

中华人民共和国国家标准

水中钋-210的分析方法 电镀制样法

GB 12376—90

Analytical method of polonium-210 in water-
Method of preparing sample by electroplating

1 主题内容与适用范围

本标准适用于饮用水、地面水和核工业排放废水中²¹⁰Po的测定。²¹⁰Po的测定浓度大于 1×10^{-3} Bq/L。

2 引用标准

GB 12379 环境核辐射监测规定

3 方法提要

以氢氧化铁为载体，吸附载带水中²¹⁰Po。盐酸溶解沉淀后，加入抗坏血酸还原三价铁，在盐酸溶液中，使²¹⁰Po自镀到铜片上，用低本底 α 测量仪测量计数率。

4 干扰

当每个样品中含有 25 μ g 金、25 μ g 铂、25 μ g 碲、50 μ g 汞、100 μ g 钒会使²¹⁰Po测定结果偏低。

5 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。试剂用水为蒸馏水。试剂及水的放射性纯度必须保证空白样品测得的计数率不超过探测器本底的统计误差。

- a. 抗坏血酸， $C_6H_8O_6$ ；
- b. 高锰酸钾溶液， $KMnO_4$ ，2% (m/V)；
- c. 盐酸，HCl，浓度 36.0%~38.0% (m/m)；
- d. 盐酸 (1+1)；
- e. 盐酸 (1+5)；
- f. 盐酸，0.1 mol/L；
- g. 三氯化铁溶液， $FeCl_3$ ，20 mg Fe/ml，1 mol/L 的盐酸溶液。
- h. 氢氧化钠溶液，NaOH，40% (m/V)；
- i. 过氧化氢， H_2O_2 ，浓度不低于 30% (m/m)；
- j. 无水乙醇， C_2H_5OH ，含量不少于 99.5% (m/m)；
- k. ²¹⁰Po 标准贮备溶液，约 10 Bq/ml，2 mol/L 的盐酸溶液，含氯化钙 0.1 mol/L。贮于聚乙烯塑料瓶中；
 - l. ²¹⁰Po 标准溶液，移取适量的贮备液 (5.11)，用 2 mol/L 的盐酸稀释到一定体积。含氯化钙 0.1 mol/L。
- m. 精密 pH 试纸，pH8.2~9.7；
- n. 紫铜片，铜含量不少于 99.5%，厚 0.2 mm，制成 $\phi 20$ mm 的圆片，用细砂布 (或细砂纸) 将

两面擦亮, 临用前在 0.5 mol/L 的盐酸中浸泡 10 min 即可使用。

6 仪器

- a. 低本底 α 测量仪, 本底小于 0.5 计数/h;
- b. 分析天平, 感量 0.1 mg;
- c. 恒温水浴锅;
- d. 转速稳定的搅拌器。

7 采样

样品的采集应符合 GB 12379 中的规定。

8 步骤

- 8.1 将水样采到聚乙烯塑料桶中, 加入适量的盐酸 (5.3), 调节 pH 值为 2, 静置 12 h 以上。
- 8.2 从静置后的水样中抽取 5 L, 置于相应容积的玻璃烧杯中, 边搅拌边滴加高锰酸钾溶液 (5.2) 至水样呈稳定的紫色。
- 8.3 加入 5.0 ml 三氯化铁溶液 (5.7)。搅匀后, 在室温下 (不低于 20 °C) 边搅拌边缓慢滴加氢氧化钠溶液 (5.8), 直至 pH 值为 8.5 (用精密 pH 试纸测量), 继续搅拌 5 min, 静置 2h 以上。
- 8.4 用虹吸法吸去上清液, 剩余溶液和氢氧化铁沉淀用快速滤纸在三角漏斗上过滤 (亦可用离心法分离)。
- 8.5 用 12 ml 盐酸 (5.5) 分两次洗涤烧杯 (8.2), 用此盐酸溶液溶解滤纸上的沉淀, 溶液收集于 50 ml 烧杯中。依次用 10 ml 盐酸 (5.6) 和 5 ml 水洗涤滤纸, 洗涤液合并入 50 ml 烧杯中。
- 8.6 加两滴过氧化氢 (5.9), 在沙浴上煮沸 2~3 min。
- 8.7 稍冷后, 往溶液中加入适量抗坏血酸 (5.1), 搅拌, 使溶液中三价铁的黄色恰好消失, 再过量 20 mg。
- 8.8 用水将溶液稀释到 40 ml, 将烧杯放到约 80 °C 的恒温水浴中。
- 8.9 将铜片置于搅拌器下部的网兜中 (用塑料皮细导线制成), 把铜片浸入溶液, 启动马达, 使转速达到 350~400 rpm, 自镀 120 min。
- 8.10 取出铜片, 依次用水和无水乙醇 (5.10) 冲洗一次。晾干, 放置 7 h。
- 8.11 在低本底 α 测量仪上测量铜片两面的计数率。

