

中华人民共和国国家标准

水中镭-226 的分析测定

GB 11214—89

Analytical determination of
radium-226 in water

1 主题内容与适用范围

本标准规定了分析测定水中镭-226 的氢氧化铁-碳酸钙载带射气闪烁法和硫酸钡共沉淀射气闪烁法的步骤、主要仪器设备和试剂。

本标准适用于天然水、铀矿冶排放废水和矿坑水中含量为 $2.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^3 \text{Bq/L}$ 镭-226 的分析测定。

2 方法概要

2.1 氢氧化铁-碳酸钙载带射气闪烁法

以氢氧化铁-碳酸钙为载体,吸附载带水中镭。盐酸溶解沉淀物。溶解液封闭于扩散器中积累氡,转入闪烁室,测量、计算镭含量。

2.2 硫酸钡共沉淀射气闪烁法

以硫酸钡作载体,共沉淀水中镭。沉淀物溶解于碱性 EDTA 溶液,封闭于扩散器积累氡,转入闪烁室,测量、计算镭含量。

3 仪器设备和试剂

3.1 仪器设备

3.1.1 室内氡钍分析仪:FD-125 型,附闪烁室,500 mL。

3.1.2 定标器。

3.1.3 真空泵:30 L/min。

3.1.4 扩散器:100 mL。

3.1.5 干燥管:30~40 mL。

3.2 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.2.1 液体镭标准源:0.5~50.00 Bq。

3.2.2 铁钙混合载体溶液:称取 14.5 g 硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 和 20.8 g 无水氯化钙 (CaCl_2) ,溶于 40 mL 水中,加 40 mL 盐酸(3.2.6)用水稀释至 100 mL。

3.2.3 碳酸钠溶液:170 g/L,称取无水碳酸钠 170 g,用水溶解后稀释至 1 L。

3.2.4 氯化钡溶液:100 g/L,称取氯化钡 100 g,用水溶解后稀释至 1 L。

3.2.5 碱性 EDTA 溶液:称取 150 g 乙二胺四乙酸二钠 $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 和 45 g 氢氧化钠 (NaOH) ,溶于 800 mL 水中,用水稀释至 1 000 mL。

3.2.6 盐酸:1 190 g/L。

3.2.7 盐酸溶液:59.5 g/L,量取 1 190 g/L 的盐酸 50 mL,用水稀释至 1 L。

国家环境保护局 1989-03-16 批准

1990-01-01 实施

3.2.8 盐酸溶液:11.9 g/L,量取 1 190 g/L 的盐酸 10 mL,用水稀释至 1 L。

3.2.9 硫酸溶液:920 g/L,量取 1 840 g/L 的硫酸 500 mL,缓慢倒入水中,并用水稀释至 1 L。

4 闪烁室 K 值的刻度

4.1 准备仪器

检查定标器是否符合仪器说明书所给定的指标,达不到要求者不得使用;保证探测器与闪烁室联接部位不得漏光和闪烁室及其进气系统不得漏气。

4.2 探测器阈电压和工作电压的确定

将扩散器中液体镭标准源所积累的氡,送入已抽成真空的闪烁室。放置 3h 后,用氡钍分析仪(3.1.1)测定不同甄别阈值下的高压-计数率关系曲线和相应甄别阈值下的高压-本底计数率关系曲线。从中选取本底计数率较低,“坪”长大于 60 V,“坪”斜小于 10% 的曲线的阈电压和相应的高压,为探测器的阈电压和工作电压。

4.3 封源

将装有镭标准源的扩散器,用真空泵或双链球排气 10~15 min,驱尽扩散器中的氡。旋紧扩散器两口的螺丝夹,积累氡。记录镭源活度和封闭时间。

氡在扩散器中的积累时间,视镭源活度而定。镭源活度在 30 Bq 左右封闭 1~2 d;镭源活度在 0.5~1.0 Bq 封闭 3~5 d。

4.4 进气

用真空泵将闪烁室 A 和干燥管 B ,抽成真空,旋紧螺丝夹 1、2、3,按图 1 所示与已封闭好的装镭标准源的扩散器 C 、活性炭管 D 、氯化钡饱和溶液 E 等联接好,向闪烁室送气。首先打开螺丝夹 1 和 3,使扩散器中所积累的氡及其子体进入闪烁室。然后打开 5,调节 4,使进气速度为每分钟 100~120 个气泡(或每分钟进气 40~50 mL)。进气 5~10 min 后,加快进气速度,在 15 min 内全部进气完毕。旋紧螺丝夹 1 和 3,记录进气时间和闪烁室编号。

