吸曲线。由图3可看到铈-239(IV)的淋洗峰在第3毫升处。同时,也可看出收集前7毫升解吸液就足够了。

3. 电沉积 在阴离子交换纯化步骤中采用0.36 N HCl-0.01 N HF作解吸液,因此,电沉积最好是在含有少量HF的盐酸或盐酸-硝酸混合体系中进行,为选择铈的电沉积适宜条件,做了如下的实验:

(1) 电解液中[H<sup>+</sup>]及[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]浓度范围的实验。收集解吸液7毫升,进行酸度标定,然后加入适量的浓氨水调节体系中氢离子浓度及铵离子浓度。一般将氢离子浓度及铵离子浓度控制在下述范围内:

$$0.12 N < [H^+] < 0.25 N,$$

$$0.15 N < [NH_4^+] < 0.40 N.$$

(2) 将含有铈-239的解吸液蒸干,然后用1毫升1 N HNO<sub>3</sub>溶解,再加入7毫升解吸液及0.15毫升浓氨水。此时该溶液中[H<sup>+</sup>]=0.17 N, [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]=0.27 N。

所有电沉积实验中电解液体积为8毫升,铂丝(直径为2毫米)作阳极,不锈钢片为阴极,镀源直径为7毫米,两极之间距离在10毫米之内,电压24伏,电流密度为1.2安/厘米<sup>2</sup>,电沉积时间为1.5小时。

表5列出了电沉积的实验结果。从表5可以看出:①解吸液中含有少量的氢氟酸对铈的电沉积没有影响;②在被收集的解吸液中加入适量的浓氨水,调节体系中的氢离子浓度在0.12—0.25 N之间,铵离子浓度在0.15—0.40 N之间均能使铈定量沉积。

表5 铈-239的电沉积回收率

| 电沉积条件   | 铈-239加入量, 计数/分 | 铈-239回收率, % | 实验次数 |
|---|----------------|-------------|------|
| HCl-NH <sub>4</sub> Cl 介质,<br>0.12 < [H <sup>+</sup> ] < 0.25 N,<br>0.15 < [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] < 0.40 N | 90             | 97.5 ± 5.1  | 8    |
| 解吸液蒸干(硝酸-盐酸混合体系),<br>[H <sup>+</sup> ]=0.17 N,<br>[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]=0.27 N                            | 50             | 96.4 ± 1.4  | 6    |

4. 尿全程实验结果 取750毫升尿,加入不同放射性强度的铈-239,再加入10毫升浓HNO<sub>3</sub>,应用下列条件:300毫克铋载体,在约70℃下载带铈-239,沉淀静置2小时,用大孔阴离子交换树脂纯化铈-239,最后在盐酸体系中电沉积制源(铈-239的量高时,解吸液蒸干,用1 N HNO<sub>3</sub>溶解残渣并转移到不锈钢小盘中制源)。做了尿全程的铈-239的回收率实验。结果见表6。

5. 铀的去污实验 天然铀在人尿中的最大容许量为50微克/升,即75衰变/分·升,而

表 6 750 毫升尿中不同放射性强度铈-239 的回收率

| 铈-239加入量, 衰变/分 | 铈-239回收率, % | 制源方法      | 实验次数 |
|----------------|-------------|-----------|------|
| 500            | 83.5        | 在不锈钢小盘中制源 | 5    |
| 50             | 81.5±10.2   | 在不锈钢小盘中制源 | 16   |
| 2.33           | 67.1±18.6   | 电沉积制源     | 19   |
| 0.089          | 59.8±19.9   | 电沉积制源     | 23   |

尿中铈-239 的控制水平为 0.1 衰变/分·24 小时尿, 有时在操作铈-239 的场所中也同时存在铀, 因此应进行铀的去污实验。

实验方法: 往 750 毫升尿中加入 3.7 毫克铀, 其实验条件同附录 1—13, 用 1 毫升 1 N HNO<sub>3</sub> 溶解残渣, 取 0.05 毫升烧制 NaF-LiF 球, 测定其荧光强度。铀的去污系数由下式计算:

$$\text{去污系数(DF)} = \frac{\text{尿样中加入的铀量}}{\text{解吸液中测得的铀量}}$$

结果见表 7。

表 7 铀的去污实验结果  
(加入的铀量为  $3.7 \times 10^3$  微克)

| 编号 | 铀含量/球, 微克 | 解吸液中铀含量, 微克 | DF                |
|----|-----------|-------------|-------------------|
| 1  | 0.0052    | 0.10        | $3.7 \times 10^4$ |
| 2  | 0.0086    | 0.17        | $2.2 \times 10^4$ |
| 3  | 0.0049    | 0.10        | $3.7 \times 10^4$ |
| 4  | 0.0026    | 0.05        | $7.1 \times 10^4$ |
| 5  | 0.0120    | 0.24        | $1.5 \times 10^4$ |
| 6  | 0.0096    | 0.19        | $1.9 \times 10^4$ |
| 7  | 0.0091    | 0.18        | $2.0 \times 10^4$ |
| 8  | 0.0040    | 0.08        | $4.6 \times 10^4$ |
| 平均 |           |             | $3.3 \times 10^4$ |

