

中华人民共和国国家标准

水中锶-90 放射化学分析方法 发烟硝酸沉淀法

UDC 628.54
:543.06
GB 6764-86

Radiochemical analysis of strontium-90 in water
Precipitation by fuming nitric acid

1 适用范围和应用领域

本标准适用于核工业排放废水中锶-90的分析。测定范围： $10^{-1} \sim 10$ Bq/L ($10^{-11} \sim 10^{-9}$ Ci/L)。干扰测定：水样中钙含量大于 4.0 g 时对锶的化学回收率的测定有影响。

2 原理

用发烟硝酸沉淀法除去钙和大部分其他干扰离子，用铬酸钡沉淀除去镭、铅和钡，用氢氧化铁沉淀除去其他裂变产物。放置 14 d 后分离测量钇-90 的 β 计数，从而确定锶-90 的放射性浓度。

3 试剂

所有试剂，除特别申明者外，均为分析纯，水为蒸馏水。试剂中的放射性必须保证空白样品测得的计数率低于探测器本底的统计误差。

3.1 络黑 T 指示剂：称取 0.5 g 络黑 T 和 25 g 氯化钾于玛瑙研钵中磨细，装瓶置于干燥器中备用。

3.2 锶滴定液：称取 15.829 0 g 乙二胺四乙酸二钠（简称 EDTA 二钠），用 pH10 的氨水溶解，移入 1 L 容量瓶中。再称取 0.201 7 g 镁粉（含量 99.9% 以上）于烧杯中，滴加 1 mol/L 盐酸使其完全溶解。将此溶液移入上述容量瓶中，用 pH10 的氨水溶液稀释到标线。此溶液 1.00 ml 相当于 3.00 mg 锶。

3.3 锶载体溶液（约 50 mgSr/ml）：

3.3.1 配制：称取 153 g 氯化锶 ($\text{SrCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 0.1 mol/L 的硝酸溶液中并稀释至 1L。

3.3.2 标定：吸取四份 2.00 ml 锶载体溶液（3.3.1）分别置于锥形瓶中，加入 50 ml 水、5 ml 1:3 三乙醇胺溶液、10 ml pH10 缓冲溶液（3.13）和少许络黑 T 指示剂（3.1），用锶滴定液（3.2）滴定至溶液由红色转变为蓝色。

3.4 EDTA 二钠溶液：称取 8.374 6 g EDTA 二钠，用氨水溶解，移入 1 L 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液 1.00 ml 相当于 2.00 mg 钇。

3.5 锌滴定液：称取 1.4746 g 锌片（含量 99.9% 以上）溶于 1:1 盐酸中，移入 1 L 容量瓶，用 1% (m/m) 盐酸溶液稀释至标线。此溶液 1.00 ml 相当于 2.00 mg 钇。

3.6 钇载体溶液（约 20 mgY/ml）：

3.6.1 配制：称取 86.2 g 硝酸钇 [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 加热溶解于 100 ml 6 mol/L 硝酸中，转入 1 L 容量瓶内，用水稀释至标线。

3.6.2 标定：吸取四份 1.00 ml 钇载体溶液（3.6.1）分别置于锥形瓶中，依次加入 1.500 ml EDTA 二钠溶液（3.4）和 5 ml 1:3 三乙醇胺溶液，用氨水调节溶液至 pH8~9。加入 50 ml 水和少许络黑 T 指示剂（3.1）。用锌滴定液（3.5）滴定至溶液由蓝色转变为红色。

3.7 氯化钡溶液：称取 35.57 g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 0.1 mol/L 盐酸中并稀释至 1 L。此溶液 1.00

