

锰纤维富集 - γ 能谱法测定海水中的 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra *

刘广山 黄奕普 陈性保

(厦门大学海洋系, 厦门 361005)

摘 要 采用锰纤维富集大体积海水中的镭同位素, 继用 HPGe γ 谱仪通过测定子体发射的 γ 射线测定了海水中 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 的比活度. 推导了 3 种核素比活度的计算公式, 讨论了样品处理和谱分析方法. 该法简单、快速, 省却了化学分离的繁杂过程, 可同时测定 3 种核素.

关键词 镭同位素 锰纤维 海水 γ 能谱法

1 引言

天然存在的镭同位素 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 半衰期分别为 3.66 d、5.76 和 1 600 a, 因此, 利用它们作示踪剂可进行不同时间尺度的海洋学过程研究. 由于海水中这几种核素的含量可以用放射性分析方法进行测定, 所以在海洋学研究中得到广泛应用, 黄奕普等^[1-3]、陈性保^[4]对此作了评述.

天然海水中的 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 含量通常在 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Bq/dm³ 量级, 准确测定这几种核素需要进行预富集, 本实验室曾成功地用锰纤维吸附, α 闪烁计数和 β 计数方法测量海水中的 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 含量, 进而对厦门湾、南海东北部和南沙群岛海域进行了同位素海洋学研究, 取得了一系列研究成果^[1-12]. 但是, 为了测量同一样品中的 3 种核素, 以上方法需要比较复杂的测量程序, 特别是 ^{228}Ra 的测量, 化学分离过程比较复杂, 给测量过程的质量控制带来较大困难. 本工作用 γ 能谱法直接测量富集了海水中镭同位素的锰纤维样品, 省却了化学分离程序, 而且一次测量能同时测定出 3 种核素的含量, 方法简单易行, 使测量效率大大提高.

本文于 1997-10-10 收到, 修改稿于 1998-03-09 收到.

* 国家自然科学基金资助项目(编号: 49676296).

第一作者简介: 刘广山, 男, 40 岁, 副研究员, 硕士, 从事同位素海洋学研究.

2 实验材料和测量仪器

2.1 锰纤维

为 KMnO_4 浸煮过的聚酰胺纤维, 制作方法同文献[5]. 根据聚酰胺纤维结构及其吸附的 MnO_2 , 计算得到锰纤维的主要元素组成: O: 15%; Mn: 6.3%; H: 9.3%; C: 59.5%; N: 9.9%; 平均原子量为 14.5, 平均原子序数为 7.14.

2.2 γ 谱仪

用美国 CANBERRA 公司生产的 HPGe 探测器 - S/95 多道 γ 谱仪. 探测器为 GC3519 型, 晶体体积为 $\phi 61 \times 47 \text{ mm}^3$, 可测量 γ 射线能量范围为 40 keV ~ 10 MeV, 对 ^{60}Co 1332 keV γ 射线峰分辨率和相对效率分别为 1.87 keV 和 38.4%. 系统使用 CANBERRA747 铅室, 结构: 外径为 50.8 cm, 高为 63.5 cm; 内部直径为 28 cm, 高为 41 cm; 从外到内结构材料为 0.95 cm 的低碳钢加 10 cm 的低本底铅加 0.05 cm 的镅加 0.16 cm 的铜. 在该铅室内, 40 ~ 2 000 keV 能区积分本底计数为 1.54 s^{-1} .

2.3 刻度源

(1) GBW04305 铀镭平衡和 GBW04308 钍粉末标准. (2) 源基质由分析纯化学试剂 SiO_2 (73%)、 Al_2O_3 (18%) 和 Fe_2O_3 (9%) 经混匀、磨细、160 目过筛制成. (3) 用以上标准参入源基质制成与样品几何条件完全相同的刻度源, 密封放置 20 d 后再用.

