

海洋放射性 调查方法

海洋出版社

海洋放射性调查方法

(译 文 集)

李志远 祝汉民 程荣林 等译

李正德 等校

海 洋 出 版 社

1981年·北京

内 容 简 介

本书包括1篇文献综述和35篇译文,比较系统地介绍了海洋放射性调查的样品采集、贮存、处理、放射性核素分析和测量等一系列方法。书中着重介绍了海洋环境样品中 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{32}P 、 ^{51}Cr 、 ^{54}Mn 、 ^{55}Fe 、 ^{60}Co 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce 、 ^{95}Zr 、 ^{106}Ru 、 ^{131}I 、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 、 234 、 ^{238}U 、 232 、 230 、 ^{232}Th 、 226 、 ^{228}Ra 、 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 等20余种放射性核素的分析方法和多种核素同时测定的方法,以及分析结果比对和分析质量控制。此外,还介绍了无窗流气型X射线正比探测器和Ge(Li) γ 谱仪及海洋放射性核素作为示踪剂在海洋学研究中的部分应用。

本书可供从事海洋放射性调查,江湖水域放射性调查,水系环境保护,放射化学分析,放射卫生防护和核辐射探测器研制,核企业周围环境放射性监测等有关工作人员及大专院校有关专业师生参考。

海洋放射性调查方法

(译 文 集)

李志远、祝汉民、程荣林 等译

李正德 等校

海洋出版社出版

北京复兴门外海贸大楼

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1981年3月第一版 开本: 787×1092 1/16

1981年3月第一次印刷 印张: 19 1/2

印数: 3500 字数: 474,000

统一书号: 13193·0022 定价: 2.90 元

目 录

关于海洋放射性调查(代前言).....	(1)
第一部分 海洋环境样品的采集、贮存和处理.....	(19)
采样和灰化方法评论.....	(19)
海水中某些放射性核素的稳定性研究.....	(28)
第二部分 海洋天然放射性调查方法.....	(39)
海水和深海沉积物中的铀、钍和镭.....	(39)
西北太平洋海洋生物、海水中铀的含量和 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的放射性比值.....	(45)
西北太平洋海水中钍的浓度和 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的放射性比值.....	(52)
用同位素稀释和电沉积法测定海水和海洋沉积物中的镭及其它天然放射性核素	(59)
海洋环境中的天然 ^{210}Pb 和 ^{210}Po	(73)
用合成纤维就地提取海水中的硅、镭、钍和铅	(86)
第三部分 海洋人工放射性——裂变产物的调查方法.....	(94)
海水中 ^{90}Sr 的船上分析.....	(94)
利用无机吸附剂放射化学分析海水中的 ^{90}Sr	(97)
测定海洋中放射性铯和天然铯的一些参考方法.....	(103)
海洋环境中放射性铈的分析程序.....	(125)
海洋环境中放射性锆和稳定锆的测定方法.....	(134)
海洋环境样品中 ^{106}Ru 的分析方法	(140)
溶剂萃取法快速测定海水中的放射性碘.....	(152)
海水中 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 和 ^{131}I 的快速浓集和测定方法	(157)
第四部分 海洋人工放射性——活化产物的调查方法.....	(163)
溶剂萃取法测定海水中的 ^{32}P	(163)
用氧化铝还原吸附床浓集并测定海水中的 ^{51}Cr	(168)
溶剂萃取法测定海水中的 ^{54}Mn	(172)
海洋沉积物和海水中放射性沉降物 ^{55}Fe 的测量	(176)
海洋环境中钴放射性核素的测定方法.....	(183)
利用生物浓集作用自动监测海洋放射性污染的方法.....	(192)
第五部分 海洋人工放射性——超铀元素的调查方法.....	(199)
海洋环境中的超铀元素.....	(199)
海水和海洋沉积物中超铀元素的分析程序.....	(209)
海洋环境样品中镅的分析程序.....	(217)
海水、海底沉积物和海洋生物中钚的放射化学测定.....	(225)

第六部分 Ge(Li)γ 谱仪及多种核素同时测定方法	(234)
用于海洋放射性测量的 Ge(Li) γ 谱仪	(234)
海水中放射性核素的快速捕集和分析	(244)
亚铁氰化钴的吸附特性和对海水中多种核素的同时测定	(251)
各种海藻中放射性核素的测量及其在环境监测中的意义	(258)
第七部分 分析结果比对和分析质量控制	(262)
海水样品中裂变产物测量结果的相互比对	(262)
海水和海藻样品中钷测量结果的相互比对	(277)
放射化学分析中的质量控制	(285)
第八部分 海洋放射性核素作为示踪剂在海洋学研究中的应用	(290)
氚在河水和海水混合过程研究中的应用	(290)
放射性碳在海洋混合和平流过程研究中的应用	(298)
编后	(312)

关于海洋放射性调查

(代前言)

本文讨论了海洋放射性调查——天然本底调查、污染源及其污染水平调查的目的意义；从海洋放射性调查角度，介绍了海洋环境样品的种类及其采集、贮存和处理的方法；以海水样品为重点，综述了海洋天然放射性核素和人工放射性核素（裂变产物、活化产物、超铀元素）的水平及它们的放射化学分析方法；此外，介绍了海洋环境样品分析结果的相互比对和分析质量控制；最后，提出了关于海洋放射性调查的几点看法。

一、引言

自十九世纪末二十世纪初现代科学的三大发现之一——放射性被发现后，人们就对海洋沉积物中的放射性元素镭进行过最初的调查^[1-2]。海洋环境中存在着宇宙射线辐射产生的³H、⁷Be、¹⁴C、²⁶Al、³²Si 和原生的⁴⁰K、⁸⁷Rb 以及铀、钍、镭、²¹⁰Pb、²¹⁰Po、²²²Rn 等天然放射性核素。它们和海洋中相应的稳定核素和其它自然要素一起，参与海洋地球化学过程和海洋自然生态循环。从二十世纪四十年代中期开始，随着原子能工业的发展，核燃料后处理工厂、核电站和核潜艇反应堆产生的大量低水平放射性废水被排放到海洋，以及放射性固体废物的深海处置，尤其是苏美两国在大气层和海上所进行的数百次核武器试验，给全球海洋带来了显著的人工放射性污染^[2-5]。例如，从 1946 年开始，美国就在太平洋比基尼—埃尼威托克岛上空和泻湖水面、水下进行了多次的核武器和热核武器试验，那里成了全球海洋放射性污染最严重的地区，局部自然生态平衡曾经受到包括放射性污染在内的核武器诸杀伤因素的破坏。海洋中存在的人工放射性核素主要有²³⁵U 和²³⁹Pu 核裂变产生的³H、⁸⁹Sr、⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、¹⁰³Ru、¹⁰⁶Ru、¹⁴¹Ce、¹⁴⁴Ce、⁹⁵Zr-⁹⁵Nb、⁸⁵Kr、¹³¹I 等裂变产物，热中子感生产生的³²P、³⁵S、⁵¹Cr、⁵⁴Mn、⁵⁵Fe、⁵⁹Fe、⁶⁰Co、⁶⁵Zn 等活化产物以及极毒性的钚、镅等超铀元素。海洋放射性经海洋食物链的不断富集（能富集几万至几千万倍）转移到人，危害人们的身体健康，甚至影响到人类的子孙后代。放射性对海洋的污染，不能不引起沿海有关国家和国际上对海洋放射性调查的普遍重视^[6-14]。

