

海水、海洋生物和沉积物中 ^{65}Zn 的测定

邹汉阳 吴世炎 陈进兴

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门)

摘 要

本文详细研究离子交换—电沉积法制源和离子交换—沉淀法制源, 测定海水、海洋生物和沉积物中 ^{65}Zn 的方法. 化学回收率和放化回收率基本一致, 对于海洋生物和沉积物样品大于90%, 对于海水样品在85%左右. 本方法对主要放射性核素(^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{106}Ru , ^{95}Zr 等)的去污因子均大于 10^3 . 在海水样品预富集和电沉积制源方面作了较好的改进. 可以认为是一种比较简便、快速测定海洋环境样品中 ^{65}Zn 的放射化学分析法.

一、前 言

^{65}Zn 是反应堆结构材料和冷却水中的杂质因中子活化而产生的半衰期较长(245天)的放射性核素, 是随核电站及核动力船只的废水进入海洋的重要放射性核素之一. 当 ^{65}Zn 进入海洋后, 将造成海域的污染, 并为许多海洋生物所浓缩. 它在浮游生物中的浓缩因子达 10^4 — 10^5 , 在鱼类中达 10^2 — 10^3 , 在甲壳类、软体类生物中达 10^3 — 10^5 . 另外, 海水中的悬浮颗粒吸附 ^{65}Zn 沉积于海底, 也会使海底生物含有 ^{65}Zn . 因此, 研究海洋环境中 ^{65}Zn 的测定方法对海洋环境污染监测及放射生态学和海洋学研究都具有实际意义.

测定海洋环境样品中的 ^{65}Zn , 通常采用 β 谱仪. 海水样品经预浓缩后, 直接在多道 β 谱仪上测其 β 放射性. 海水中 ^{65}Zn 的预浓缩可采用二氧化锰、活性炭吸附, 氢氧化物共沉淀以及无机离子交换剂亚铁氰化钴 $\text{ZrFe}(\text{CN})_6$. 吸附等方法. 生物样品灰或沉积物干样品则可直接在多道 β 谱仪上测定. 由于 ^{59}Fe 和 ^{60}Co 对 ^{65}Zn 的测量有较大干扰, 故应考虑使用高分辨率的 $\text{Ge}(\text{Li})$ 探测器或多维 β 射线谱仪. 也可采用X射线与 β 射线符合方法测定 ^{65}Zn . 这些方法均需昂贵的仪器, 目前难于普及.

测定 ^{65}Zn 还可利用放化分离手段使 ^{65}Zn 与干扰放射性核素分离, 然后用 $\text{NaI}(\text{Tl})$

本文1982年8月26日收到.

参加本工作的还有: 孙结实、郭凤飞、林绍盟、施纯坦等同志

探测器和自动定标器测定其 β 放射性,或用低本底 β 测量仪测定之。采用离子交换^[1-3]或溶剂萃取法均可使 ^{65}Zn 与大多数干扰离子相互分离。这些方法所采用的仪器较为简单,易于普及。但目前尚未见有同时适于海洋环境三种主要介质,即海水、海洋生物和沉积物中 ^{65}Zn 的放化分析法的报道。

本文研究了海水、海洋生物和沉积物中 ^{65}Zn 的测定方法。试验了样品的前处理,阴离子交换分离以及电沉积法制源和沉淀法制源的条件和影响因素。提出了用于样品分析的阴离子交换——电沉积法制源和阴离子交换——沉淀法制源的放化分析程序。当采用低本底 β 测量时,本文提出的电沉积制源法可得到薄而均匀的测量源,与国内外同类方法^[4]相比,在电解液、电流密度和电解时间等方面均有较大的改进。

二、实验部分

(一) 方法原理

^{65}Zn 在盐酸溶液中(0.5*N*以上)以 ZnCl_4^{2-} 络合阴离子存在,因而可被强碱性阴离子交换树脂吸附,在2*N*盐酸中其吸附能力最大。大多数阳离子如碱金属、碱土金属和稀土元素以及铬、锰、钴、镍、铜、镉、钨在此酸度下都不被吸附。铁虽然可被吸附,但用0.5*N*盐酸溶液洗提可将其除去。

基于上述原理,将海水、海洋生物和沉积物经预处理得到的2*N*盐酸溶液通过强碱性阴离子交换树脂柱,使 ^{65}Zn 吸附在树脂柱上,大多数阳离子则穿过树脂柱而与 ^{65}Zn 相分离。用0.5*N*盐酸溶液将铁洗脱除去后,再用0.005*N*盐酸或3*N*硝酸将 ^{65}Zn 洗脱下来,最后用电沉积法或沉淀法制源,称重、计数。