3 样品的制备和测量

3.1 样品的采集和富集

现场采集 360 dm^3 海水, 分 6 路流过装有锰纤维的吸附柱, 流速控制在 $200 \sim 300 \text{ cm}^3/\text{min}$, 吸附柱进水端装有一定量的白纤维(即未吸附 MnO_2 的原料纤维), 以阻滞颗粒物. 将吸附了镭的纤维甩干后混在一起(本文称其为样品), 气密封于聚乙烯样品盒中. 由于要通过测定子体核素发出的 γ 射线来测定 3 种镭同位素的活度, 而子体核素又容易从样品中逃逸掉, 气密封可以保证用于测定 ^{224}Ra 和 ^{226}Ra 的子体核素活度达到满足计数要求的水平, 也便于确定 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{220}Rn 、 ^{222}Rn 的衰变平衡关系. 样品实际体积为 $\phi 11 \times 11 \text{ cm}^3$, 密度为 0.15 g/cm^3 .

3.2 样品测量

将样品密封放置 5 d 后置于探测器端帽上方收集 γ 能谱数据, 要求被测 γ 射线峰面积误差小于 10%, 实际样品谱收集时间为 206 918 s, 图 1 为实测的 γ 能谱图, 然后收集样品容器本底谱. ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 自身衰变发出的 γ 射线分支比很低, 不适合用来测量环境样品中 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 的活度. 本研究中, 测量 ^{224}Ra 用其子体 ^{212}Pb 的 238.6 keV (43.6%) 和 ^{208}Tl 的 583.1 keV (30.96%) 两条 γ 射线; 测量 ^{226}Ra 用其子体 ^{214}Pb 的 351.9 keV (37.09%) 和 ^{214}Bi 的 609.3 keV (46.1%) 两条 γ 射线; 测量 ^{228}Ra 用其子体 ^{228}Ac 的 338.7 keV (11.9%)、911.2 keV (27%) 和 968.8 keV (16.3%) 3 条 γ 射线.

^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 3 种核素与测量所用 γ 射线发射核之间递次衰变关系如图 2 所示. 设采样时海水中待测核素比活度为 $A_r (\text{Bq}/\text{dm}^3)$, 样品中待测核素活度为 $A_s (\text{Bq})$, $A_s = A_r L f$, L 是所采集水样的体积 (dm^3), f 是富集因子; 样品密封时刻 $t_1 = 0$, 样品中待测核素活度为 $A_0 (\text{Bq})$, 测量用 γ 射线发射核素活度为 $A_1 (\text{Bq})$, 样品谱收集开始时刻为 t_2 , 样品谱收集结束时

刻为 t_3 , 样品谱数据收集时间为 $T_s = t_3 - t_2$.

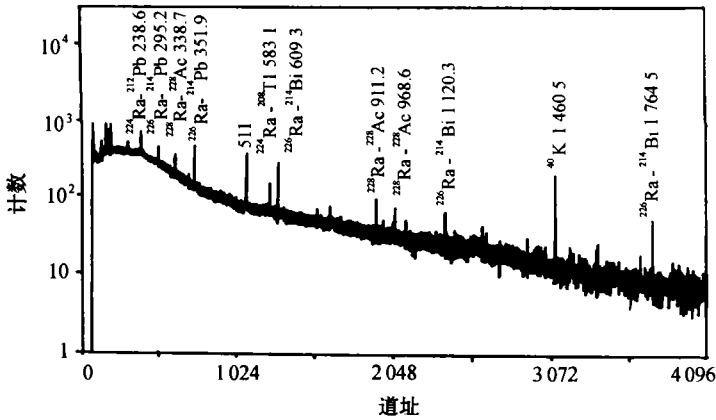


图1 锰纤维富集海水样品的γ能谱图(未扣除本底)

