

# 亚铁氰化铜-硅胶现场浓集 $\gamma$ 能谱法 测定海水中 $^{137}\text{Cs}$

秦学祥 陈 懋 邹本川 张振生

(国家海洋局第一海洋研究所, 青岛 266003)

**提要** 本文介绍用无机离子吸附剂  $\text{CuFC-SiO}_2$  从海水中浓集 $^{137}\text{Cs}$ , 然后用 $\gamma$ 能谱仪测定海水中 $^{137}\text{Cs}$ 活度的简易分析测定方法。研究了过柱海水速度和海水中 $^{137}\text{Cs}$ 活度变化时吸附剂对海水中 $^{137}\text{Cs}$ 吸附效率的影响, 探讨最佳过柱速度和吸附效率。本方法与磷钼酸铵-碘铯酸铯- $\beta$ 计数法有良好可比性。方法准确, 简便, 安全且易于掌握。

**关键词**  $\text{CuFC-SiO}_2$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $\gamma$ 能谱测定

近20年来, 国外对无机离子吸附剂浓集海水中放射性核素方法进行过不少研究<sup>[6-9]</sup>, 80年代初, 我们曾研制无机离子吸附剂——亚铁氰化铜( $\text{CuFC}$ )<sup>[5]</sup>, 并建立了用 $\text{CuFC}$ 现场浓集, 实验室 $\gamma$ 能谱测定。海水中 $^{137}\text{Cs}$ 活度的分析测定方法<sup>[4]</sup>, 在1984年、1986年两次黑潮调查中应用取得较好的结果。近两年通过进一步筛选, 发现用硅胶做基质制成的 $\text{CuFC-SiO}_2$ 吸附剂, 其稳定性和机械性能大大改善, 吸附柱不易堵塞, 海水过柱速度均匀。根据海水过柱速度和海水中 $^{137}\text{Cs}$ 活度改变时, 吸附剂对 $^{137}\text{Cs}$ 吸附效率的变化情况, 选择了最佳过柱速度和对 $^{137}\text{Cs}$ 的吸附效率, 用 $\gamma$ 能谱仪直接测定海水中 $^{137}\text{Cs}$ 的比活度。与过去的方法相比, 本方法省去浓硫酸分解 $\text{CuFC}$ (产生氰化氢)和原子吸收分光光度法测定稳定Cs等程序, 使方法更简便、快速、实用和安全。

## 一、主要仪器及试剂

### 1. 仪器

FH-419  $G_1$ 、512道脉冲幅度分析器。FH-1906低本底 $\gamma$ 能谱仪。22BD-3全密封耐腐蚀泵。吸附柱, 参照图1加工。流量计(或水表)。