(二) 主要仪器与设备

1. FJ-328G₁ 三用闪烁探头
2. FH-408 自动定标器
3. FJ-332 β 低本底 β 测量仪
4. JWY-30B 晶体管稳压电源
5. LXJ-64-01 电动离心机
6. TG-328A 电光分析天平
7. 可拆式有机玻璃电解槽: 内径 15mm.
8. 可拆式有机玻璃漏斗
9. 自制铅室: 用于屏蔽 FJ-328G₁ 三用闪烁探头, 本底为 180—200 cpm.
10. 离子交换柱: 内径 17mm, 树脂床高度 150mm.

(三) 主要试剂

1. 锌载体溶液 (10mgZn⁺²/ml): 称取 2.1 克锌粒, 溶解于一定量的 6 盐 *N* 酸中,

滤去不溶物，转入200ml容量瓶，用0.1*N*盐酸稀释至标线并混匀。

标定：准确吸取上述溶液1.00ml置于50ml烧杯中，加入20ml 1*N*硝酸，1ml饱和草酸溶液，3ml锌沉淀剂，搅拌2分钟，放置十分钟，抽滤，接着用10ml 1*N*硝酸和10ml无水酒精洗涤，沉淀于110℃烘十分钟，冷却至室温后称重，计算锌载体的浓度。

2. 锌沉淀剂：称取30.5克硫氰酸铵和27克二氯化汞溶于水，稀释至500ml，贮于试剂瓶中。

3. 饱和草酸溶液。

4. 盐酸溶液：0.005*N*、0.5*N*、2*N*、6*N*。

5. 硝酸溶液：1*N*、3*N*。

6. 氢氧化钠溶液：1*N*、10*N*。

7. 电解液：称取100克氯化铵，15克醋酸钠，0.5克明胶，溶于500ml水中，滤去不溶物，滤液贮于试剂瓶中。

8. 无水乙醇。

9. 717苯乙烯强碱性阴离子交换树脂（×7，80—180目，上海树脂厂）。

树脂的处理及装柱：将80—180目的树脂用水漂洗几次，倾去水层及漂浮物，依次用1*N*氢氧化钠、水和2*N*盐酸处理之，接着以湿法装柱，以备吸附之用。

树脂再生：树脂用过之后，依次用30ml水，1*N*氢氧化钠、水、2*N*盐酸流经交换柱，即可重新使用。

（四）分析程序

1. 海水、海洋生物和沉积物的前处理

（1）海水：取10升已酸化的澄清海水，加入0.5ml酚酞溶液，1.00ml锌载体溶液。在搅拌下慢慢加入10*N*氢氧化钠至溶液变成微红，再搅拌数分钟，放置二小时，吸去上清液。用浓盐酸使沉淀刚好溶解，再加适量的浓盐酸调成2*N*盐酸溶液，待阴离子交换分离。

（2）海洋生物：称取10克研细、混匀、测过稳定锌含量的生物灰，置于250ml瓷蒸发皿中，加入1.00ml锌载体溶液（如采用电沉积方法制源，样品中稳定锌含量大于10mg，可不加入锌载体）和30ml 6*N*盐酸，在电炉上慢慢蒸至近干，然后用30ml 2*N*盐酸溶解后转入离心管离心，残渣再用15ml 2*N*盐酸洗涤两次，离心后弃去残渣，合并三次上清液，待阴离子交换分离。

对于海带灰，因浸出液离心后仍然有许多细小的固体悬浮于溶液中，在离子交换时会使交换柱堵塞。为防止此现象的发生，在用6*N*盐酸蒸至近干后，加入2—3克氯化钠，再用2*N*盐酸溶解蒸干物。这样，离心后即可得到澄清的溶液，不致使交换柱发生堵塞现象。

（3）沉积物：称取10克研细、混匀、测过稳定锌含量的海底沉积物干样品，置于250ml高型烧杯中，加入1.00ml锌载体溶液和50ml 2*N*盐酸，在沸水浴上边搅拌边加热浸取半小时，然后转入离心管离心，倾出上清液，用30ml 2*N*盐酸将离心管中的残渣全部转入原烧杯中，再在沸水浴上边搅拌边加热浸取半小时，离心分离后，再用15ml 2*N*盐酸洗

涤残渣两次,再离心分离之.将上清液和洗液合并待阴离子交换分离.

