

水中钚的分析方法

Analytical method of plutonium in water

1 主题内容与适用范围

本标准规定了地下水、地面水中钚的分析和事故情况下环境水中及核工业排放废水中钚的常规监测方法。

本标准适用于钚的活度在 1×10^{-5} Bq/L 以上的测量范围。

2 引用标准

GB 6379 测量方法的精密度 通过实验室间试验确定测试方法的重复性和再现性

3 原理

水样品中的钚，在 pH 9~10 条件下用生成的钙、镁的氢氧化物共沉淀浓集。沉淀物用 6~8 mol/L 的硝酸溶解。经过还原，氧化后，钚以 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_5^-$ 或 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ 阴离子形式存在于溶液中。当此溶液通过三正辛胺-聚三氟氯乙烯粉或三正辛胺-硅烷化 102 白色担体萃取色层柱时，又以 $(\text{R}_3\text{NH})\text{Pu}(\text{NO}_3)_5$ 或 $(\text{R}_3\text{NH})\text{HPu}(\text{NO}_3)_6$ 络合物形式被吸附。经用盐酸和硝酸淋洗，而达到进一步纯化钚之目的。用低浓度的草酸-硝酸混合溶液将钚从色层柱上洗脱。在低酸度 (pH 1.5~2) 下，钚以氢氧化物形式被电沉积在不锈钢片上。最后用低本底 α 计数器或低本底 α 谱仪测量钚的活度。

4 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。其他等级的试剂只要预先确定其具有足够高的纯度，使用时不会降低测定准确度即可使用。

- 4.1 无水氯化钙：含量不低于 96.0%。
- 4.2 氯化镁：含量不低于 97.0%。
- 4.3 氨磺酸：含量不低于 99.5%。
- 4.4 还原铁粉：含量不低于 97.0%。
- 4.5 亚硝酸钠：含量不低于 99.0%。
- 4.6 草酸：含量不低于 99.8%。
- 4.7 聚三氟氯乙烯粉：辐照合成，40~60 目。
- 4.8 硅烷化 102 白色担体：60~80 目。
- 4.9 硝酸：浓度 65.0%~68.0% (m/m)。
- 4.10 盐酸：浓度 36.0%~38.0% (m/m)。
- 4.11 氢氧化铵：浓度 25.0%~28.0% (m/m)。
- 4.12 二甲苯：含量不低于 80.0%。
- 4.13 乙醇：含量不低于 99.5% (m/m)。
- 4.14 盐酸：10 mol/L。
- 4.15 硝酸：1 + 1。
- 4.16 硝酸：3 mol/L。

- 4.17 硝酸：0.1 mol/L。
- 4.18 氢氧化铵：1 + 1。
- 4.19 0.025 mol/L 草酸 - 0.150 mol/L 硝酸溶液。
- 4.20 亚硝酸钠溶液：4 mol/L。
- 4.21 三正辛胺：含量不低于95.0% ~ 99.0%。
- 4.22 氨基磺酸亚铁溶液：称取3.0g还原铁粉(4.4)和12.0g氨基磺酸(4.3)，用40mL左右的硝酸(4.17)溶解，过滤除去不溶物，滤液用硝酸(4.17)稀释至50mL棕色容量瓶中，在冰箱中保存，备用。使用期可达30d。
- 4.23 碘氢酸：浓度不少于45.0% (m/m)。
- 4.24 0.4 mol/L 碘氢酸 - 6.0 mol/L 盐酸溶液。
- 4.25 精密试纸：pH0.5 ~ 5.0。
- 4.26 ^{239}Pu 和 ^{238}Pu 标准指示剂：国家计量院标定，不确定度为2%。
- 4.27 ^{239}Pu 标准板源：外径为16mm，活性区为13mm，不确定度为2%。

5 仪器与设备

- 5.1 低本底 α 计数器或低本底 α 谱仪：最低探测限为 $2 \times 10^{-4}\text{Bq}$ 。
- 5.2 离心机：最高转速4 000r/min，容量250mL \times 4。
- 5.3 电动搅拌器：25 ~ 60W，最高转速2 000r/min。
- 5.4 聚乙烯塑料桶：容量60L。
- 5.5 玻璃萃取色层柱：见附录B（参考件）图B1。
- 5.6 电沉积装置：见附录B（参考件）图B2。
- 5.7 玻璃萃取色层柱的准备
- 5.7.1 色层粉的调制：每1.0g聚三氟氯乙烯粉(4.7)或每1.0g硅烷化102白色担体(4.8)加入2.0mL 10%的三正辛胺(4.21) - 二甲苯(4.12)溶液，充分搅拌均匀后放置在红外灯下烘烤，使二甲苯挥发并呈现松散状，用水悬浮法除去悬浮的粉后贮存在玻璃瓶中备用。
- 5.7.2 色层柱的制备：用湿法将色层粉(5.7.1)装入色层柱(5.5)中，柱的上下两端用少量的聚四氟乙烯细丝填塞，床高60mm，使用前用20mL硝酸(4.15)以2 mL/min流速通过柱子以平衡柱上的酸度。