9 计算方法

$$A = \frac{N}{60 \cdot E_t \cdot Y \cdot V} \quad (1)$$

式中: A ——水中 ^{210}Po 的浓度, Bq/L;
 N ——样品源的净计数率, cpm;
 E_t ——仪器对 ^{210}Po 的探测效率, %;
 V ——水样体积, L;
 60——将 dpm 变为 Bq 的转换系数。

10 ^{210}Po 全程放化回收率的测定

取已知 ^{210}Po 浓度的水样, 加入已知活度的 ^{210}Po , 按本标准 8.1~8.11 条操作, 按下式计算 ^{210}Po 的全程放化回收率:

$$Y = \frac{N_s}{N_o} \quad (2)$$

式中： N_s ——样品源 ^{210}Po 的净衰变率，dpm；
 N_0 ——样品中加入 ^{210}Po 的衰变率，dpm。

11 仪器的刻度

用于测量 ^{210}Po 活度的低本底 α 测量仪必须校准。用已知活度的 ^{210}Po 标准溶液制成与样品源活性区相同的、强度相当的标准源，刻度出仪器对 ^{210}Po 的探测效率。用活性区与样品源相同的 ^{241}Am （或 ^{239}Pu ）源作为工作源，在每批样品分析的前后进行常规效率校正。

12 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。

12.1 取5 L蒸馏水，加入3.0 ml盐酸（5.4），加入5.0 ml三氯化铁溶液（5.7），搅匀后滴加氢氧化钠溶液（5.8）至溶液pH值为8.5。

12.2 按8.3~8.11条操作，与样品源相同的条件下测量空白样品的计数率。计算空白样品的平均计数率和标准偏差，检验其与仪器本底计数在95%的置信水平下是否有显著性差异。

13 精密度

本方法的重复性标准差 S_r 与临界差 r 以及再现性标准差 S_R 与临界差 R 列表如下：

样品浓度 Bq/L	重 复 性		再 现 性	
	S_r	r	S_R	R
0.020	1.7×10^{-3}	4.9×10^{-3}	2.5×10^{-3}	7.0×10^{-3}
0.200	1.1×10^{-2}	3.0×10^{-2}	1.1×10^{-2}	3.0×10^{-2}
0.600	2.5×10^{-2}	7.0×10^{-2}	2.5×10^{-2}	7.1×10^{-2}

本方法在正常和正确操作情况下，由同一操作人员，在同一实验室内，使用同一仪器，并在短期内，对相同试样所作两个单次测试结果之间的差值超过重复性，平均来说20次中不多于1次。

本方法在正常和正确操作情况下，由两名操作人员，在不同实验室内，对相同试样所作两个单次测试结果之间的差值超过再现性平均来说20次中不多于1次。

如果两个单次测试结果之间的差值超过了相应的重复性或再现性数值，则认为这两个结果是可疑的。

注：本精密度数据是在1987年，由5个实验室对3个水平的试样所作的试验中确定的。

附录 A

正确使用标准的说明

(参考件)

A1 按下式决定样品计数的时间

$$t_c = \frac{N_c + \sqrt{N_c \cdot N_b}}{N^2 \cdot E^2} \quad (\text{A1})$$

式中： t_c ——样品计数时间，min； N_c ——样品加本底的计数率，cpm； N_b ——本底计数率，cpm； N ——样品净计数率，cpm； E ——预定的相对标准偏差。

A2 ^{210}Po 的母体 ^{210}Bi (半衰期 5.0 天) 随同 ^{210}Po 一起自镀到铜片上。若 ^{210}Bi 和 ^{210}Po 的起始浓度均为 A_0 ，则 ^{210}Po 的活度与时间的关系按下式计算：

$$A_{\text{Po}}^{210} = A_0 e^{-\lambda_2 t} + A_0 \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_1 t}) e^{-\lambda_2 t} \quad (\text{A2})$$

式中： λ_1 —— ^{210}Bi 的衰变常数； λ_2 —— ^{210}Po 的衰变常数。

时 间 (天)	1	2	3	4
^{210}Po 活度	0.999 7	0.998 7	0.997 2	0.995 3

根据上表，在样品源制好后的 2~3 天内， ^{210}Po 的活度不必进行衰变校正。

A3 有条件的实验室可采用银片作镀源材料。

A4 ^{210}Po 在中性或碱性水中极易吸附在器壁或水中悬浮物上取来的水样必须立即用盐酸酸化至 pH2。

如果样品需要运输或贮放，酸度应提高到 2 mol/L。分析时应考虑酸化时样品被稀释问题。

A5 部分铀水冶厂用软锰矿作氧化剂，外排废水中含较多的二价锰离子，在氢氧化铁沉淀时生成较多的二氧化锰，在溶解氢氧化铁时应加入适量的盐酸羟胺。

附加说明：

本标准由国家环境保护局和核工业总公司提出。

本标准由核工业总公司北京铀矿选冶研究所负责起草。

本标准主要起草人顾明杰、岑运骅。