

海水中锶-90和铯-137的同时测定

秦学祥 杜春艳 张振生

(国家海洋局第一海洋研究所, 青岛)

摘 要

本文研究了海水中痕量锶-90和铯-137同时测定的方法,在酸性条件下采用磷钼酸铵(AMP)浓集铯-137; 0.45 mol/dm³ HDEHP-正庚烷直接萃取钇-90(锶-90子体),沉淀源分别为碘铯酸铯、草酸钇进行低本底β-计数。本方法简便、快速,对主要核素去污效果较好; 精密度和准确度均好,测定方法最低检测活度⁹⁰Sr为 4.5×10^{-3} Bq/dm³, ¹³⁷Cs为 5.7×10^{-3} Bq/dm³。

分布在海水中的多种裂变产物中, ⁹⁰Sr和¹³⁷Cs占有特殊地位,因裂变产额高,半衰期分别长达28年和33年,在海水中主要以离子状态存在,它们参与生物界的代谢循环,对海洋生物和人类的潜在危害是深远的,因此海洋环境中⁹⁰Sr、¹³⁷Cs含量的测定,已成为各国海洋放射性核素监测的例行项目。但海水化学成分组成复杂,而⁹⁰Sr和¹³⁷Cs的含量又极低,分析测定时,需要取大量的水样(至少10 dm³)进行浓集、分离,操作比较烦琐。Sugihara等(1957)提出从大体积海水中放化分离锶、铯、铪和钷的方法; Hally(1972)推荐大量海水中⁹⁰Sr和¹³⁷Cs的测定方法,这些方法的共同点仍基于沉淀-共沉淀法,试剂用量大、操作麻烦, Major等(1967)在海上用HDEHP-甲苯溶液从海水中直接萃取⁹⁰Sr的子体产物⁹⁰Y,进行了海水中⁹⁰Sr的测定,证明是测定海水中⁹⁰Sr的可行方法。Fukai(1976)用HDEHP萃取法测定⁹⁰Sr与共沉淀富集⁹⁰Sr的方法进行比对,结果相当一致。在上述基础上我们进行了HDEHP直接萃取⁹⁰Y的条件试验并优选了最终沉淀源形式的化学产额。在同一份海水样品中,铯通过吸附于磷钼酸铵上而富集,在醋酸介质中以碘铯酸铯形式沉淀; 用HDEHP-正庚烷溶液直接萃取⁹⁰Y,草酸钇形式沉淀制源,重量法分别测定钇、铯化学产额均达75%以上,用低本底β计数法分别测量草酸钇、碘铯酸铯的计数率,分析方法准确,具有快速、简便、节省试剂的特点,对主要核素去污效果较好。