6 采样点的布设和样品的采集

6.1 采样点的布设原则

- 6.1.1 采样点主要应布设在核企业周围的水域，选择混合均匀的水段。
- 6.1.2 核企业下风向供城镇饮用和工业、灌溉用的地下水的出水口或开采井以及常规监测井、工业废水排放口、废水处理设施的排出口等均应布设采样点。
- 6.1.3 必须布设足够的采样点以满足整个水体分析结果的精密度要求。
- 6.1.4 对不受核设施影响的一般地面水和地下水也应布设适当数量的对照点。

6.2 样品采集原则和方法

- 6.2.1 采样前要实地考察采样点周围的自然环境特征和社会活动情况，并做好记录和标志。
- 6.2.2 所采样品必须保证对整个水体的实际情况具有代表性。
- 6.2.3 采集的样品量应按满足方法的精密度要求而定。
- 6.2.4 在样品的采集、运输、包装等过程中，必须保证待分析的组分及其特征不发生改变。
- 6.2.5 所使用的采样工具和容器应事先用将要采集的水荡洗三次，并加入适量的硝酸以调节水样pH为2左右。
- 6.2.6 当采集放射性水平高的水样时，应特别注意辐射防护和防止工作场所的污染以及样品之间的

交叉污染。

6.2.7 当水面宽度小于50m时,只在中泓线垂线水面下0.3~0.5m采表层水样;水面宽度大于50m时,可根据情况适当增设垂线采样。

6.2.8 当水深不超过5m时,只在水面下0.3~0.5m处采表层水样;水深超过5m时,可根据情况适当增设采样层次。

6.2.9 采样时要及时填写采样记录,样品清单和做好标签。

7 分析步骤

7.1 水样的处理

7.1.1 将水样静置12h以上。

7.1.2 从静置后的水样中抽取50L上层清液放入60L的聚乙烯塑料桶中,加入50mL氢氧化铵(4.11),搅拌均匀后加入15g无水氯化钙(4.1),30g氯化镁(4.2),待完全溶解,搅拌均匀后,再缓慢加入氢氧化铵(4.11),调节pH值为9~10,继续搅拌60min以上,然后静止12h以上。

7.1.3 抽去上层清液,将剩下的少量上层清液和沉淀一起转入离心管中,离心10~15min(转速为3000r/min)弃去上层清液,再用200~300mL蒸馏水洗涤塑料桶后转入原离心管中,并将沉淀物搅拌洗涤后再离心10~15min(转速3000r/min),弃去洗涤液。

7.1.4 用80mL硝酸(4.15)洗涤搅拌棒和塑料桶壁,然后将洗涤液倒入250mL的玻璃烧杯中,再用70mL硝酸(4.15)重复洗涤一次,合并两次洗涤液并用来溶解离心管中的沉淀,将溶解后的溶液采用快速滤纸过滤,并用10mL硝酸(4.15)洗涤滤纸及残渣,收集过滤液,供分析用。

7.2 分离纯化铀

7.2.1 按每100mL上述溶液(7.1.4)加入0.5mL氨基磺酸亚铁(4.22),进行还原,放置5~10min,再加入0.5mL亚硝酸钠(4.20),进行氧化,放置5~10min,然后在电炉上煮沸溶液,使过量的亚硝酸钠完全分解,冷却至室温。

7.2.2 将上述溶液(7.2)的酸度调至6~8mol/L,并以2mL/min的流速通过色层柱(5.7.2)。用10mL硝酸(4.15)分三次洗涤原烧杯,并通过色层柱(5.7.2)。

7.2.3 依次用20mL盐酸(4.14),30mL硝酸(4.16)以2mL/min的流速洗涤色层柱,最后用2mL蒸馏水以1mL/min的流速洗涤色层柱。

7.2.4 在不低于10℃条件下,用0.025mol/L草酸-0.150mol/L硝酸溶液(4.19),以1mL/min的流速洗脱铀,并将洗脱液收集到已准备好的电沉积槽中(5.6),用氢氧化铵(4.18)调节电沉积槽中的洗脱液的pH值为1.5~2.0。

7.3 电沉积制源与测量

7.3.1 将上述电沉积槽(7.2.4)置于流动的冷水浴中,极间距离为4~5mm,电流密度在500~800mA/cm²下,电沉积60min,然后加入1mL氢氧化铵(4.11),继续电沉积1min,断开电源,弃去电沉积液,并依次用水和乙醇(4.13)洗涤镀片,在红外灯下烤干。