结果表明在浓集和纯化铈的同时, 铀的去污是满意的。

#### 四、小 结

对原有的尿中铈-239 的测量方法作了一些改进, 磷酸铋共沉淀时, 铋离子的加入量由 500 毫克减到 300 毫克, 共沉淀静置时间由 12 小时缩短为 2 小时; 在纯化步骤中采用大孔阴离子交换树脂, 缩短了解吸时间。整个化学操作过程由原方法的 3 天减到 1.5 天。750 毫升尿中铈-239 含量为 0.1 衰变/分时, 回收率为  $(59.8 \pm 19.9)\%$ 。

#### 附 录

##### 尿中铈-239 测量方法程序

- 1) 取 750 毫升尿放入 1000 毫升大烧杯中。加适量浓硝酸使尿液中硝酸浓度为 0.2 N。

2) 加入 5 毫升浓磷酸, 使磷酸浓度约为 0.1 N, 在 65—70 °C 的恒温水浴中加热半小时, 并不断搅拌。

3) 在继续搅拌下, 缓慢滴加 3 毫升铋载体溶液。铋载体为  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液 (100 毫克铋/毫升)。最初 0.2 毫升每滴间隔约 30 秒, 以后约 5 秒一滴, 直至加完。铋载体加完后继续加热, 搅拌 30 分钟, 取出烧杯静置 2 小时。

4) 抽去上层尿液。用蒸馏水将沉淀转移到 50 毫升离心管中。离心 10 分钟 (2500 转/分), 将残存的尿液抽去 (应尽量减少留存的尿液)。

5) 用 5 毫升浓硝酸分两次洗原烧杯。将硝酸洗涤液转入离心管中, 以溶解沉淀。

6) 沉淀溶解后 (如不溶再加入 1 毫升 7.5 N  $\text{HNO}_3$ ), 滴加 30% 过氧化氢 (约 1 毫升), 在水浴上加热, 破坏有机物质, 直至溶液成透明的淡黄色即可。

7) 继续在水浴上加热, 注意使过氧化氢分解完全, 以免在交换柱中产生气泡而影响吸附和解吸。

8) 加 4 毫升蒸馏水, 搅拌均匀。取出 0.10 毫升用 0.10 N 的氢氧化钠滴定。根据滴定结果加水或浓硝酸使溶液中的硝酸浓度为 7.5 N 左右。

9) 将溶液以 0.8 毫升/厘米<sup>2</sup>·分的流速通过交换柱进行吸附。

10) 吸附完毕后, 用 30 毫升 7.5 N  $\text{HNO}_3$  洗涤, 流速为 1 毫升/厘米<sup>2</sup>·分, 弃去流洗液。

11) 用蒸馏水洗分液漏斗及连接管, 弃去蒸馏水。

12) 用 0.36 N  $\text{HCl}$ -0.01 N  $\text{HF}$  溶液解吸  $^{210}\text{Po}$ , 解吸速度为 0.5 毫升/厘米<sup>2</sup>·分。用 15 毫升小烧杯收集前 7 毫升的解吸液。

13) 将解吸液在电炉上蒸至近干, 留作电沉积用。

14) 首先将不锈钢片进行抛光。将不锈钢片装在电解槽中 (如图 2), 加 8 毫升抛光液 (0.15 N  $\text{HNO}_3$ -0.15 N  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), 接上电源 (将铂丝作负极, 不锈钢底座作正极), 用滑线电阻调节电流到 250 毫安, 抛光 5 分钟。

15) 抛光完毕, 弃去抛光液。将电解槽充分洗净。

16) 将 13) 的残渣用 1 毫升 1.0 N 硝酸分两次转移到洗净的电解槽中, 所余的残渣再用 7 毫升解吸液分三次溶解并转移到电解槽中。最后在电解槽内加 0.15 毫升浓氨水, 搅匀。

17) 电沉积。注意此时将铂丝作正极而不锈钢底座作负极 (和抛光时相反), 电压为 24 伏, 电流控制在 450 毫安左右, 两极距离维持在 1 厘米以内, 电镀时间为 1.5 小时 (如电流出现上升或下降, 可用滑线电阻调节至所需电流)。

18) 电镀结束前 1 分钟, 加 1 毫升 6 N 氢氧化钠, 调节滑线电阻使电流维持在 450 毫安左右。继续电镀 1 分钟。

19) 切断电流。把电解槽顶盖卸下, 弃去电解液, 用蒸馏水洗涤电解槽, 然后用酒精洗电解槽两次。

20) 将电解槽和不锈钢底座脱开, 取出镀片并在红外灯下烘干。

21) 在半导体低本底  $\alpha$  计数器上进行测量。

## 参 考 文 献

[1] 李树棠等, 尿中铋的测量, 1969 年, 内部资料。

[2] 万兆勇等, 原子能科学技术, 1, 56(1975)。

[3] W. B. Silker, *Health Phys.*, 11, 965(1965)。