### 2. 试剂

吸附剂 $\text{CuFC-SiO}_2$ , 60—100目, 自制。 $^{137}\text{Cs}$ 标准溶液。

## 二、分析程序

### 1. 装柱

称取20g  $\text{CuFC-SiO}_2$ , 参照图1装入吸附柱中, 压紧, 拧好上、下喇叭形罩盖。

### 2. 设备的联接

接受日期: 1991年8月15日。

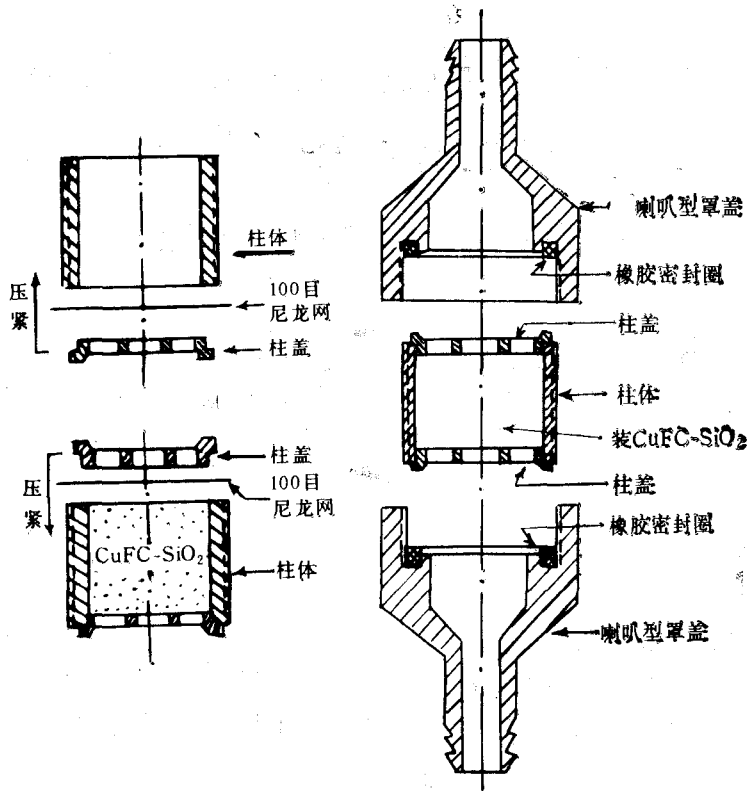


图1 吸附柱装配示意图

Fig. 1 Schematic drawing of device of adsorption column

将水泵、单向阀、吸附柱与流量计用橡胶管依次联接起来。

### 3. $^{137}\text{Cs}$ 的浓集

起动水泵,用单向阀调节海水过柱速度。实验结束时记录过柱海水体积,置  $\text{CuFC-SiO}_2$  于  $60-80^\circ\text{C}$  烘干,取出自然冷却。

### 4. $^{137}\text{Cs}$ 活度测量

已烘干的  $\text{CuFC-SiO}_2$  作  $\gamma$  谱分析,用总峰面积法处理谱数据,按下式计算海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度  $A$ :

$$A = \frac{A_c}{60 \cdot \eta \cdot Y \cdot V \cdot F_\alpha} \quad (\text{Bq/L}) \quad (1)$$

式中,  $A_c$  为按总峰面积法求得  $^{137}\text{Cs}$  0.66MeV 射线光电峰面积 (cpm);  $\eta$  为 20g  $\text{CuFC-SiO}_2$  制成的体源测得  $\gamma$  谱仪对  $^{137}\text{Cs}$  的探测效率(%);  $Y$  为吸附剂对  $^{137}\text{Cs}$  的吸附效率(%);  $V$  为过柱海水体积 (L);  $F_\alpha$  为  $^{137}\text{Cs}$  衰变产生 0.66MeV 射线的几率(%)。

取  $F_\alpha = 82\%$ ,  $V = 120\text{L}$  时,上式简化为:

$$A = 1.7 \times \frac{A_c}{\eta \cdot Y} \times 10^{-4} (\text{Bq/L}) \quad (2)$$

### 三、结果与讨论

#### 1. 海水中 $^{137}\text{Cs}$ 活度一定时, 海水过柱速度 $v$ 与吸附效率 $Y$ 的关系

为选择最佳海水过柱速度, 在 20L 海水中加入 30Bq 的  $^{137}\text{Cs}$  标准溶液, 搅拌均匀后让海水以一定速度过柱。按分析程序 4, 用  $\gamma$  谱仪测定被吸附的  $^{137}\text{Cs}$  活度, 计算该过柱速度下吸附剂对  $^{137}\text{Cs}$  的吸附效率。由图 2 可知, 当海水过柱速度大于 1.5L/min 或小于 0.5 L/min 时, 吸附效率有明显变化, 最佳海水过柱速度可选择在  $(1.0 \pm 0.5)\text{L}/\text{min}$  范围内, 吸附效率比较稳定, 平均值  $\bar{Y} = (82.5 \pm 2.1)\%$ 。

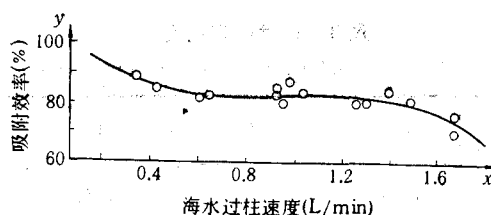


图 2 过柱速度与吸附效率曲线(示踪海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度为 1.5Bq/L)

Fig. 2. Curve of filter velocity and adsorption efficiency

#### 2. $\text{CuFC-SiO}_2$ 对海水中 $^{137}\text{Cs}$ 的吸附效率

由公式(1)知, 要定量计算海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度, 就须给出  $\text{CuFC-SiO}_2$  对海水中  $^{137}\text{Cs}$  的吸附效率  $Y$ 。

