

环境水中 ^{106}Ru 的分析

李樹棠 顏啓民 伍光甫

本文叙述了环境水中 ^{106}Ru 的快速 γ 谱仪分析和 β 测量分析方法。

γ 谱仪分析法是将 5 升水中各种价态的 ^{106}Ru 以 CoS 共沉淀, 硝酸纤维滤膜过滤制源, 反符合屏蔽低本底 $\text{NaI}(\text{Tl})$ γ 谱仪测量; 纯 ^{106}Ru 灵敏度(3 倍标准误差)为 $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-12}$ 居里/升。

β 测量分析法是先将 5 升水中的 ^{106}Ru 以 CoS 共沉淀, 沉淀溶解后用镁粉还原钌, CCl_4 萃取, 反萃取; 取一份以 RuCl_4 分光光度测得化学产额为 $(33 \pm 6)\%$ 。另一份以 RuO_2 沉淀制源, 在低本底流气式 β 测量器上测得放化产额为 $(80 \pm 5)\%$, 化学产额与放化产额之比为 0.97。本方法灵敏度(3 倍标准误差)是 $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-13}$ 居里/升。 ^{60}Co 、 ^{134}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{90}Y 、 ^{141}Ce 的去污系数 $\geq 2.3 \times 10^6$, ^{95}Zr – ^{95}Nb 去污系数约 10^4 。

进行了环境水中 ^{106}Ru 样品的分析。

一、前 言

钌是裂变产物的主要核素之一, 在核燃料后处理废水中常含有较多的放射性钌。 ^{106}Ru 的半衰期为 1.0 年, 具有重要的生物意义; 与其他裂变产物相比, 钌在地下水中移动较快, 因此, 监测环境水中 ^{106}Ru 的浓度是十分必要的。

辐照核燃料硝酸溶液中, 钌的主要化学形式是亚硝酸钌(RuNO^{3+})络合物, 例如亚硝酸钌的硝酸盐(NO_3^-)络合物和亚硝酸盐(NO_2^-)络合物及少量游离的 $[\text{RuNO}(\text{OH})]^{2+}$, $\text{Ru}(\text{IV})$ 及 $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$ 络合物等^[1,2]。钌的价态复杂, 络合物很多, 在环境水中钌的行为, 文献资料所见较少, 分析方面还待做大量工作。

文献[3]报道了测量海水中 $^{103,106}\text{Ru}$ 的简单、快速分析方法, 灵敏度为 43×10^{-12} 居里/公斤; 方法对钌无选择性。文献[4]报道了浓集 10 升水, 经两次镁粉还原, CCl_4 萃取, 测量雨水中 Ru 的方法, 灵敏度 0.02×10^{-12} 居里/升, 化学产额 30—60%, 方法手续较烦, 回收率误差太大。文献[1,5—7]提出的方法类同, 比较好, 即取 1—2 升水, 碱性氧化成 RuO_4 , CCl_4 萃取, 一作比色测化学产额, 另一作 RuO_2 沉淀制源, 测 β 或 γ 放化产额, 灵敏度为 0.2 微微居里/升。文献[1]的回收率达 83%, 方法较快速, 对钌的各种络合物的回收较满意, 但对主要裂片去污为 10^3 量级; 若用于环境水样品分析是不够满意的。

为了监测环境水中 ^{106}Ru 的污染情况, 我们探索了环境水中 ^{106}Ru 的快速 γ 谱仪分析方法和环境水中 ^{106}Ru 的 β 分析方法。后者的灵敏度是 $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-13}$ 居里/升, 比国家规定露天水源中 ^{106}Ru 容许水平(3×10^{-9} 居里/升)低四个量级, 已用于常规监测。

二、试剂和仪器设备

试剂 一般试剂均用分析纯试剂。

安替福民(NaClO) 活性氯含量不小于5.2%，上海试剂二厂出品。

缓冲溶液 3 N HAc-N NaAc 的 pH 4.00 溶液。

反萃液 3 N NaOH。

反萃还原剂 0.025 N NaHSO₃。

钌载体 配成5毫克钌/毫升-0.2 N HCl 储备液。在72型光电分光光度计上,1厘米比色杯测得吸收光谱(见图1),于485毫微米处有极大吸收。取储备液1毫升稀释50倍(按萃取、反萃取条件要求),再取后者1毫升按比色测定步骤测得吸光度为0.187/毫升(见图2 RuCl₄ 标准曲线)。