一、实 验

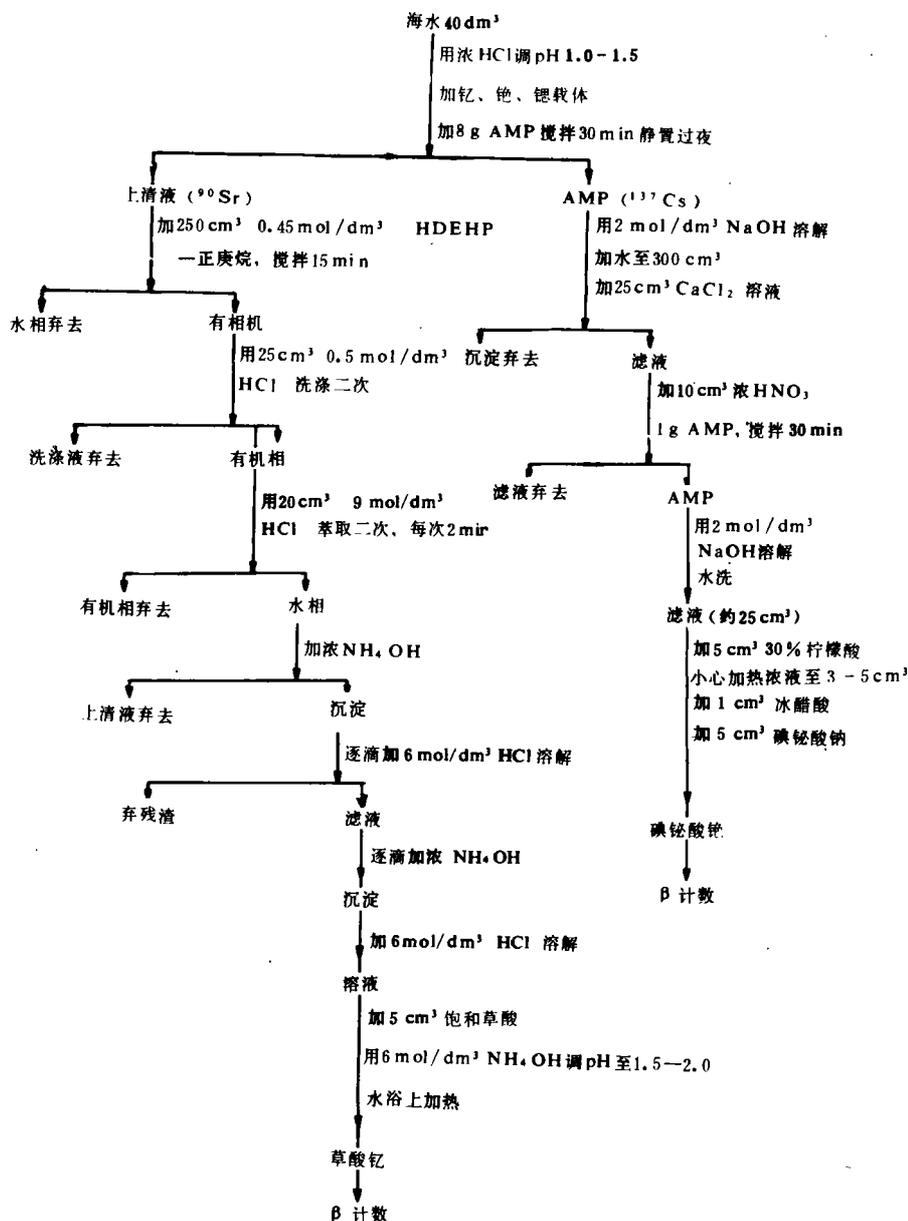
(一) 仪器与试剂

1. FJ-332低本底β测量仪(西安二六一厂)。

本文于1989年12月1日收到,修改稿于1990年9月9日收到。

• 邹本川同志参加了部分试验工作。

2. PHS-3 型酸度计 (上海第一分析化器厂)。
3. 电动振荡机 频率240次/min。
4. 电动离心机 4000 r/min (北京医疗仪器厂)。
5. 电动搅拌器
6. 磁力搅拌器 (上海南汇电讯器材厂)。
7. 所用试剂除三氧化二钇, 氯化铯为光谱纯外, 其余均为A. R级。

图 1 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 分析程序图

8. 放射性同位素标准溶液由北京原子能研究院提供。

(二) 分析方法

海水中 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 同时测定, 其分析程序如图1所示。

二、结果与讨论

(一) HDEHP对钇萃取的条件试验

1. 不同pH值对钇回收率的影响

取 400cm^3 纯水于 500cm^3 分液漏斗中, 用HCl分别调至不同的pH, 加入 2cm^3 钇载体后, 进行 ^{90}Sr 的全程分析, 分析结果由图2可看出, pH值在1—1.5范围内, HDEHP对钇有较好的萃取率, 当溶液pH=4时, HDEHP加入则出现沉淀, 萃取无法进行。

2. 萃洗次数对钇回收率的影响

用 $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ HCl, 对有机相进行洗涤, 从图3可见, 洗涤次数对钇的回收率有一定影响, 一般选用二次为佳。

