

海水、海洋生物和沉积物中⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn的 γ 谱仪联合测定*

陈进兴 张平青

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门)

提要 利用高灵敏度的 Ge(Li) γ 谱仪对海洋样品中的 ⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn 进行同时测定。⁵⁴Mn 的分析灵敏度为 10^{-11} Ci; ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁶⁵Zn 均为 10^{-10} Ci。水样中这4种核素的放化回收率分别为 96.6%, 100%, 84.6%, 97.7%。抗干扰能力较好。本方法也可用于陆地样品的分析。

由于自 1963 年以后禁止在大气中进行核爆炸, 在海洋中, 除 ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ²³⁹Pu 等长寿命核素外, 其他短寿命放射性核素已减少到基本上检测不出的水平。但随着我国核电站的不断兴建和运转, 在核电站的周围环境必然会产生一定程度的放射性污染, ⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, 和 ⁶⁵Zn 就是其中的一部分。这些核素的生物浓集系数较高, 对它们进行有效的监测, 对环境放射性污染评价工作有着重要意义。

用 γ 谱仪对上述 4 种核素进行同时测定, 国内外已有不少报道, 只是所测样品和所用的方法有所不同^[1-7, 11]。本文是利用高灵敏的 Ge(Li) γ 谱仪, 对存在于海洋样品中的多种放射性核素进行联合分析的方法研究。

一、仪器和试剂

1. 仪器

Canberra S-80 γ 多道分析仪, 电炉, 马福炉, 分析天平, 红外灯。

2. 主要试剂及配制

(1) ⁵⁴Mn 示踪溶液: 用 0.1mol/L HCl 配成比放射性为 4.50×10^{-10} Ci/ml, 4.50×10^{-11} Ci/ml 及 4.50×10^{-12} Ci/ml 三级示踪液。

(2) ⁵⁹Fe 示踪溶液: 用 0.1mol/L HCl 配成比放射性为 1.20×10^{-10} Ci/ml 及 1.20×10^{-11} Ci/ml 两级示踪液。

(3) ⁶⁰Co 示踪溶液: 用 0.1mol/L HCl 配成比放射性为 1.60×10^{-10} Ci/ml 及 1.60×10^{-11} Ci/ml 两级示踪液。

(4) ⁶⁵Zn 示踪溶液: 用 0.1mol/L HCl 配成比放射性为 5.50×10^{-10} Ci/ml 及 5.50×10^{-11} Ci/ml 两级示踪液。

* 许丕安、邱曼华参加部分测量工作。

收稿日期: 1988年5月23日。

1) 蔡水源等, 多种核素联合测定——吸附剂法的研究。《中国海洋辐射防护会议论文集》。

(5) 酚酞(1%): 称取 1.00g 酚酞溶于 100ml 乙醇中。

(6) NaOH: 浓度为 10mol/L。

二、样品的采集和预处理

1. 海水样品

取 10L 已澄清和酸化的海水, 加 1ml 1% 酚酞溶液, 加 10mol/L NaOH 至不再产生白色沉淀(约加 350ml 10mol/L NaOH), 放置过夜, 过滤沉淀, 烘干、研细、装瓶备用。每升海水大约可制得 15g 干的氢氧化物。以氢氧化物的用量可换算成海水的体积, 然后算出海水中 ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co 和 ^{65}Zn 的含量。

2. 海洋生物样品

(1) 海带: 将商店买来的干海带用自来水洗后, 在阳光下晒干, 剪碎, 然后进行炭化和灰化、装瓶备用。

(2) 淡菜: 商店买来的淡菜干经过炭化和灰化, 装瓶备用。

(3) 海洋沉积物: 将采来的粉砂型的沉积物先在阳光下晒至近干, 然后在 110°C 烘干、研成小于 80 目, 装瓶备用。

三、实验部分

1. ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn γ 谱仪联测法的条件实验

(1) Canberra S-80 多道分析仪本底值实验 根据各种核素的不同能量, 直接测量对应于这些核素的仪器本底, 每个核素的仪器本底均测 100min, 其结果列于表 1。

表 1 仪器的放射性本底值

Tab. 1 Radioactive backgrounds of instrument

所测核素	^{54}Mn	^{59}Fe	^{60}Co	^{65}Zn	^{95}Zr	^{95}Nb	^{137}Cs
仪器本底 (cpm)	0.05	0.05	0.05	0.00	0.01	0.01	0.16

(2) 仪器测量效率的刻度 在 γ 谱分析中, 仪器的测量效率(η)是 γ 能量(E)的函数。不同能量的 γ 射线有着不同的测量效率。为了工作方便, 必须事先绘制仪器的测量效率曲线。为此我们采用由法国进口, 中国计量科学院分装, 具有多种 γ 能量的 ^{152}Eu 标准溶液对仪器进行测量效率刻度, 绘制效率曲线。具体做法如下。