7.3.2 将镀片(7.3.1)置于低本底α计数器或低本底α谱仪上(5.1)测量。

8 结果计算

试样中铀的放射性活度按式(1)计算:

$$A = \frac{N}{60 \times E \cdot Y \cdot V} \dots\dots\dots (1)$$

式中: A——试样中铀的放射性活度, Bq/L;

N——试样源的净计数率, 计数/min;

E——仪器对铀的探测效率, %;

Y——铀的全程放化回收率, %;

V ——分析试样所用的体积, L;
60——将蜕变率换成Bq的转换系数。

9 钚的全程回收率的测定

取未被钚污染的水样, 加入已知量的钚指示剂, 按本标准7.1~7.3条操作, 并按式(2)计算钚的全程回收率 Y :

$$Y = \frac{N_1}{N_0} \dots\dots\dots (2)$$

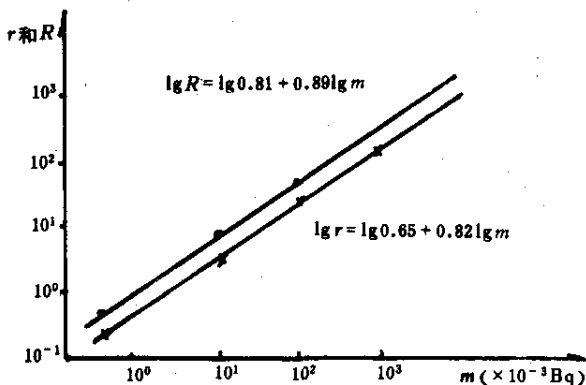
式中: N_1 ——水中测得钚的净计数率, 计数/分;
 N_0 ——水中加入已知钚的计数率, 计数/分。

10 空白试验

每当更换试剂时, 必须进行空白试验, 样品数不能少于5个。量取50L蒸馏水于聚乙烯桶中, 按本标准7.1~7.3条操作。并计算空白样品的平均计数率和标准偏差。

11 精密度

首先对各比对实验室所分析的数据进行异常值的检验和处理, 而后计算出每个水平的总平均值 m , 临界差 r 和 R 。经计算判定 r 和 R 与 m 之间存在着明显的函数关系。根据GB 6379所规定选择回归方程的原则, 选出 r 、 R 与 m 之间的函数式并拟合出曲线如下图。最后根据拟合曲线的形式确定了本标准的精密度如下表。



r 、 R 与 m 之间的函数拟合曲线图
精密度表

精密度 水平 ($\times 10^{-3}$ Bq)	函数关系式	$\lg r = \lg 0.65 + 0.82 \lg m$	$\lg R = \lg 0.81 + 0.89 \lg m$
m		重复性 (r)	再现性 (R)
589		124	216
61.8		19.4	29.3
7.30		3.34	4.42
0.296		0.239	0.258

附录 A
正确使用本标准的说明
(参考件)

A1 聚三氟氯乙烯粉(辐照合成40~60目)与硅烷化102白色担体(60~80目)的效果相同。因此,可根据各个实验室的具体条件任意选用。

A2 本标准对 ^{237}Np 的去污性能差,当土壤试样中含有干扰核素 ^{237}Np 时,可用 α 谱仪进行测量或采用碘氢酸-盐酸溶液(4.24)解吸钷,其步骤如下:

A2.1 将8.0mL 0.025mol/L草酸-0.150mol/L硝酸(4.19)改用8.0mL 0.4mol/L碘氢酸-6.0mol/L盐酸溶液(4.24),以1mL/min流速解吸,用小烧杯收集解吸液,在电砂浴上缓慢蒸干(防止崩溅)。

A2.2 将蒸干的残渣用8.0mL 0.025mol/L草酸-0.150mol/L硝酸溶液(4.19)分多次溶解,并转移到电沉积槽中,以下操作步骤和测量、计算均见本标准7.2.4~7.3.2及第8章。

附录 B
仪器设备图
(参考件)