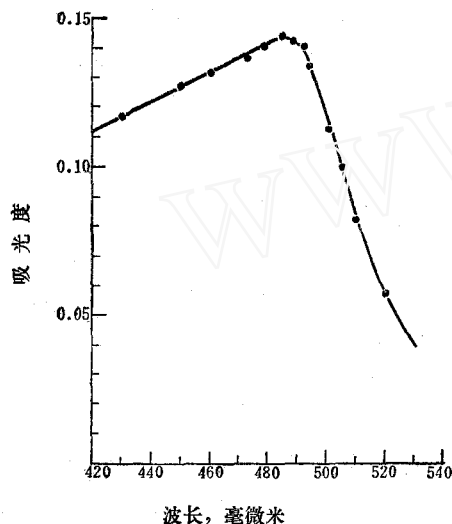


图1 RuCl₄ 溶液的吸收光谱

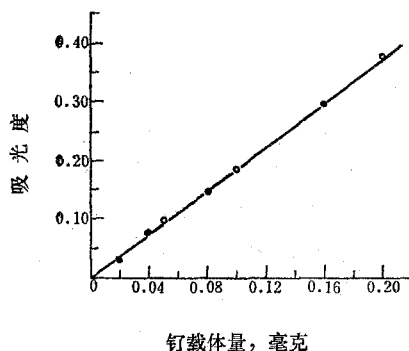


图2 RuCl₄ 的标准曲线
72型分光光度计; 1厘米比色杯; 波长: 485毫微米。
○——国产钌载体; ●——英国钌载体。

钌载体溶液的配制 取1克国产 RuCl₃, 加少量水及 0.3 N HCl 加热溶解, 当有不溶残渣时, 可滴加 30% H₂O₂ 缓缓加热助溶, 除去过量 H₂O₂, 弃去白色残渣, 按吸光度 0.187/毫升校正, 稀释备用。国产 RuCl₃ 溶液与英国 RuCl₃ 溶液绘制的标准曲线(见图2)及吸收光谱图均相似, 于485毫微米处有极大吸收, 与文献[3]报道相符。

¹⁰⁶Ru 标准源的制备 于50毫升烧杯中加10毫升水, 1毫升(5毫克)钌载体及适量亚硝酰钌(¹⁰⁶Ru)硝酸盐络合物(指示剂), 滴加10 N NaOH, 生成黑色 RuO₂ 沉淀, 过量10滴, 然后加0.4毫升5.2% NaClO, 搅拌至透明后再加0.4毫升。在30—40°C 水浴放置30分钟, 继续在70—80°C 水浴上加热, 搅拌加入2毫升95%乙醇, 维持70—80°C 约1小时, 放置至室温, 过滤制源测量。结果是定量的, 无自吸收。

¹⁰⁶Ru 指示剂的制备 由于制备过程不同, 钌的价态和形成的络合物可能不同, 采用了两种方法制备了 ¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh 的络合物:

方法(1): 用蒸馏法制得 RuO_4 , 被 $4 \text{NHCl-H}_2\text{O}_2$ 吸收, 加浓 HNO_3 蒸干三次, 用 10NHNO_3 溶解, 得亚硝酸铈硝酸盐络合物溶液。

方法(2): 将 RuCl_3 的 HCl 溶液通 NO , 首先制得 RuNOCl_3 溶液, 然后于 $\text{pH}=6.4$ 时, 制得 $\text{RuNO}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 用 8NHNO_3 迴流制得亚硝酸铈硝酸盐络合物溶液。

以上两法制得的同为亚硝酸铈硝酸盐络合物溶液, 但其中可能存在 1—4 个不等的硝酸根的络合物。

仪器和设备 可拆卸玻璃砂漏斗(自制, $\phi 5$ 厘米, 50 毫升); 反符合屏蔽低本底 $\text{NaI}(\text{Tl})\gamma$ 谱仪(自制^[8]); 低本底流气式 β 测量器(自制, $\phi 5$ 厘米); 蓝带滤纸; 硝酸纤维滤膜(孔径 0.3—3 微米, 自制^[9])。

