

海水中 ^{90}Sr 测定方法的研究*

李培泉 邓天影

(中国科学院海洋研究所)

海水中 ^{90}Sr 的测定、富集方法很多,概括起来有沉淀法、离子交换法和溶剂萃取法。过去使用的常规方法虽然都比较准确可靠,但操作手续冗长复杂,而且使用发烟硝酸亦有害人体健康。

1964年,在调查海洋污染状况时,根据前人的经验和海洋污染的实际情况,我们制定了一个测定海水 ^{90}Sr 的方法,并用同位素示踪法研究了该方法的可靠性以及有关因素的相互关系。结果证明:在无新的核试验情况下,这一方法简易可行,回收率可达90%以上。

实验方法

1. ^{90}Sr 放射性强度的确定

由于 ^{90}Sr 子体 ^{90}Y 的 β 射线能量大(^{90}Sr 为0.61Mev, ^{90}Y 为2.18Mev),易被测量,而且两者处于平衡状态(即使平衡遭到破坏,因母体的半衰期(28年)远远超过子体的半衰期(64小时),只需5个 ^{90}Y 的半衰期便又恢复到平衡状态),所以,人们通常利用测量 ^{90}Y 的方法来确定 ^{90}Sr 的放射性强度。我们根据这一原理首先确定了 ^{90}Sr 溶液的相对浓度,并以此溶液作为示踪体研究了海水 ^{90}Sr 测定方法的有关条件。

取一定量的英国产 ^{90}Sr 溶液加入到100毫升容量瓶中,并加蒸馏水至刻度,混合均匀,将溶液倒入200毫升烧杯中,加入30毫克 Fe^{3+} 和10毫克 Y^{3+} (均以溶液形式存在),用6N NH_4OH 调pH 8—10,加热至沸,形成铁、钇的氢氧化物沉淀,过滤沉淀,并将固体氢氧化物丢弃。这一步骤的目的在于对 ^{90}Sr 溶液进行一次净化,排除各种干扰核素,以保证 ^{90}Sr - ^{90}Y 溶液纯度。过滤溶液放置15天之后,取1—5毫升 ^{90}Sr - ^{90}Y 平衡溶液加入到盛50

—100毫升蒸馏水的烧杯中,加1毫克 Fe^{3+} (以溶液形式),用6N NH_4OH 调pH 8—10,加热至沸,形成氢氧化铁沉淀,趁热过滤,其沉淀放入马福炉,在600℃下灰化1—1.5小时,然后将其转入铝盘铺匀,立即进行测量。全部实验在2—3小时内完成。记录从沉淀到测量的时间。根据 $A = A_0 e^{-\lambda t}$ 公式,对 ^{90}Y 衰变进行校正。最后确定了 ^{90}Sr - ^{90}Y 平衡溶液的 ^{90}Sr 放射性强度为40脉冲/毫升溶液。这一溶液即可作为本方法的“标准溶液”。

2. 方法和步骤

取1升海水,加入4.9毫克铈载体($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液),然后加入不同放射性强度的 ^{90}Sr (从20—200脉冲/分),在1.5克氯化铵存在下,加入3克无水碳酸钠,充分搅拌,直到试剂完全溶解,在室温下(20℃左右)放置24小时,形成白色碳酸盐沉淀,过滤,滤液弃掉或保留作其它同位素分析。碳酸盐沉淀用浓盐酸溶解,过滤,除去固体残渣,滤液加入2毫克铁载体(按金属铁计算)。以 NH_4OH 调pH 8—10,加热至沸,形成氢氧化铁沉淀,沉淀过滤弃去。滤液用盐酸酸化,放置两周以上,使 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 重新建立平衡,加入1毫克 Fe^{3+} ,再用 NH_4OH 调pH 8—10,加热沸腾,形成氢氧化铁沉淀,过滤,将沉淀在600℃下灰化1—1.5小时,灰化的沉淀转至面积为4.9厘米²的铝盘上,立即进行 ^{90}Y 的 β 计数。G-M计数管的云母窗厚度为2毫克/厘米²。通过 ^{90}Y 的 β 计数算出 ^{90}Sr 的放射性强度,并根据从形成氢氧化铁沉淀到进行测量所用的时间校正出 ^{90}Sr 的真实强度。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第855号。