扩散器中氡的积累时间为封闭时起至进气结束时止的时间间隔。

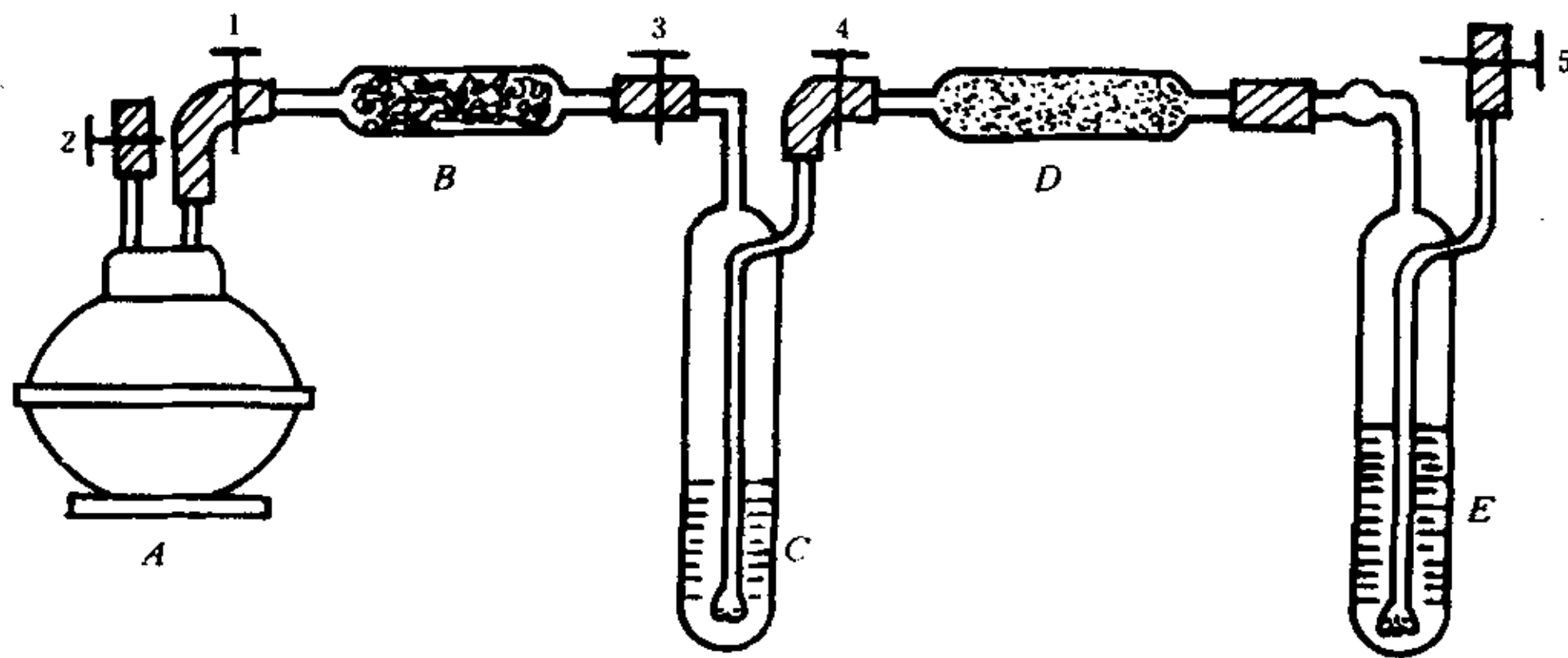


图 1 进气系统联接图

A —闪烁室; B —氯化钙干燥管; C —镭标准源; D —活性炭管;

E —氯化钡饱和溶液;1,2,3,4,5—螺旋夹

4.5 测量

进气完毕后,放置 3 h 进行测量。测量时取三次读数。每次测量时间视镭的活度而定,一般为 5~10 min。当读数 I 不符合 $\bar{I} \pm \sqrt{\bar{I}}$ 时,则应取第 4 次读数,弃去超差的读数后,取其平均值。按式(1)计算:

$$K = \frac{a(1 - e^{-\lambda t})}{\bar{I} - I_0} \dots\dots\dots(1)$$

式中： K ——闪烁室的 K 值, Bq/cpm;
 a ——镭标准源的活度, Bq;
 \bar{I} ——测得的平均计数率, cpm;
 I_0 ——闪烁室的本底计数率, cpm;
 $1 - e^{-\lambda t}$ ——氡的积累系数;
 λ —— $0.693/T$, 氡的衰变常数;
 T ——氡的半衰期, 91.8 h;
 t ——氡的积累时间, h;
 e ——自然对数的底。