海洋放射性调查包括天然本底调查*、污染源及其污染水平调查几个方面；简单说来，有控制污染和生态研究两种目的。由于调查的目的不同，范围不同，放射性水平不同，因而所用的调查方法（包括采样、分析、测量所用的一系列方法）也有所不同^[15]。海洋天然本底调查不仅为以后调查、判断、控制这个海域的污染水平提供天然本底值（也称“背景值”），而且为海洋资源的综合利用（例如海水提铀、海水提钾等）以及估算天然放射性对普通居民的

* 笼统的本底调查，还包括核武器试验产生的全球性放射性沉降物降落和从陆地通过不同途径转移到海洋中的人工放射性本底；为区别起见，本文讨论的专指天然放射性本底。

辐照剂量提供基本依据。摸清了污染源，可以有的放矢地进行污染水平的调查和污染控制及治理。经常不断地对放射性废物处置区（尤其是放射性废液排放区）周围的海洋环境进行监测和调查，对控制沿海地区核企业、核电站和核潜艇反应堆产生的放射性废液往海洋的排放，合理地利用海洋自净能力，制定各种放射性核素的排放标准，确定高水平放射性废物深海处置的可能性和潜在的危险性，评价海洋环境质量，都是必不可少的。除常规监测外，还有事故调查。一旦发生诸如核潜艇沉没事故、卫星核装置坠落海洋事故、沿海核电站反应堆临界事故等造成的海洋环境局部污染，就要迅速调查清楚污染的范围和程度，为采取应急措施提供依据。为了研究放射性核素在海洋中的分布和运动规律，尤其是被海洋生物吸收、积累、沿海洋食物链转移到人的规律，估算对人体造成的剂量负担及制定海产食品的放射卫生标准，也都必须对海洋生物和它们赖以生存的环境——海洋——进行广泛、深入的放射性调查。此外，海洋中的放射性核素为海洋学、地球化学和其它研究领域提供了许多有用的示踪剂，用于诸如河水和海水的混合速率、海洋气溶胶和沉积物的沉积速率、珊瑚礁年代等的测定工作^[16-19]。

可见，海洋放射性调查不仅作为海、陆、空环境放射性监测和调查的组成部分之一，对控制海洋放射性污染、保护海洋环境有着重要的指导意义；而且作为海洋调查的重要内容，对海洋资源的综合利用，对海洋学的研究，尤其是对海洋放射生态学的研究，都是一项必不可少的基础性工作。

二、海洋环境样品的采集、贮存和处理

1. 样品的采集

海洋放射性调查的第一步就是要采集海洋环境样品。由于放射性核素在海洋环境中的含量很低（多半在 ppb 以下）、存在的物理化学状态复杂且分布不均匀，因而，要按照具体情况（如对污染源的调查情况）合理地布设采样站和采样点，使采集的样品具有足够的代表性并避免样品污染。否则，分析的结果就不会有多少意义。

海洋环境样品可以分为海水、海洋生物和海底沉积物三种。样品采集的频度和密度，视调查的目的、分析的可能而定。采样时要注意记下样品采集的日期、时间、位置（经度、纬度和深度）、水温、气压、潮汐、风浪、海流等海洋水文和气象条件，以便最后对样品的测量结果进行综合分析。

海水样品按观测层次可分为表层样品、次表层样品和底层样品，按体积大小可分为小量样品（小于 20 升）、大量样品（50—200 升）和特大量样品（大于 1000 升）几种。采样体积视调查目的、污染水平、分析方法和测量仪器的灵敏度而定。例如，为控制排放，需采集 100 毫升至 10 升；对放射生态研究，则需 100 升至 10000 升。常规采样器如南森采水器、博德曼（Bodman）采水器（64—140 升）、范多恩（Van Don）型采水器（100 升）都能用于海水样品的采集^[15]。

海洋生物按其活动能力和范围可分为浮游生物、自游生物和底栖生物。浮游生物的采集与海水类似，可用泵抽或各种类型的采水器采集后将其过滤；此外，还可用浮游生物拖网来采集。底栖生物的采集与海底沉积物类似，可用不同类型的采泥器和底拖网来采集。对自游

生物,通常采集鱼类、虾、蟹、贝类等食用海产品。鱼类依所处深度选择代表性鱼种。对食用海产品,也可从批发市场或消费市场上直接取得。

海底沉积物的变化一般较小,故通常每年采样一次即可。底泥可用采泥器采集或泵抽。由于放射性核素沉积在底泥上,因而要求取得未受扰动的底沉积物样品。长谷和佐伯^[15]报道了一种“刮刀”型采样器,用于在沿海 50 米以下的浅水区采集沉积物上表层几厘米的泥样。基岩或砾石底质样品可用拖网(方形刮底网)取样。采用柱状采样器和岩心管可取得不同几何形状和大小的沉积物样品,用以研究放射性核素在沉积物中的分布。

2. 样品的贮存

样品贮存要考虑贮存容器与样品的相互影响:来自容器内壁的痕量组分进入样品及样品中的痕量组分被器壁吸附造成的损失。对海水中处于超微量状态的放射性核素来说,后者尤其重要。例如,含裂变产物 ^{144}Ce 的海水样品,贮存 6 个月后会有一部分 ^{144}Ce 吸附在塑料容器内壁;即使水样 pH 值保持在 1.5—2,也是如此。超铀元素在器壁内的吸附与镧系元素相似。达顿(Dutton)^[21]对海水中某些放射性核素贮存时的稳定性进行了研究,指出在 pH 为 1.8 至约 8(海水的天然 pH)时, ^{106}Ru 和 ^{95}Zr 等核素都是稳定的,但 ^{144}Ce 不稳定。

