

海水稀释因子测定及方法研究*

田伍训、叶仲贤

(海军医学研究所)

本文研究了硫氰酸汞铵沉淀海水中 ^{60}Co 的条件,并以放射性 ^{60}Co 及罗丹明B为示踪剂、硫氰酸汞铵沉淀、低本底仪测量 ^{60}Co β放射性的方法,对青岛某海区海水稀释因子作了测定。

一、试验方法

(一) 海水 ^{60}Co 富集条件试验

在酸性介质中,海水中 ^{60}Co 与硫氰酸汞铵生成蓝色硫氰酸汞钴晶状沉淀^[2]。沉淀溶解度小,晶粒致密,很易抽滤。富集效率与样品中沉淀剂加入量、Co载体及醋酸用量等因素有关。

1. 硫氰酸汞铵沉淀剂的最佳用量:100毫升海水中加Co载体30毫克、冰醋酸5毫升、 ^{60}Co 指示剂及不同量硫氰酸汞铵。电磁搅拌15分钟,观察沉淀出现时间。抽滤,测量样品放射性。计算 ^{60}Co 和Co载体回收率,结果见表1。由数据看出,沉淀剂用量增加,沉淀时间缩短, ^{60}Co 与Co载体回收率增加。为节省试剂用量,选择15毫升沉淀剂为宜。

表1 不同沉淀剂用量时 ^{60}Co 富集效率

沉淀剂用量(毫升)	5	10	15	20	25
沉淀出现时间(分)	不沉	10	5	2	1.5
^{60}Co 回收率(%)	—	58.7	78.2	83.8	87.1
Co载体回收率(%)	—	53.7	79.3	86.3	88.7

2. Co载体最佳加入量:100毫升海水中加入冰醋酸5毫升、 ^{60}Co 指示剂及不同量Co载体、15毫升硫氰酸汞铵。搅拌至蓝色沉淀出现,观察沉淀出现时间。抽滤,测量 ^{60}Co 和Co载体回收率,结果见表2。数据表明,Co载体 ≤ 20 毫克时,在固定试验条件下不出现沉淀;载体量 > 20 毫克,随载体量增加,沉淀时

间缩短,经自吸收校正后的放射性回收率变化不大。本实验中取30毫克Co载体。

表2 不同载体量时 ^{60}Co 的富集效率

载体量(毫克)	20	25	30	35	40	50	60
沉淀出现时间(分)	不沉	18	12	11	10	7	2
^{60}Co 回收率(%)	—	79.3	77.1	77.1	78.2	67.8	72.7
Co载体回收率(%)	—	64.8	70.7	74.0	78.0	75.6	87.7

3. 冰醋酸最佳加入量:100毫升海水中加不同量冰醋酸、 ^{60}Co 指示剂、Co载体30毫克、硫氰酸汞铵15毫升。搅拌至沉淀出现,观察沉淀出现时间。抽滤,测量 ^{60}Co 及Co载体回收率。结果指出,在固定试验条件下,冰醋酸用量为2—8毫升, ^{60}Co 及Co载体回收率未见明显变化,但4—5毫升时,沉淀出现时间较快。本实验中投加5毫升冰醋酸。

(二) 放射性 ^{60}Co 的海洋投放

在盛有60升自来水的桶中加入0.6毫居里放射性 ^{60}Co 指示剂和250克罗丹明B染料,充分搅拌均匀,使其完全溶解。取样之后,在实验海区用吊杆从船舷上将含 ^{60}Co 的颜料桶吊到海平面,借助桶下面的绳子将其倒入海中作瞬时点源排放。

