

地下卤水中镭的富集与测定方法研究

魏伟¹, 康兴伦², 江雪艳³, 于志刚³, 杜金洲⁴, 张卫国⁴

(1. 中国海洋大学 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 3. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 4. 华东师范大学 河口海岸国家重点实验室, 上海 200062)

摘要:以自配人工卤水, 采用硫酸钡(镭)共沉淀法富集其中的镭, 同时用 谱仪同步测量²²⁶Ra 和²²⁸Ra 的含量。不同 pH 和共沉淀剂作用下的化学及放化回收率计算表明, 该方法操作简单, 回收率高, 适用于地下卤水及其它水体较高含量²²⁶Ra、²²⁸Ra 的同步测定。用该方法测定的莱州湾地下卤水²²⁶Ra 和²²⁸Ra 含量分别为 0.341 Bq/L 和 1.615 Bq/L, 远高于海水中镭的含量。

关键词: 地下卤水; ²²⁶Ra; ²²⁸Ra; 硫酸钡共沉淀; 谱仪
中图分类号: P592 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-3096(2008)11-0001-04

²²⁶Ra 和 ²²⁸Ra 分属²³⁸U 和²³²Th 系, 都是重要的天然放射性元素, 在天然水体中普遍存在, 但浓度差别很大。由于其适中的半衰期和分布的广泛性, 常被用作地下水及海洋过程的示踪剂。天然水体中 Ra 的浓度通常很低, 因此在测量之前需要进行浓缩。现在常见的浓缩 Ra 的方法有 Ba(Ra)SO₄ 共沉淀法^[1]、丙烯腈型锰纤维吸附法^[2,3]、聚酰胺锰纤维吸附法^[4,5] 和固相萃取片技术^[6,7]。由于富集浓缩 Ra 的方法不同, 最后采用的测量方法也有所不同。如果采用锰纤维法富集 Ra, ²²⁶Ra 可用²²²Rn 射气法测量, ²²⁸Ra 可用 计数法, 也可用 能谱法测量^[8]。如果采用共沉淀法, 形成的 Ba(Ra)SO₄ 可用 或 能谱仪测量^[9,10], 固相萃取片技术所得产物可用 能谱仪测量^[7]。目前测定海水及河水中的 Ra 一般采用锰纤维吸附法, 但该方法需要样品量较大, 一般超过 100 L, 而且需要预先制备纤维。应用固相萃取片技术, 因不同水体的基体杂质的种类和含量不同会影响固相萃取片的正常使用, 在使用前需进行检验^[11], 且费用相对共沉淀法要昂贵得多, 目前在国内尚未广泛使用。而传统的共沉淀法采用 计数法测定²²⁶Ra, 不能实现对²²⁶Ra、²²⁸Ra 进行同步测定。

本研究采用硫酸钡(镭)共沉淀法对莱州湾南岸地下卤水中的镭进行浓缩, 用 谱仪同步测定其²²⁶Ra 和²²⁸Ra, 方法所需样品体积较少(约 10 L), 较纤维吸附法简便易行, 省略了纤维制备及处理过程的繁琐, 且克服了以往共沉淀法采用 计数法不能对²²⁶Ra、²²⁸Ra 进行同步测定的缺陷, 适用于地下卤水及其他含镭浓度较高的天然水体中²²⁶Ra、²²⁸Ra 的同时测定。