表1 海水 ^{90}Sr 的回收率

加入 ^{90}Sr 的量 (脉冲/分)	20					40					60					200				
得到 ^{90}Sr 的量 (脉冲/分)	15	14	14	14	17	29	33	31	35	29	46	43	44	45	146	150	163	174	170	168
回收率 (%)	75	70	70	70	85	72	82	78	88	72	77	71	73	75	73	75	82	87	85	84
平均回收率 (%)	77 $\pm$ 6																			

结果和讨论

1. ^{90}Sr 的回收率

表1列出了用上述方法进行示踪实验所得的实验结果。

由表1看出, 这个方法的 ^{90}Sr 平均回收率

表2 无水碳酸钠的量与 ^{90}Sr 回收率的关系

加入无水碳酸钠的量 (克)	1	2	3	12	24
加入 ^{90}Sr 的量(脉冲/分)	20	120	120	200	200
得到 ^{90}Sr 的量(脉冲/分)	无	96	94	174	178
回收率 (%)	0	80	77	87	89

表3 碳酸盐沉淀放置时间与回收率的关系(室温)

放置时间 (小时)	8			16			24	32			
加入 ^{90}Sr 的量 (脉冲/分)	120										
得到 ^{90}Sr 的量 (脉冲/分)	32	33	36	82	82	80	94	114	121	121	111
回收率 (%)	26.6	27.5	30.0	68.0	68.0	66.7	77.0	95.0	~100.0	~100	91.7
平均回收率 (%)	28.0			67.6			77.0	96.7			

仅为77%。为了获得更好的结果, 我们又进行了某些相关条件的实验。

2. 无水碳酸钠用量与 ^{90}Sr 回收率的关系

改变加入无水碳酸钠和 ^{90}Sr 的用量, 所得结果列入表2。

由表2看出, 无水碳酸钠的用量在浓度低于1克/升海水时, 不能形成沉淀; 达到12克/升海水时, 效果较好。实验表明, 碳酸钠浓集 ^{90}Sr 的完全程度, 是影响该方法最终回收率大小的关键步骤。一般说来, 其浓度以3—12克/升海水为宜, 用量太大既造成浪费, 也给操作带来麻烦。

3. 碳酸盐沉淀放置时间对 ^{90}Sr 回收率的影响

改变碳酸盐沉淀的放置时间, 其它条件不变, 所得 ^{90}Sr 的回收率列于表3。

由表3看出, 碳酸盐沉淀放置时间的长短明显地影响 ^{90}Sr 的回收率。在实验所选定的放置时间范围内, 随碳酸盐沉淀放置时间的延长,

回收率逐步增高, 放置时间以32小时为宜。

4. 碳酸盐加热煮沸对其沉淀完全程度的影响

按上述实验步骤, 沉淀进行两次, 第一次沉淀要加热至沸, 然后将碳酸盐沉淀滤去丢掉将滤液再次用无水碳酸钠沉淀; 第二次沉淀在室温下进行。测量由此所得的 ^{90}Y 放射性强度, 其结果列于表4。

表4 碳酸盐沉淀加热100℃与 ^{90}Sr 回收率的关系

加入 ^{90}Sr 的量 (脉冲/分) ¹⁾	400				
第二次沉淀所得 ^{90}Sr 的量 (脉冲/分)	24	19	30	31	14
第二次回收率 (%)	6	5	7.5	7.7	3.5
第一次回收率 (%)	92	94	90	90	95.5