三、实验部分

环境中 ^{106}Ru 的快速 γ 谱仪分析

参考文献[3], 我们用亚硝酸铈(^{106}Ru)硝酸盐络合物作指示剂, 将井水做了如下一些 CoS 共沉淀条件实验, 包括 pH 值的调节、搅拌情况及滤纸品种等; 最后用 γ 谱仪测定了回收率。

1. 不同体积水样中 ^{106}Ru 回收率的测定

(1) 一升水中 ^{106}Ru 与 CoS 的共沉淀 取 1 升井水(透明, 无悬浮体的地下水)于烧杯中, 加 15 毫克 Co^{2+} , 4000 衰变/分的 ^{106}Ru , 用 NH_4OH 调节 pH 到 10.0—10.8, 置水浴上于 $75-80^\circ\text{C}$ 加热, 加 20 毫升 4%(重量/体积)硫代乙酰胺, 并用弯曲状玻璃棒搅拌, 升温至 $90-95^\circ\text{C}$, 继续搅拌一小时, 停止加热, 放置过夜。

过滤制源 用 $\phi 3$ 厘米的北京蓝带定量滤纸铺在可拆卸玻璃漏斗上, 抽气逐滴滴滤(防止穿漏), 使黑色 CoS 沉淀均匀地铺在滤纸上, 滤毕用稀氨水洗涤烧杯及沉淀, 然后在红外灯下烘干, 在 $\text{NaI}(\text{Tl})\gamma$ 谱仪上测量(测 0.51 兆电子伏能区其子体 ^{106}Rh 的 γ 计数), 回收率列于表 1。

表 1 1 升水中 ^{106}Ru 与 CoS 共沉淀的回收率

样品号	1	2	3	4	5	6	平均值和标准误差
加入 ^{106}Ru 计数/分	210	210	230	230	230	230	100±4
测得 ^{106}Ru 计数/分*	199	200	231	235	241	240	
回收率, %	95	95	100	102	105	104	

* 计数率误差小于±5%。

由表 1 可见 ^{106}Ru 与 CoS 共沉淀是定量的。

(2) 5 升水中 ^{106}Ru 与 CoS 共沉淀 取 5 升井水置烧杯中, 加 70 毫克 Co^{2+} 及各种强度的 ^{106}Ru , 用 1:1 NH_4OH 调节 pH 为 10.0—10.8, 加热至约 75°C , 加 4% 硫代乙酰胺 90 毫升, 以下操作如上节, 唯搅拌 1.5 小时。

过滤制源 将2—3张φ5厘米蓝带定量滤纸铺在可拆卸玻璃砂漏斗上,抽气连续滴滤(控制滤速,既要求快又要防止穿漏),约2—3小时过滤完毕,用稀氨水洗涤烧杯及沉淀,将沉淀在红外灯下烘干,并在NaI(Tl)γ谱仪上测量。六个样品的平均回收率为(98±5)%。当用φ5厘米硝酸纤维滤膜(孔径1—0.3微米),下面衬一张蓝带滤纸,抽滤约一小时,用pH 10的氨水洗涤烧杯和沉淀三次,抽干沉淀后在红外灯下烘干,在NaI(Tl)γ谱仪上测量,回收率列于表2。

表2 5升水中¹⁰⁶Ru与CoS共沉淀的回收率

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值和标准误差
加入 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分	158	158	158	158	179	179			99±3
测得 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分*	154	154	159	160	176	175			
回收率, %	98	98	100	101	98	98			
加入 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分	23.0	23.0	19.2	19.2	19.2	19.2			99±5
测得 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分*	23.3	21.4	19.4	18.8	20.0	18.1			
回收率, %	104	93	101	98	104	94			
加入 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分	0.88	0.83	1.30	1.68	0.77	1.60	0.92	1.17	98±6
测得 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分**	0.90	0.83	1.20	1.67	0.76	1.65	0.95	1.03	
回收率, %	102	100	92	99	99	103	103	88	

* 计数率误差小于±5%; 仪器测量效率约5%。
 ** 净计数率, 测量时间大于100分钟, 只扣除仪器本底, 误差<±20%。

由表2可见, 5升水中加入一定量的¹⁰⁶Ru与CoS能得到定量共沉淀。

2. 方法(2)制备的¹⁰⁶Ru的回收率的测定 前述回收率是用(1)法制备的¹⁰⁶Ru测得的结果。我们又用(2)法制备的¹⁰⁶Ru做了回收率实验。操作同1.(2)节, 加入1097衰变/分的(2)法制备的¹⁰⁶Ru, 回收率见表3。