(三) 海水采样

放射性及染料抛入海面之后,用2—3只小船随罗丹明B红色云团的运动径向跟踪取样。尽可能自云团中心点取样,每隔3—5分钟一次,每次取水量为500毫升左右,至目视

* 参加本实验海水采样及放射性同位素海洋投放等组织、测量工作的还有海司防化部杨学仁、李润删;青岛37031部队王华全;国家海洋局第一海洋研究所赵德兴等同志。

云团颜色从海面消失为止。取样器为连接 3—5 米长把手的广口塑料瓶。取样期间,同时测量水深、水流(流向、流速)、风向、风速等水文气象要素。

(四) 海水⁶⁰Co富集

1. 主要试剂(用 CP 级)与器材: 硫氰酸汞铵, (9.5—10.5%, 北京化学试剂厂产品), 冰醋酸, Co 载体 (20毫克/毫升), 95% 乙醇; 电磁搅拌器, 可拆卸不锈钢滤斗, 红外线干燥灯。

2. 分析程序: 取分析海水 100 毫升, 盛于 200 毫升烧杯中, 加冰醋酸 5 毫升、Co 载体 30 毫克、硫氰酸汞铵 15 毫升。在电磁搅拌器上搅拌 (5—10 分钟) 至蓝色沉淀出现, 静置半小时以上。沉淀抽滤在可拆卸滤斗上, 蒸馏水、乙醇洗涤, 烘干, 低本底仪器测量⁶⁰Co β 放射性。

(五) β 放射性测量

测量仪器用 FJ-332 型 α, β 低本底测量仪, 按照本底—样品—样品—本底顺序依次测量。样品、本底测量时间由放射性测量误差确定。对于大部分样品, 放射性测量误差小于 10%, 后期个别采样点的低水平样品, 控制测量误差小于 40%, 用⁶⁰Co 标准溶液及分析程序预先制备的硫氰酸汞钴沉淀作标准源, 测定仪器效率。

二、数据测量

投入海面的放射性同位素及染料, 由于海水的稀释、扩散作用, 其浓度随时间很快降低。如果投放同位素的初始放射性比度为 N, 不同时间测量的样品放射性比度为 N', 则海水稀释因子 $DF = \frac{N}{N'}$ 。DF 随时间的变化,

反映了海水的稀释、扩散能力。由于复杂的海洋环境条件, 不同的海区、不同的海水动力学因素及多种海水运动形式(如潮流、海流、湍流等)使得海水对放射性同位素的稀释扩散能力差异很大。另外测量时的气象条件亦影响海水稀释因子的测量结果。图 1、图 2 是用本法

测量的青岛某海区两个站位海水稀释因子随时间的变化。从图 1, 2 看出, 放射性⁶⁰Co 投入海洋后经过 10—15 分钟, I 号站位稀释因子可达 10⁴; 15—20 分钟, II 号站位可达 10⁴; 经过 40 分钟左右, 两站位稀释因子都可达 10⁵。

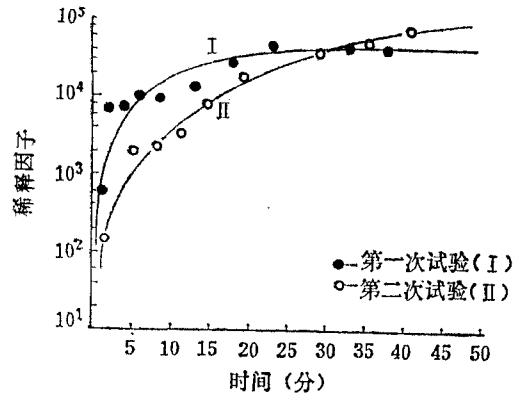


图 1 I 号站位海水⁶⁰Co 稀释因子随时间变化

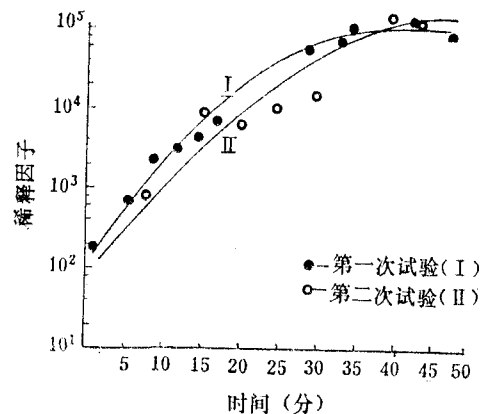


图 2 II 号站位海水⁶⁰Co 稀释因子随时间变化

投入海洋的放射性也因海水的涡动扩散作用而减少。使用下面公式¹⁾:

