

用氯化钡-铁明矾测定海水总 β 放射性的方法研究*

李培泉 李金岭

(中国科学院海洋研究所)

由原子武器和热核武器试验、核动力舰船运转、原子燃料工厂的生产所产生的放射性物质大部分进入海洋,致使海洋的放射性污染日益严重。这种状况将直接或间接地影响到人类的健康与安全。因此,对海洋放射性污染的研究具有重要的现实意义。

目前,在海洋放射性污染的调查研究中,主要是调查锶-90、铯-137等,其分析方法探讨者较多^[3-8],但对海水总 β 放射性的测定方法的报道却较少。

Kifer Hans^[9]曾介绍了直接向海水加三氯化铁测定总 β 放射性的方法,虽然效果达90%以上,但因有大量沉淀(主要是镁盐沉淀),故对放射性测量比较困难。

1954年,日本三宅泰雄等使用氯化钡-铁明矾测定了海水的总 β 放射性,其回收率为70—80%^[1]。但是,文中没有具体报道实验条件和方法。Saito^[10]认为这一方法的可靠性仍需进一步研究。

1963年,日向野良治等^[2]在测定海水人工污染总 β 放射性时,也用了氯化钡-铁明矾,但铁、钡离子的用量大大降低了。

因此,为了确定该方法的可靠性,我们对氯化钡-铁明矾沉淀法的具体条件重新进行了检验。在实验的基础上,找到了利用氯化钡-铁明矾测定总 β 放射性的最好条件,解决了回收率与pH的变化曲线和温度变化对回收率的影响以及沉淀剂用量与回收率的关系等问题。

利用实验中得到的这些条件,可以方便而有效地进行海水总 β 放射性的测定。

一、实验方法

1. 示踪同位素混合体的制备

我们利用了大气沉降灰作为难以配制的示踪同位素混合体。由于它具有与海水人工污染成分相近和放射性水平较低这两个特点,因此用它作示踪同位素而确立的方法,能够很好地应用于海水人工污染的总 β 测定。

示踪同位素混合体的制备也就是大气沉降灰的制备。我们采用了滤纸收集法。此法是将面积为80×80厘米的无灰滤纸涂上很薄的一层凡士林。然后放在高出地面15米左右的露天之下,过1—2日收起。时间过长,凡士林粘性消失,效果降低。将收起的滤纸灼烧、灰化,保存灰样,供实验之用。为使半衰期很短的同位素衰变掉,一般放置两个星期

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第413号;本工作承纪明侯同志热心帮助,特此致谢。

之后即可使用。

2. 操作步骤和计算方法

(1) 称取 30—60 毫克沉降灰。用量的选择取决于放射性的强弱。将称量的沉降灰转入铝盘中铺匀。然后放入铅室,进行放射性测量。样品与计数管云母窗的距离为 3 毫米,铝盘面积为 4.9 厘米²。变更铝盘的位置测定样品三次,每次计数时间 3—5 分钟;本底测定二次,每次测定时间 10 分钟。测完之后,计算出有效计数率 (N_1)。我们使用的沉降灰,其计数在 60—300 脉冲/60 毫克灰。

(2) 样品取出后,倒入瓷坩埚中,用蒸馏水冲洗铝盘数次,直到无放射性为止。样品用 20 毫升 6NHCl 溶解,在电炉上加热煮沸 3 分钟,冷却、过滤。将滤液倒入盛 1000 毫升海水的烧杯中。用几毫升 6NHCl 洗涤滤纸 3—6 次。过滤之后,剩下的残渣,在 600°C 下灰化 1—1.5 小时。用同样的方法测定其放射性,计算出残渣的有效计数率 (N_2)。

(3) 将含有 10 毫克铁离子和 10 毫克钡离子的硫酸铁铵和氯化钡溶液注入上述 1000 毫升海水中。用 NH_4OH 调 pH 到 6.9—7.3。加热至沸,冷却,用布氏漏斗吸滤。将带有沉淀的滤纸放入坩埚内,送入马福炉,在 600°C 下灰化 1—2 小时。取出后,小心将全部沉淀灰均匀地铺在铝盘上。用上述方法测定放射性,并计算出有效计数率 (n_1)。

(4) 为了计算人工放射性同位素的回收效率,还必须上面测定的放射性 n_1 中减去海水本底 n_2 。实验中海水的本底 n_2 约为 4 次脉冲/分·升左右。

根据上面给的四个数据,计算出实验的回收率 ϵ 。

$$\epsilon = \frac{n_1 - n_2}{N_1 - N_2} \times 100\%$$

式中:

ϵ ——海水中人工放射性的回收率;

n_1 ——回收的总 β 放射性(脉冲/分);

n_2 ——海水的本底;