由表3可见, 用(2)法制备的¹⁰⁶Ru络合物与CoS能定量共沉淀; 不搅拌, 加热两小时也能定量共沉淀, 但沉淀颗粒显然较细, 过滤更慢。

3. 井水和试剂的γ射线本底

(1) 为了解5升井水和所用试剂、滤纸的γ射线本底, 取5升井水按1.(2)节做全程空白实验。在反符合屏蔽低本底NaI(Tl)γ谱仪上, 在¹⁰⁶Rh的0.51兆电子伏全能峰范围内, 测量空白及仪器本底, 结果见表4。

由表4看出空白的计数率和标准误差为7.45±0.22计数/分, 它在仪器本底7.37±0.59计数/分误差范围之内。

(2) 方法灵敏度推算: 由取样体积(5升水), 回收率(是定量的, ~99%), 测量时间

表 3 亚硝酸钌(^{106}Ru)硝酸盐络合物与 CoS 的共沉淀回收率

样品号	1	2	3	4	5	1	2	3	4
沉淀条件	90—95°C 搅拌 1.5 小时					90—95°C 加热 2 小时不搅拌			
加入 ^{106}Ru , 计数/分	58	58	58	63	63	70	70	63	63
测得 ^{106}Ru , 计数/分*	56	57	59	67	62	69	70	63	60
回收率, %	97	98	102	106	98	99	100	100	95
平均值和 标准误差	100±4%					99±3%			

* 计数率误差小于±5%。

表 4 试剂空白及仪器的 γ 射线本底

5 升水 + 试剂 + 滤纸的本底				γ 谱仪本底		
样品号	测量时间, 分	总计数	计数率, 计数/分	测量时间, 分	总计数	计数率, 计数/分
1	100	763	7.63	127	921	7.25
2	100	747	7.47	102	751	7.36
3	100	721	7.21	105	778	7.41
4	100	770	7.70	100	671	6.71
5	102	766	7.51	100	845	8.45
6	100	715	7.15	102	720	7.06
平均值和标准误差	7.45±0.22			7.37±0.59		

(100 分钟)及仪器本底 7.37 ± 0.59 计数/分, 空白的标准误差 $\sigma = 0.22$ 计数/分, $3\sigma = 0.66$ 计数/分, 对 ^{106}Ru 的探测效率约 5%, 可推算方法灵敏度为 $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-12}$ 居里/升。

4. 小结 确定了水中 ^{106}Ru 的 CoS 定量共沉淀的条件是: 取 5 升透明的中性水, 加 70 毫克 Co^{2+} , 加 1:1 氨水 7 毫升, 加热至 75—80°C, 加 4% 硫代乙酰胺 90 毫升, 搅拌, 加热到 90—95°C, 继续搅拌 1.5 小时, 停止加热, 放置至室温, 用硝酸纤维滤膜抽气过滤制源, 在反符合屏蔽低本底 NaI(Tl) γ 谱仪上测量。

环境中 ^{106}Ru 的 β 分析方法

1. 条件试验

(1) 用前述 CoS 共沉淀方法浓集 5 升水中各种 ^{106}Ru 的络合物。

(2) 镁粉还原 ^{106}Ru 络合物的实验 为了解在含有 Co^{2+} 及水中常量离子时, ^{106}Ru 的络合物和钌载体离子能否被镁粉还原成金属钌, 进行了如下实验:

CoS 沉淀的溶解 取 5 升井水沉淀的 CoS (重约 1 克, 含 70 毫克 Co^{2+}), 放入 50 毫升烧杯中, 滴加 5 毫升 3 NHCl , 加 2.4 毫克钌载体溶液, 1 毫升 (2) 法制备的 1097 衰变/分的亚硝酸钌(^{106}Ru)硝酸盐络合物[以下实验都用 (2) 法制备的 ^{106}Ru], 置 75—80°C 水浴上, 盖上表面皿, 加 0.5 毫升 30% H_2O_2 , 稍待, 再加 0.5 毫升, 继续加热 15 分钟, 静置至室温, 用 G-4 玻璃砂漏斗过滤除硫, 滤液收集在离心管中, 用 3 毫升蒸馏水分次洗烧杯

