

海水中⁹⁰Sr的几种分析方法*

徐明德

(国家海洋局第一海洋研究所)

目前,在大气中实验核武器的次数虽已大为减少,但估计还会有700万居里的⁹⁰Sr存放在30公里的高空中,此量足以沉降到本世纪末;近年来,由于核动力船只和沿海核企业大量增加,致使更多的放射性废物进入海洋。因此,海水中一直存在着溶解状态的长寿命的⁹⁰Sr。这样,对于⁹⁰Sr的分析,就仍然是海洋放射性污染研究中的一个重要课题。

由于海水中⁹⁰Sr的低含量(0.1—0.5微居里/升)、且与其它性质相似的元素共存而不易分离;还由于⁹⁰Sr的 β 射线能量较低(0.546 Mev)、且难以测定,所以分析⁹⁰Sr是一项复杂的工作。

迄今为止,不少学者对Sr的测定进行了大量研究,所用的方法是各种各样的,这里仅介绍比较常用的几类。

一、沉淀法

大体包括以下几个方法。

1. 发烟硝酸法:海水样品先经碳酸盐沉淀,使放射性Sr初步分离富集;根据EDTA对Ca和Sr的络合常数的差异,以及它们在73—75%的硝酸中的不同溶解度来进行Ca、Sr分离;然后以氢氧化物沉淀形式除去Zr、Y等放射性元素;再用铬酸盐沉淀除去Ba、Ra等放射性元素;最后测定⁹⁰Sr的子体⁹⁰Y的放射性,就可算出⁹⁰Sr的含量。

该法可用通氮气的办法“搅拌”。因氮气不会使样品中各成分起变化,所以该法方便、效果好。当在船上沉淀时,可以用轮机热水通过加热器将水样加热到70—80℃,这样能得到便于过滤的大颗粒沉淀,并且沉淀形成较快。

在沉淀过程中,发烟硝酸法是采用碳酸盐沉淀过滤的。而有的研究者曾用草酸盐进行沉

淀,这不但使形成沉淀的时间增长(约二倍),而且沉淀结构极其细微,不宜过滤;当草酸盐溶解在强酸介质时,溶液中还存在大量草酸离子,故不适用。

发烟硝酸法虽能得到比较可靠的结果,但我们觉得它分析程序较为繁杂,操作时,常常毒化环境,有害于人体,须要加以改进。

2. 离子交换法¹⁾:离子交换理论与机理在此不作详细介绍。但所有交换理论(晶格理论、双电层理论、Donnan膜理论等)在进行交换时,都必须满足离子电荷中和法则。所不同的是,涉及到交换的起源和位置。

我们所用的强酸型阳离子交换树脂是一磺酸聚苯乙烯。该树脂平均每一苯环上都有一个磺酸根。将—SO₃H转化为—SO₃Na, Na⁺离子可与其它阳离子进行交换。这种树脂对Ba、Sr和Ca的相对亲和力分别为8.7、4.95和3.9,对Mg则较小。这里可以看出,Ca和Sr亲和力的差别还是较大的,并且当用两种络合剂(EDTA和柠檬酸)调溶液pH为4.9时,根据计算,90%的Ca被络合而通过了交换柱,这就大大地减小了两者分离的困难;当定量吸附在树脂上的Ca和Sr在pH分别为4.9和5.8时,分别用(0.05M)EDTA-(0.30M)乙酸铵及(0.04M)EDTA(2Na)-(0.30M)乙酸铵淋洗,能够很好地将二者分离。整个操作过程对Mg采取了严格的分离措施,即当水样沉淀时,采用NH₄Cl-Na₂CO₃,此时只有12—16%的Mg共沉淀;沉淀溶解后,以氢氧化钠连续两次沉淀Mg,从而除去它;当在交换柱上操作时,淋洗Ca之后,使过程延续一段时间,还可除去残