$$P_m = \frac{Q}{2\pi(\sigma_u\sigma_v)^{n/2}} t^{-n} \quad (1)$$

式中 P_m 为染料团中心最大面浓度; Q 为抛样中示踪物质的浓度; t 为从抛样至取样的时间间隔; n , σ_u , σ_v 为表征扩散特征的参数及实验测定数据, 可求出两站位海水的扩散参数 n 。除 I 号站位第一次试验外, 其他几次试验得到的 n 值在 1.81—2.15 之间。如果海水单位面积

1) 海司防化部, 1982。

上的放射性浓度为 P_s ；最大允许面浓度为 P'_s ；从放射性排放入海至因涡动扩散使海面上的 P_s 都小于 P'_s 所需的时间称为污染消除时间。设海水中 ^{60}Co 的限制浓度为 1×10^{-12} 居里/升、水深10米，则计算的两站位放射性污染消除时间分别为140分和139分，几近相同。

三、灵敏度、同位素投放量、载体回收率

(一) 方法灵敏度

对已知放射性测量装置，在固定测量条件下，具有95%测量可信度时的最小可测计数率为 $I_m^{(1)}$ ，则

$$I_m = \sqrt{\frac{B}{T}}$$

式中， B 为测量仪器的本底计数率(脉冲/分)； T 为样品和本底测量总时间(分)。故测量方法的灵敏度可由下式计算：

$$s = \frac{4 \sqrt{\frac{B}{T}}}{2.2 \cdot 10^9 \cdot \epsilon \cdot c \cdot Y \cdot L} \quad (2)$$

式中， s 为方法的灵敏度(毫居里/升海水)； ϵ 为仪器对 ^{60}Co β 射线探测效率(%)； c 为方法对 ^{60}Co 的富集效率(%)； Y 为样品自吸收校正系数； L 为海水样品分析体积(升)。本实验中，固定的测量条件为， $B = 2$ 脉冲/分、 $T = 40$ 分、 $\epsilon = 10\%$ 、 $c = 85\%$ 、 $Y = 100\%$ 、 $L = 0.1$ 升，则 $s = 4.7 \times 10^{-8}$ 毫居里/升。

(二) ^{60}Co 海水投放量

在海水稀释因子试验中，同位素投放量可根据方法的灵敏度、溶解同位素及染料所需水量、稀释因子最大可测量级数来确定。即：

$$Q = D \cdot V \cdot s \quad (3)$$

式中， Q 为放射性 ^{60}Co 海水投放量(毫居里)； D 为稀释因子最大可测量级数； V 为溶解 ^{60}Co 及罗丹明B的水量(升)； s 为方法的灵敏度(毫居里/升)。本实验中， $D = 10^5$ 、 $V = 60$ 升、 $s = 4.7 \times 10^{-8}$ 毫居里/升。则 $Q = 0.28$ 毫居里。

Q 为计算的 ^{60}Co 最小投放量。此时100毫

升海水样品最小可测计数率 $I_m = 1$ 脉冲/分。考虑到仪器本底计数涨落、采样、分析带来的误差，为了缩短后期低水平样品测量时间、提高测量准确度，实验中 ^{60}Co 投放量应取计算值的2—4倍。本次试验， ^{60}Co 投放量取计算值的二倍左右，即0.6毫居里。

(三) Co 载体回收率

为了测定方法对 ^{60}Co 的富集效率，实验中测定了25份海水样品 Co 载体的回收率，结果见表3。从数据看出，本方法对海水中 ^{60}Co 富集效率在73.7—91.0%之间，平均为85.4 \pm 5.1%。