N_1 ——原始测量的沉降灰放射性;

N_2 ——沉降灰残渣的放射性。

由于海水受到污染,故测定其本底应理解为海水的现有放射性水平。

上述方法是把沉降灰中的同位素转变为离子状态。但事实上,落入海水中的放射性物质不单是以离子状态存在,还有少部分以胶粒状态悬浮于海水中,以后逐步下沉海底。对这种现象也进行了研究,结果证明,这个方法也很好。

二、实验结果与讨论

用上述方法进行实验发现: pH 值、沉淀放置时间、进行沉淀时的温度和沉淀剂的用量对海水总 β 的回收率均有影响,现分别讨论如下:

1. pH 值的影响

回收率与 pH 的关系如图 1 所示,图 1 是在 1 升海水中加入 10 毫克铁离子和 10 毫克钡离子,改变溶液的 pH 值,加热至沸而得到的回收率变化曲线。

从图 1 看出: 溶液的 pH 值对回收率有显著影响。当 pH 低于 3.5 时,回收率低于 15%。

随着 pH 的升高,回收率迅速上升。当 pH 升至 6.0—7.8 之间时,回收率可达到 90% 以上。但 pH 继续升至 8.2—9.2 时,回收率则将出现一个低值,这一区间与三宅报道的相似。当 pH 再继续上升至 9.2 以上时,回收率又开始上升。最高可达 100%。

曲线的最高值表明氢氧化铁的吸附性能在这一 pH 值范围内达到最佳程度。

低值的形成,可能由于某些放射性同位素发生了解吸所致,这一低值基本上与三宅泰雄等报道的结果相似。在 pH 为 9 以上,又出现了高值,是因为有大量氢氧化镁形成,沉淀总面积增加,解吸的同位素又被吸附下来。关于这些现象的真实机制,至今尚未进行实验加以证实。

应当指出,在 pH 为 9 以上时,回收率虽然较高,但因沉淀量太大,过滤困难且有吸水现象。因此,这一区域不宜采用。

2. 温度的影响

在 pH 值为 6.0—7.8 的情况下,选择了两个温度范围:(1)室温(15—25℃);(2)加热至沸;沉淀放置时间为 2—6 小时。结果表明:加热至沸的沉淀时间为 2—6 小时,回收率都保持在 95% 左右;而室温下的沉淀时间为 2—6 小时,回收率为 80% 左右。其原因可能是由于温度升高加速胶体颗粒的凝聚和结晶过程,使沉淀更完全而造成的。从实验中可以看到,加热的溶液很快变为透明状态,而未加热的溶液在 6 小时内,一直保持混浊状态。

3. 沉淀放置时间对回收率的影响

上面已经指出,沉淀加热之后,在 6 小时之内过滤而得到的回收率已达到 96% 左右。

因而,没有必要再继续作更长的时间研究对回收率影响。

考虑到在进行海洋污染调查时,在船上加热比较麻烦,因而,进行了室温下不同的沉淀放置时间对回收率影响的实验。

溶液的 pH 为 6.7—7.8,沉淀剂的用量同前(铁离子和钡离子各为 10 毫克)。室温(15—25℃)下,沉淀放置 2、6、12、24、48 小时,结果如图 2 所示。

从图 2 看出:沉淀放置时间的长短与回收率有一定关系。放置 24 小时,回收率最高,可达 88%;放置 2 小时与放置 48 小时所得回收率相近似,为 76% 左右。

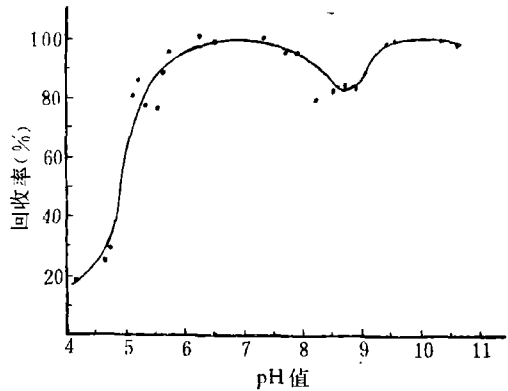


图 1 回收率与 pH 的关系

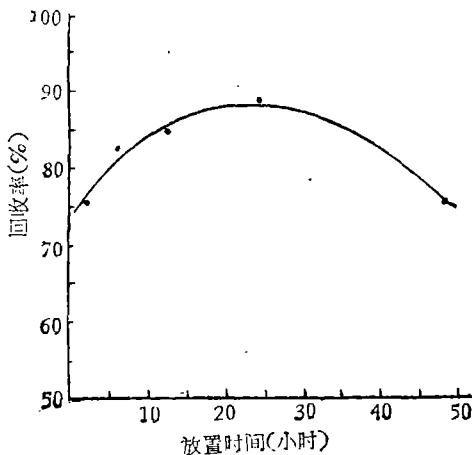


图 2 室温下不同放置时间对回收率的影响

4. 沉淀剂用量对回收率的影响

在溶液的 pH 值为 6.7—7.8 和加热沸腾的情况下,观察了加入沉淀剂的用量与回收率的关系。沉淀剂用量(以铁离子和钡离子计)各为 1 毫克、5 毫克、10 毫克、20 毫克,其结果见表 1。