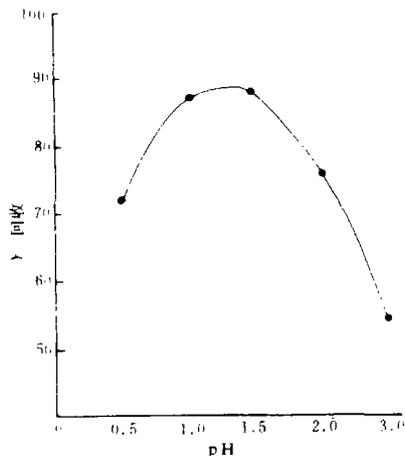


图2 不同pH对Y回收率的影响

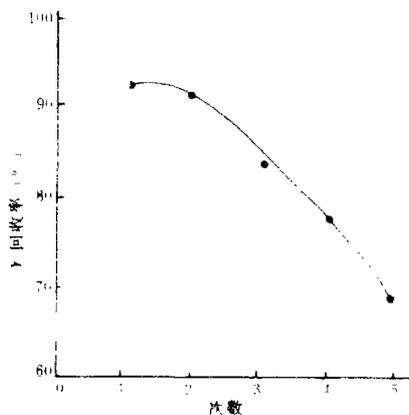


图3 萃洗次数对Y回收率的影响

3. 反萃取酸度对钇回收率的影响

从图4可以看出反萃液HCl, 在 $6—10\text{mol}/\text{dm}^3$ 范围内对钇回收率的影响不十分明显。

1. 反萃取次数对钇回收率的影响

从图5说明用 $9\text{mol}/\text{dm}^3$ HCl反萃取时, 萃取次数以2—3次为佳。

综上所述, 采用HDEHP萃取钇时, 萃取酸度在pH 1—1.5范围进行, $0.5\text{mol}/\text{dm}^3$ HCl洗萃2次后再用 $9\text{mol}/\text{dm}^3$ HCl反萃2次, 最后以 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 沉淀制源, 可获得钇较高的化学产额。

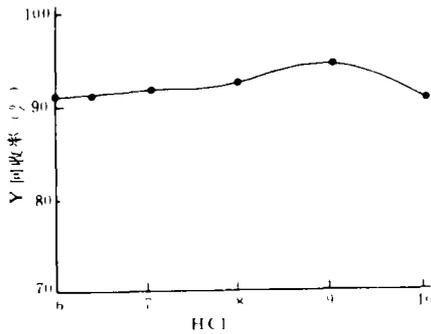


图 1 萃取酸度对Y回收率的影响

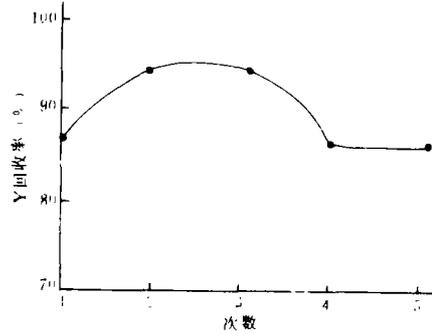


图 5 萃取次数对Y回收率的影响

(二) 不同沉淀源对钇化学产额的比对

钇的沉淀源可以 $Y(OH)_3$ 和 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ 不同形式表示,用 $Y(OH)_3$ 作沉淀源时, $Y(OH)_3$ 的产额是通过 Y_2O_3 来确定的 [$Y(OH)_3$ 在 $800^\circ C$ 灼烧至恒重]。通过一系列对比实验,结果如表1所示, Y_2O_3 沉淀形式与 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ 沉淀形式所得钇的回收率相当一致,因此本程序选用操作简便的 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ 形式作为钇的沉淀源。

表 1 不同沉淀形式对钇回收率的比对

沉淀形式	序号 钇载体	回收率 (%)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Y_2O_3	2	90.7	95.7	86.0	89.4	93.3	87.2	93.2	94.5
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$	2	91.0	95.8	85.1	89.6	92.1	89.6	94.0	94.2