1 材料和方法

1.1 仪器

BEGe3830 超低本底 谱仪测量系统由加拿大 Canberra Co. 制造; GWL-120210-S 谱仪由美国 EG&G ORTEC 制造。

1.2 试剂

²²⁶Ra 标准溶液, 放射性活度 0.179 Bq/g, 扩展不确定度 3.5% (K=3) (中国计量科学研究院配制, 源编号 G030409)。

50 g/L 钡载体溶液、100 g/L 铅载体溶液、0.25 mol/L EDTA-氨水混合液, 均由实验室配制。

本研究所用化学试剂除特别说明外, 均为分析纯。

1.3 样品的采集、制备及测量

1.3.1 人工卤水的制备及其测定

按莱州湾南岸的寒亭盐场 9 号采样点 (HT9) 和羊口盐场 13 号采样点 (YK13) (图 1) 地下卤水常量离子的化学组成^[12], 各配制两份人工卤水 AHT9-1、AHT9-1 和 AYK13-1、AYK13-1, 两份平行样中一份加入约 5 g ²²⁶Ra 标准溶液, 一份不加。分别向各人工卤水样品中加入 20 mL 1:1 (体积比) 的硫酸, 不断搅拌下加入 10.0 mL 钡载体和 15.0 mL 铅载体

收稿日期: 2008-04-10; 修回日期: 2008-05-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40276026)

作者简介: 魏伟 (1982-), 男, 山东青岛人, 硕士研究生, 从事海洋地球化学研究, 电话: 0532-66781625, E-mail: wei45882cn@hotmail.com

体溶液,如果卤水浓度不够,适当加硫酸,使硫酸根离子浓度达到 0.1 mol/L,样品陈化过夜(至少 6 h),弃去上清液,将沉淀转入离心管。

将盛载于离心管中的样品分别用 10 mL 1 (体积比)硫酸,10 mL 浓硝酸,20 mL 去离子水洗涤沉淀,离心分离弃去上清液。沉淀依次加入 30 mL EDTA-氨水混合液,50 mL 去离子水,10 mL 氨水,于沸水浴中加热至沉淀溶解完全。搅拌下滴加浓醋酸,使硫酸钡(镭)重新沉淀,控制沉淀 pH 4.0 ~ 4.5,继续加热 3 min,冷却后离心,弃去上清液。用 10 mL 去离子水洗沉淀 1~2 次,离心后倾去洗涤液。把所得硫酸钡(镭)沉淀全部转入已知重量的测量盘中,烘干,称质量,计算钡的化学回收率。滴加 0.5 mL 有机玻璃-氯仿溶液,烘干,放置 20 d 后用能谱仪测定²²⁶Ra 和²²⁸Ra 活度,以上步骤参照海洋监测规范^[1]。

再各配制 2 份 HT9 和 YK13 人工卤水 AHT9-2、AHT9-2 和 AYK13-2、AYK13-2,增加钡载体和铅载体用量,并控制 pH 在 3.0 ~ 3.5,重复上述实验。

1.3.2 地下卤水样品的采集及其测定

在莱州湾南岸的 HT9 和 YK13 两个站位分别采集 10 L 地下卤水样品。回驻地后立即将样品分别用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤至塑料桶中,加入 20 mL 1 (体积比)硫酸,预富集后带回实验室进行进一步处理。测定方法同 1.3.1。图 1 为采样点的分布。

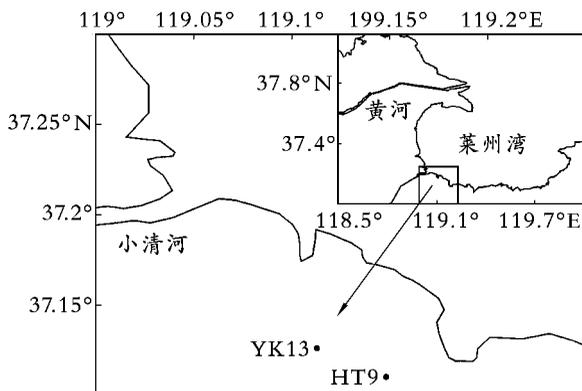


图 1 采样站点分布

Fig. 1 Locations of the ground brine samples

1.4 核素特征峰的选择

²²⁸Ra 不放射射线,但它的子体²²⁸Ac 具有 338、911、969 keV 三个特征峰,而且强度高,分别是 11.3%、26.6%、16.2%。采用这三个特征峰不但计数率高,节约测定时间,而且可以降低本底计数误