取 1.00ml 上述 ^{152}Eu 标准溶液(其比活度为 $3.18 \times 10^{-6}\text{Ci/ml}$), 放入 250ml 玻璃烧杯中, 用水稀释成 50ml (与待测样品等量), 保持与待测样品的体积和几何形状尽量一致, 以减少测量误差。将装好的标准样品送进 γ 谱仪系统进行 γ 谱测量。测量条件与待测样品的条件完全一致。求出对应各能区的测量效率, 利用 S-80 多道计算机系统的程序, 进行曲线拟合, 求出 E- η 曲线, 存在纸带上, 以后每次使用时再送入 S-80 多道计算机系统以求待测核素的测量效率。

为了检查装样时由于样品几何形状改变引起测量误差的大小, 我们将测过的标准样

品重新装样, 并再进行测量, 两次求得效率曲线很好吻合, 只有在 964.00keV 能峰处有反常, 但经计算机拟合后, 两条曲线各点的相对误差均小于 5%, 说明装样引起的误差小于 5%。两次测量结果列于表 2。

表 2 两次测量效率曲线的比较

Tab. 2 Comparison of two efficiency curve

γ 能量 (keV)	分支比 (%)	γ 放射率 (次/秒)	效率 第一次(%)	效率 第二次(%)	两次的相对误差 (%)
121.8	28.48	33.51	2.93	2.85	1.3
244.7	7.51	8.88	3.71	3.69	0.2
344.3	26.58	36.27	2.46	2.44	0.6
444.0	3.12	3.67	1.93	1.91	1.2
778.9	12.96	15.27	1.20	1.24	1.4
964.0 ^①	14.74	17.34	1.03	1.41	15.5
1085.0	10.16	11.95	0.93	0.85	4.6
1112.0	13.72	16.14	0.91	0.91	0.4
1408.0	20.85	24.53	0.80	0.82	0.6

① 这一点在曲线拟合时应去除。

为了验证在各能区的测量效率是否准确, 我们用北京原子能研究院生产、北京工业卫生研究所提供的 ^{137}Cs 标准溶液(其比活度为 $2.31 \times 10^4 \text{PCi/g}$) 进行验证。验证结果表明其误差范围都在 1.1% 以内, 说明所制作的测量效率曲线是可用的。

对 ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , 和 ^{65}Zn 的测量效率就是由上述效率曲线求得的。

(3) Canberra S-80 多道分析仪对 ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn 标准水样的测量误差实验

取 50ml 蒸馏水于 250ml 烧杯中, 加入 1.00ml $4.50 \times 10^{-9} \text{Ci/ml}$ ^{54}Mn , 1.00ml $1.60 \times 10^{-9} \text{Ci/ml}$ ^{60}Co 及 1.00ml $5.50 \times 10^{-8} \text{Ci/ml}$ ^{65}Zn 。搅匀后装入塑料薄膜小口袋, 用橡皮筋扎紧袋口, 送去测量 γ 谱, 其结果列于表 3。

从表 3 结果看到该仪器测量相当准确, 相对误差最大只有 4.4%。

(4) ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn 放化回收率实验 在 1L 已酸化和澄清的海水中加入

4 种示踪核素。其中 1 号样不加任何载体, 2 号样加入 Mn, Co, Zn 载体溶液各 10mg。然后在每个水样中各加 3 滴 1% 酚酞溶液, 在搅拌下各滴加 10mol/L 的 NaOH 至水样呈微红色, 再多加 1ml 10mol/L 的 NaOH, 放置过夜。离心除去上清液, 沉淀全部转入 250ml 烧杯中, 再用 8mol/L HCl 溶解杯中的沉淀, 并加水至水面在 50ml 刻度线, 装入塑料薄膜袋, 扎紧袋口, 然后和标准水样一起送去测 γ 谱。标准水样为 50ml 澄清海水直接加入与待测水样同量的示踪核素。测量结果列于表 4。

从表 4 数据可见, 不管海水事先是否加入稳定载体, 用 NaOH 均能基本定量沉淀以上 4 种核素。

(5) Canberra S-80 γ 多道分析仪对 ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn 的检测下限实验 A.