海洋环境样品的贮存,视样品种类而定。对海水样品,必须考虑上述样品贮存时放射性核素的吸附问题。通常,可根据海水样品的离子强度和所用的容器材料,将海水酸化至 $\text{pH} < 1.5-3$ 的条件下贮存。对海洋生物样品,则要考虑贮存时的腐烂问题。为了防腐,如果贮存期短,可在 $2-4^{\circ}\text{C}$ 下冷藏;贮存期长,则要在 -15°C 至 -20°C 或更低温度下冷藏。在酒精或福尔马林等防腐液中贮存,也是海洋生物样品防腐的一种常用方法;但要注意某些物质会扩散到溶液中去,因而,还应对溶液进行分析。将海洋生物干燥是一种较好的防腐方法;但事先须将其进行清洗、解剖。如果在调查船上装有强 γ 辐射源及屏蔽装置,则可采用辐射灭菌技术来贮存大量生物样品。对海洋沉积物样品,通常在 105°C 烘干备用或在低温下贮存。

3. 样品的处理

在放射化学分析之前,各种海洋环境样品一般都需要进行预处理,即将样品转化为适合于操作的溶液。预处理的方法视样品种类和体积大小而定。

对海水样品,通常要通过微孔膜过滤器(一般孔径为 0.45 微米)过滤,以除去小型、微型的浮游生物和固体悬浮微粒。对大体积样品,需要蒸发浓缩或将欲分析的放射性核素加以浓集;这样,可便于下步操作,并能提高对放射性测量的准确度。浓集的方法通常有共沉淀法、吸附法和离子交换法^[22-23]。

对海洋生物样品,在清洗、解剖后,可按调查目的将肉、骨、脏器分门别类地进行干燥、炭化和灰化,特别要注意对那些紧要器官的处理。对海产食品的调查分析,重点在可食部分。干燥的方法通常有冷冻干燥、室温干燥和在 $105-110^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥。灰化的方法通常有干式灰化、湿式灰化和低温灰化。对于干式灰化来说,最重要的是要控制灰化温度,尽可能使放射性核素(尤其是 ^{106}Ru 和 ^{137}Cs)的挥发损失降至最小。中村等人^[24]指出,牡蛎、新鲜海藻等生物样品,最合适的灰化条件是在 $450-550^{\circ}\text{C}$ 的温度下灰化 24 小时。为了避免放

放射性核素的挥发损失，往往采用湿式灰化，即用不同比例的硫酸、硝酸和高氯酸的混合溶液来氧化分解有机物。采用在氧气流中低温灰化，也能避免放射性核素的挥发损失。

对海底沉积物样品，除了对高放射性水平的样品可进行直接 γ 能谱测量分析外，都需先将沉积物中的放射性核素浸出，然后进行放射化学分析。通常用酸浸、碱熔融和氢氟酸处理等方法来制备样品溶液。

近十几年来，在海洋就地浓集放射性核素的方法有了发展；其中，最引人注目的是利用无机离子交换剂或吸附剂就地浓集海水中的放射性核素（通常，能浓集几百至几十万倍）。这样，在实际上，就是将大量海水样品变成了体积很小的固体样品；这对海水样品来说，既解决了放射性核素的浓集问题，又避免了贮存时的不稳定及大量样品在运输上的麻烦。无疑，这是既简单又经济的好方法。

六十年代中期，为了调查研究六十年代初核武器试验产生的放射性沉降物在海洋中的分布及大洋环流的运动对它的影响，美国斯克里普斯海洋研究所采用了一种装有无机离子交换剂——颗粒亚铁氰化物的采样盒，放在海洋调查船后面拖着，沿着船的航行方向就地采集并浓集了上千个表层 ^{137}Cs 样品^[15]。西尔克耳(Silker)等人^[25-30]试验了吸附剂——氧化铝（色层级，中性）对海水和河水中放射性核素的浓集效率，设计制作了一种装有微孔膜过滤器（孔径为0.3微米）和氧化铝吸附床（颗粒为200目，床厚为6毫米）的巴特尔大体积水采样器（BLVWS），如图1、图2所示，水通过的流速约40升/分，能流经2000—4000升的海水，浓集 ^7Be 、 ^{46}Sc 、 ^{55}Fe 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn 、 ^{95}Zr — ^{95}Nb 、 ^{144}Ce 、 ^{155}Eu 、 ^{207}Bi 、 ^{238}U 、 ^{234}Th 、 ^{210}Po — ^{210}Pb 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am 等多种放射性核素。这种能浓集多种放射性核素的采样器的研制成功，为大规模的海洋放射性调查展现了广阔的前景。

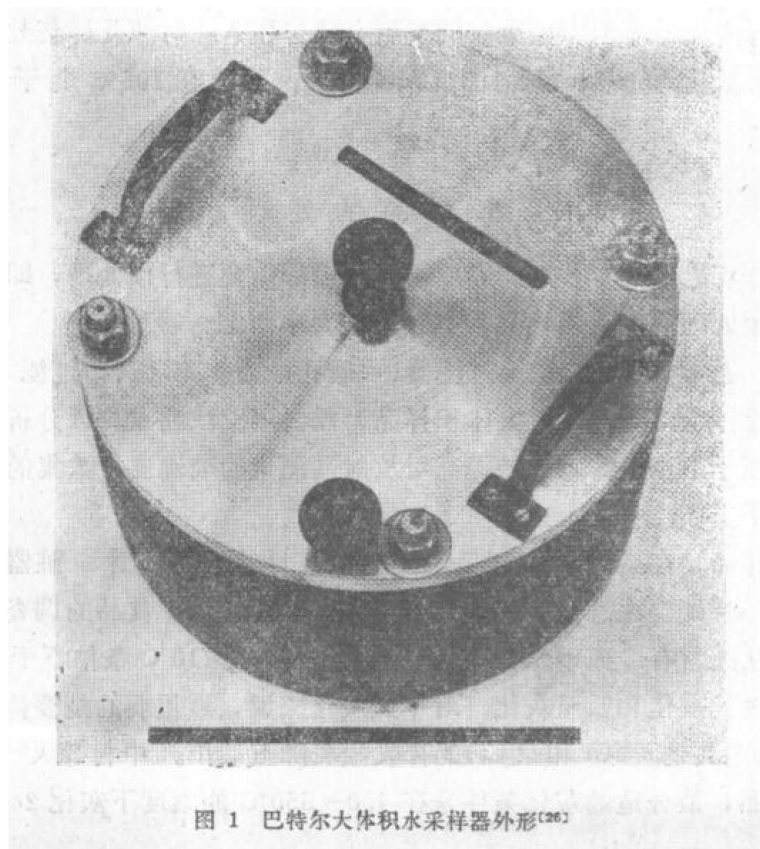


图1 巴特尔大体积水采样器外形^[26]