ml 含 20.0 mg 钇。

3.8 氨水：无二氧化碳。

3.9 三氯化铁溶液：10 mgFe/ml，2 mol/L 盐酸介质。

3.10 乙酸-乙酸铵洗涤液：吸取 1 ml 6 mol/L 乙酸和 2 ml 6 mol/L 乙酸铵溶液于 60 ml 水中。

3.11 浓硝酸：含量 65~68%。

3.12 发烟硝酸：含量 90%以上。

3.13 pH10 缓冲溶液：称取 67.5 g 氯化铵溶于 200 ml 水中，加入氨水 570 ml，用水稀释到 1 000 ml。

3.14 铈-90-钇-90 标准溶液：铈-90 浓度约 500 dpm/ml。

4 仪器

4.1 低本底 β 射线测量仪。

4.2 分析天平，感量 0.1 mg。

4.3 离心机。

4.4 可拆卸式漏斗。

5 仪器的刻度

5.1 用于测量钇-90 活度的计数器必须进行刻度，即确定测量装置对已知活度的钇-90 的响应，它可用探测效率来表示。其方法是：

5.1.1 向四个离心管中加入铈载体溶液 (3.3) 和钇载体溶液 (3.6) 各 1.00 ml，再加入已知活度的铈-90-钇-90 标准溶液 (3.14) 和 30 ml 水。将离心管置于沸水浴中加热，用氨水 (3.8) 调节溶液的 pH 至 8，继续加热使沉淀凝聚。取出离心管置于冷水浴中，冷却到室温。离心，弃去上层清液。记下铈、钇分离的时刻。

5.1.2 用 2mol/L 硝酸溶解离心管中沉淀，加入 0.5 ml 铈载体溶液 (3.3) 和 30 ml 水。按 5.1.1 的方法，用氨水 (3.8) 重复沉淀氢氧化钇一次。

5.1.3 向离心管中加入 2 mol/L 硝酸至沉淀溶解，加入 20 ml 水，调节溶液 pH 至 1.5~2.0，将离心管置于沸水浴中 2 min，搅拌下滴加 5 ml 饱和草酸，继续加热至草酸钇沉淀凝聚。将离心管置于冷水浴中，冷却至室温。

5.1.4 沉淀在可拆卸式漏斗上抽滤，依次用 0.5% (m/m) 草酸溶液和无水乙醇各 10 ml 洗涤沉淀。将沉淀连同滤纸固定在测量盘上，在低本底 β 测量仪上测量钇-90 的计数，记下测量时间

5.1.5 将测量后的样品放入烧杯中，按 3.6.2 所述的标定钇载体溶液的方法测定钇的含量。计算钇的化学回收率。

5.1.6 按式 (1) 计算测量仪器对钇-90 的探测效率：

$$E_t = \frac{N}{D \cdot Y_Y e^{-\lambda(t_3 - t_2)}} \quad (1)$$

式中： E_t ——钇-90 的探测效率；

N ——样品源的净计数率，cpm；

D ——铈-90-钇-90 标准溶液的活度，dpm；

Y_Y ——钇的化学回收率；

$e^{-\lambda(t_3 - t_2)}$ ——钇-90 的衰变因子。 t_2 为铈、钇分离的时刻，h； t_3 为钇-90 测量进行到一半的时刻，h； $\lambda = 0.693/T$ ， T 为钇-90 的半衰期，64.2 h。

5.2 在标定测量仪器的探测效率时，同时测量铈-90-钇-90 参考源的计数率，以便在常规分析中用铈-90-钇-90 参考源来检验测量仪器的探测效率是否正常。

6 操作步骤

6.1 取水样1~5 L,用硝酸调节水样的pH至1,加2.00 ml 铈载体溶液(3.3)。加热至50℃左右,用氨水调节水样的pH至8~9,搅拌下加入15 g 碳酸铵。继续加热溶液至将近沸腾,使沉淀凝聚,取下冷却,静置5 h。

6.2 吸去上层清液。把沉淀转入离心管中,离心,弃去上层清液。逐滴加入15 ml 浓硝酸(3.11),将沉淀溶解。加入15 ml 发烟硝酸(3.12),在沸水浴中加热至无二氧化氮黄烟冒出。取出离心管置于冷水中冷却到室温。离心,弃去上层清液。

6.3 搅拌下徐徐加入40 ml 无水乙醇,离心,弃去上层清液。再重复操作一次。

6.4 用15 ml 水溶解硝酸盐沉淀。加0.5 ml 三氯化铁溶液(3.9)。置于沸水浴中5 min,取出离心管。用氨水(3.8)调节溶液的pH至8~9。再置于沸水浴中3 min,不断搅拌。取出,趁热离心分离。将上层清液倾入盛有1 ml 氯化钡溶液(3.7)的烧杯中。记录弃去氢氧化铁沉淀的时刻,作为铯-90开始生长的时刻。