差。由于²²⁸Ac 的半衰期只有 6.13 h^[13],与母体²²⁸Ra 很快会达到放射性平衡。因此,本研究选择²²⁸Ac 的三个特征峰计算²²⁸Ra 的活度^[8]。

虽然本实验在²²⁶Ra 的 186 keV 特征峰处未见²³⁵U 峰的干扰,但 186 keV 峰强度太低,只有 3.59%,计数率低,需要的测量时间太长,而且带来的本底计数误差也大。本研究将硫酸钡(镭)源密封在与谱仪相匹配的测量容器内。为了使容器密封,容器盖旋紧,封口处涂蜡,²²⁶Ra 的子体²²²Rn 可以完全密封在容器内。²²²Rn 之后,历经一系列多个短寿命的子体,²²⁶Ra 与这些子体处于放射性平衡状态,可以根据子体特征峰计数算出²²⁶Ra 活度。²¹⁴Pb 和²¹⁴Bi 都是²²⁶Ra 的子体,²¹⁴Pb 的特征峰 295 keV (18.5%)、352 keV (35.8%) 和²¹⁴Bi 的特征峰 609 keV (46.1%) 强度都比较高,在这些波段仪器本底较低^[14],适合²²⁶Ra 的测定。

1.5 回收率的计算

本方法的化学回收率即硫酸钡的回收率,采用质量法计算,根据加入钡载体的质量求得硫酸钡(镭)的理论质量,再以实际得到的硫酸钡(镭)的质量与之相比,即:

$$\text{化学回收率} = \frac{\text{硫酸钡(镭)实际质量}}{\text{硫酸钡(镭)理论质量}} \times 100\%$$

放化回收率根据实际加入²²⁶Ra 标准溶液的质量及其核素活度,以及实际测得的硫酸钡(镭)源的²²⁶Ra 核素活度,按下面方法计算:

$$\text{放化回收率} = \frac{\text{实测硫酸钡(镭)源}^{226}\text{Ra 活度}}{^{226}\text{Ra 标准溶液质量} \times \text{放射性活度}} \times 100\%$$

为了标定仪器,每一批实验之后,都要测量 BaSO₄ 试剂和 BaSO₄ 加²²⁶Ra 标准的活度,根据二者之差计算仪器效率。

2 结果与讨论

2.1 共沉淀剂用量及 pH 对回收率的影响

人工卤水中溶液 pH、共沉淀剂用量与回收率数据如表 1 所示。当 pH 为 4.0 ~ 5.0,硫酸钡用量 0.849 6 g 时,两样品化学回收率平均为 90.40%,放化回收率平均为 82.35%;当 pH 为 3.0 ~ 3.5,硫酸钡用量 4.248 2 g 时,两样品化学回收率平均达到 99.34%,放化回收率平均达到 94.95%。可以看出,不同样品在相同的 pH 和共沉淀剂用量下,化学回收率差别极小,表明化学回收率的差异主要受 pH 和共沉淀剂用量影响,放化回收率则因样品不同有较大差异。总体来看,pH 降低、共沉淀剂用量增加时,不同样品化学回收率和放化回收率均升高。

共沉淀过程中同时使用铅载体与钡载体,是为了能定量 Ra 而又不至于全部使用钡载体而使²²⁸Ra 空白增加,为避免干扰以后的分离过程,有必要在再沉淀过程中将 Pb 除去,利用 Pb、Ba 与 EDTA 络合常数的不同,在沉淀过程中控制 pH 可达到除去 Pb 的目的,但 pH 过高,Ba²⁺ 沉淀不完全,影响 Ra 的载

带,pH 过低,Pb 将一起析出,影响后续的分选纯化^[5],在 pH3.0~3.5 时样品的化学回收率达到 98%,其中加了²²⁶Ra 标准溶液的 AHT9-2 更是达到了 100%,可见已有部分 Pb 一起沉淀析出,因此,沉淀过程中选择 pH4.0~4.5 比较合适。