(1) 海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度变化对吸附效率的影响 配制不同活度的  $^{137}\text{Cs}$  示踪实验用海水, 各以 1.0L/min 速度过柱, 计算吸附效率  $Y$ , 结果列于表 1。表明, 当海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度不同时, 以同一速度过柱,  $\text{CuFC-SiO}_2$  对  $^{137}\text{Cs}$  的吸附效率  $Y$  也各不相同。

表 1 吸附剂对不同  $^{137}\text{Cs}$  活度海水的吸附效率

Tab. 1 Adsorption efficiency of adsorbent on different  $^{137}\text{Cs}$  activity in seawater

样品号	海水用量 (L)	$^{137}\text{Cs}$ 示踪活度 (Bq)	测得结果 (Bq)	吸附效率(%)
A	20	30.080	24.750	82.3
3	40	30.160	24.500	81.2
2	40	6.158	4.343	70.5
1	100	7.597	4.222	55.6
15	100	2.197	1.496	68.1
16	100	1.297	0.778	60.0

注:  $\gamma$  谱仪对  $^{137}\text{Cs}$  0.66MeV 射线探测效率  $\eta = 6.04\%$ 。海水过柱速度  $v = 1.0 \pm 0.5\text{L}/\text{min}$ 。

(2)  $\text{CuFC-SiO}_2$  对  $^{137}\text{Cs}$  吸附效率的确定 首先, 采用《海洋监测规范》中磷钼酸铵-碘铯酸铯- $\beta$  计数法<sup>[1]</sup> 标定青岛中航码头海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度为  $A_0 = 8.1\text{m Bq}/\text{L}$  (见表 2)。然后用同一时间、同一地点采集的海水按本文提供的分析程序操作, 测得吸附剂对海水中  $^{137}\text{Cs}$  的吸附效率在 40—50% 之间, 平均值  $\bar{Y} = 42.4\%$  (见表 3)。由于不同海域海

表 2 青岛中航码头海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度 (m Bq/L)Tab. 2 Activity of  $^{137}\text{Cs}$  in seawater of Zhonghang dock in Qifigdao(mBq/L)

序号	1	2	3	4	5	6
$^{137}\text{Cs}$ 活度	6.8	7.7	8.2	8.9	9.5	7.6
平均值 $A_0$	8.1					
标准偏差	1.0					

表 3 吸附效率测定值

Tab. 3 Measured value of adsorption efficiency

序号	1	2	3	4	5	6
计数率 I(cpm)	1.46	1.64	1.32	1.56	1.43	1.55
吸附效率(%)	41.4	46.6	37.5	44.3	40.6	44.0
平均值 $\bar{Y}$ (%)	42.4					

注: 120L 实验海水中  $^{137}\text{Cs}$  总活度  $I_0 = 0.972\text{Bq}$ ;  $\gamma$  谱仪对  $^{137}\text{Cs}$  0.66MeV 射线探测效率  $\eta = 6.04\%$ 。  
 $Y = I/I_0\eta$ 。

表 4 不同海区海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度 (m Bq/L)Tab. 4 Activity of  $^{137}\text{Cs}$  in different sea area

海区	时间	$^{137}\text{Cs}$ 活度	海区	时间	$^{137}\text{Cs}$ 活度
青岛近海	1982	7.8 <sup>[4]</sup>	圣劳士湾	1970	7.3 <sup>[3]</sup>
青岛近海	1987	8.1 <sup>[5]</sup>	巴芬湾	1970	5.5 <sup>[3]</sup>
渤海	1975	6.7 <sup>[2]</sup>	大西洋北部	1973	7.8 <sup>[3]</sup>
渤海	1980—1981	7.8 <sup>[2]</sup>	大西洋南部	1973	4.0 <sup>[3]</sup>
东海(舟山附近)	1973—1974	7.3 <sup>[2]</sup>	太平洋西北部	1973	31.8 <sup>[3]</sup>
日本近海	1973	8.2 <sup>[2]</sup>	太平洋东北部	1973	15.8 <sup>[3]</sup>
日本近海	1977	5.5 <sup>[2]</sup>	印度洋	1973	6.0 <sup>[3]</sup>
伍兹霍尔港	1969—1972	8.3 <sup>[3]</sup>			

a) 见本文表 2。

水中  $^{137}\text{Cs}$  活度各不相同(见表 4), 我们选择  $Y = 45\%$  作为  $\text{CuFC-SiO}_2$  对低活度海水中  $^{137}\text{Cs}$  的吸附效率。分析测定了 6 份水样, 测定结果见表 5, 中航码头海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度为  $A_1 = 7.6\text{m Bq/L}$ , 与标定方法测得结果  $A_0 = 8.1\text{m Bq/L}$  相比较, 相对误差为 6.2%, 略低于以前两次青岛近海海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度调查。说明本分析方法测定结果与磷钼酸铵-碘铯酸铯- $\beta$  计数法有较好的可比性, 吸附效率选取  $Y = 45\%$  是可行的。