海洋沉积物 取 20ml 水于 250ml 烧杯中, 加入以上 4 种放射性核素, 搅匀后加 30g 沉积物, 充分搅匀, 再加水至 50ml 刻度线, 装入塑料薄膜袋, 扎紧袋口, 送去测 γ 谱, 其结果列于表 5。

表 3 测量的误差范围

Tab. 3 Error limits of measurement

加入核素种类	^{54}Mn	^{60}Co	^{65}Zn
加入核素量 A(Ci)	4.50×10^{-9}	1.60×10^{-9}	5.50×10^{-8}
测得核素量 B(Ci)	4.70×10^{-9}	1.60×10^{-9}	5.50×10^{-8}
相对误差 (%) = $\left(\frac{ A-B }{A}\right) \times 100\%$	4.4	0.0	0.0

表 4 海水中 4 种核素的放射回收率

Tab. 4 Radiochemical recovery of four nucleus in seawater

加入核素	^{54}Mn		^{59}Fe		^{60}Co		^{65}Zn	
	1	2	1	2	1	2	1	2
样品号								
加入核素量 ($\times 10^{-7}\text{Ci}$) ^①	0.58	0.58	2.70	2.70	0.13	0.13	1.07	1.07
回收核素量 ($\times 10^{-7}\text{Ci}$)	0.56	0.56	2.75	2.70	0.11	0.11	1.06	1.03
放射回收率 (%)	96.6	96.6	101.9	100.0	84.6	84.6	99.1	96.3
平均回收率 (%)	96.6		101.0		84.6		97.7	

① 加入量是以标准水样所测得的放射量作为加入量。

从表 5 结果可见,该仪器对 30g 沉淀物的检测下限为: ^{54}Mn 为 10^{-11}Ci , 其他三种均为 10^{-10}Ci 。

B. 海洋生物 取 30g 海带灰于 250ml 烧杯中,加入 20ml 水及上述核素,充分搅匀,再加水至水面在 50ml 刻度线,装入塑料薄膜袋,扎紧袋口,送去测 γ 谱,其结果列于表 6。

从表 6 数据可见,该 γ 谱仪对 30g 生物灰中以上几种核素的检测下限为: ^{54}Mn 为 10^{-11}Ci , 其它核素均为 10^{-10}Ci 。

(6) Canberra γ 多道分析仪对 ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn 测量的排干扰实验 在 250ml 烧杯中加入 20ml 水,然后加入以上 4 种核素及干扰核素¹⁾,搅匀后加入 30g 从海水中沉淀的氢氧化物,充分搅匀,装入塑料薄膜袋,扎紧袋口,送去测 γ 谱,测量结果列于表 7。

从表 7 的结果可知,在含有以上 4 种待测核素中加入 10^{-8}Ci 的 ^{137}Cs 和 10^{-8}Ci 的 ^{90}Zr - ^{95}Nb 等干扰核素对所测结果无明显影响。

2. 海水、海洋生物和沉积物中 ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn γ 谱仪分析程序

分别称取制备好的氢氧化物(代表海水,见条件实验)、生物灰和沉淀物各 30g,分别置于 3 个 250ml 烧杯中,加水搅拌,使杯中样品的液面刚好在 50ml 刻度线,装入塑料薄

1) 加入干扰核素为: $10 \times 10^{-8}\text{Ci}$ ^{137}Cs 及 $2.0 \times 10^{-8}\text{Ci}$ 的 ^{90}Zr - ^{95}Nb 。

表 5 仪器的检测下限 (30g 沉积物)
Tab. 5 Measurement inferior limit of instrument (using 30g sediments)

加入核素	^{54}Mn			^{59}Fe			^{60}Co			^{65}Zn		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
样品号												
加入核素量 (Ci)	均为 4.50×10^{-12}											
测得核素量 (Ci)	均 未 检 出											
加入核素量 (Ci)	均为 4.50×10^{-11}											
测得核素量 (Ci)	4.90×10^{-11}	4.80×10^{-11}	5.00×10^{-11}	1.20×10^{-10}	1.00×10^{-10}	1.10×10^{-10}	1.70×10^{-10}	1.60×10^{-10}	1.40×10^{-10}	5.30×10^{-10}	5.00×10^{-10}	5.70×10^{-10}
平均测得量 (Ci)	4.90×10^{-11}											
	均为 1.60×10^{-10}											
	均为 5.50×10^{-11}											
	均为 5.30×10^{-10}											
	均为 5.30×10^{-10}											

表 6 30g 海带灰中核素的检测下限
Tab. 6 Measurement inferior limit of instrument (using 30g ash of biological matter)