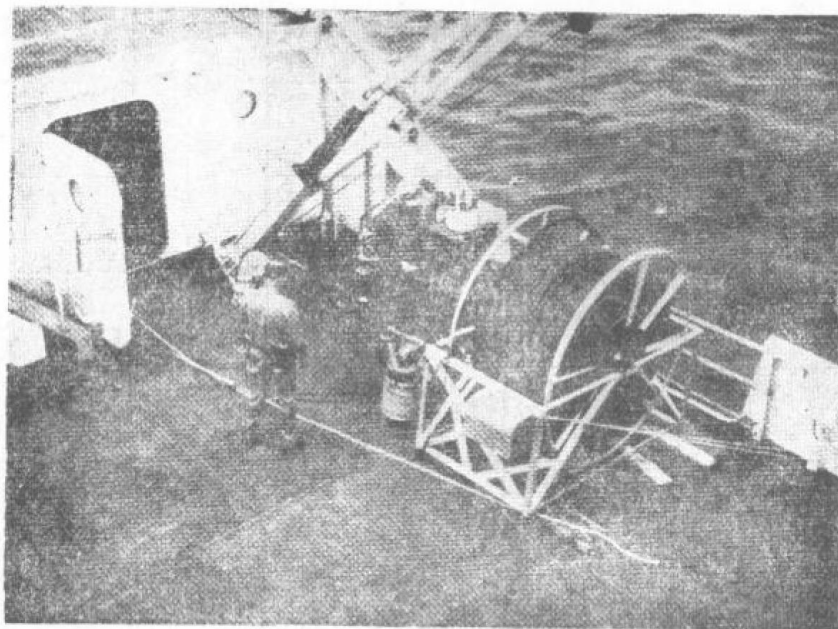


图 2 巴特尔大体积水采样器的船上操作^[27]

三、海洋放射性核素及其分析方法

海洋环境中可能存在的主要放射性核素约 60 余种，示于表 1。其中，具有放射卫生学意义需要经常监测和调查的有 20 余种^[15,21,32,33]。不同种类的海环境样品，它们的采样、贮存和预处理的方法有所不同，但放射化学分析程序大致相同。

海洋环境样品是一个组分相当复杂的体系。海水的总含盐量高（通常，盐度在 33—38‰），待测组分的浓度极低（ppb 以下），存在的价态、状态（有的核素往往以离子、络合物、胶体等多种状态存在）相当复杂，干扰核素多且量大（如天然放射性核素 ^{40}K ），这些都给海洋环境样品的分析测定带来不少困难。海洋环境样品分析方法的拟订，需要考虑上述这些特点。

在对样品中单个放射性核素进行分析前，通常需要测量它们的总 α 和总 β 放射性^[31,32]。

1. 天然放射性核素

从辐射剂量观点来看，海洋环境中存在的重要天然放射性核素有来自宇宙射线与大气中的氮和氧相互作用产生的氚、 ^{14}C 及原生的 ^{40}K 、 ^{87}Rb 和以 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{232}Th 为首的三个放射系^[14]。海洋中的氚还来自 ^{235}U 和 ^{239}Pu 重核的裂变产物，反应堆冷却剂和慢化剂中 ^2H 、 ^6Li 和 ^{10}B 的热中子活化产物及轻核氘的聚变产物。宇宙射线产生的 ^{14}C 溶于海洋碳酸氢盐中，海洋中的 ^{14}C 还来自反应堆中石墨或 CO_2 中 ^{13}C 的热中子活化产物。海水中的 ^{40}K 放射性占了总放射性的绝大部分，其浓度约为 300 微微居里/升；生物材料中的 ^{40}K 水平为 1.5—6 微微居里/克（湿）。通常，放射化学分析时先要将其分离除去^[14,33,34]。

在六十年代，美国加利福尼亚大学莱·乔拉（La Jolla）氚实验室^[35-36]对北太平洋表层

表 1 海洋环境中存在的主要放射性核素

[illegible]

和混合层中的氡进行了广泛的调查, 表层水中的氡浓度约 8—13 TU*。米歇尔 (Michel) 等人^[37-38]报道了南极海洋和太平洋来自核爆炸产生的氡为 0.17 TU。海斯 (Hzyes)^[39-40]报道了美国萨凡纳河口相邻海水中氡的分布, 指出氡浓度与沿海地区海水的盐度成反比。对浓度大于 0.5 微微居里/毫升的氡, 用液体闪烁计数法直接测定; 小于 0.5 微微居里/毫升的氡, 需用低水平气体正比计数法, 也可采用气体色层法或电解法富集后用低水平气体正比计数法测定。

世界上天然 ^{14}C 的贮存量估计为 51 吨, 其中 90% 以上存在于海洋。大气层核武器试验使全球 ^{14}C 的总量增加了 3% 左右, 大气 CO_2 中的 ^{14}C 与海洋混合层平衡, 使表层海水中 ^{14}C 的浓度比核武器试验前的水平提高了 30% 左右。自七十年代初开始, 费尔霍尔 (Fairhall) 等人^[41-49]对海洋中的放射性碳进行了系统的调查研究。海水中 ^{14}C 的分析可先将样品用硫酸酸化, 由碳酸盐分解产生的 CO_2 用分子筛吸附; 然后将分子筛加热到 380°C 使吸附的 CO_2 释放出来; 收集到的 CO_2 于钢瓶中贮存一个月, 让氡完全衰变之后, 再用无氡氢气催化氢化法将陈旧的 CO_2 转化成甲烷; 最后用体积约为 1 升的放射性碳正比计数器进行 ^{14}C 计数。对沉积物样品, 也可在烘干后用稀磷酸酸化, 用饱和氢氧化钡溶液吸收放出的 CO_2 , 再将生成的 BaCO_3 沉淀过滤、洗涤, 于 105°C 下烘干, 成粉并称重后, 分散在盛有无氡水的聚乙烯计数瓶中, 在液体闪烁计数器上进行 β 计数^[7]。

海洋天然放射性铀、钍和镭已有不少的调查资料^[50-57]。海洋表层海水中铀的浓度比较均匀, 为 $(2\sim 3.7) \times 10^{-6}$ 克/升; 深层浓度随深度和位置的不同而有所变化。其中, 铀同位素 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的放射性比值约为 1^[57]。海水中铀的分析方法通常采用荧光法和分光光度法^[58-62]。早期, 曾采用过同位素稀释法和脉冲极谱法。为了提高铀分析的灵敏度, 近来, 对裂变径迹法^[63-65]和中子活化法^[66-69]进行了较多的研究。裂变径迹法和中子活化法两者相似之处是都要将浓集后的样品置于反应堆孔道中辐照, 不同的是, 前者在辐照前要放一白云母片, 以便辐照时记下裂变碎片径迹, 蚀刻后在显微镜下观测径迹密度; 而后者将浓集了铀的活性炭或螯合树脂直接辐照, 用 1.0 M 碳酸钠溶液洗提 ^{239}U , 在 γ 谱仪上测量 75 KeV 的 ^{239}U 峰。