及硫残渣，合并滤液及洗涤液共约 11 毫升。

镁粉还原 将 11 毫升滤液转移到 50 毫升烧杯中，用少量水洗离心管三次，合并至滤液中，溶液调节至约 1 N HCl。取 200 毫克镁粉，分次小量加入并不断搅拌，在镁粉作用缓慢时可滴加 6 N HCl 数滴，加热到 80°C，溶液酸度保持 pH 1—2，直至镁粉消耗完为止。

过滤制源 用孔径 0.9 微米、φ 3 厘米硝酸纤维滤膜抽气过滤，用 10 毫升热水洗烧杯和滤膜上的钌粉，把均匀铺在滤膜上的黑色 ¹⁰⁶Ru 源在红外灯下烘干，于反符合屏蔽低本底 NaI(Tl)γ 谱仪上测量，回收率列于表 5。

表 5 镁粉还原¹⁰⁶Ru络合物的回收率

样 品 号	1	2	3	4	5	6	平均值和 标准误差
加入 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分	13.9	13.9	13.4	13.4	13.4	13.4	
测得 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分	14.3	12.3	13.3	13.5	13.0	13.4	
回 收 率, %	103	88	100	101	97	100	98 ± 5

* 除去仪器本底 7.1 计数/分，计数率误差小于 ± 5%。

由表 5 可见，镁粉能定量还原 ¹⁰⁶Ru 络合物至金属 ¹⁰⁶Ru，Co²⁺ 和水中常量离子等对还原无干扰。

(3) 镁粉还原钌载体测化学产额

取国产 RuCl₃ 溶液 1 毫升 (含 5 毫克钌载体)，加 10 毫升 1 N HCl，在 75—80°C 水浴加热 5 分钟，分两次加入 1 毫升 30% H₂O₂ 将钌氧化，继续加热 25 分钟，使过量 H₂O₂ 分解，放置至室温，然后加镁粉进行还原；或不经氧化操作，直接进行镁粉还原。

将 250 毫克镁粉分次小量加入溶液，不断搅拌，保持溶液酸度不小于 pH 1，必要时滴加 6 N HCl 数滴，镁粉还原约需 2 小时，加热溶液使少量镁粉消耗完毕。

以 3500 转/分转速离心分离溶液中还原析出的钌粉，离心分离 5 分钟，弃去上层清液，用 5 毫升 50°C 热水洗涤金属钌粉，离心，弃去上层清液，重复洗涤共三次。于钌粉中加 0.5 毫升 6 N HCl。

金属钌的溶解和 CCl₄ 萃取 向上面所得的钌粉中加 10 N NaOH 至碱性，然后加 2 毫升 5.2% NaClO，搅拌并在 75—80°C 水浴上加热 15 分钟，取出放冷水浴中冷却并加 1 毫升 NaClO，搅拌，加热，再重复一次；将经 NaClO 氧化后的碱性钌溶液转移至 50 毫升分液漏斗中，用 2—3 毫升水洗离心管，洗涤水并入漏斗中，用 6 N HCl 将溶液中和到 pH=4 (用试纸检查)，再加 3 毫升 pH 4.00 缓冲溶液，此时溶液总体积约为 12 毫升，加 15 毫升 CCl₄，手摇萃取 2 分钟，分出黄色 CCl₄ 相，相继再用 10 毫升 CCl₄ 萃取两次，合并收集三次 CCl₄ 共 45 毫升，用含 1 滴 5.2% NaClO 的 15 毫升水洗涤有机相，弃去洗涤水；用 10 毫升 3 N NaOH 反萃有机相 2 分钟，得橙黄色溶液，再用 10 毫升含 1 滴 0.025 N NaHSO₃ 的 3 N NaOH 反萃一次，得橘红色溶液，合并反萃液 (弃去 CCl₄ 相)，在电炉上加热赶去携带的 CCl₄，迅速冷却，转入 50 毫升容量瓶中，用水洗漏斗及容器一併转入容量瓶中，

加 3 滴 NaClO 使溶液转成橙色(RuO_4^-), 用水稀释至刻度。

分光光度测定 移取上节 3 N NaOH 反萃液 1 毫升至预先加有 10 毫升 3 N NaOH 的 25 毫升容量瓶中, 再加 10 毫升浓 HCl, 搅匀后置 70—80°C 水浴中加热 15 分钟使显色完全, 迅速冷却, 用水稀释至刻度, 在 72 型分光光度计上, 485 毫微米处, 以 4.0 N HCl 作参比液, 1 厘米比色杯进行测量, 在标准曲线上查得钌载体量并计算化学产额, 结果列于表 6。