5 水样分析步骤

5.1 样品的化学处理

5.1.1 氢氧化铁-碳酸钙载带射气闪烁法

取 10 L 澄清水样于玻璃瓶或聚乙烯桶中, 加 20 mL 铁钙混合载体溶液(3.2.2), 搅拌均匀。再加入 150 mL 碳酸钠溶液(3.2.3), 搅拌 3~5 min, 使溶液的 pH 为 9~10。静置沉清后, 虹吸去上层清液。将沉淀物转入 500 mL 烧杯中, 待溶液澄清后, 弃去上层清液。分数次缓慢加入约 10 mL 盐酸(3.2.6), 使沉淀全部溶解, 过滤于 100 mL 烧杯中。用盐酸溶液(3.2.7), 洗涤原烧杯和滤纸至无铁离子的黄色。将滤液置于电热板上蒸发至 30 mL 左右, 取下冷却至室温, 然后转入扩散器(3.1.4)。用少量盐酸溶液(3.2.8), 洗涤小烧杯 3~4 次, 洗涤液并入同一扩散器, 控制溶液体积为扩散器的三分之一左右。封闭 10~20d, 积累氡。记录封闭时间和扩散器编号。

5.1.2 硫酸钡共沉淀射气闪烁法

取 1~5L 澄清水样(视镭含量而定)于烧杯中, 加热近沸。加入 1.0~1.5 mL 氯化钡溶液(3.2.4), 在不断搅拌下, 滴加 5 mL 硫酸溶液(3.2.9), (此时溶液 pH 必须近似为 2)。加热微沸 1~2 min, 取下放置 4 h 以上, 虹吸去上层清液。沿烧杯壁加入 30 mL 碱性 EDTA 溶液(3.2.5), 加热溶解沉淀物, 使之成为透明液体。蒸发至 30 mL 左右, 移入扩散器(3.1.4)。用少量水洗涤烧杯, 洗涤液并入同一扩散器。控制溶液体积为扩散器的三分之一左右, 视镭含量而定, 封闭 3~20 d, 积累氡。记录封闭时间和扩散器编号。

5.2 进气: 同(4.4)。

5.3 测量: 同(4.5)。

6 结果计算

$$C = \left[\frac{K(\bar{I} - I_0)}{R(1 - e^{-\lambda t})} - C_b \right] / V \dots\dots\dots(2)$$

式中： C ——样品中²²⁶Ra 的浓度, Bq/L;
 K ——闪烁室的 K 值, Bq/cpm;
 C_b ——试剂空白的²²⁶Ra 值, Bq;
 R ——方法回收率, %;
 V ——分样用样体积, L;
 其他符号同式(1)。

7 回收率和精密度

回收率: 93%~98%。

变异系数: 同一实验室小于 15%。

附录 A
氮的增长因子 $1 - e^{-k}$ 函数表
(补充件)

表 A1

氮的增 长因子 h	d	0	1	2	3	4	5	6	7
0		0	0.166	0.304	0.420	0.516	0.596	0.663	0.719
1		0.008	0.172	0.309	0.424	0.519	0.599	0.666	0.721
2		0.015	0.178	0.315	0.428	0.523	0.602	0.668	0.723
3		0.022	0.185	0.320	0.433	0.527	0.605	0.671	0.725
4		0.030	0.191	0.325	0.437	0.530	0.608	0.673	0.727
5		0.037	0.197	0.330	0.441	0.534	0.611	0.676	0.729
6		0.044	0.203	0.335	0.445	0.537	0.614	0.678	0.731
7		0.052	0.209	0.340	0.449	0.541	0.617	0.680	0.733
8		0.059	0.215	0.345	0.453	0.544	0.620	0.683	0.735
9		0.066	0.221	0.350	0.457	0.547	0.623	0.685	0.737
10		0.073	0.227	0.355	0.462	0.551	0.625	0.688	0.739
11		0.080	0.232	0.360	0.466	0.554	0.628	0.690	0.741
12		0.087	0.238	0.364	0.470	0.558	0.631	0.692	0.743
13		0.094	0.244	0.369	0.474	0.561	0.634	0.695	0.745
14		0.100	0.250	0.374	0.478	0.564	0.637	0.697	0.747
15		0.107	0.255	0.379	0.482	0.568	0.639	0.699	0.749
16		0.114	0.261	0.383	0.486	0.571	0.642	0.701	0.751
17		0.121	0.266	0.388	0.489	0.575	0.645	0.704	0.753
18		0.127	0.272	0.392	0.493	0.578	0.647	0.706	0.755
19		0.134	0.277	0.397	0.497	0.581	0.650	0.708	0.757
20		0.140	0.283	0.402	0.501	0.584	0.653	0.710	0.758
21		0.146	0.288	0.406	0.505	0.587	0.655	0.712	0.760
22		0.153	0.294	0.411	0.508	0.590	0.658	0.715	0.762
23		0.159	0.299	0.415	0.512	0.593	0.661	0.717	0.764