Tab. 1 The influence of pH and the amount of coprecipitate on recovery rates in the simulative ground brine

样品名称	仪器型号	²²⁶ Ra (g)	制源 pH	硫酸钡 (镭) 理论质量 (g)	硫酸钡 (镭) 源实际质量 (g)	化学回收率 (%)	放化回收率 (%)
AHT9-1	GWL-120210-S	0	4.0~4.5	0.849 6	0.762 8	89.78	-
AHT9-1	GWL-120210-S	5.057 6	4.0~4.5	0.849 6	0.754 1	88.76	79.9 ±1.5
AYK13-1	GWL-120210-S	0	4.0~4.5	0.849 6	0.775 0	91.22	-
AYK13-1	GWL-120210-S	5.155 2	4.0~4.5	0.849 6	0.780 1	91.82	84.8 ±1.5
AHT9-2	BEGE 3830	0	3.0~3.5	4.248 2	4.215 8	99.24	-
AHT9-2	BEGE 3830	8.026 7	3.0~3.5	4.248 2	4.250 4	100	96.9 ±1.0
AYK13-2	BEGE 3830	0	3.0~3.5	4.248 2	4.240 0	99.80	-
AYK13-2	BEGE 3830	7.826 0	3.0~3.5	4.248 2	4.177 2	98.33	93.0 ±1.6

2.2 对铀、钍等的去干扰作用

一般天然样品中总是含有铀、钍及它们的子体核素,这些核素放射出各种不同的射线,有些能量接近,光电峰彼此重叠,会对测定结果产生干扰。为了提高分辨能力,除了提高谱仪的仪器性能外,适当的进行化学预处理也是必要的,用硫酸钡载带镭就是一种有效的分离方法。本研究最后的测量放射源为硫酸钡(镭),在对它测量所得到的能谱图中未见²³⁴Th 的 63 keV 和 93 keV 两个特征峰,在²²⁶Ra 的 186 keV 特征峰处也未见²³⁵U 特征峰 185.7 keV

的干扰。这表明,硫酸钡共沉淀法可以有效地避免铀、钍及镭之前各子体对能谱测量的干扰。

2.3 地下卤水的测量结果

利用本方法对莱州湾南岸 HT9 和 YK13 两个站位地下卤水样品中的²²⁶Ra、²²⁸Ra 进行了测定,结果见表 2。²²⁶Ra 的活度分别为 0.242 Bq/L 和 0.341 Bq/L,²²⁸Ra 的活度分别为 1.615 Bq/L 和 1.121 Bq/L,是大洋海水中²²⁶Ra、²²⁸Ra 的百余倍^[8,10],其产生原因有待进一步研究。

表 2 地下卤水中²²⁶Ra 和²²⁸Ra 的测定

Tab. 2 Determination of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in ground brine

样品名称	仪器型号	制源 pH	硫酸钡 (镭) 理论质量 (g)	硫酸钡 (镭) 源实际质量 (g)	化学回收率 (%)	²²⁶ Ra (Bq/L)	²²⁸ Ra (Bq/L)
HT9	GWL-120210-S	4.0~4.5	6.78	4.11	60.6	0.242 ±0.004	1.615 ±0.013
YK13	GWL-120210-S	4.0~4.5	5.08	2.51	49.4	0.341 ±0.004	1.121 ±0.014

3 结论

利用硫酸钡(镭)共沉淀法预富集地下卤水中的 Ra,以谱仪同时测量其中的²²⁶Ra 和²²⁸Ra,所需样品少,操作简单,回收率高,且分析费用低,适用于地下卤水及其它水体中较高含量²²⁶Ra、²²⁸Ra 的同时测定。