1) ^{90}Sr 的脉冲即 ^{90}Y 的脉冲。

由表4可以看出, 碳酸盐沉淀不放置而加热到100℃, 可以提高其浓集 ^{90}Sr 的效率, 而

表5 加入 Fe^{3+} 量与 ^{90}Sr 回收率(^{90}Y 吸附量)的相互关系

加入 Fe^{3+} 量(毫克)	0.25	0.50	0.70	1.00					10
加入 ^{90}Sr 的量 (脉冲/分)	80	80	80	80	40	60	20	200	200
得到 ^{90}Sr 的量 (脉冲/分)	0	70	72	74	40	61	20	215	200
误差(%)		-12.5	-10.0	-7.5	0.0	1.6	0.0	+7.5	0.0

且沉淀凝聚时间由32小时缩短到0.5—1.0小时。因此,应当创造条件,争取使用加热法。在加热条件不具备时,使用放置法。

5. 铁离子的用量对 ^{90}Sr 回收率(即吸附 ^{90}Y)的影响

取50—100毫升蒸馏水(没有其它核素干扰)加入不同数量的铁离子(固定 ^{90}Sr 的强度)或加入不同量的 ^{90}Sr (固定铁载体的量),此时, ^{90}Sr 均与 ^{90}Y 处于平衡状态,用6N NH_4OH 调节pH 8—10,加热至沸,趁热过滤,沉淀在600°C下灰化,然后转入铝盘中进行放射性测量。整个实验要在2—3小时内完成。其结果见表5。

从表5可看出,铁载体量在0.25毫克以下不能形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,故不能吸附 ^{90}Y ;铁载体量在0.70毫克以下,沉淀不够完全;铁载体量为1毫克时,沉淀最完全,吸附能力最强。即使在 ^{90}Y 强度为200脉冲/分100毫升的溶液中,加入1毫克铁载体完全可以达到实验目的,通常回收率在98%以上。在做大体积海水(40升)样品时, Fe^{3+} 用量可以按该比例增加。

上述实验条件保证了本方法的放化回收率为77%。

条件实验也探讨了无水碳酸钠的用量、沉淀放置时间及温度与回收率的关系。按比例计

算,1升海水在 NH_4Cl 存在下, Na_2CO_3 用量可以在3—12克范围内变动;碳酸盐沉淀放置32小时为最好。如果形成碳酸盐沉淀时加热至沸,则可以大大节省实验时间,同时也能将回收率提高到90%以上。由于目前海水中的 ^{90}Sr 浓度很低,因之 ^{90}Sr 的分析样品应取40—200升,故本方法所提出的药品用量应按比例增加。

总之,本实验简化和改进了前人所运用的方法,同时避免了发烟硝酸的使用,适于在海上操作,其缺点是没有进行 ^{140}Ba 的去污。

在几份平行的去钡实验中,没有发现 ^{140}La 的干扰,其原因是 ^{140}Ba 的半衰期很短(12.8天),故不易在海水中长期存在。因此,在没有新的核实验时,这种方法可以达到比较满意的结果。如果有新的放射性沉降或排污时,可在第一次净化前增加一步铬酸钡去污程序。在一般情况下,这一步没有太大必要。

本方法未进行对其它核素的去污实验和化学回收率实验,但是,通过对比,利用此法和发烟硝酸法所获得的结果接近¹⁾。

(参考文献略)

1) 1963年在28°00'N, 123°00'E处曾取海水样品,并用此法测得的 ^{90}Sr 浓度为0.16微微居里/升,用发烟硝酸法测得 ^{90}Sr 为0.15微微居里/升。

A METHOD FOR DETERMINATING STRONTIUM-90 IN SEAWATER

Li Peiquan and Deng Tianying
(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

The analytical method for strontium-90 in seawater has been studied with isotopes ^{90}Sr as tracer. The relationships among the amount of Sodium Carbonate, setting time, temperature and recovery have been defined. The amounts of Sodium Carbonates varied from 3 to 12 gram per liter of seawater. When carbonate precipitant is heated, the time of settlement will be shortened from 24 to 1 hour. The recovery is about 90%.