B1 玻璃萃取色层柱 见图B1。

B2 电沉积槽装配图 见图B2。

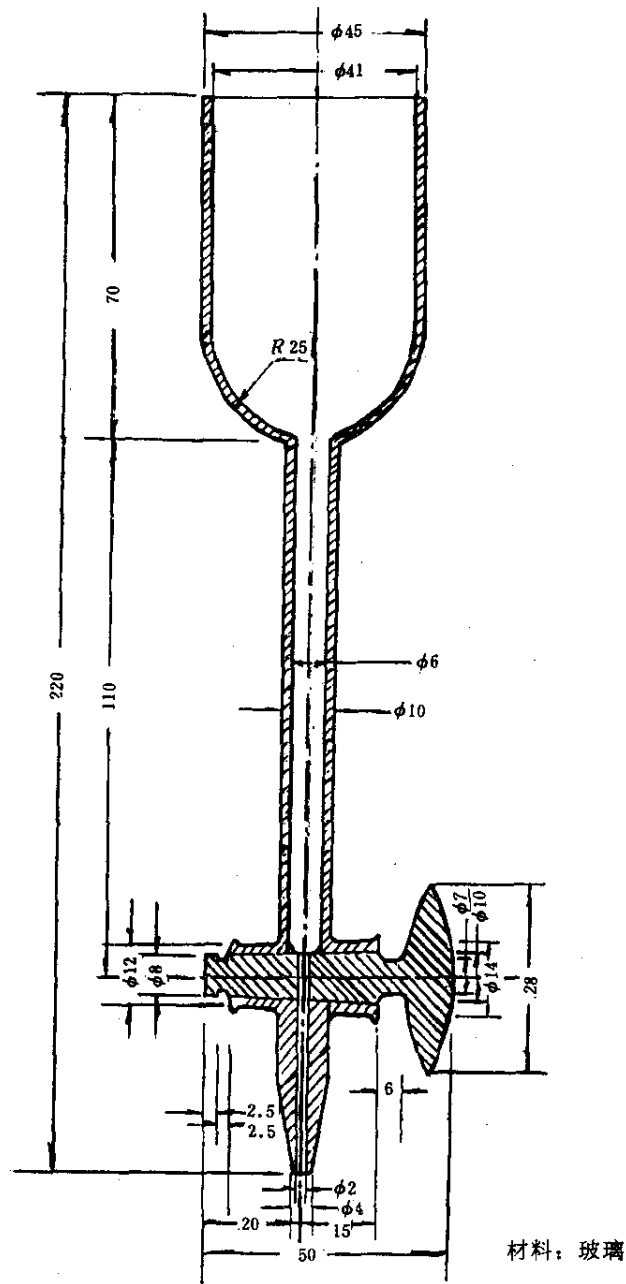


图 B1 玻璃萃取色层柱

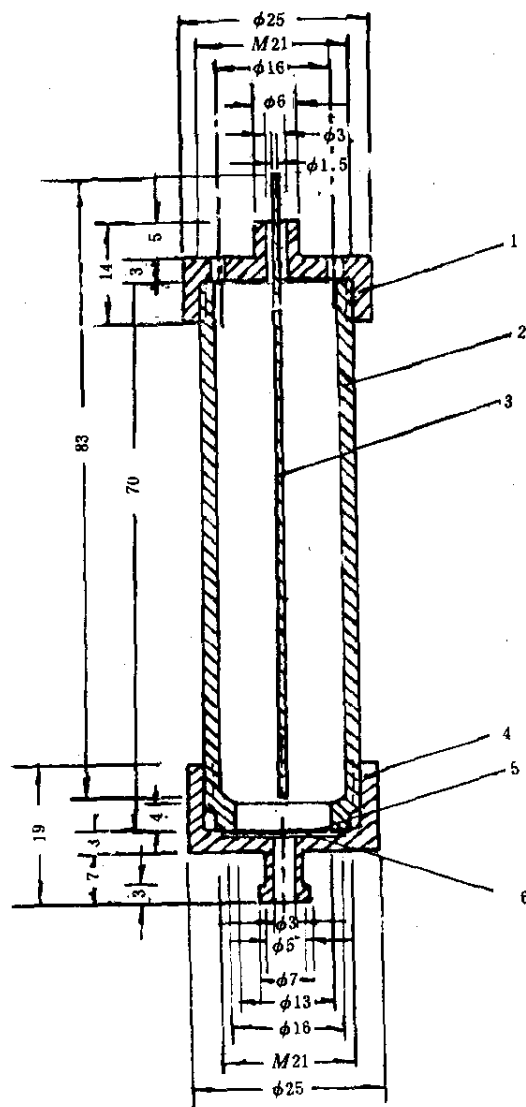


图 B 2 电沉积槽装配图

- 1—盖（有机玻璃或聚四氟乙烯）；2—液槽（有机玻璃或聚四氟乙烯）；
 3—阳极（铂金丝 ϕ 1.5）；4—底座（不锈钢）；5—阴极（不锈钢片，
 厚0.5mm）；6—垫片（不锈钢片，厚0.2mm）

附加说明：

本标准由国家环境保护局和核工业部提出。
 本标准由中国原子能科学研究院负责起草。
 本标准主要起草人颜启民、刘寿荪。
 本标准由国家环境保护局负责解释。