* 中国科学院海洋研究所李培泉同志对本文提出宝贵意见,谨此致谢。

1) 参加实验的还有奚永德等同志。

留的Mg。

我们用该法通过示踪对有关核素进行了去污(见表1)。

表1 对几种核素的去污

核素	编号	加入量 (cpm)	表观化学产额 (%)	SrCO ₃ 中 放射量 (cpm)	去污因子
⁴⁵ Ca	1	4.5 × 10 ⁴	73.0	4.0	1.1 × 10 ⁴
	2	4.5 × 10 ⁴	100.0	2.3	2.0 × 10 ⁴
¹³³ Ba	1	3.1 × 10 ³	99.0	2.3	1.3 × 10 ³
	2	3.5 × 10 ³	84.7	3.0	1.2 × 10 ³
	3	5.4 × 10 ³	68.8	3.0	1.8 × 10 ³
¹³⁴ Cs	1	7.2 × 10 ⁴	74.0	4.0	1.8 × 10 ⁴
	2	7.2 × 10 ⁴	87.0	4.0	1.8 × 10 ⁴
¹⁰⁶ Ru	1	8.6 × 10 ³	86.0	1.0	8.6 × 10 ³
	2	3.0 × 10 ⁴	59.0	2.2	1.4 × 10 ⁴

可见,对主要有关核素的去污因子均达10³,减少了测定⁹⁰Y时的干扰。

本法比发烟硝酸法容易掌握,结果的重复性也较好,见表2。其中,前三次为实验一开始即加示踪剂,后两次是样品过柱时才加的。可看出回收率是比较满意的。

表2 Sr回收率的测定

化学产额 (%)	77.8	80.2	77.3	90.7	92.3
放化产额 (%)	72.6	77.1	74.1	91.5	93.0

该法适于在实验室中进行研究。由于步骤仍然较多,试剂用量较大,易增大本底值,故尚须改进。

3. 萃取法:可用几种萃取剂在海水样品经碳酸盐前处理后进行萃取。其中萃取剂HDEHP,当海水样品中的⁹⁰Sr-⁹⁰Y的平衡未被破坏时,且⁹⁰Y的含量很低的情况下也可直接萃取¹⁾。

上述几种方法都是将大量海水样品取回进行测定的,很不方便。因此各国学者都在致力于更有效方法的探讨,以取代沉淀法。

二、改进方法

探求更好的方法的着眼点,应是在以下两

个方面:一是测试仪器,须大大提高其分辨能力,向直接测定分析样品的方向发展;二是化学分析,一般采用直接吸附的方式,其中包括走航与定点两种办法。这种方法关键在于选择适当的吸附剂。目前以Ba(Ca)SO₄及BaBiF₆较为理想。

经过改进的方法有以下几种。

1. 直测法:Regan等曾用液体闪烁计数器直接测定过水样中的⁹⁰Sr,从而免去了分离Ca、Sr等繁琐手续。该法是根据契伦柯夫效应设计的。其原理是,当带电粒子已超过光在某物质中的传播速度运动时,会放射出可见光和接近可见光的光波,这就提供了一种探测这些粒子的方式,利用这种方式制成现代的液体闪烁计数器,以对环境样品进行放射化学测量。由于技术上的原因,目前该法用于⁹⁰Sr的测定,尚处于实验阶段。

2. 硫酸钡法:以Ca活化硫酸钡又可用两种方法进行。

(1) 高温灼烧法:将试剂CaSO₄·2H₂O和BaSO₄放在研钵中研磨,按BaSO₄克分子45—66%的比例混合在石英坩埚中,在马弗炉内灼烧到1300°C,此时含BaSO₄克分子58%的共晶体形成了。1.5小时后取出坩埚,迅速放进冷蒸馏水中。坩埚显然破碎了,内中物(吸附剂)用水洗涤后在空气中干燥,再研磨,筛分。

在静态情况下研究对Sr的吸附。准确称取50克吸附剂,与25毫升加过⁹⁰Sr示踪剂的海水混合,三天后取出吸附剂,放置14天后测⁹⁰Y的活性,计算吸附剂与溶液间⁹⁰Sr的分配系数K_d(表3)。