表 6 镁粉还原钌载体的化学产额

样品号	经 30% H_2O_2 氧化后还原			直接进行还原		
	加入钌载体的吸光度	回收钌载体的吸光度	化学产额, %	加入钌载体的吸光度	回收钌载体的吸光度	化学产额, %
1	0.187	0.175	94	0.374	0.273	99
2	0.187	0.176	94	0.374	0.276	100
3	0.187	0.178	95	0.374	0.367	98
4	0.187	0.171	92	0.374	0.364	97
5	0.187	0.178	95			
平均化学产额和标准误差	94±1			98±2		

由表 6 可见, 国产钌载体经 H_2O_2 氧化或不经氧化用镁粉都能使之还原成金属钌, 经过碱性 NaClO 溶解, CCl_4 萃取和稀 NaOH 反萃, 在 HCl 介质显色, 进行分光光度测定等一系列操作, 表明其化学产额基本定量。

2. 全程化学产额和放化产额的测定

(1) 全程化学产额的测定 取 5 升井水两份, 各加 70 毫克 Co^{2+} , 一份为作全程空白用, 另一份加 5 毫克国产钌载体溶液; 两份水样调节 pH=10.0—10.8 后, 按前述水中 ^{106}Ru 的快速 γ 谱仪分析的 1.(2) 节进行 CoS 共沉淀富集和过滤, 然后按环境水中 ^{106}Ru 的 β 分析方法的 1.(2) 节进行 CoS 沉淀的溶解和 1.(3) 节进行镁粉还原和化学处理、测量, 测得全程化学产额, 列于表 7。

表 7 全程化学产额

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值和标准误差
加入钌载体吸光度	0.187	0.187	0.187	0.187	0.187	0.187	0.187	0.187	
测得钌载体吸光度	0.168	0.144	0.149	0.160	0.151	0.147	0.143	0.167	
化学产额, %	90	77	80	86	81	79	77	90	83±6

由表 7 可见, 全程化学产额为 (83±6)%。

(2) 全程放化产额的测定 取 5 升井水加入各种强度的 ^{106}Ru 络合物, 按上节 [2.(1)] 程序进行操作, 将进行分光光度测定所余的 3 N NaOH 反萃液全部转入 50 毫升烧杯中, 加盖, 在 70~80°C 水浴加热 5 分钟, 加 2 毫升 95% 乙醇还原沉淀 RuO_2 , 继续加热 15 分钟, 冷至室温, 用蓝带滤纸衬在 ϕ 3 厘米英国 44# 滤纸下, 用可拆卸玻璃漏斗抽气过滤 RuO_2

沉淀，流速小于1滴/秒，用5毫升含1滴10 N NaOH水洗沉淀，再用95%乙醇和乙醚各洗一次，将φ3厘米44#滤纸置不锈钢盘中，在红外灯下50—70℃烤15—20分钟，然后进行测量。与标准源比较。求得全程放化产额列于表8。

表8 各种强度的¹⁰⁶Ru全程放化产额

样品号	1	2	3	4	5	6	7	平均值和 标准误差	备注
加入 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分	284	284	214	214	214	214		83±3	在G-M计数管上 测量，计数率误差 <±3%
测得 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分	202	200	187	179	177	168			
回收率, %	82	81	87	84	82	79			
加入 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分	62.6	62.6	61.7	61.7	61.9	61.9		81±4	在α-β低本底计 数器上测量，计数率 误差<±8%
测得 ¹⁰⁶ Ru 计数/分	47.0	50.4	48.3	50.7	52.8	50.5			
回收率, %	75	81	79	82	86	82			
加入 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分	6.9	6.9	6.9	6.3	6.7	6.7	6.7	80±5	减去了仪器本底+ 试剂本底，在低本底 流气式计数器上测量， 计数率误差<±5%
测得 ¹⁰⁶ Ru, 计数/分	6.7	5.3	5.1	5.4	5.0	5.8	5.6		
回收率, %	83	77	74	78	75	87	84		