(三) 试剂空白试验

取 400cm^3 去离子水(其中5、6号样分别为 5dm^3 去离子水)进行全流程试验,分析结果表明,试剂本底在

仪器本底范围内波动,试剂本底基本上无贡献。

(四) 化学回收率与放化回收率试验

用 ^{90}Sr - ^{90}Y 、 ^{137}Cs 分别进行全流程示踪试验,考察本方法在测定海水样品时化学回收率与放化回收率的一致性。结果列于表2,从上述结果不难看出,本方法的化学回收率与放化回收率是一致的,其比值均在 1.0 ± 0.1 以内。

(五) 去污试验

根据海水中可能存在的放射性核素,分别加入 ^{45}Ca 、 ^{55}Fe 、 ^{90}Sr 、 ^{90}Y 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce 进行放射性核素的去污试验,分析结果表明,本方法Cs对主要核素 ^{45}Ca 、 ^{90}Sr - ^{90}Y 、 ^{144}Ce 和 ^{55}Fe 以及Y对 ^{45}Ca 、 ^{137}Cs 的去污系数均大于 10^3 。由于HDEHP对高活度的 ^{55}Fe 、 ^{144}Ce 均有较强的亲和力,去污不理想,但海水中 ^{55}Fe 、 ^{144}Ce 的活度极微,半衰期较短,分别为45.1d、284.3d,故在一般天然海水中两者常检不出,只有个别核基地的排污口或特殊情况才需考虑 ^{55}Fe 和 ^{144}Ce 对 ^{90}Y 的干扰影响。采用本法测定海水中的 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 是可行的。

表 2 化学回收率与放化回收率的比较

核 素		$^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$						^{137}Cs					
序 号		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
化学回收率	加入量 (mg)	144.6	144.6	141.6	141.6	144.6	144.6	98.2	98.2	98.2	98.2	98.2	98.2
	回收量 (mg)	132.5	129.4	133.1	124.6	125.2	135.1	90.2	80.6	82.0	73.7	84.5	84.8
	回收率 Y_1 (%)	91.6	89.5	92.2	86.2	86.6	93.4	91.8	82.1	83.5	74.7	86.0	84.4
	平均值 \bar{Y}_1 (%)	89.9						84.1					
	标准偏差 S_1	3.0						5.7					
	S_1/Y_1	0.03						0.07					
放化回收率	加入量 (Bq)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
	回收量 (Bq)	7.6	7.0	6.9	6.5	6.3	7.1	6.8	5.5	6.2	5.0	6.4	6.2
	回收率 Y_2 (%)	95.0	87.5	86.2	81.2	78.8	88.8	94.4	76.4	86.4	69.4	88.9	86.9
	平均值 \bar{Y}_2 (%)	86.2						83.6					
	标准偏差 S_2	5.8						9.1					
	S_2/Y_2	0.07						0.11					
比值 Y_1/Y_2		1.04						1.01					

(六) 准确度与精密度检验

将放化回收率实验的6份样品所测得的数据,进行计算,结果列于表3,通过 $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$, ^{137}Cs 示踪试验对本方法准确度与精密度检验结果说明准确度,精密度较好,检验值均小于0.10。

表 3 准确度与精密度检验

核 素		$^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$						^{137}Cs					
序 号		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
示踪活度 A_0 (Bq)		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
回收量 X_i (Bq)		8.3	7.8	7.5	7.5	7.3	7.6	7.4	6.7	7.4	6.7	7.5	7.2
平均值 \bar{X} (Bq)		7.7						7.1					
标准偏差 S_c		0.40						0.34					
准确度检验		$ A_0 - \bar{X} / A_0 = 0.04$ $S_c / \bar{X} = 0.05$						$ A_0 - \bar{X} / A_0 = 0.04$ $S_c / \bar{X} = 0.05$					

(七) 方法适应性

取40dm³海水按分析程序分别测定海水中 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的活度,分析结果列于表4,海水中(青岛近海) ^{90}Sr 活度为 $(1.7 \pm 0.14) \times 10^{-2} \text{Bq/dm}^3$; ^{137}Cs 活度为 $(8.1 \pm 0.9 \times 10^{-3} \text{Bq/dm}^3$ 。