由表3知Sr的分配系数与配料各组分比例的关系不大,但最好是用相同克分子硫酸盐混合的2号吸附剂。海水盐度对结果影响很小,K_d随着颗粒的增大而减小。

(2) 硅溶胶成粒法:在两升1M Na₂SO₄溶液中,加1升含0.7M BaCl₂和0.3M CaCl₂的溶液,迅速搅拌,过滤、洗涤、室温

1) 马树森、陈爱萍、秦学祥,1978。海洋科技通讯(2)。

表3 Ba(Ca)SO₄对海水中⁹⁰Sr的吸附

编号	配料中BaSO ₄ 含量 (克分子%)	K _d		
		S:36%	S:18%	S:9%
吸附剂颗粒 0.1—0.25mm				
1	45	3600	3800	4230
2	50	4600	4420	5720
3	55	3200	4250	5480
4	60	1780	1810	2230
5	65	2925	4010	2820
吸附剂颗粒 0.25—0.5mm				
1	45	3225	2810	3220
2	50	3350	4250	4140
3	55	2735	3580	4760
4	60	1320	1550	2150
5	65	1515	3780	2810

干燥、研磨。

制备粘合剂，将含SiO₂的硅酸钠水溶液(3.2—3.5%)通过H⁺型KY-2型阳离子交换柱，溶液在带回流冷凝管的烧瓶中煮沸1.5小时。烧瓶中预先加液态玻璃或NaOH溶液，使pH为7.3—7.6。溶液蒸发，使SiO₂的重量为28—32%。所得硅溶胶温度保持在30—40℃(此时不凝聚)，放置。

将600克粉碎的硫酸钡、185毫升硅溶胶(每升含228克SiO₂)及5毫升水，在混合器里混合到形成塑性体为止。用螺旋输送机将混合物压送至孔径为1毫米的滤器，然后将混合物在100℃下干燥4小时，研碎，将大小为0.1—0.25及0.25—0.5毫米的级份分开。

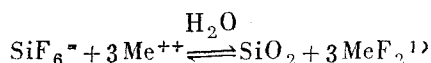
实验证明，这样制成的吸附剂比高温灼烧法制的好。因粘合材料具有高度的多孔性能，故Ba(Ca)SO₄-SiO₂颗粒可大可小。使用大颗粒时，对海水的阻力小，海水易通过，缩短操作时间。在很多别的元素(Ca、Mg、K、Na)存在时，K_d值仍然很大，说明选择性能良好。

3. 氟硅酸钡法：将氟硅酸(或氟硅酸钙)溶液在搅拌下与氯化钡溶液混合，沉淀过滤，以少量水洗涤，在60℃下干燥。有时可用盐酸酸化初始溶液。

已经证明，氟硅酸钡虽对¹³⁷Cs(K_d=10)、

⁹⁵Zr(⁹⁵Nb)(K_d=100)基本上不吸附，但对某些稀土元素的吸附作用却显著(对¹⁴⁴Ce、¹⁴⁷Pm之K_d分别为4200、5100)。由于其在海水中含量很少，并且在化学处理吸附剂时很容易与Sr分离，所以这种吸附剂用于分析海水中的⁹⁰Sr是可行的。

以上吸附剂所以能用来吸附海水中的Sr，是因为当制备Ba(Ca)SO₄时，Ca妨碍着BaSO₄晶体的成长，BaSO₄又与SrSO₄同晶，并且SrSO₄比CaSO₄溶解度低，所以当吸附剂与含Sr的海水接触时，Sr就从破碎的Ba(Ca)SO₄晶格中置换出Ca。BaSiF₆与BaSO₄则一样，溶解度非常低，但其中的SiF₆⁻离子稳定性较差，与碱土元素离子接触时有如下反应：



碱土元素氟化物溶解度都不高，可能Ba、Ca与Sr的氟化物同晶，成为同晶混合物，Mg则不是。因此海水中大量Mg的存在并不影响氟硅酸钡对⁹⁰Sr的有效吸附。

前面提到，吸附法有走航与定点两种方式。当走航测定时，让船拖着盛有已知量吸附剂的匣子，在所要分析的海区航行，到一定时间将吸附剂带回实验室，先用饱和Na₂CO₃溶液加热处理几次，以下操作同沉淀法。

此方式不必了解海水体积。首先测量一定量吸附剂对稳定Sr吸附的饱和量x克，再根据海区稳定Sr含量c克/升，即得知流经吸附剂的海水体积V为x/c升。

关于用泵-吸附器系统作定点测定，多见于海水中¹³⁷Cs的分析，对⁹⁰Sr的分析正在探索之中，这个系统能处理深至2000米的大量海水，因此是一个很有希望的方法。

三、结 语

综上所述，在当前测试仪器的分辨率没有

(下转第51页)