对莱州湾南岸两个站位地下卤水样品的测量表明该地区地下卤水中²²⁶Ra、²²⁸Ra 放射性活度很高,是大洋海水中²²⁶Ra、²²⁸Ra 的百余倍^[8,10]。

参考文献:

[1] 国家海洋局. 海洋监测规范 [M]. 北京: 海洋出版社,

1991. 584-588.
- [2] 李志远,祝汉民,程荣林. 海洋放射性调查方法(译文本) [M]. 北京: 海洋出版社, 1981. 86-93.
- [3] Moore W S, Reid D F. Extraction of radium from natural waters using manganese impregnated acrylic fibers [J]. *J Geophys Res*, 1973, 78: 8 880-8 886.
- [4] 李文权,居富民. 锰纤维富集海水中²²⁶Ra 的研究 [J]. 海洋科学, 1990, 5: 30-33.
- [5] 谢永臻,黄奕普,施文远,等. 天然水体中²²⁸Ra、²²⁶Ra 的联合富集与测定 [J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1994, 33(增刊): 86-90.
- [6] Hagen D F, Markell C G, Schmitt G A, et al. Membrane approach to solid-phase extractions [J]. *Anal Chim Acta*, 1990, 236: 157-164.
- [7] Seely D C, Osterheim J A. Radiochemical analyses using Empore™ Disk Technology [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1998, 236(1-2): 175-180.
- [8] Liu G S, Huang Y P, Chen X B. Measurement of ²²⁴Ra, ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in seawater using Mn-fiber adsorption spectrum method [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2000, 19(2): 19-27.
- [9] Inoue M, Kofuji H, Yamamoto M, et al. Seasonal variation of ²²⁸Ra/²²⁶Ra ratio in seaweed: implications for water circulation patterns in coastal areas of The Noto Peninsula, Japan [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2005, 80: 341-355.
- [10] 吴世兵,尹明端,曾宪章,等. 大洋表层水中²²⁶Ra 的分布 [J]. 热带海洋学报, 2001, 20(2): 54-59.
- [11] 郭景儒. 用于放射性核素测量的固相萃取片技术 [J]. 核科学和工程, 2005, 25(1): 72-75.
- [12] Jiang X Y, Yu Z G, Ning J S, et al. Genesis of underground brine along South Coast of Laizhou Bay: hydrochemical characteristics [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2006, 24(4): 435-442.
- [13] 环境放射性监测方法编写组. 环境放射性监测方法 [M]. 北京: 原子能出版社, 1977. 253-257.
- [14] 康兴伦,顾德隆,张经,等. 多种核素在沉积物中的垂直和平面分布 [J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(1): 47-54.

A new method for the enrichment and measurement of radium in ground Brine

WEI Wei¹, KANG Xing-lun², JIANG Xue-yan³, YU Zhi-gang³, DU Jin-zhou⁴, ZHANG Wei-guo⁴

(1. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266100, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266071, China)

Received: Apr. 10, 2008

Key words: ground brine; ²²⁶Ra; ²²⁸Ra; BaSO₄ coprecipitation; gamma-ray spectrometry

Abstract: In order to measure the radium isotopes in ground brine from the southern coast of Laizhou Bay, Bohai Sea, China, a series of laboratory experiments of simulating the ground brine were conducted using the Ba (Ra) SO₄-coprecipitation method to pre-accumulate radium isotopes and the ²²⁶Ra and ²²⁸Ra radioactivities were measured simultaneously with the gamma-ray spectrometry. The chemical and radioactive recovery rates were calculated under different pH values and different amounts of co-precipitating agent. The results showed that this was a simple and efficient method with high recovery rates, which could be applied to the synchronous determination of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in ground brine and other water bodies with relatively high radium concentration. The results from the ground brine measurement demonstrated that ²²⁶Ra and ²²⁸Ra concentrations reached as high as 0.341 Bq/L and 1.615 Bq/L, respectively and they were much higher than those from sea water.

(本文编辑:康亦兼)