表3 Co 载体回收率

No.	回收率(%)	No.	回收率(%)
1	86.7	14	87.3
2	81.7	15	90.7
3	89.3	16	91.0
4	90.7	17	87.0
5	90.7	18	89.3
6	90.0	19	88.7
7	83.3	20	84.0
8	85.7	21	87.3
9	77.7	22	84.7
10	79.3	23	86.7
11	89.3	24	76.7
12	88.0	25	76.3
13	73.7	平均	85.4 $\pm 5.1^{1)}$

1) 标准差。

四、讨论与小结

1. 本实验得到的青岛某海区两个站位海水稀释因子随时间的变化规律基本一致。放射性投入海水后经过10—20分钟都可达 10^4 ，经过40分钟，稀释因子可达 10^5 。计算的海水扩散参数 n 及污染消除时间，两站位各次试验之间比较接近。I号站位第一次试验得到的结果与其他几次所得结果稍有差异，稀释因子随时间的变化开始增加很快，并迅速接近饱和值 4×10^4 左右，以后不再随时间变化而增加。据分析，这是由于测量时的水文气象因素变化较大

所致。

2. 以 ^{60}Co 作为示踪剂研究海水稀释因子, 通常多采用NaI (Tl) 探测器测量海水样品富集物中 ^{60}Co γ 放射性。但由于探测器本底计数较高, 方法灵敏度受到限制, 必须向海水中投放大量 ^{60}Co 同位素 (至几十毫居里)¹⁾。这在一定程度和范围内可能污染海水, 而且需要对 ^{60}Co γ 辐射进行适当防护, 以减少损伤工作人员的辐射剂量, 从而使实验操作复杂化。使用低本底仪器测量 ^{60}Co β 放射性, 可大大提高方法的灵敏度, ^{60}Co 同位素海水投放量可减少至1毫居里以下, 从而减少了海水污染及操作的复杂性。由于 ^{60}Co 半衰期较长($T_{1/2} = 5.3$ 年)、 γ 线能量较高($E = 1.33\text{Mev}$), 对于大量的海水稀释因子测定选用其他更为适宜、安全的放射性同位素代替 ^{60}Co 是值得考虑的。

3. 本实验, ^{60}Co 海水投放量取大约2倍计算值。样品最小可测计数率 ≤ 2 脉冲/分。实验证明, 这样的投放量, 后期低水平样品需要

较长测量时间, 放射性测量误差较大。因此, 对于类似实验, 若将 ^{60}Co 投放量增至1毫居里 (样品最小可测计数率为3—4脉冲/分), 则低水平样品测量时间可以缩短, 后期样品测量误差可明显减小。

4. 与至今通用的海水稀释因子测定方法相比, 本方法具有简便、灵敏度高、同位素投放量小等优点。但主要缺点是硫氰酸汞铵沉淀剂价格昂贵, 另外需要在专门的放化实验室操作。尽管如此, 作者认为, 本文使用的方法在海水放射性稀释因子试验中具有一定的使用价值。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院原子能研究所, 射线物理测量方法。原子能出版社, 第152页。
- [2] Marsn, S.F. et al., 1962, *Talanta* 9: 285.

1) 国家海洋局第一海洋研究所, 1978。辽东湾海水稀释扩散试验。

DETERMINATION OF RADIOACTIVE DILUTION FACTOR OF

SEA WATER AND STUDY OF METHODS

Tian Wuxun and Ye Zhongxian

(*Naval Medical Institute*)

Abstract

The dilution factor of sea water in a certain sea region off Qingdao was determined by using radioactive ^{60}Co and Rhidamine-B as tracer agent, $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$ as precipitant and by low-background counter to measure the β -activity of ^{60}Co . This approach was shown to be of high sensitivity, easy operation and reliability, in addition to the relative smaller amount of isotope thrown into the sea water.