

阳离子交换树脂浓集-闪烁射气法测定水中 ^{226}Ra

库德热提 周玉萍 刘 飏

(新疆放射医学卫生防护监督所, 乌鲁木齐)

关键词 阳离子交换, 射气, 水, ^{226}Ra , EDTA.

一、前 言

目前, 水中 ^{226}Ra 的分析方法报道很多^[1], 有共沉淀法、萃取法和离子交换法等。共沉淀法和萃取法, 方法简单, 对 ^{226}Ra 含量较高的水样可获得满意的结果。但因分析用水样体积小, 对 ^{226}Ra 含量低的水样, 难以取得可信的分析结果。

饮用水中的 ^{226}Ra 浓度, 波动范围很大, 部分水中 ^{226}Ra 含量低至 1mBq/l 以下。为了满足居民饮用水中 ^{226}Ra 本底水平调查的要求, 我们研究了用732型阳离子交换树脂浓集水中 ^{226}Ra 和EDTA洗脱的条件, 建立了阳离子交换树脂浓集-闪烁射气法测定水中 ^{226}Ra 的方法, 并与经典的 $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ 共沉淀法作了比较。结果表明, 本方法简单、可靠, 探测下限低(0.1mBq/l)。用此方法完成了新疆651个各种水源水样中 ^{226}Ra 含量的调查, 取得了满意的结果。此方法作为环境水中 ^{226}Ra 的常规监测方法。

二、实验部分

1. 仪器和试剂

(1) 仪器 FD-125氡钍分析仪, 配FH-408定标器; 离子交换柱, $\phi 20 \times 500\text{mm}$ 玻璃柱。

(2) 试剂 离子交换树脂, 国产732型, 20—50目, 凉干, 磨碎后筛取80—100目部分。用常规法处理阳离子交换树脂, 最后将树脂转成钠型备用。

离子交换柱。取25.0ml备用钠型离子交换树脂, 装入垫有玻璃棉的交换树脂柱内, 依次用50ml水, 100ml 10% EDTA ($\text{pH}=10$) 溶液, 50ml水, 2ml钡载体溶液和50ml水淋洗柱, 淋洗速度均约为 $3\text{ml}/\text{min}$, 然后备用。

10% EDTA ($\text{pH}=10$) 溶液。称取100g EDTA Na_2 , 溶于含21.5g NaOH的合适水溶液中, 然后用水稀释至1000ml。

钡载体 ($10\text{mgBa}^{2+}/\text{ml}$)。称取1.90g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 溶于100ml水中。

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ ($\text{pH}=10$) 缓冲液。取20g NH_4Cl , 溶于含80ml浓氨水的蒸馏水中,

1989年4月11日收到, 1990年4月5日收到修改稿。

并用水稀释至1000ml。

铬黑T指示剂。取0.2g铬黑T,溶于10ml $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 缓冲溶液中,用95%乙醇稀释至100ml,再加入0.1g盐酸羟胺,贮于棕色试剂瓶内保存。

30%柠檬酸, 6mol/l NaOH和20% NaCl水溶液。所用试剂均为分析纯, 钡载体的 ^{226}Ra 本底值小于3mBq/g (Ba)。

2. 淋洗曲线

取20l水盛于容器内,加入适量的 ^{226}Ra 示踪剂。按分析程序制备过柱水样 ($\text{pH}=4.9\pm 0.2$),以约25ml/min的流速,将其全部流过交换柱。然后用10% EDTA溶液,以约3.0ml/min流速洗脱钡、镭。用氦扩散器每10ml 1份收集洗脱液,总共收集10份。然后封闭10d左右,用闪烁射气法测量每份洗脱液中的 ^{226}Ra 含量。

3. 回收实验

同时取6份实验室自来水样品,每份20l,其中3份作对照样品,另3份各加入一定量 ^{226}Ra 示踪剂作试验样品。6份样品均按分析程序完成分析。

4. 离子交换法和硫酸盐沉淀法的比较

取同一水源水样4份,其中2份各取2.00l,另2份各取水20.0l,前者按文献[2]所述的硫酸盐沉淀法进行分析,后者按本文的分析程序进行分析。

三、结果和讨论

1. ^{226}Ra 洗脱体积

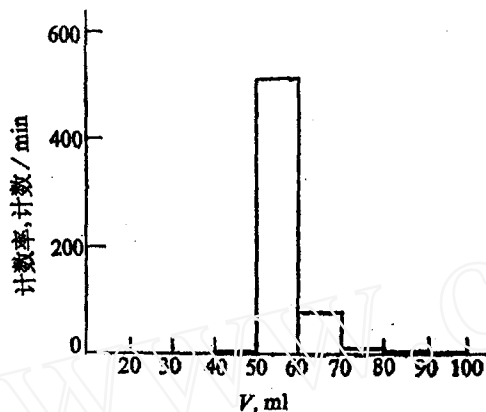
用10% EDTA ($\text{pH}=10$) 溶液洗脱 ^{226}Ra 的淋洗曲线示于图1。由图1看出,在0—40ml洗脱液中未测出 ^{226}Ra ,在40—50ml洗脱液中 ^{226}Ra 开始被洗出,且99.0%的 ^{226}Ra 集中在50—80ml洗脱液中,其后20ml洗脱液中的 ^{226}Ra 不足1%。故选择收集25—100ml洗脱液供 ^{226}Ra 测量是合适的。

2. ^{226}Ra 回收率

^{226}Ra 回收率实验结果列入表1。表中数据表明, ^{226}Ra 回收率范围和均值分别为95—109%和103%,虽回收率均值大于100%,单样的最大值达109%,但它们都在计数测量的统计误差范围($\pm 10\%$)内。由此看出,离子交换法能较好地回收20l水中的 ^{226}Ra 。

3. 离子交换法和硫酸盐共沉淀法比较

用两种方法平行分析同一水样中 ^{226}Ra 含量,结果列入表2。从表2数据表明,两种方法的分析结果完全一致,因此阳离子交换树脂浓集-闪烁射气法测定水中 ^{226}Ra 所得结果是可靠的。

图1 ^{226}Ra 淋洗曲线

淋洗液, 10%EDTA(pH=10); 流速3ml/min.

