

射气闪烁法测定海水中的镭-226

黄福琴

江苏省苏核辐射科技有限责任公司, 江苏 南京 210019

摘要: 目的 探讨海水中镭-226 的分析测量的可操作性, 以便分析海水中的镭-226 的含量。方法 参照 GB 11214-89《水中镭-226 的分析测定》。结果 测得海水镭-226 的活度在可查资料范围内。通过平行样, 加标样的多次测量, 平行样的相对偏差控制在 10% 以内, 加标样的加标回收率在 85% 以上。结论 海水中镭-226 的测量可采用传统的射气闪烁法, 能够满足本实验室的质量控制要求。证明该方法作为实验室海水样品的分析测量可行。

关键词: 射气闪烁法; 硫酸钡共沉淀; FD-125 型氡钍分析仪; 海水成份

中图分类号: TL812 文献标识码: B 文章编号: 1004-714X(2017)03-0357-02

核与辐射安全环境监测是我国重点关注的一个领域, 自 2011 年 3 月 11 日日本福岛核事故后, 海洋环境监测成为环境监测的重中之重。海洋环境中放射性污染源主要有 5 个方面: 天然放射性核素; 核武器试验的沉降物; 核工业的废水、废气、废渣; 放射性同位素的生产和应用; 其他工业中的放射性废水及废弃物。

应国家环保部要求, 全国新增许多海洋样品监测国控点位, 海水和海洋生物等的放射性核素的监测范围扩大了。海水中镭-226 的监测分析也是其中之一。

1 测量原理

GB 11214-89 是国标水中镭-226 的分析测定方法。理论依据是, 镭-226 的半衰期为 1620 a, 氡-222 的半衰期为 3.825 d, 氡-222 是镭-226 的衰变子体, 当经过一定时间后, 镭-226 的放射性活度衰变和氡-222 的放射性活度增长达到动态平衡, 通过测量水中氡-222 放射性活度来换算到镭-226 的放射性活度。其适用范围包括天然水(地表水、地下水), 铀矿冶排放废水和矿坑水。

水样分析的化学处理封样, 有两种方法: ①氢氧化铁-碳酸钙载带射气闪烁法; ②硫酸钡共沉淀射气闪烁法。

方法①采用硝酸铁、氯化钙、盐酸做混合载体, 边搅拌边加饱和碳酸钠溶液, 至溶液 pH 值在 9~10。以氢氧化铁-碳酸钙为载体, 吸附载带水中镭。盐酸溶解沉淀物。溶解液封闭于扩散器中积累氡, 转入闪烁

室, 测量, 计算镭含量。

方法②利用氯化钡, 硫酸溶液, 以可溶性钡盐为载体, 硫酸溶液作沉淀剂, 使水中镭与钡形成硫酸镭-硫酸钡同晶共沉淀。碱性 EDTA 溶液溶解沉淀物。溶解液封闭于扩散器中积累氡, 转入闪烁室, 测量, 计算镭含量。

2 测量方法比较实验

参照 GB 11214-89 氢氧化铁-碳酸钙载带射气闪烁法进行分析时, 着实费了不少精力。因为海水成份相当复杂, 盐分很高, 尤其是第二主族的盐含量, 所以, 当 pH 值在 9~10 时, 氢氧化物沉淀和碳酸物沉淀非常的多, 酸溶解后再蒸发, 沉淀又析出, 无法将溶解液控制在 30 ml 而封样。

当取 0.2 L 海水, 经稀释后再进行上述方法分析, 计算结果很高。所以不能用此方法分析海水中的镭-226。

参照总放蒸干法, 析出沉淀也很多, 同样不合适测海水中的镭-226。

尝试用硫酸钡共沉淀法, 沉淀不多, 仅有硫酸钡-硫酸镭同晶的硫酸盐共沉淀产生, 经溶解蒸发, 溶解液可控制在 30 ml 以内, 进而封样。

3 结果与讨论

3.1 结果 见表 1 和表 2。由表 1 可见, 平行双样: 样品 1 和样品 2, 相对偏差为 6.09%, 样品 3 和样品 4, 相对偏差 3.09%, 均小于 10%, 满足实验室对精密度的要求。氡的半衰期为 91.8 h, 氡的积累时间超过 3 个半衰期, 可以保证氡的积累最大化, 减小衰变带来计算

误差。

表 1 海水样品中镭-226 的测量结果

样品名称	测量日期	氡的积累时间(h)	氡的增长因子	样品净计数率(cps)	镭-226 活度(Bq/L)
样品 1	2014-8-22	499.05	0.9769	0.1367	0.0054
样品 2	2014-8-22	499.30	0.9769	0.1467	0.0061
样品 3	2015-4-21	355.58	0.9318	0.0867	0.0150
样品 4	2015-4-21	1368.08	1.000	0.0900	0.0141
样品 5	2015-4-28	355.17	0.9316	0.0650	0.0083
样品 6	2015-5-6	545.67	0.9838	0.0555	0.0044
样品 7	2015-5-26	310.25	0.9039	0.0542	0.0023
样品 8	2015-6-3	522.72	0.9807	0.0700	0.0079

