

锰纤维富集海水中 ^{226}Ra 的研究*

李文权 居富民
(厦门大学海洋系)

收稿日期 1989年5月26日

关键词 锰纤维, 吸附效率, 饱和吸附量

提要 本文讨论了锰纤维的饱和吸附量和样品流速对吸附效率的影响, 比较了罗源湾表层海水 ^{226}Ra 的测定结果。聚酰胺锰纤维现场富集海水中的 ^{226}Ra 具有吸附效率高、处理方便、空白值低等优点。

海水中 ^{226}Ra 浓度较低, 选择适当的富集方法可以提高分析的灵敏度。硫酸钡镭共沉淀法, 同位素稀释法, 丙烯腈型锰纤维吸附法, 丙烯腈型纤维载带氢氧化铁吸附法^[1] 及现场氡测定法^[2] 等已有报道。本文将介绍用二氧化锰浸渍的聚酰胺纤维富集海水中 ^{226}Ra 的方法。

I. 实验方法

I. 1. 锰纤维的制备

将 200 g 聚酰胺纤维浸泡于 2 L 0.5 mol/L KMnO_4 溶液中, 加 20 mL 浓硫酸作为催化剂, 于 30°C 恒温下放置 3 d。 KMnO_4 氧化聚酰胺纤维并在纤维表面形成 MnO_2 沉积。用去离子水冲洗除去表层弱结合部分, 凉干即可制得深褐色锰纤维。由此法制备的锰纤维色泽均匀, 产率稳定, 100 g 聚酰胺纤维可制得 120 g 左右的锰纤维。

I. 2. ^{226}Ra 的吸附与解吸

在塑料吸附柱 ($\phi 2.5 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$) 内均匀装入 15 g 锰纤维, 并于水样入口处铺一层未经 KMnO_4 处理的聚酰胺纤维以截留海水中的碎屑、泥沙等颗粒物。取海水 30 L, 以 300 mL/min 的流速通过吸附柱。除去上层已滞留

颗粒物的纤维层, 将已吸附了 ^{226}Ra 的锰纤维置于 200 mL 烧杯中, 加入 30 mL 6 mol/L 盐酸煮沸, 待锰纤维褪至白色, 移出浸取液, 再加入 10 mL 6 mol/L 盐酸加热浸取, 重复两次。合并浸取液, 加热浓缩至 30 mL, 移入扩散管中, 通气 15 min 以驱赶样品中原有的 ^{226}Ra 衰变子体 ^{222}Rn , 封闭扩散管并记录封闭时间。

I. 3. 射气闪烁计数

用 ^{226}Ra 标准溶液 (79.06 dpm/mL) 测定闪烁系数 K ^[2], 在相同的条件下测定封存于扩散管中的海水样品, 按下式计算海水中 ^{226}Ra 的放射性比度,

$$A = \frac{Kn}{\eta V (1 - e^{-\lambda t})}$$

其中 n 为样品的净计数率, η 为锰纤维的吸附效率, V 为海水样品体积, λ 为 ^{222}Rn 的衰变常数, t 为样品中 ^{222}Rn 的积累时间。

^{226}Ra 标准溶液用 ^{226}Ra 固体标准源制配。固体标准源以 BaCO_3 为载体, $5.34 \times 10^{-9} \text{ g } ^{226}\text{Ra/g}$ (核工业部第三研究所产品)。射气闪烁计数用氡分析仪 (国营 261 厂, FD-125 型)

* 厦门大学海洋系郭劳动等提供总悬浮物含量数据, 谨此致谢。

测定。本方法每 15 g 锰纤维本底计数率为 0.1 ± 0.1 cpm(样品测量时扣除此本底值), 灵敏度为 100 L 海水 1.3 dpm ^{226}Ra 。