表 1 沉淀剂用量与回收率的关系

| 实验次数 | pH 范围 | 铁离子量(毫克) | | 钡离子量(毫克) | 回收率% |
|------|---------|------------------|-------------------|--------------|------|
| | | (加入硫酸铁铵中的铁离子量,1) | (沉降物转入溶液中的钡离子量,2) | (加入氯化钡的钡离子量) | |
| 6 | 6.7—7.1 | 1 | 1.3 | 1 | 86 |
| 6 | 6.7—7.1 | 5 | 1.3 | 5 | 93 |
| 7 | 6.7—7.9 | 10 | 1.3 | 10 | 96 |
| 3 | 6.7—7.1 | 20 | 1.3 | 50 | 94 |

从表 1 可以看出:沉淀剂的用量对实验结果影响不大。

值得提出的是,如果不将沉降灰的溶液加入海水中,而只将含 1 毫克铁离子和 1 毫克钡离子的硫酸铁铵和氯化钡溶液注入到 1 升海水中,就不能形成沉淀;反之,将溶解的沉降灰溶液加入到 1 升海水中,以后再加上 1 毫克铁离子和 1 毫克钡离子,则有明显的沉淀。证明沉降灰中含有一定量的铁离子(用比色法测定沉降灰中的含铁量为 1.3 毫克左右/60 毫克沉降灰)。所以,在表 1 中,沉淀剂铁离子量都应再加 1.3 毫克,即实验中的铁离子量包括表 1 中的 1 和 2 两部分。

实验得知,1 升海水加入铁离子与钡离子各 1 毫克是根本不能富集海水中的放射性物质的;因为在这种情况下,根本没有沉淀形成。由于我们知道,当 1 升海水加入含铁离子和钡离子各为 10 毫克的硫酸铁铵和氯化钡时,效果很好。因此再加大铁离子和钡离子的量是不必要的。因为加入的沉淀剂愈多,沉淀量就愈大,反而会给放射性测定工作造成麻烦。(当然要看样品盘大小,上述看法是对我们的具体条件提出的)。

如果 1 升海水中,加入铁离子与钡离子各 10 毫克,虽然回收率很高,但在我们的实验条件下,如不考虑自吸收,则测定的海水体积只能 1 升左右。测定的海水体积小,放射性则低,误差就大;若要减小误差,必需延长测定时间(2—3 小时),这一点是不理想的。

从表 1 中看出:每升海水加入 2.3 毫克铁离子(1 + 1.3 毫克)和 1 毫克钡离子,回收率为 86%,如采用这一用量,可以使海水的体积从 1 升提高到 4 升,这样计数率提高,测定时间减少,误差降低,结果也不需要自吸收校正。我们认为,实验中采用上述用量,回收率用 86% 校正是非常理想的。

从表 1 还可看出:虽然沉淀剂用量在一定范围内对回收率影响不大,但仍然随着用量的增加而略有提高。因此,为使溶液中有足够的钡载体和保证回收率为 86%,同时也为了计算方便,在 1 升海水中可以加铁、钡离子各 2.5 毫克。

三、结 语

利用沉降灰的放射性作为同位素示踪体,研究富集海水人工污染总 β 放射性的方法是非常有效的。实验表明,用氯化钡-铁明矾法可以很好地富集海水中的总 β 放射性

同位素。我们系统地研究了在这个测定方法中的有关因素：pH、温度、沉淀放置时间、沉淀剂用量等条件与回收率的关系。

1. 用氯化钡-铁明矾法进行实验，发现人工污染总 β 放射性同位素的回收率随 pH 的改变而变化：当 pH 从 4.0—4.8 时，回收率为 20—30%；pH 为 6.0—7.8，回收率为 95%；pH 为 8.2—9.2，回收率为 80%；pH 为 9.5 或 9.5 以上，回收率为 95%—100%。三宅泰雄^[1]所报道的回收率为 70—80%，与我们实验曲线中的 pH 为 8.2—9.2 这一范围的回收率相吻合。然而，最好的 pH 不是 8.2—9.2，而是 6.0—7.8。pH 为 9.5 或超过 9.5，回收率也是很高的，但有大量白色絮状物存在，使测定更加困难。