注:取样量均为 4 L,试剂空白均为 $1.19\text{E}-2$ (Bq/L),闪烁室 K 值取平均值 $6.8\text{E}-3$ (Bq/cpm)。

表 2 海水样品中镭-226 的加标测量结果

样品名称	测量日期	样品含量(Bq/L)	加标量(Bq)	回收量(Bq/L)	加标回收率(%)
加标样品 1	2014-8-22	0.0058	1.0305	0.253	95.96
加标样品 2	2015-3-19	0.0034	1.0305	0.234	89.52
加标样品 3	2015-4-7	0.0032	1.0305	0.240	91.92
加标样品 4	2015-4-21	0.0146	1.0305	0.253	92.53
加标样品 5	2015-4-28	0.0083	0.924	0.2057	85.45
加标样品 6	2015-5-26	0.0023	0.924	0.239	102.47

注:取样量均为 4L,试剂空白取平均值为 $1.19\text{E}-2$ (Bq/L),闪烁室 K 值取平均值 $6.8\text{E}-3$ (Bq/cpm)。

由表 2 可见,加标样品的加标回收率均在 85% 以上,满足实验室对准确度的要求(70% ~ 130%)。

3.2 讨论

海水是一种化学成分复杂的混合溶液,海水中有 80 多种元素,分为:常量元素、微量元素和痕量元素三类。大部分海水以氯化钠为主,还有镁,铁,硒,钙,钾等,碳酸镭、碳酸钙在常温下的溶解度随着 pH 值的增大而减小,在 pH 值 9 ~ 10 时,其溶解度几乎为零。除钾、钠的氢氧化物易溶,钙的氢氧化物微溶外,其他元素的氢氧化物都不溶,所以,用方法 1 氢氧化铁-碳酸钙载带法分析海水中镭-226 时,沉淀超多,如通过稀释后再分析,就会带来结果误差,随稀释倍数的增大而

变大。

镭盐与相应的钡盐属同晶型化合物,镭和钡的化学性质十分相似。据文献可知,用方法 2 硫酸钡共沉淀射气闪烁法中,当 pH 值控制在 2.5 ~ 3.0 时,海水中镭-226 的化学回收率和放射性回收率都能达到最大值,使水样中的镭-226 能得到最大限度的回收。所以,用方法 2 硫酸钡共沉淀射气闪烁法分析海水中镭-226 时,得到较理想的结果。

海水中镭的分布很不均匀,活度在 10^{-4} 到 10^{-2} (Bq/L)。海水中镭主要来自于海底沉积物钍-230 的衰变,而通过间歇水扩散进入上覆水体中。根据前人的研究成果,海水中沉积物颗粒上镭的解析受多个因素的控制,包括 pH、EH、盐度、粒度、岩性、铁/锰氧化物等。

海水中放射性镭-226 的活度较高,比地表水要高出 2 ~ 10 倍。海水中镭基本呈溶解态,由于离子浓度的增加促使海底颗粒物上镭元素的解吸附。河流、淡水中的镭紧紧地吸附在固体颗粒物上,当取沉淀后的上清液分析用时,镭含量就明显降低了。

参考文献

- [1] 国家环境保护局. GB 11214-89 水中镭-226 的分析测量[S]. 北京:中国环境出版社,1989.
- [2] 李婷,周训,龙汨,等. 射气闪烁法测定地下热水的镭-226 和钍-232 浓度[J]. 地球科学与环境学报, 2014,36(4):127-133.
- [3] 袁晓婕,郭占荣,刘洁,等. 咸水环境下沉积物中镭的解析特点[J]. 地球学报,2014,35(5):582-588.
- [4] 季仲强,胡丹,翁焕新,等. 近岸海域²²⁶Ra 的时空变化与海底地下水排泄(SGD)估算[J]. 地球化学,2012,41(1):15-22.
- [5] 郑敏芳,陈敏,杨俊鸿,等. 应用镭-226 解读南极普里兹湾表层水的来源与运移[J]. 海洋学报,2010,32(4):88-97.
- [6] 陈敏,李艳平,邱雨生,等. 白令峡水团来源的镭同位素示踪[J]. 海洋学报,2011,33(2):69-75.
- [7] 王亮,张春明,刘永叶,等. 加强海洋放射性监测网络建设[J]. 专家论坛:54-56.

收稿日期:2016-08-22 修回日期:2017-03-16