²²⁴Ra ⇒ ²²⁰Rn ⇒ ²¹⁶Po ⇒ ²¹²Pb ⇒ ²¹²Bi ⇒ ²⁰⁸Tl 3.2.1 海水中²²⁸Ra的比活度

3.66 d 55.6 s 0.15 s 10.64 h 60.55 min 3.053 min

²²⁶Ra ⇒ ²²²Rn ⇒ ²¹⁸Po ⇒ ²¹⁴Pb ⇒ ²¹⁴Bi
1 600 a 3.82 d 3.05 min 26.8 min 19.9 min

²²⁸Ra ⇒ ²²⁸Ac
5.75 a 6.13 h

²²⁸Ra的半衰期为5.75 a, 从采样到测量时间间隔仅几天, 由于其自身衰变而造成的活度变化很小. 所以可以认为测量时样品中²²⁸Ra的活度即为采样时的活度. 本研究中, 从采样到测量的时间间隔足以使²²⁸Ac与²²⁸Ra达到衰变平衡, 因此, 有 $A_s = A_0 = A_1$, 采样时海水中²²⁸Ra的比活度为

图2 ²²⁴Ra、²²⁶Ra和²²⁸Ra与测量用γ射线发射核之间的递次衰变关系
核素符号下的数据是半衰期

$$A_r(^{228}\text{Ra}) = \frac{1}{3L_f} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{N_{s_i}}{T_s} - \frac{N_{b_i}}{T_b} \right) \frac{1}{\epsilon_i Y_i} \quad (1)$$

式(1)中, i 表征测量²²⁸Ra所用的第 i 条γ射线, 由于用3条γ射线测量²²⁸Ra, 所以 $i = 1, 2, 3$, 并且在式(1)的分母出现因子3, 以下式(4)、(5)和(8)中 i 的意义与式(1)相同; N_{s_i} 、 N_{b_i} 是样品谱和样品容器本底谱中第 i 个峰的面积; T_s 、 T_d 是样品谱和样品容器本底谱数据收集时间; ϵ_i 是第 i 个γ射线峰效率; Y_i 是第 i 个γ射线分支比.

3.2.2 海水中²²⁶Ra的比活度

²²⁶Ra的半衰期为1 600 a, 同样, 从采样到测量时间间隔仅几天, 由于其自身衰变而造成的活度变化很小, 可以忽略, 测量时样品中²²⁶Ra活度即为采样时的活度, $A_s = A_0$. ²²⁶Ra的子体为气体核素²²²Rn, 样品密封前极易从样品中逃逸掉, 所以 $t_1 = 0$ 时 $A_1 = 0$. 另外, ²²²Rn的子体半衰期很短, 极易与²²²Rn达到衰变平衡, 样品密封后²²²Rn的活度等于测量用γ射线发射核素的活度. 根据衰变动力学方程并考虑到²²⁶Ra的半衰期比²²²Rn半衰期长得多, 得到样品密封后 t 时间测量用γ射线发射核的活度 A 为

$$A = A_0(1 - e^{-\lambda_2 t}), \quad (2)$$

式中, λ_2 为²²²Rn的衰变常数, 谱收集过程中样品测量用γ射线发射核的衰变数为

$$D = \int_{t_2}^{t_3} A dt = \int_{t_2}^{t_3} A_0(1 - e^{-\lambda_2 t}) dt = A_0 [t_3 - t_2 + \frac{1}{\lambda_2}(e^{-\lambda_2 t_3} - e^{-\lambda_2 t_2})], \quad (3)$$

从实际测量样品的 γ 能谱数据可以得到

$$D = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{1}{\epsilon_i Y_i} (N_{si} - N_{bi} \frac{T_s}{T_b}), \quad (4)$$

因此,可以得到

$$A_r(^{226}\text{Ra}) = \frac{1}{Lf} A_s = \frac{1}{Lf} A_0 = \frac{1}{2Lf} \frac{1}{[t_3 - t_2 + \frac{1}{\lambda_2}(e^{-\lambda_2 t_3} - e^{-\lambda_2 t_2})]} \sum_{i=1}^2 \frac{(N_{si} - N_{bi} T_s / T_b)}{\epsilon_i Y_i}. \quad (5)$$