II. 结果与讨论

II. 1. 样品流速对吸附效率的影响

控制现场海水 ^{226}Ra 富集时流经吸附柱的速度, 是实现测量结果稳定的重要因素。暖性表层大洋海水 ^{226}Ra 浓度为 7 dpm/100kg^[4], 近岸表层海水 ^{226}Ra 平均浓度为 9.5 dpm/100L^[6]。为保证样品测量有足够的灵敏度, 根据放射性示踪剂用量原则, 同时也考虑到含 BaCO_3 载体的 ^{226}Ra 示踪剂产生的 Ba^{2+} 离子竞争的吸附效应, 我们于 30 L 海水中加入 5 mL ^{226}Ra 示踪剂 (11.86 dpm/mL), 分别以不同的流速进行富集, 并按本实验方法测定样品的 ^{226}Ra , 计算吸附效率, 结果见表 1。随着样品流速增加, 锰纤维吸附效率降低。当流速很大时, 如 1000 mL/min, 吸附效率降低显著。本实验流程采用 300 mL/min 流速, 吸附效率为 95.1%。

表 1 海水样品流速对吸附效率的影响

Tab. 1 Effect of flow rates of seawater samples on adsorptive efficiency

流速 (mL/min)	吸附效率(%)
125	98.8±0.2
300	95.1±0.4
400	91.9±0.4
500	89.4±0.4
600	89.4±0.4
1000	69.7±0.3

II. 2. 锰纤维的饱和吸附量

在吸附柱内装入 5g 锰纤维, 保持样品流速 300 mL/min, 逐步增大海水样品体积, 分别测定每份样品锰纤维对海水中 ^{226}Ra 的吸附量, 试验条件与上述方法保持一致, 结果列于表 2。当水样体积增加到 75 L 后, 锰纤维吸附量基本恒定, 每克聚酰胺锰纤维饱和吸附量为 1.06 dpm ^{226}Ra , 此结果与丙烯腈型锰纤维的研究结果相同^[7]。

表 2 锰纤维吸附量的测定

Tab. 2 Determination of adsorptive capacity of manganese impregnated fiber

水样体积 (L)	吸附量 (dpm ^{226}Ra /g 锰纤维)
30	0.42±0.04
60	0.66±0.04
75	1.02±0.06
90	1.08±0.06
105	1.02±0.06
120	1.08±0.06

II. 3. 精密度与准确度

在厦门大学海滨取两个不同的海水样品, 分别进行平行样分析, 结果列于表 3。两个水样 ^{226}Ra 平均浓度分别为 8.1 和 5.5 dpm/100L, 平行样测定结果变异系数分别为 6% 和 5%。按误差传递原理计算, 射气闪烁测定样品的净计数率误差平均为 15%, 大于平行样测定的变异系数, 因此分析的精密度取决于样品测量的计数误差, 说明富集方法是可行的。

表 3 平行样品的测定

Tab. 3 Measurements of replicates

样品	平行样品	^{226}Ra (dpm/100L)	^{226}Ra 平均值 (dpm/100L)	变异系数 (CV)*
1	1	8.3±0.4	8.1±0.5	6%
	2	8.1±0.4		
	3	8.6±0.5		
	4	7.4±0.4		
2	1	5.4±0.4	5.5±0.3	5%
	2	5.3±0.4		
	3	5.9±0.6		

* $CV = \frac{S}{\bar{x}}$, \bar{x} 为平均值, S 为平均值的标准偏差。

析出镭射气 ^{222}Rn 是 ^{226}Ra 的独特性质, α 闪烁测量灵敏度高, 不会受样品中其它核素如 ^{228}Ra (β 放射性核素)、 ^{210}Pb 和 Th 同位素的干扰。 ^{224}Ra 和 ^{223}Ra 的衰变子体钍射气 ^{220}Rn 和镭射气 ^{219}Rn 虽然也都是 α 放射性核素, 但它们的半衰期很短(分别为 55.6 s 和 3.96 s), 不能把它们封闭在闪烁室进行测量, 一般采用流动法。因此, 测定结果的准确度往往取决于

^{226}Ra 标准溶液和示踪剂的放射性活度的准确度。本实验 ^{226}Ra 标准溶液和示踪剂采用 ^{226}Ra 固体标准源配制而成,其总不确定度小于 3%,为二级标准源。