4. 方法的精密度和探测下限

表3列出了两个水样的3份平行样品的分析结果。从表中数据表明, 单个样品的最大相对偏差为-11.2%, 2个样品的变异系数, 其最大值为10.4%。在此2个水样的 ^{226}Ra 含量范围, 计数测量误差(95%置信水平)约为20%。所以用本方法分析水中 ^{226}Ra 含量的精密度是好的。

本方法的全程空白本底计数率为1.2计数/min, 本底计数30min, 样品计数60min, 闪烁室K值为9.4mBq/计数 $\cdot$ min $^{-1}$, ^{222}Rn 积累系数为0.9, 方法全程回收率100%。分析水样体积可取50l^[2]。由文献[3]推荐的探测下限计算方法, 求得探测下限为0.10mBq/l(2.75×10^{-15} Ci/l)。我们运用此方法调查了新疆651个各类水源水样中的 ^{226}Ra 含量(最低值0.16mBq/l), 取得了满意结果^[4]。总之, 本方法允许用大体积水样, 且探测下限低, 适用于各类水中 ^{226}Ra 含量的调查。

表1 ^{226}Ra 回收率试验结果

序号	加入量, Bq	测得量, Bq	回收率, %
1	2.00	1.89	95
2	1.90	1.99	105
3	2.00	2.17	109
$\bar{x}$			103

表2 两种方法分析结果

序号	Ba(Ra)SO ₄ 法 测得值, mBq/l	阳离子交换法 测得值, mBq/l
1	107	104
2	103	104
$\bar{x}$	105	104

表3 方法精密度的实验结果

序号	^{226}Ra , mBq/l	相对偏差, %
1	4.00	4.2
2	4.00	4.2
3	3.52	-8.2
$\bar{x} \pm s$	3.84 ± 0.28	(7.2)*
4	5.55	9.3
5	4.51	-11.2
6	5.18	2.0
$\bar{x} \pm s$	5.08 ± 0.53	(10.4)*

* 值为变异系数。

四、分析程序

1. 水中钙、镁含量测定。取水样50ml于250ml锥形瓶内, 加入5ml $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ (pH=10)缓冲溶液和3—4滴铬黑T指示剂溶液。用10%EDTA溶液滴定至终点。记录50ml水样所耗去EDTA的体积。

2. 分析水样料液的制备。视水中 ^{226}Ra 含量高低, 取5—50l澄清水样(一般取20l), 盛于合适的容器内。用真空泵脱气半小时。加入络合水中钙、镁所需量的10%EDTA溶液, 然后用30%柠檬酸或1:1NaOH水溶液, 调节其pH值达 4.9 ± 0.2 。

3. ^{226}Ra 的浓集和洗脱。将上述制备好的料液, 以约25ml/min的流速全部流过离子交换

柱。然后以2ml/min流速依次流过30ml蒸馏水, 2ml钡载体, 30ml蒸馏水。最后用10% EDTA (pH=10) 溶液100ml洗脱 ^{226}Ra 。弃去开始的25ml流出液, 用扩散器收集余下的75ml流出液, 封闭7—14d。

4. ^{226}Ra 的测量。将装有 ^{226}Ra 的扩散器, 用橡皮管经干燥管和已抽成真空的闪烁室联结起来。借助于压力差, 用空气将扩散器内积累的 ^{222}Rn 鼓入闪烁室。鼓气结束后, 密封闪烁室, 放置3h后在FD-125室内氡钍分析仪上进行测量。

5. 水中 ^{226}Ra 浓度(A)的计算。按公式 $A = N \cdot K / V \cdot R (1 - e^{-\lambda t})$ 计算水中 ^{226}Ra 浓度。其中 N 为 ^{222}Rn 净计数率(计数/min); K 为闪烁室刻度值(mBq/计数·min $^{-1}$); V 为分析水样体积(l); R 为全程回收率; λ 为 ^{222}Rn 蜕变常数; t 为 ^{222}Rn 积累时间。

参 考 文 献

- [1] 樋口英雄, *Radioisotopes*, 30(9), 618(1981).
- [2] 环境放射性监测方法编写组, 环境放射性监测方法(第一版), 北京, 原子能出版社, 1977年, 第253页。
- [3] 张金源等, 中华放射医学与防护杂志, 8(1), 33(1988).
- [4] 刘 飏等, 核技术, 13(3), 167(1990).

DETERMINATION OF ^{226}Ra CONCENTRATION IN ENVIRONMENTAL WATER SAMPLES BY CATION EXCHANGE RESIN-EMISSION

KU DEREDI ZHOU YUPING LIU BIAO

(Xinjiang Institute of Radiation Medicine and Protection, Urumqi)

ABSTRACT

A method is described for the determination of ^{226}Ra in environmental water samples by cation exchange resin-emission. The procedure has been developed with emphasis on using cation exchange resin and 10% EDTA (pH=10) as eluant. The minimum detectable activity of ^{226}Ra is about 0.1 mBq/l at the 95% confidence level for the water samples of 50 liters.

Key words Cation exchange, Emission, Water, ^{226}Ra , EDTA.