加入核素	^{54}Mn			^{60}Co			^{65}Zn		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
样品号									
加入核素量 (Ci)	均为 4.50×10^{-12}								
测得核素量 (Ci)	均 未 检 出								
加入核素量 (Ci)	均为 5.00×10^{-11}								
测得核素量 (Ci)	4.40×10^{-11}	4.60×10^{-11}	4.30×10^{-11}	1.50×10^{-10}	1.60×10^{-10}	1.70×10^{-10}	5.80×10^{-10}	5.90×10^{-10}	5.60×10^{-10}
平均测得量 (Ci)	4.40×10^{-11}								
	均为 1.80×10^{-10}								
	均为 6.10×10^{-10}								
	均为 5.50×10^{-11}								
	1.60×10^{-10}								
	5.80×10^{-10}								
	5.80×10^{-10}								

表 7 方法的去污能力

Tab. 7 The decontaminative ability of the method

样品号		1	2	3	平均值
^{54}Mn	加干扰核素前所测活性 ($\times 10^{-10}\text{Ci}$)	0.80	0.80	0.80	0.80
	加干扰核素后所测活性 ($\times 10^{-10}\text{Ci}$)	0.80	0.70	0.80	0.80
^{59}Fe	加干扰核素前所测活性 ($\times 10^{-10}\text{Ci}$)	3.60	3.70	3.60	3.60
	加干扰核素后所测活性 ($\times 10^{-10}\text{Ci}$)	3.70	3.60	3.40	3.60
^{60}Co	加干扰核素前所测活性 ($\times 10^{-10}\text{Ci}$)	1.90	2.00	2.20	2.00
	加干扰核素后所测活性 ($\times 10^{-10}\text{Ci}$)	2.00	2.00	2.70	2.20
^{65}Zn	加干扰核素前所测活性 ($\times 10^{-10}\text{Ci}$)	1.50	1.70	1.60	1.60
	加干扰核素后所测活性 ($\times 10^{-10}\text{Ci}$)	1.20	1.20	1.60	1.40

膜袋,用橡皮筋扎紧袋口,送去测 γ 谱,由所测结果算出样品中上述 4 种核素的含量。

由以上实验结果表明,本分析方法具有灵敏度高,简单快速,排干扰能力好,放化回收率高,可在同一样品同时分析多种核素等优点,适用于环境放射性污染的监测工作。

参 考 文 献

- [1] 邹清华等,1983. 大体积水中放射性 Mn、Co、Zn、Zr 和 Cs 快速简便的浓集测定法。原子能科学技术 2: 150—153。
- [2] 李培泉等,1983. 渤海近岸区表层沉积物中 U、Th、Ra、 ^{40}K 、 ^{137}Cs 的 Ge(Li) γ 谱仪测定及其地球化学研究。海洋与湖沼 4: 333—341。
- [3] 刘志和等,1983. 用 Ge(Li) γ 谱仪测定海底沉积物中 ^{137}Cs 、 ^{40}K 、U、Th、Ra 的方法研究。海洋科学 1: 21—24。
- [4] Kawamura S. et al., 1971. Rapid and simple determination of ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{137}Cs and ^{90}Zr in concentrated salts solution. IAEA-SM-148/31, Vienna, pp. 119—128.
- [5] Folson T. R. et al., 1963. ^{54}Mn and ^{65}Zn in coastal organisms of California. Nature 200(4904): 327—329.
- [6] Dasgupta A. K., 1981. Determination of radionuclide species by on-line radiochromatography using high resolution gamma ray spectroscopy (B13, B11). Washington State Univ., Pullman (USA), Thesis (Ph. D.), pp. 1—192.
- [7] Elizabeth Rona et al., 1962. Activation analysis of manganese and zinc in sea water. Limnology and Oceanography 7(2): 201—206.

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co AND ^{65}Zn IN THE MARINE SAMPLES USING γ SPECTROMETER

Chen Jinxing and Zhang Pingqing
(Third Institute of Oceanography, SOA, Xiamen)

ABSTRACT

A γ spectrometer method used for simultaneous determination of ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co and ^{65}Zn in marine samples is reported in this paper.

The sensitivities of the method (for 30 g samples) are 10^{-11} Ci for ^{54}Mn and 10^{-10} Ci for ^{59}Fe , ^{60}Co and ^{65}Zn .

The radiochemical recovery of four nuclides in seawater by the method are 96.6%, 100%, 84.6% and 97.7% for ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co and ^{65}Zn , respectively.

The erroneous ranges of method are 4.4% for ^{54}Mn and 0.0% for ^{60}Co and ^{65}Zn .

The decontaminative ability of the method are better, 10^{-8} Ci for ^{137}Cs and 10^{-8} Ci for ^{95}Zr - ^{95}Nb , going no effect on the result of analysis.

This method possess merits of high sensitivities, fast and simultaneous determination of many nuclides in the sample, and may be used in the analysis of land-samples as well.