II. 4. 表层海水 ^{226}Ra 的现场富集

采用上述实验方法,我们于 1987 年 3 月 5—6 日在福建省罗源湾海水涨潮期进行了表层海水 ^{226}Ra 的现场富集工作,并带回实验室进行解吸和 α 闪烁计数(取样站位示于图 1)。罗源湾表层海水 ^{226}Ra 浓度变化范围(表 4)与文献报道相近^[6]。罗源湾周围无大河流输入,盐度变化不大, ^{226}Ra 浓度变化与盐度无相关性。6 号、3 号站 ^{226}Ra 浓度较高,与水体总悬浮物含量较高有关,其中 6 号站靠马鼻乡沿岸,由于沿岸泥沙冲刷使海水悬浮物质增加,陆源铀浓度较高,造成铀衰变子体 ^{226}Ra 浓度提高。此外,近岸滩涂养殖和渔业生产活动也使沉积物再悬浮程度较高,再悬浮沉积物和颗粒物产生 ^{226}Ra 的解吸作用,造成海水中溶解态 ^{226}Ra 浓度增加^[5]。6 号站海水总悬浮物含量比处于湾口靠外海的 1 号站高得多,其 ^{226}Ra 浓度也比

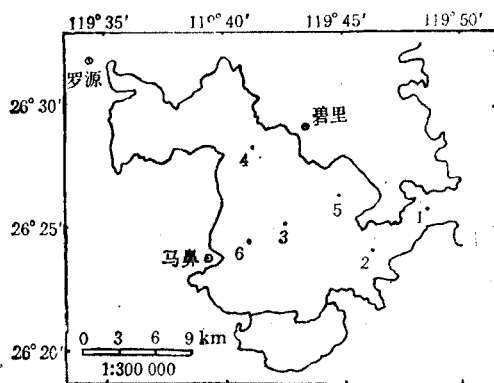


图 1 罗源湾采样站位图

Fig. 1 Sampling sites in Luoyuan Bay

表 4 罗源湾表层海水 ^{226}Ra 浓度

Tab. 4 Concentrations of ^{226}Ra in surface seawater in Luoyuan Bay

站 位	盐 度	总悬浮物含量 (mg/L)	^{226}Ra (dpm/ 100L)
1	29.05	15.96	7.3±0.3
2	29.32	15.20	8.3±0.5
3	29.05	34.00	9.7±0.6
4	28.22	16.80	8.1±0.5
5	29.36	14.20	8.0±0.5
6	29.57	36.40	11.2±0.7

1 号站明显提高。

III. 结语

聚酰胺锰纤维现场富集海水中 ^{226}Ra 具有吸附效率高、处理方便、空白值低等优点。每克锰纤维对海水中 ^{226}Ra 的饱和吸附量为 1.06 dpm。吸附效率随海水样品流速增大而减少。采用 ^{226}Ra 标准溶液进行射气闪烁计数的相对测量,可以获得可靠的测定结果。

参 考 文 献

- [1] 李志远等译, 1981. 海洋放射性调查方法. 海洋出版社, 1—18, 86—93.
- [2] 郑成法主编, 1983. 核辐射测量. 原子能出版社, 349—352.
- [3] Broecker, W. S., et al., 1970. Radium-226 measurements from the 1969 North Pacific GEOSECS station. *J. Geophys. Res.* 75: 7 682—7 685.
- [4] Broecker, W. S. and Peng, T-H., 1982. Tracers in the sea, a publication of the lamont-doherty geological observatory, p. 170.
- [5] Elsinger, R. and Moore, W., 1980. ^{226}Ra behavior in the Pee Dee River-Winyah Bay estuary, *Earth Planet. Sci. Lett.* 48: 239—249.
- [6] Li, Y. H., et al., 1977. The flux of ^{226}Ra from estuarine and continental shelf sediments, *Earth Planet. Sci. Lett.* 24: 237—241.
- [7] Moore, W. S., 1976. Sampling ^{226}Ra in the deep ocean, *Deep-Sea Res.* 23: 647—651.

STUDY ON THE CONCENTRATION OF ^{226}Ra IN SEAWATER USING MANGANESE IMPREGNATED FIBER

Li Wenquan and Ju Fumin

(Department Oceanography, Xiamen University)

Received: May 26, 1989

Key Words: Manganese impregnated fiber, Adsorptive efficiency, Saturation adsorptive capacity

Abstract

Concentration of ^{226}Ra in seawater with manganese impregnated polyamide fiber *in situ* has the advantage of high adsorptive efficiency, convenience of treatment and low background. Saturation adsorptive capacity of Mn-fiber and the effect of flow rates of seawater samples on the adsorptive efficiency are discussed. Determination results of ^{226}Ra in surface seawater in Luoyuan Bay are compared.