海水中钍同位素 (^{228}Th 、 ^{230}Th 、 ^{232}Th) 的含量通常是极低的。由于 ^{232}Th 的半衰期 (1.41×10^{10} 年) 较长, 因此, 它在钍同位素中的丰度最高。三宅等人^[70]测定了太平洋公海海水中 ^{232}Th 含量的变化范围为 5×10^{-10} — 5×10^{-8} 克/升, 平均值为 2.2×10^{-9} 克/升; 海水中 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 的放射性比值为 1.8—36, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 则为 0.5—5.4。海水中的钍通常用氢氧化铁或磷酸钙共沉淀法预浓集, 继之用阴离子交换法或溶剂萃取法纯化, 在银盘上电镀制源后用 α 谱仪对 ^{228}Th (6.42, 5.35 MeV)、 ^{230}Th (4.68, 4.61 MeV) 和 ^{232}Th (3.98 MeV) 的 α 射线强度进行测量。

海水中镭的浓度变化范围为 $0.2\text{—}1.6 \times 10^{-13}$ 克/升。镭同位素中, 半衰期较长的有 ^{226}Ra (1622 年) 和 ^{228}Ra (6.7 年)。海洋表层水中, ^{226}Ra 的含量较低且相对恒定, 其值约为 0.05 微微居里/升; 深水 ^{226}Ra 含量要比表层水约高 1—3 倍^[14, 51, 52, 55, 56]。用 BaSO_4 共沉淀法载带镭测量其 α 放射性是分析 ^{226}Ra 的经典方法。珀金斯 (Perkins)^[71]将氧化铝吸附床用 BaSO_4 浸渍

* TU, 氡单位, 即每 10^{18} 个氢原子中含一个原子的 ^3H 放射性, $1\text{ TU} = \text{T}/\text{H} = 10^{-18}$, 相当于比放射性为每升水 3.24 微微居里。

后能从几千升海水中浓集镭,把氧化铝烘干后可用多维 γ 谱仪直接计数测定 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 。穆尔(Moore)等人^[72]采用二氧化锰浸渍过的丙烯腈型纤维从几千升海水中浓集镭,测定了 $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ 的放射性比值。科伊德(Koide)等人^[73]采用同位素稀释法(用 ^{223}Ra 作产额示踪剂)测定了海水和沉积物中的 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra 。

^{222}Rn 为 ^{226}Ra 的衰变产物,是一种放射性惰性气体。布罗埃克(Broecker)等人^[74-76]用累积法测量了北太平洋表层、近表层和近底的 ^{222}Rn 流,在夏威夷岛沿岸,避开上风处测得的值为 74 ± 8 个原子/米²·秒。海洋总 ^{222}Rn 对全球大气 ^{222}Rn 的贡献,只有从陆地逸出的总 ^{222}Rn 量的2%。

海洋环境中的 ^{210}Pb 和它的衰变产物 ^{210}Po 主要来自 ^{222}Rn 。 ^{210}Po 半衰期为138.4天, α 粒子能量为5.30 MeV,系极毒的放射性核素。谢尔(Schell)^[77-81]和野崎^[82-83]等人对海洋环境中的 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 进行了一系列的调查研究。对海水中 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 同时测定的方法有碳酸钙或氢氧化钠共沉淀-自沉积法^[84]、碳棒电沉积-自沉积法^[8]、APDC(四氢化吡咯二硫代氨基甲酸铵)-MIBK(甲基异丁基酮)溶剂萃取法^[86]等,化学产额用 ^{208}Po 作示踪剂进行测定。将在银计数盘上自沉积制得的源进行 α 计数或 α 能谱测量,从生长和衰变的 ^{210}Po 来确定 ^{210}Pb 。由于海水中 ^{210}Po 的含量很低,所以在样品贮存和分析时应特别注意避免 ^{210}Po 在器壁上的吸附损失。

在天然放射性核素的调查方法中,值得注意的是利用氢氧化铁或二氧化锰浸渍过的天然纤维(如黄麻纤维)^[87]和合成纤维(如丙烯腈型阳离子交换纤维)^[72,88,89]从大量海水中就地吸附浓集Be(^7Be)、Si(^{32}Si)、Ra($^{226},^{228}\text{Ra}$)、Th($^{228},^{230}\text{Th}$)和Pb(^{210}Pb)等多种元素的试验工作;由于合成纤维空白值低、价格便宜且处理方便,所以较天然纤维更适用于从海水中浓集天然放射性核素。

2. 裂 变 产 物

海洋环境中的人工放射性核素——裂变产物主要有 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ge 、 ^{95}Zr — ^{95}Nb 、 ^{106}Ru 、 ^{131}I 、 ^{85}Kr 等。自1954年以来,人们已对地球各大洋、海的放射性沉降物 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 进行过广泛的调查,对表层海水, ^{90}Sr 的水平为0.07—0.71微微居里/升, ^{137}Cs 的水平为0.11—1.10微微居里/升^[1,90-95]。1974年,鲍恩(Bowen)等人^[91]报道了在大西洋各种深度采集的海水样品中 $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 的放射性比值(对表层海水为1.43)。中村等人^[93-95]报道了在日本沿海地区采集的海底沉积物样品中 ^{90}Sr 的含量为0—23.3微微居里/公斤(干沉积物),对 ^{137}Cs 和 ^{144}Ge ,则分别要比 ^{90}Sr 高一个和二个半数量级。

对海水中 ^{90}Sr 的分析,过去一直采用经典的 SrCO_3 或 SrC_2O_4 共沉淀、发烟硝酸分离Sr、将 ^{90}Y 以草酸钇形式制源进行 β 计数的方法,但这种方法步骤冗长、操作麻烦、难于同时处理大量样品。鲍曼(Bauman)^[96]改进用肉桂酸铵沉淀 ^{90}Y 进行计数。为了对海水中的 ^{90}Sr 进行快速分析,发展了 D_2EHPA^* 溶剂萃取法和无机离子交换法。前者由梅杰(Major)等人^[97]在船上作了海水样品的分析试验,和在岸上实验室得到的结果一致。克雷洛夫(Крылов)等人^[98]将比利时摩尔实验室^[99-100] BaSO_4 吸附 ^{90}Sr 的研究成果应用到海水放射性分析工作