续表 A1

氮的增 长因子 h \ d	8	9	10	11	12	13	14	15
0	0.766	0.804	0.837	0.864	0.886	0.905	0.921	0.934
1	0.767	0.806	0.838	0.865	0.887	0.906	0.922	0.935
2	0.769	0.807	0.839	0.866	0.888	0.907	0.922	0.935
3	0.771	0.809	0.841	0.867	0.889	0.907	0.923	0.935
4	0.773	0.810	0.842	0.868	0.890	0.908	0.923	0.936
5	0.774	0.812	0.843	0.869	0.891	0.909	0.924	0.937
6	0.776	0.813	0.844	0.870	0.892	0.909	0.925	0.937
7	0.778	0.815	0.845	0.871	0.892	0.910	0.925	0.938
8	0.779	0.816	0.846	0.872	0.893	0.911	0.926	0.938
9	0.781	0.817	0.848	0.873	0.894	0.912	0.926	0.939
10	0.783	0.819	0.849	0.874	0.895	0.912	0.927	0.939
11	0.784	0.820	0.850	0.875	0.896	0.913	0.927	0.940
12	0.786	0.821	0.851	0.876	0.896	0.914	0.928	0.940
13	0.787	0.823	0.852	0.877	0.897	0.914	0.928	0.941
14	0.789	0.824	0.853	0.878	0.898	0.915	0.929	0.941
15	0.791	0.825	0.854	0.878	0.898	0.915	0.929	0.942
16	0.792	0.827	0.855	0.879	0.899	0.916	0.930	0.942
17	0.794	0.828	0.857	0.880	0.900	0.917	0.931	0.943
18	0.795	0.829	0.858	0.881	0.901	0.917	0.931	0.943
19	0.797	0.831	0.859	0.882	0.902	0.918	0.932	0.944
20	0.798	0.832	0.860	0.883	0.902	0.919	0.932	0.944
21	0.800	0.833	0.861	0.884	0.903	0.919	0.933	0.945
22	0.801	0.834	0.862	0.885	0.904	0.920	0.934	0.945
23	0.803	0.835	0.863	0.886	0.905	0.920	0.934	0.946

续表 A1

氢的增 长因子 h \ d	16	17	18	19	20	21	22	23
0	0.946	0.954	0.962	0.968	0.973	0.978	0.981	0.985
1								
2								
3								
4								
5	0.947	0.956	0.963	0.969	0.974	0.979	0.982	0.985
6								
7								
8	0.948	0.957	0.964					
9								
10								
11	0.949	0.958	0.965	0.971	0.976	0.980	0.983	0.986
12								
13								
14								
15	0.951	0.959	0.966					
16								
17								
18								
19								
20	0.953	0.960	0.967	0.972	0.977	0.981	0.984	0.987
21								
22								
23								

附录 B
正确使用本标准的说明
(参考件)

- B1** 水样的采集、处理与保存,参见《核设施水质监测分析取样规定》。
- B2** 氢氧化铁-碳酸钙载带射气闪烁法和硫酸钡共沉淀射气闪烁法,可以根据具体情况选择使用。在一定的条件下,上述方法与 α 计数法可以互为使用。
- B3** 对于镭含量较高的水样,闪烁室本底值可以略高于一般水平,活性炭管也可酌情去掉。
- B4** 本标准所用试剂中的镭含量要尽量低。特别是氯化钡、氯化钙和无水碳酸钠中的镭含量不应大于 $2 \times 10^{-3} \text{Bq/g}$,使用不同厂家的试剂时,应事先分析试剂的本底值。
- B5** 闪烁室在使用前应严格检查,若无异常现象,一般同一批闪烁室应定期随机抽出30%左右进行 K 值的刻度。刻度闪烁室所用的镭标准源,应与所分析水中镭的浓度基本相当。
- B6** 对于含镭较低的水样,可以适当加长测量时间,水样测量完毕后,应立即用真空泵排除闪烁室内的氦,再用无氦气体或氮气冲洗。当闪烁室本底值明显增高时,应设法使其降至所要求值以下,方可使用。

附加说明:

本标准由国家环境保护局和核工业部提出。

本标准由国营二七二厂、国营七一一矿负责起草。

本标准主要起草人黄超、杨成星。

本标准由国家环境保护局负责解释。