表 4 海水中⁹⁰Sr和¹³⁷Cs分析结果

核 素 序 号	⁹⁰ Sr						¹³⁷ Cs					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
化学回收率(%)	82.1	83.3	85.9	83.1	79.9	82.2	77.6	79.8	90.6	86.5	84.3	84.3
测量活度 ($\times 10^{-2}$ Bq/dm ³)	1.7	1.9	1.8	1.7	1.5	1.8	0.68	0.77	0.81	0.89	0.94	0.76
平均值 \bar{X} ($\times 10^{-2}$ Bq/dm ³)	1.7						0.81					
标准偏差S	0.14						0.09					

(八) 方法灵敏度

按公式

$$\varepsilon = \frac{4\sigma}{60 \cdot \eta \cdot Y \cdot V} \quad (\text{Bq/dm}^3)$$

式中, σ 为仪器本底计数率的标准偏差; η 为仪器探测效率(%); Y 为化学回收率(%); V 为取样品体积(dm³)。

计算方法的灵敏度分别为:

$$\varepsilon^{90}_{\text{Sr}} = \frac{0.32}{60 \times 0.038 \times 0.78 \times 40} = 4.5 \times 10^{-3} \text{ Bq/dm}^3$$

$$\varepsilon^{137}_{\text{Cs}} = \frac{0.32}{60 \times 0.031 \times 0.76 \times 40} = 5.7 \times 10^{-3} \text{ Bq/dm}^3$$

三、结 语

1. 本文提出海水样品中同时测定⁹⁰Sr和¹³⁷Cs的活度, 避免了以碳酸盐形式收集铯, 简化了程序, 节省时间和材料。用⁹⁰Sr-⁹⁰Y和¹³⁷Cs进行全程示踪的结果表明: 其化学回收率与放化回收率相当一致, 其比率分别都在 1.0 ± 0.1 以内, 证实在样品分析结果的计算中, 用钇、铯的化学回收率分别代替⁹⁰Y、¹³⁷Cs的回收率是准确可行的。

2. 通过⁹⁰Sr-⁹⁰Y、¹³⁷Cs示踪试验对本方法准确度与精密度检验的结果, 说明准确度精密度均好。

3. 本方法Cs对⁹⁰Sr-⁹⁰Y、⁴⁵Ca、¹⁴⁴Ce和Y对¹³⁷Cs、⁴⁵Ca的去污系数均大于 10^3 , 适用于一般天然海水中铯-90和铯-137的同时测定。

本文承吴宝铃教授、梁琴研究员审阅, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 环境放射性监测方法, 原子能出版社, 1977.
- [2] H. Halley 编, 程莱林等译, 环境放射性监测技术手册, 1972, 163-168、288-291.
- [3] Sugihara, T. T. et al., Radiochemical Separation of Fission Products from Large Volumes of Seawater. *Anal. Chem.*, **31** (1959), 1: 44-49.
- [4] Major, W. J. et al., A Rapid Method for Radiochemical Analysis of Strontium-90 and the Rare

Earths in Seawater by Extraction Techniques, *TLW*, 1969, 1119.

- [5] Fukai, R. *et al.*, A Rapid Method for Strontium-90 Analysis by HDEHP Solvent Extraction-Application to Large Volume Seawater Sampler, *Rapp Comm. Int. Mer. Modit.*, **23** (1976), 7; 149-150.
- [6] Eowen, T. V. Analysis of Seawater for Strontium and Strontium-90, Reference Methods for Marine Environment Radioactivity Studies, *IAEA*, 1970.
- [7] Morgan, A. A method for the determination of Cesium-137 in seawater, *Health Phys.*, **9** (1963), 857-862.
- [8] IAEA, Reference methods for marine radioactivity studies, *Technical Reports Series*, **18**, 93 (1970), 129-155, 167-171.
- [9] Masatu, S. *et al.*, Simplified analytical method of Strontium-90 in seawater, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **20** (1964), 1.