* D_2EHPA , 即HDEHP, 二-(2-乙基己基)磷酸, 国产商品号为P 204。

中, 采用粒状活性硫酸钡从海水中浓集 ^{90}Sr 。

对海水中 ^{137}Cs 的分析, 岩岛总结过45种放射化学程序^[101]。由于 ^{137}Cs 具有较强的 γ 射线, 因而, 对污染水平较高的海洋环境样品, 通常可采用直接 γ 能谱测量法分析。对水平较低的海水样品, 则需采用磷钼酸铵(AMP)^[102-105]、亚铁氰化钴钾(KGFG)^[106]、亚铁氰化锆(ZrFG)和亚铁氰化铜(CuFG)^[19, 107]等吸附剂吸附或以 $\text{Cs}_3\text{Bi}_3\text{I}_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 、 $\text{CsB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 Cs_2PtCl_2 等形式共沉淀, 预浓集后进行 γ 能谱测量或 β 计数^[101]。采用亚铁氰化锆和亚铁氰化铜一类颗粒状亚铁氰化物作为海洋就地吸附剂, 将 ^{137}Cs 浓集后进行测量与用大量海水样品对 ^{137}Cs 进行分析得到的结果是相当一致的^[108]。为了避免海水中与 ^{137}Cs 一起共沉淀的杂质 ^{40}K 、 ^{87}Rb 的干扰, 镰田^[109]研究了用低本底 β 谱仪测定 ^{137}Cs 。需要指出的是, 通常测量得到的 ^{137}Cs 放射性强度实际上是 ^{137}Cs 和 ^{134}Cs 的混合放射性强度。借助于高分辨率的Ge(Li) γ 谱仪能区分 ^{137}Cs 和 ^{134}Cs 。使用一台小型电子计算机及最小二乘法拟合程序也能分解 ^{137}Cs 和 ^{134}Cs 的 γ 谱叠峰^[110]。

^{144}Ge 、 ^{95}Zr - ^{95}Nb 、 ^{106}Ru - ^{106}Rh 和 ^{137}Cs 一样, 具有较强的 γ 射线, 对放射性水平较高的海水样品(或将其蒸发成干残渣后)可用直接 γ 能谱测量法进行分析。对水平较低的海水样品, 通常都能用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀、吡啶- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀^[22]、 MnO_2 吸附、 Al_2O_3 吸附^[111]、有机离子交换树脂(Chelex-100)吸附等方法预浓集; 对 ^{106}Ru , 还能用硫化钴共沉淀快速预浓集。进一步纯化的方法, 对 ^{144}Ge , 常用草酸铈沉淀法或磷酸三丁酯(TBP)、甲基异丁基酮(MIBK)萃取法纯化; 对 ^{95}Zr - ^{95}Nb , 则用磷酸锆、扁桃酸锆沉淀法或TBP萃取法纯化; 对 ^{106}Ru , 则可将其氧化成 RuO_4 后蒸馏或用 CCl_4 等萃取剂萃取纯化^[112, 113]。制源后大都采用 β 计数法测量^[15, 21, 101, 112, 113]。

海水中放射性碘的快速分析方法有甲苯溶剂萃取法^[114]和非活性的碘化银固体同位素交换法^[21, 115], 后者也能用来快速浓集和测定海水中的 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 。

^{85}Kr 是核武器试验和核电站及核燃料后处理厂废气排放给人类环境造成全球性污染的重要裂变产物之一, 已测得在1960—1972年期间北太平洋表层水中 ^{85}Kr 的浓度为300—800计数/分·毫克分子氮。施劳德(Schröder)^[116-117]研究了测定海水中 ^{85}Kr 的方法。在海洋调查船上采用杰勒德-尤因(Gerard-Ewing)采样器将220升海水样品中的含氮气体收集后运至大陆实验室分离: 含氮气体样品于干冰温度及350托*压力下通过活性炭柱, 在样品抽空后缓慢地减压至10托以除去大部分的氮和氧; 将浓集了氮的活性炭加热至350℃, 吸附的气体通过冷阱(于液氮温度下冷析出气体样品中的 CO_2)扩散到钙干燥器中以除去剩余气体, 得到体积为0.5立方厘米的含量约 $(82 \pm 9)\%$ 的气体氮; 通过另一冷阱再次除去痕量的 H_2O 、 CO_2 和 ^{222}Rn 后测量 ^{85}Kr 的 β 放射性(在5天测量时间内准确度要恒定在3%); 用已知氮含量的气体标准样品测定回收率。在采集、分析海水 ^{85}Kr 样品时, 要特别注意防止大气 ^{85}Kr 对海水样品的污染。

3. 活 化 产 物

海洋环境中存在的人工放射性核素——活化产物 ^{32}P 、 ^{35}S 、 ^{45}Ca 、 ^{51}Cr 、 ^{54}Mn 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn 等,

* 托, 压力单位, 相当于标准状态下1毫米汞柱压力。

主要来自沿海地区核电站及核潜艇反应堆冷却水的大量排放。与裂变产物相比, 尽管这些核素的半衰期短、毒性低, 但仍需经常不断地在废液排放区周围对它们进行监测和调查^[5]。

费林 (Flynn) 等人^[118,119] 研究了用溶剂萃取法快速测定海水中的 ^{32}P 和 ^{54}Mn 。对海水中的 ^{32}P , 经磷钼酸盐沉淀浓集后, 用异戊醇萃取纯化, 最后以 MgNH_4PO_4 形式用低本底 β 计数管进行计数。对海水中的 ^{54}Mn , 将海水 pH 调至 3.8 后, 用 40% D_2EHPA -正庚烷溶液萃取, 用 1.0 M 盐酸反萃, ^{54}Mn 以 MnO_2 形式沉淀后溶于 10 M 盐酸中, 用井型 γ 闪烁计数器进行计数。沙希 (Shah) 等人^[120] 报道了用氢氧化铁共沉淀从海水中浓集并测定 ^{54}Mn 和 ^{65}Zn 的方法。

^{35}S 和 ^{45}Ca 均为低能 β 辐射体。环境样品中的 ^{35}S 和 ^{45}Ca 通常采用液体闪烁计数法进行测量^[121,122]。对海水中的 ^{35}S , 巴苏 (Basu)^[123] 报道了经 PbSO_4 沉淀浓集、阳离子交换纯化后, 以 BaSO_4 形式用无窗膜反符合计数管对其进行 β 计数。对海水中的 ^{45}Ca , 可将海水用水稀释 10 倍后直接进行液体闪烁计数; 对海藻和珊瑚中的 ^{45}Ca , 则需将其转化为硝酸盐后以 1:2:20 的比例溶于水-乙(撑)二醇-单乙基醚-二氧杂环己烷混合液中, 用 PPO^* 和 1-二甲基- POPOP^{**} 作为闪烁体进行闪烁计数^[124]。

对海水中的 ^{51}Cr , 西尔克耳 (Silker) 等人^[25] 研究了用 SnCl_2 浸渍过的氧化铝床从海水中浓集处在六价状态的 ^{51}Cr , 将吸附床烘干后, 使用大的井型 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 晶体探测器直接进行 γ 计数。在海洋调查中, 采用 600 平方厘米的海洋标准采样床, 流经 4000 升的海水, 能监测到 0.02 衰变/分·升浓度的 ^{51}Cr 。