2. 加热能提高回收率：同样条件下的实验，温度不同，回收率也不同。加热至沸，回收率为 95%；在 15—25℃ 下，回收率只为 80%。

3. 研究了在室温下，沉淀放置时间和回收率的关系：放置 24 小时，回收率为 88%，应用这一条件，可以省掉船上的加热操作。

4. 沉淀剂用量，在一定范围内，对回收率影响不显著：1 升海水中，铁、钡离子各在 2.5 毫克—10 毫克的范围内，回收率随沉淀剂用量增加而略有增加，以 10 毫克为最佳，但测定的海水用量受到限制。在海水污染不太严重的情况下，为了保证良好的实验结果，必须有足够的海水用量，因为海水用量太少，必然计数低，误差大。因此我们认为，采用 4 升海水在 pH 为 6.0—7.8 这一范围内使铁、钡离子总量各为 10 毫克，就能达到非常满意的效果。

这个方法用于海水总 β 放射性的测定是方便可行的。

参 考 文 献

- [1] 三宅泰雄、杉浦吉雄、龟田和久 1954, ビキニ海域における人工放射能の分布とその海洋学的考察。科学, 24: 601—639。
- [2] 日向野良治、长屋裕、盐崎愈、背户义郎, 1963。海水の工人放射能について。日本海洋学会志, 18 (4): 200—207。
- [3] Ажажа, Г. А. 1964. Методы определения-90 в морской воде. Радиоактивная загрязненность морей и океанов. из-во «Наука» Москва. 204—212。
- [4] Нелено, Б. А. 1960. Некоторые результатов измерений общей радиоактивности океанических вод антарктическом секторе тихоого океана *Вестник Московск. Университета, серия 3, физика, астрономия* 5: 43—46。
- [5] Попов, Н. И., Орлов В. М. и В. А. Пчелин, 1968. Стронций-90 в водах тихоого океана. *Океанология*, 4: 666—668
- [6] Попов, Н. И., Э. Г. Ажажа и т. д. 1962. Стронций 90 в поверхностных водах Атлантического океана. *Тоже*, 5: 845—846。
- [7] Середа, Г. А., 1964. Искусственная радиоактивность океанов. Радиоактивная загрязненность морей и океанов. из-во «Наука» Москва. 70—75。
- [8] Шведов, В. П., А. А. Юзефович и т. д. 1964. Определение содержания стронция-90 в Черном море. *Тоже*, 76—78。
- [9] Kiefer Hans, 1961. Manshart rupprecht Möglichkeiten zur uberwachung der radioaktivty des meer-wassers. *Dtsch, hydrogr. Z.* 14(1): 11—16。
- [10] Saito, K., 1961. Radiological Survey in the Indian Ocean in 1961. Mem. *Faculty Fish. Kagoshima Univ.* 10: 9—14。

A STUDY OF THE METHOD OF THE DETERMINATION OF THE GROSS BETA RADIOACTIVITY IN SEA WATER WITH BARIUM CHLORIDE-FERRIC AMMONIUM ALUM*

Li Peiquan and Li Jinling

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The method of determination of the gross beta radioactivity in sea water was studied using the radioactivity of fall-out as an isotopic tracer. Experiments showed that it was feasible to concentrate radionuclides in sea water with Barium chloride-Ferric ammonium alum.

The related factors in this determination were studied and the results obtained are summarized as follows:

1. The recovery of radioactivity varies with the changes of pH: 20—30% is obtained with pH from 4.0 to 4.8, 95% with pH 6.0—7.8, 80% with pH 8.2—9.2, 95% with pH 9.5 or over. The 70—80% recovery as reported by Miyake^[1] corresponds to that between pH 8.2 and pH 9.2, because at 9.5 or over a heavy whitish $Mg(OH)_2$ precipitate formed makes the determination more difficult, although the recovery obtained may be high.

2. Heating increases the rate of recovery considerably. 2—6 hours of settling after boiling give a recovery of 95%, while recovery is only 80% at 15—25°C for the same period of settlement. A recovery of 88% was given at room temperature after standing for 24 hours. So the heating process may be omitted on shipboard.

4. The effect of the amount of precipitant used on the recovery rate is to a considerable extent not appreciable. In order to increase the volume of sea water to be determined and save more time on determining, a minimum amount of precipitant to be used must be sought for. Experiments show that the addition of 2.5 mg Fe^{+++} and 2.5 mg Ba^{++} in 1 liter sea water may increase the amount of sea water from 1 to 4 liters, with recovery 88% as a checking reference.

This method is simple enough to be used in determining the gross beta radioactivity in polluted sea water.

* Contribution No. 413 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.