3.2.3 海水中 ^{224}Ra 的比活度

^{224}Ra 半衰期为 3.66 d, 采样后样品中的 ^{224}Ra 的活度随时间明显变化, 样品密封时 ^{224}Ra 的活度为

$$A_0 = A_s e^{-\lambda_1 \Delta t}, \quad (6)$$

式中, λ_1 是 ^{224}Ra 衰变常数; Δt 为样品采集到样品密封时的时间间隔。

^{224}Ra 一级子体 ^{220}Rn 半衰期仅 55.6 s, 容易与 ^{224}Ra 达到衰变平衡, 但是, 样品密封前, 气体核素 ^{220}Rn 极易从样品中逃逸掉, 所以 $t_1 = 0$ 时 $A_1 = 0$ 。测量 ^{224}Ra 用 γ 射线发射核素 ^{212}Pb 的半衰期为 10.64 h, 样品密封后 ^{224}Ra 与测量用 γ 射线发射核素的活度均随时间变化, 根据衰变动力学方程可以得到样品密封 t 时间测量用 γ 射线发射核的活度 A 为

$$A = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}),$$

式中, λ_2 为 ^{212}Pb 的衰变常数。样品谱收集期间测量用 γ 射线发射核的衰变数:

$$D = \int_{t_2}^{t_3} A dt = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_0 \int_{t_2}^{t_3} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) dt = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_0 \left[\frac{1}{\lambda_1} (e^{-\lambda_1 t_2} - e^{-\lambda_1 t_3}) - \frac{1}{\lambda_2} (e^{-\lambda_2 t_2} - e^{-\lambda_2 t_3}) \right], \quad (7)$$

联立式(7)和(4)可以得到

$$A_r(^{224}\text{Ra}) = \frac{1}{Lf} A_s = \frac{1}{Lf} A_0 e^{\lambda_1 \Delta t} = \frac{1}{2Lf} \frac{1}{\frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[\frac{1}{\lambda_1} (e^{-\lambda_1 t_2} - e^{-\lambda_1 t_3}) - \frac{1}{\lambda_2} (e^{-\lambda_2 t_2} - e^{-\lambda_2 t_3}) \right]} \times \sum_{i=1}^2 \frac{(N_{si} - N_{bi} T_s / T_b)}{\epsilon_i Y_i} e^{\lambda_1 \Delta t}. \quad (8)$$

3.2.3 效率刻度

在与样品测量完全相同的几何条件下收集刻度源的 γ 能谱和空白基质本底 γ 能谱。刻度源效率为

$$\epsilon_c = \frac{N_c/T_c - N_{\text{bm}}/T_{\text{bm}}}{A_c Y}, \quad (9)$$

式中, ϵ_c 是刻度源效率; N_c 、 N_{bm} 和 T_c 、 T_{bm} 分别为刻度源 γ 能谱和刻度源基质本底 γ 能谱峰面积和 γ 能谱数据收集时间; A_c 为刻度源活度, Y 是 γ 射线分支比. 为了得到样品测量条件的效率, 用下式作自吸收校正.

$$\epsilon_s = \frac{\epsilon_c M_s}{M_c}, \quad (10)$$

式中, ϵ_s 、 M_s 是样品的效率和自吸收因子, ϵ_c 、 M_c 是刻度源效率和自吸收因子. 自吸收因子的计算公式为^[13]

$$M = \frac{1 - e^{-\mu_\rho H}}{\mu_\rho \rho H}, \quad (11)$$

式中, M 是自吸收因子; μ_ρ 、 ρ 、 H 是样品或刻度源基质 γ 射线质量减弱系数 (cm^2/g)、基质密度 (g/cm^3) 和等效吸收厚度 (cm). μ_ρ 值由基质元素组成, 按下式计算得到:

$$\mu_\rho = \sum_{i=1}^m W_i \mu_{\rho i}, \quad (12)$$

式中, W_i 为基质第 i 种元素的含量; $\mu_{\rho i}$ 为该种元素的 γ 射线质量减弱系数, 可查表得到. 由样品基质和刻度源基质的元素组成按式(12)计算得到样品基质和刻度源基质的 γ 射线质量减弱系数随能量 E_γ 的变化满足以下函数关系:

$$\begin{aligned} \mu_\rho(\text{样品基质}) &= \exp[0.215 - 0.413 \ln(E_\gamma)], \\ \mu_\rho(\text{刻度源基质}) &= \exp[0.242 - 0.434 \ln(E_\gamma)]. \end{aligned}$$