表 5 青岛中航码头海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度 (m Bq/L)Tab. 5 Activity of  $^{137}\text{Cs}$  in seawater of Zhonghang dock in Qingdao

序 号	1	2	3	4	5	6
测量值 $A_i$	7.9	7.3	8.0	6.7	8.4	7.5
平均值 $\bar{A}_1$	7.6					
$ A_0 - \bar{A}_1 /A_0(\%)$	6.2					

注:  $A_0 = 8.1\text{m Bq/L}$ , 见表 2。

#### 四、结 论

1.  $\text{CuFC-SiO}_2$  能从大量海水中定量吸附  $^{137}\text{Cs}$ , 用  $\gamma$  谱仪直接测定海水中  $^{137}\text{Cs}$  活度, 是一种简便可行的分析测定方法。

2. 海水过柱速度控制在  $(1.0 \pm 0.5)\text{L/min}$  范围内, 对于一般海水, 可取吸附效率  $Y = 45\%$ , 用本方法分析测定海水中  $^{137}\text{Cs}$  的活度能达到《海洋监测规范》中关于海洋放射性测量精度的技术要求, 且分析结果与磷钼酸铵-碘铯酸铯- $\beta$  计数法的测定结果有较好的可比性, 其相对误差为 6.2%。

#### 参 考 文 献

- [1] 国家海洋局, 1991, 海洋监测规范, 海洋出版社, 551—560。
- [2] 国家海洋局第一海洋研究所环保组, 1982, 渤海海域放射性调查研究, 海洋研究, 1: 82—92。
- [3] 李永祺, 1978, 海洋的放射性, 海洋出版社, 39—47。
- [4] 秦学祥等, 1983, 用亚铁氰化铜浓集和测定海水中  $^{137}\text{Cs}$ , 海洋环境科学, 2(1): 20—27。
- [5] 秦学祥等, 1984, 亚铁氰化铜对 Cs 的吸附作用, 黄渤海海洋, 2(2): 68—70。
- [6] Don R. Mann and Susan A. Casso, 1984, In Situ chemisorption of radiocesium from seawater. *Mar Chem.*, 14: 307—318.
- [7] Folsom, T. R. and Sreekumaran, C., 1970, Reference Methods for Marine Radioactivity Studies, *IAEA, Rep.*, 118: 128—186.
- [8] Folsom, T. R. et al., 1975, Recent improvements in methods for concentrating and analyzing radiocesium in seawater, *J. Radiat. Res.*, 16: 19—27.
- [9] Watari, K. et al., 1967, Isolation of cesium-137 with copper ferrocyanide anion exchange resin, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 4: 190—194.

## CONCENTRATING IN SITU BY COPPER FERROCYANIDE-SILICON DIOXIDE AND MEASURING OF $^{137}\text{Cs}$ IN SEAWATER USING GAMMA-SPECTROMETRY

Qin Xuexiang, Chen Mao, Zou Benchuan and Zhang Zhensheng

(First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266003)

### ABSTRACT

In this paper a convenient method for analyzing and measuring the activity of  $^{137}\text{Cs}$  in seawater is described. First, using inorganic ionic exchanger  $\text{CuFC-SiO}_2$  to concentrate  $^{137}\text{Cs}$  from seawater, then measuring the activity of  $^{137}\text{Cs}$  directly using gamma spectrometry. Analysis and discussion of the effect of the column passing speed and the fluctuation of the activity of  $^{137}\text{Cs}$  in seawater on the adsorption efficiency of  $^{137}\text{Cs}$  are put forward. And a method for deciding the optimum column passing speed and adsorption efficiency is suggested. The comparison of the results of this method to that of ammonium phosphomolybdate (AMP)-Cesium-Iodibismuthate-Beta counting method shows that these two analytical methods are rather comparable. The method suggested in this paper has the advantage of accuracy, convenience, safe and easy operation.

**Key words**  $\text{CuFC-SiO}_2$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , Gamma spectrometry.