由表7、8可见，化学产额与放化产额之比为0.97，说明载体钌与络合物中¹⁰⁶Ru达到了完全交换，也说明¹⁰⁶Ru络合物与CoS共沉淀是定量的。

具体样品测量中可用7毫克铝/厘米²吸收体挡¹⁰⁶Ruβ粒子(0.039兆电子伏)，而测¹⁰⁶Rhβ粒子；用40毫克铝/厘米²吸收体挡¹⁰⁶Ruβ粒子(0.21兆电子伏)。

3. 全程试剂本底的测定 试剂本底包括：5升井水、全程化学分析中所用试剂、洗涤RuO₂沉淀用的乙醇和滤纸等，在低本底流气式β计数器上测量。仪器本底和空白样品相间测量，6个全程试剂、样品加仪器本底的平均值和标准误差为1.61±0.17计数/分，而仪器本底8次平均值和标准误差为1.48±0.16计数/分。可见，全程试剂本底在仪器本底误差范围之内。

方法灵敏度的推算：测量90分钟，仪器本底为1.48±0.16计数/分，试剂样品加仪器本底标准误差σ=0.17计数/分，3σ=0.51计数/分，对¹⁰⁶Rh的探测效率是49%，化学产额是83%。本方法的灵敏度为(1.1±0.1)×10⁻¹³居里/升。

4. 全程去污系数的测定 把已知强度的下列核素：⁶⁰Co、¹³⁴Cs、⁹⁰Sr-⁹⁰Y、¹⁴¹Ce、⁹⁵Zr-⁹⁵Nb分别加到5升井水中，按测全程放化产额的程序进行操作，求得各核素的去污系数列于表9。

由表9可见，上述β核素的去污系数≥2.3×10⁶，只有⁹⁵Zr-⁹⁵Nb低些，由于其半衰期短，环境中存在较少，所以去污系数达到了要求。

5. 环境水中¹⁰⁶Ru的本底调查 用本方法分析了某地区的工业下水、生活污水中的

表 9 全程 β 核素去污系数

核 素	^{60}Co	^{134}Cs	^{90}Sr - ^{90}Y	^{141}Ce	^{95}Zr - ^{95}Nb
加入放射性, 微居里	3.04	2.992	2.59	2.452	1.089
去 污 系 数	6.8×10^6	6.7×10^6	5.8×10^6	2.3×10^6	8.5×10^3

^{106}Ru 。又调查了由裂变产物污染的地下水中 ^{106}Ru 的分布情况,方法是合用的。

6. 小结 拟定了用 CoS 共沉淀富集环境水中 ^{106}Ru 的方法,进行了沉淀、还原、萃取、反萃取等各步骤的条件试验,得到定量的满意结果。用 RuCl_4 比色法测得全程化学产额为 $(83 \pm 6)\%$, RuO_2 沉淀制源测得放化产额为 $(80 \pm 5)\%$,二者之比是 0.97,说明 ^{106}Ru 与钷载体达到了交换平衡。主要核素的去污系数 $\geq 2.3 \times 10^6$, ^{95}Zr - ^{95}Nb 是 8.5×10^3 。得到了放化纯的 ^{106}Ru 。3 倍标准误差 (3σ) 的灵敏度是 $(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-13}$ 居里/升。平行样品分析需 2—3 天。

本文介绍的两种方法可分析无悬浮体的透明水样。有悬浮体不透明的环境水需先用硝酸纤维滤膜过滤或澄清后进行分析。

β 分析方法操作复杂,流程长,费时多,还需作进一步简化改进。

工作中承杨英俊、魏启慧、宋绍仪、潘自强、郭明强等同志大力协助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] K. Iwashima and N. Yamagata, *J. Radia. Research*, 13, 3, 127(1972).
- [2] E. I. Wyatt, NAS-NS-3029(1961).
- [3] IAEA, The Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment. IAEA Vienna, 1971, p. 85.
- [4] F. M. Bathie, *Analyst*, 9, 1102(1968).
- [5] B. A. Loveridge, ANRE C/R 2828(1959).
- [6] U K A E A, PG Report 308(w)(1962).
- [7] W. T. Jesse et al., *Anal. Chem.*, 34, 89(1962).
- [8] 宋绍仪等, 生物化学与生物物理进展, 1, 11(1975).
- [9] 杨英俊, 原子能科学技术, 1, 95(1976).