4 结果及讨论

4.1 效率刻度是应用 γ 谱分析的关键内容之一, 在保证具备相同几何条件的情况下, 如果刻度源基质与样品基质的元素组成和密度差别较大, 则必须作自吸收校正. 由效率刻度得到的效率值和采样体积、富集因子、查表得到的衰变常数, 同由样品谱、本底谱计算得到的峰面积和谱收集时间, 分别代入式(1)、(5)、(8)计算出样品中 ^{228}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{224}Ra 的比活度. 本研究测得厦门海域某采样点海水中的 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 含量为 $0.0102(1 \pm 13\%) \text{Bq}/\text{dm}^3$ 、 $0.00347(1 \pm 11\%) \text{Bq}/\text{dm}^3$ 和 $0.0118(1 \pm 11\%) \text{Bq}/\text{dm}^3$, 测定值落在 α 、 β 计数法^[4,6] 给出的同一海区实测值的范围内.

4.2 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 半衰期较长, 如果用 γ 谱方法测量并且采样和测量之间的时间间隔不很长, 不必考虑自身衰变造成的活度变化, 但由于是利用子体核素的 γ 射线进行测定, 所以, 必须考虑测量时的平衡关系. 测量 ^{228}Ra 用的子体核素 ^{228}Ac 半衰期仅为 6.13 h, 采样后放置 1 d 就基本达到了衰变平衡; 测量 ^{226}Ra 主要考虑子体 ^{222}Rn 的影响, ^{222}Rn 半衰期为 3.82 d, 为了使其与 ^{226}Ra 达到衰变平衡需要气密封放置 20 d 时间, 考虑到 ^{224}Ra 的半衰期仅为 3.66 d, 与 ^{222}Rn 相当, 如果样品放置时间过长, ^{224}Ra 将会衰变掉. 为了同时测量 3 种核素, 密封放置样品的时间以 5 d 为宜.

4.3 一般锗探测器 γ 谱仪 24 h 谱收集时间 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 的探测下限在 0.01~0.1 Bq 之间. 测量样品时, 为了保证测量结果准确, 应使样品中待测核素活度稍高于探测下限, 我们

根据文献[4~6]给出的厦门海域海水中3种核素的含量水平选择采样量为 $300\sim 500\text{ dm}^3$ 海水,实际为 360 dm^3 .表1是样品谱和样品容器本底谱测量用 γ 射线峰数据,其中 E_γ 是 γ 射线能量, Y_i 是分支比, n_s 为样品谱峰计数率, n_b 本底谱峰计数率 $\sigma_s n_s^{-1}$ 是样品谱峰计数率相对误差, $\sigma_b n_b^{-1}$ 是本底谱峰计数率相对误差.由表中数据可看出样品谱峰计数率均明显高于样品容器本底谱(即 $n_s > n_b$),其样品谱和本底谱峰面积相对误差均小于10%.在研究中从采样量、样品谱计数时间和本底谱计数时间诸方面保证了测量数据的精确度.