1) 原式如此。作者注

Chapman报告了对近极区海带属的生产力和生物量、延续10个月的水下估量及在室内同时测定样品中含碳量的实验结果。Cousens对泡叶藻的年产量提出快速估算法,比较了Nova Scotia沿岸不同地区的生产量。Soon对巨藻资源提出的三维图能表达自夏季到年底期间生物量的垂直分布和叶长的变化,并准确地预计各种收割处理对再生长的影响。英国Farnham报道了马尾藻 *Sargassum muticum* 的分布与控制问题,试验了各种清除办法(如机械切割、去莠剂处理、手拔等)。丹麦 Holmsgaard 报告了他对叉红藻 *Furcellaria lumbricalis* 在瑞典、丹麦和加拿大海区的地理分布、垂直分布和生物量所进行的调查结果。新西兰Luxton的报告提到Manukau港潮间带泥滩上野生的江蓠 *Gracilaria secundata* 的年产量(每年1公顷估计可收获5.8—6.9吨干品)、机械收割机的设计与收割效果。巴西Oliveira介绍了对巴西沿岸产的红藻所作的生物量调查。智利 Santelices则介绍了该国的海藻资源。菲律宾 Trono报告了马尼拉湾的江蓠生物量和生殖状况的季节变化,指出生物量生产的变化直接与季风季节有关。加拿大的Race和Pringle分别提出了采集角叉菜的机械收割机和采集拖把。日本Kajimura报告了在日本海15—60米中深层海域调查红藻植被的结果,并描述了新种 *Predaeopsis japonica* 的形态。意大利Cinelli从生物地理学角度研究了地中海西西利海峡地区的海藻生态与区系。巴西 Cordeiro-Marino 的报告介绍了卡拉胶原料圆柱叉枝藻 (*Gymnogongrus griffithsiae*) 的生活史。埃及Farghaly作了有关红海的海藻分布区系和生态学的研究报告。

此外,英国对于北海石油平台上附着的海藻提出了10篇生态学和形态学研究报告。

从大会和分组报告的论文看,近几年来海藻生态与养殖研究的动向是集中在红藻方面。我国台湾省大规模培养江蓠,菲律宾则大面积养殖麒麟菜(去年年产量达15,000吨干品)加拿大、美国、南美等国家对琼胶、卡拉胶原料也在进行生态与养殖的研究;美国在巨藻的生态和养殖方面也正在扩大研究范围。我国在海带与紫菜人工养殖方面已取得了很大成绩,但对工业原料红藻的养殖研究尚未引起应有的重视,是今后应加强研究的一个薄弱环节。西德在这次会议上提出的有关海藻生理方面的论文较多,水平也较高。海藻化学的研究则以挪威、加拿大、英国、日本等国成绩较突出。这些国家主要是用¹³C-NMR结合专性糖酶等新技术对海藻多糖(如褐藻胶、卡拉胶等)进行深入的化学结构及其生物合成机理的研究。海藻药物的论文篇数虽不多,但在美国、日本等国已作出了大量出色成果。我国在海藻化学研究方面的力量和设备尚较薄弱,有待开展和加强。

在学术讨论会上,我国代表同各国专家进行了广泛的交流和接触,这对于推动我们的工作都是有益的。在这次讨论会上我们同台湾代表相会,互相了解和介绍研究工作的进展情况,亲身体会到同胞间的亲切感及祖国统一的迫切性。

讨论会最后由国际海藻协会的“国际谘询委员会”主席M.S.Doty教授致闭幕词。下届会议主席J.L. Mc Lachlan博士宣布增补我国海藻学家曾呈奎教授为“国际谘询委员会”的委员以及“第11届国际海藻学术讨论会”定于1983年8月在中国青岛召开。

(上接第38页)

很大提高的情况下,对海水中⁹⁰Sr的分析采用在船上自动吸附无疑是一个方向。如果这个问题解决了,将是一个飞跃。因此,若能制备一

种对⁹⁰Y有高选择性的离子交换材料,那么离子交换法将是一个很理想的方法。对此仍须作深入地研究。

(参考文献略)