^{55}Fe 是六十年代初期一系列核试验沉降的主要放射性物质之一, 放出能量为 5.9 KeV 的 X 射线。海水中的 ^{55}Fe 经鱼到人的海洋食物链危害人的造血器官, 是需要监测和调查的重要活化产物之一。詹宁斯 (Jennings) 等人^[125-127] 调查了太平洋海水和海洋生物中 ^{55}Fe 的浓度分布, 介绍了大体积海水、海洋生物和海洋沉积物样品中 ^{55}Fe 的分析方法。海水中的 ^{55}Fe 可利用巴特尔大体积水采样器的滤膜采集, 吸附了 ^{55}Fe 的滤膜溶于硝酸, 烘干后, 重新溶于 6 M HCl ; 也可先用 MnO_2 或 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 共沉淀浓集后将沉淀溶于 9 M HCl , 继之用阴离子交换柱 (Dowex 2 $\times$ 8) 将 Fe 和 Mn 分离。纯化的方法可采用叔胺 Alamine-336 的二甲苯溶液或二乙基二硫代氨基甲酸酯 (DDTC) 的异丙醚溶液萃取。最后, 在铜盘上电镀制源后用薄窗^[128]或无窗^[129] 流气型 X 射线正比探测器进行测量。

^{60}Co 是在核电站和核潜艇反应堆排放的低水平放射性废液中的重要活化产物之一。中村等人^[130-132] 对日本浦底湾沉积物中 ^{60}Co 的积聚和扩散及 ^{60}Co 的放射生态学进行了研究。在废液排放控制区, 如果 ^{60}Co 的水平较高, 则可采用直接 γ 能谱测量法进行分析^[15]。对放射生态研究, 样品中 ^{60}Co 的水平较低, 通常先用氢氧化物或二氧化锰共沉淀^[15]、氧化铝^[28,30]、亚铁氰化钴^[136]、活性炭^[137]或阴离子交换树脂^[33,132-134]预浓集, 再经甲基异丁基酮 (MIBK) 溶剂萃取法^[134]或阴离子交换法^[133]纯化, 电镀制源后进行 γ 能谱测量或 β 计数^[132]。弗朗西奇 (Franceschi) 等人^[135] 报道了对海洋软体动物中的 ^{60}Co , 采用 γ - γ 符合装置进行测定。还有利用海洋生物对 ^{60}Co 的浓集作用, 来自动监测海洋放射性污染^[14]。

三宅等人采用活性炭^[136]或亚铁氰化钴^[137]吸附柱从海水中浓集 ^{60}Co 、 ^{65}Zn 等多种放射

* PPO , 即 2,5-二苯基噁唑。

** POPOP , 即 1,4-二-[2-(5-苯基噁唑基)]苯。

性核素,回收率均在 90% 以上。这种浓集方法与高分辨率的 Ge(Li)探测器^[138]相配合,能实现海水样品中多种放射性核素的同时测定。对海洋生物样品,如各种海藻,则能将样品灰压制成适合于测量的几何形状后用 Ge(Li)探测器和多道脉冲高度分析器进行多种核素的同时测定^[139]。

对控制放射性废液排放及放射生态研究两种目的而进行海洋放射性(裂变产物和活化产物)分析的一般程序如图 3、图 4 所示^[19]。

放射性核素: ^{60}Co 、 ^{65}Zn 、 $^{88,90}\text{Sr}$ 、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 $^{103,106}\text{Ru}$ 、 $^{134,137}\text{Cs}$ 、 $^{141,144}\text{Ce}$

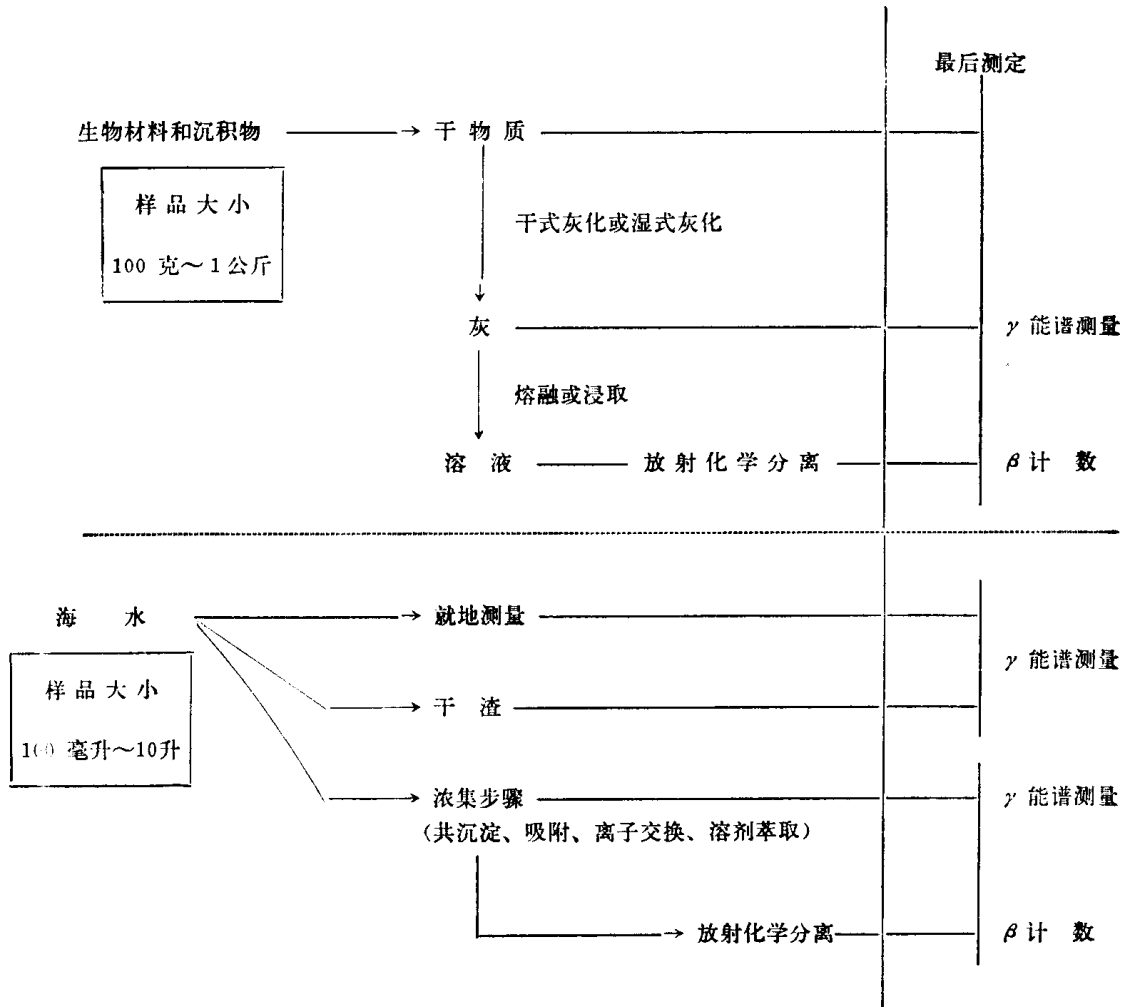


图 3 在废液排放控制区周围放射性核素分析的一般程序

4. 超 铀 元 素

鲍恩(Bowen)等人^[140-144]对海洋环境中的超铀元素做了一系列的调查研究工作。海洋环境中可能存在的超铀元素有镎(^{237}Np), 钚(^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Pu), 镅(^{242}Am), 锔(^{242}Cm)和锎(^{252}Cf); 其中污染水平最高、调查得最多的是钚。