表1 样品谱和本底谱数据

核素	E_γ	$Y_i/\%$	n_s/s^{-1}	$\sigma_s n_s^{-1}/\%$	n_b/s^{-1}	$\sigma_b n_b^{-1}/\%$
$^{224}\text{Ra} - ^{212}\text{Pb}$	238.6	43.6	0.014 2	4.9	0.006 66	5.5
$^{226}\text{Ra} - ^{214}\text{Pb}$	295.2	19.1	0.007 81	6.7	0.002 96	9.7
$^{228}\text{Ra} - ^{228}\text{Ac}$	338.7	11.9	0.011 3	4.9	0.001 26	9.7
$^{226}\text{Ra} - ^{214}\text{Pb}$	351.9	37.01	0.012 1	4.5	0.004 95	7.2
$^{224}\text{Ra} - ^{208}\text{Tl}$	583.1	30.96	0.005 65	6.9	0.002 10	9.9
$^{226}\text{Ra} - ^{214}\text{Bi}$	609.3	46.1	0.009 72	5.1	0.003 71	8.0
$^{228}\text{Ra} - ^{228}\text{Ac}$	911.2	27.0	0.016 3	4.1	0.007 92	6.8
$^{228}\text{Ra} - ^{228}\text{Ac}$	968.6	16.3	0.005 77	6.2	0.001 90	10

参考文献

- 1 黄奕普.南沙群岛及其邻近海域同位素海洋学研究进展.南沙群岛海域的同位素海洋化学.北京:海洋出版社,1996, 171~185
- 2 黄奕普,陈性保,姜德盛等.1994航次南沙海域 ^{226}Ra 的分布与变化.南沙群岛海域的同位素海洋化学.北京:海洋出版社,1996, 79~88
- 3 黄奕普,陈性保,姜德盛等.南沙海域涡动扩散的 ^{228}Ra 示踪研究.南沙群岛海域的同位素海洋化学.北京:海洋出版社, 1996, 89~101
- 4 陈性保.九龙江河口区、厦门湾水体中Ra同位素的分布与通量研究[硕士论文].厦门大学,1996, 1~50
- 5 谢永臻,黄奕普,施文远等.天然水体中 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 的联合富集与测定.厦门大学学报,1994, 33(增刊):86~90
- 6 谢永臻,黄奕普,施文远等.九龙江河口区水体中 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra .台湾海峡,1994, 13, 394~399
- 7 谢永臻,施文远,黄奕普等.南海东北部海水中的 ^{226}Ra .台湾海峡及邻近海域海洋科学讨论会论文集.北京:海洋出版社,1995, 225~231
- 8 谢永臻,黄奕普,施文远等.南海东北部海水中的 ^{228}Ra .台湾海峡及邻近海域海洋科学讨论会论文集.北京:海洋出版社,1995, 232~239
- 9 谢永臻,黄奕普,邱雨生等.南沙海域表层水中的 ^{226}Ra 分布.南沙群岛海域的同位素海洋化学.北京:海洋出版社,1996, 63~69
- 10 黄奕普,谢永臻,陈敏等. ^{228}Ra 在南沙海域表层水中的分布特征.南沙群岛海域的同位素海洋化学.北京:海洋出版社,1996, 70~78
- 11 黄奕普,姜德盛,徐茂泉等.南海东北部表层水体水平涡动扩散的 ^{228}Ra 示踪研究.热带海洋,1997, 16(2):67~74
- 12 黄奕普,姜德盛,徐茂泉等.南海东北部表层海水中 ^{226}Ra 的分布.热带海洋,1997, 16(2):75~81
- 13 Octavian S. Photon attenuation for samples in Marinelli Beaker geometry: an analytical computation. Health Physics, 1992, 62 (5):445~449

Measurement of ^{224}Ra , ^{226}Ra and ^{228}Ra in sea water using Mn-fiber adsorption - γ spectrum method

Liu Guangshan,¹ Huang Yipu,¹ Chen Xinbao¹

1. *Department of Oceanography, Xiamen University, Xiamen 361005*

Abstract—After preconcentration of Ra isotopes using Mn-fiber adsorption from large volume sea water, the specific activities of ^{224}Ra , ^{226}Ra and ^{228}Ra are measured through measuring γ - rays of their daughters by HPGe γ - spectrometer. The calculating formulas of specific activities of the three nuclides are derived. The sample preparation and spectrum analysis method are discussed. The advantages of this method are simple, rapid, and three nuclides can be determined simultaneously.

Key words Radium isotopes, Mn-fiber, sea water, γ - spectrometry