6.5 用氨水调节溶液的pH至7。加入1 ml 6 mol/L 乙酸溶液和2 ml 6 mol/L 乙酸铵溶液。加热至90℃左右,搅拌下加入2 ml 0.6 mol/L 铬酸钠溶液。继续加热至溶液澄清。取下冷却,过滤,用乙酸-乙酸铵洗涤液(3.10)洗涤沉淀,弃去沉淀。

注:若已知样品中无钡-140存在,可省去本步骤。

6.6 将溶液加热至80℃左右,用氨水调节溶液pH至8~9,加入5 ml 饱和碳酸钠溶液,继续加热溶液至将近沸腾,使沉淀凝聚。取下,置于冷水浴中冷却到室温。在可拆卸式漏斗上抽滤沉淀。将沉淀用2 mol/L 的盐酸溶解于烧杯中。

6.7 加入1.00 ml 铈载体溶液(3.6)和30 ml 水。放置14 d。

6.8 将放置14 d后的溶液转移至离心管中,煮沸2 min,用氨水(3.8)调节溶液的pH至8,继续加热至沉淀凝聚。取出离心管,放入冷水中,冷却到室温。离心,将上层清液倾入烧杯中。记下铈、钇分离时刻。

6.9 用2 mol/L 硝酸溶解沉淀,加入30 ml 水,按6.8重复沉淀一次。将两次上层清液合并,按3.3.2所述的标定铈载体溶液的方法测定铈含量。计算铈的化学回收率。

6.10 按5.1.3~5.1.5操作。

7 计算

按式(2)计算水中铈-90的浓度 A_v :

$$A_v = \frac{N \cdot J_0}{K \cdot E_t \cdot V \cdot Y_{Sr} \cdot Y_Y (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda(t_3 - t_2)} \cdot J} \quad (2)$$

式中: A_v ——水中铈-90的放射性浓度, Bq/L (或 Ci/L);

N ——样品源净计数率, cpm;

K ——转换系数。当 A_v 以 Bq/L 表示时, $K=60$ (当 A_v 以 Ci/L 表示时, $K=2.22 \times 10^{12}$);

V ——分析水样的体积, L;

Y_{Sr} ——铈的化学回收率;

$(1 - e^{-\lambda t_1})$ ——钇-90的生长因子。 t_1 为铈-90的生长时间, h; $\lambda = 0.693/T$, T 为钇-90的半衰期, 64.2 h;

J_0 ——标定测量仪器的探测效率时, 所测得的铈-90-钇-90参考源的计数率, cpm;

J ——测量样品时, 所测得的铈-90-钇-90参考源的计数率, cpm。

式中其他符号同 5.1.6。

8 分析误差

本方法分析锶-90 浓度为 1 Bq/L (3×10^{11} Ci/L) 的水样时, 最大误差小于 10%, 同一实验室变异系数小于 10%。

附录 A

正确使用标准的说明

(参考件)

- A.1 当水样中钙含量大于 4.0 g 时,应当用无水乙醇多次分离纯化锶,否则锶的化学回收率会偏高。
- A.2 水样中锶含量超过 1 mg 时,必须进行样品自身锶含量的测定,并在计算锶的化学回收率时将其扣除。
- A.3 按下式决定样品的计数时间 $t_c(\text{min})$:

$$t_c = \frac{N_c + \sqrt{N_c \cdot N_b}}{N^2 \cdot E^2}$$

式中: N_c ——样品源加本底的计数率, cpm;

N_b ——本底的计数率, cpm;

N ——样品源净计数率, cpm;

E ——预定的相对标准误差。

附加说明:

本标准由中华人民共和国核工业部提出。

本标准由国营八二一厂、核工业部辐射防护研究所、中国原子能研究院负责起草。

本标准的主要起草人陈长江、沙连茂、赵敏。