自 1963 年以来, 已对各大洋的 ^{239}Pu 进行了调查, 浓度变化范围为 $0.1 \times 10^{-3} - 3.0 \times 10^{-3}$ 微微居里/升^[141, 145-147]。1973 年, 今井^[147]报道了北太平洋海水中 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 的放射性比值为 0.2~0.7。1974 年, 诺施金(Noshkin)等人^[148]报道了大西洋海水中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$

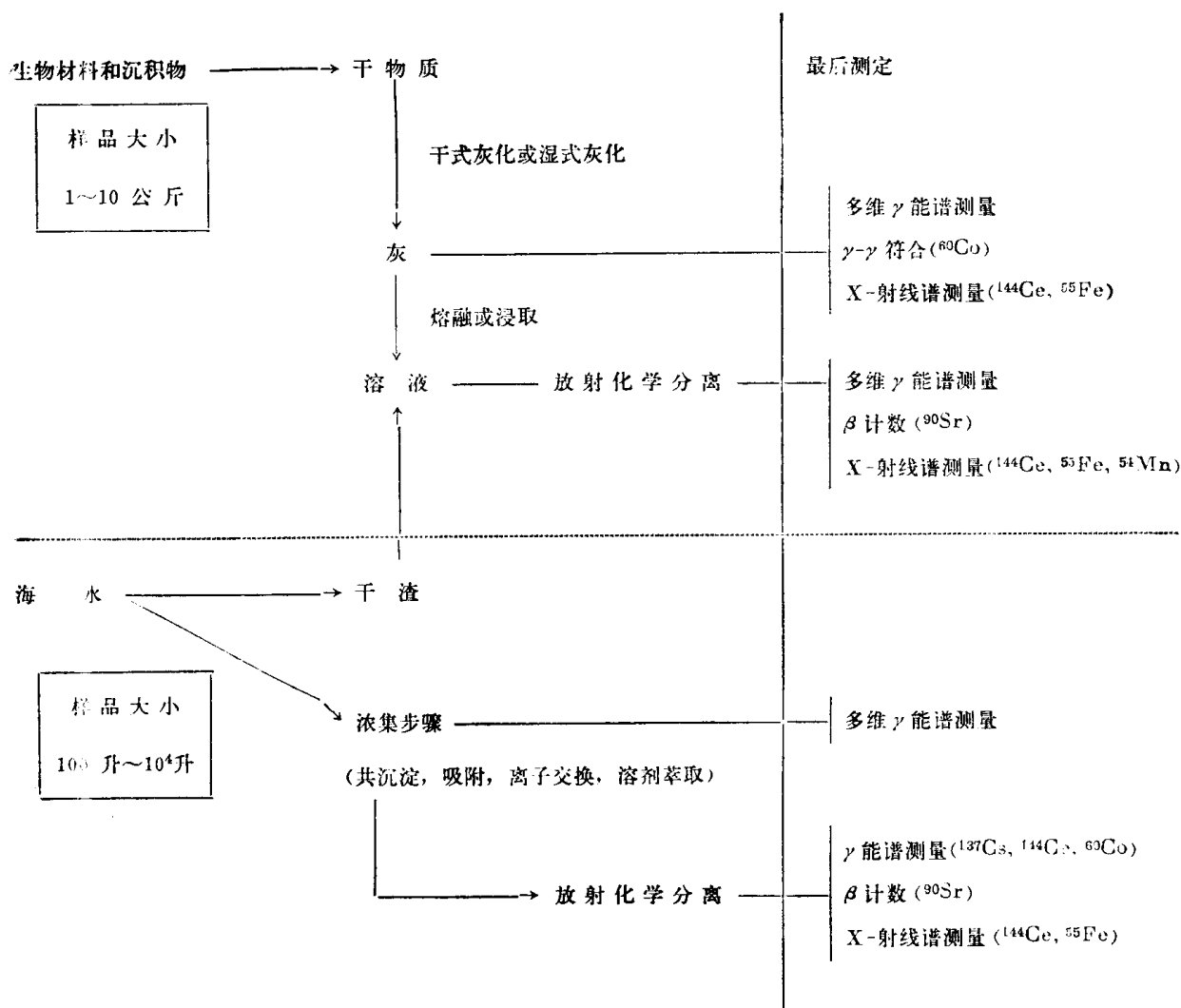
放射性核素： ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce 、 ^{60}Co 、 ^{55}Fe 、 ^{54}Mn 等

图4 放射生态研究中低水平放射性核素分析的一般程序

的放射性比值为0.11~0.24。内维西(Nevissi)等人^[149-151]对世界上钚污染最严重的地区——太平洋比基尼和埃尼威托克岛礁湖海水和海洋生物样品中的 $^{239,240}\text{Pu}$ 进行了调查,水样钚的污染水平为0.020~0.085微微居里/升;生物样品中钚的含量为0.45~600微微居里/公斤(湿)。海水中 ^{241}Am 的浓度比 ^{239}Pu 还要低一个数量级^[152]。达顿(Dutton)^[153]报道,在英国温茨凯尔核燃料后处理工厂放射性废液排放控制区已检测到 ^{242}Cm 。至于 ^{252}Cf ,还未见报道。

通常,对海水中 ^{239}Pu (伴有少量 ^{238}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Pu)的分析先用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 MnO_2 共沉淀或将Pu直接吸附在用 MnO_2 浸渍过的采样盒上预浓集;继之用阴离子交换法或三辛基甲基氯化铵(Aliquat-336)、三辛胺(TOA)、1-苯基-3-甲基-4-苯酰-吡啶啉酮-二甲苯等溶剂萃取法进一步纯化;最后在铂盘上电镀制源,用金硅面垒型探测器进行 α 能谱测量。对海洋生物样品,先用不同比例的硝酸-硫酸-高氯酸湿式灰化;对沉积物样品,则先用过硫酸钾熔融法将钚氧化物转化为可溶形式,再接海水程序。化学产额可用 ^{236}Pu 作为示踪剂进行测定。利文斯顿(Livingston)等人还采用 ^{236}Pu 和 ^{242}Pu 双示踪技术研究了从大体积海水样品中分离