2. 离子交换分离

将上述三种样品前处理所得 2 N 盐酸溶液,以 3—5 毫升/分的流速通过离子交换柱,然后以相同的流速用 100ml(对底质用 150ml,对海水用 70ml) 0.5N 盐酸洗涤树脂柱,再用 65ml 0.005N 盐酸或 50ml 3 N 硝酸洗脱,将洗出液收集于 100ml 烧杯中,在电炉上慢慢蒸干(如用 0.005N 盐酸洗脱,并用沉淀法制源,则不用蒸干).

3. 制源

(1) 电沉积法制源:将除去表面氧化物和油污、烘干、称重过的铜片(直径 18mm,厚 0.2mm)装入电解槽底座,垫上聚乙烯软质垫圈,旋紧电解槽.用 5 ml 电解液溶解离子交换淋洗液的蒸干物,将溶液转入电解槽,再用 2.5ml 电解液洗涤烧杯两次,并转入电解槽,再加入 1 ml 无水(或 95%)酒精(由于该电解液中含有明胶,电镀过程中产生的气体形成的气泡不易消失,加入酒精后即可消除泡沫,避免电解液溢出槽外),以铜片为阴极,白金丝为阳极,在电流密度为 200mA/cm²的条件下电镀 1 小时.电镀结束后,依次用水和无水酒精洗净铜片,在红外灯下烘干、称重,计算化学回收率.

(2) 沉淀法制源:本方法如不用电沉积方法制源,也可采用沉淀法制源.对用 0.005N 盐酸淋洗交换柱的流出液,加入 1 ml 饱和草酸溶液和 5 ml 锌沉淀剂,搅拌 2 分钟,放置 10 分钟后抽滤,用 10ml 水和 10ml 无水乙醇洗涤后,沉淀在 110°C 烘 10 分钟,冷至室温后称重,计算化学回收率.若用 3 N 硝酸淋洗交换柱,因往流出液中加沉淀剂不会产生沉淀,因此必须将流出液蒸至近干,再用 20ml 1 N 硝酸溶解蒸干物,然后按上述步骤操作.

4. 测量与计算

将电沉积法或沉淀法制得的放射源,在低本底β测量仪或在连结自动定标器的并用铅室屏蔽的 NaI(Tl)闪烁探测器上计数.按下式计算分析结果:

(1) 海水:

$$A(\text{pci/l}) = \frac{I}{2.22\eta \cdot Y \cdot V}$$

(2) 海洋生物:

$$A(\text{pci/kg鲜重}) = \frac{I \cdot M}{2.22\eta \cdot Y \cdot W}$$

(3) 海底沉积物:

$$A(\text{pci/g干重}) = \frac{I}{2.22\eta \cdot Y \cdot W}$$

式中: A ——样品中⁶⁵Zn的放射性强度; I ——被测样品的净计数率(计数/分); η ——计数效率(%); Y ——锌的化学回收率(%); V ——分析时所取海水样品体积(升), W ——分析时所取海洋生物灰重(克)或沉积物重(克); M ——海洋生物的灰鲜比(克灰/公斤鲜重).

三、结果和讨论

(一) 氢氧化钠用量对Zn共沉淀率的影响

取100ml已酸化的澄清海水,加入1.00 ml Zn载体溶液(10mg/ml)及 ^{65}Zn 示踪剂,加三滴酚酞指示剂,在搅拌下慢慢加入1N氢氧化钠溶液至呈微红色后,再准确加入不同量的1N氢氧化钠溶液,搅拌后静置澄清,离心后弃去上清液,测沉淀的放射性,求出Zn的共沉淀率.结果列于表1

表1 氢氧化钠用量对Zn共沉淀率的影响

再加入的氢氧化钠 (ml)	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00
共沉淀率(%)	99.1	99.2	98.7	100.3	98.0

实验结果表明,加入的氢氧化钠用量只要使溶液呈微红色,即可定量地回收(富集) ^{65}Zn .对10升海水,加入10N氢氧化钠至酚酞变色,同样能定量富集 ^{65}Zn .

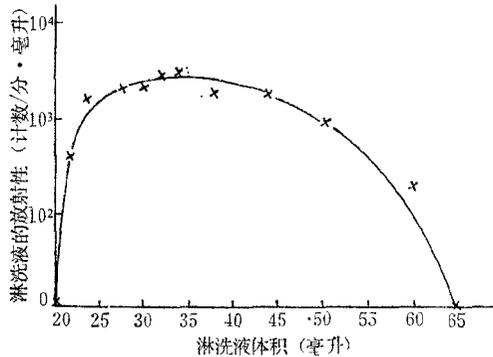


图1 0.005N盐酸对 ^{65}Zn 的淋洗曲线

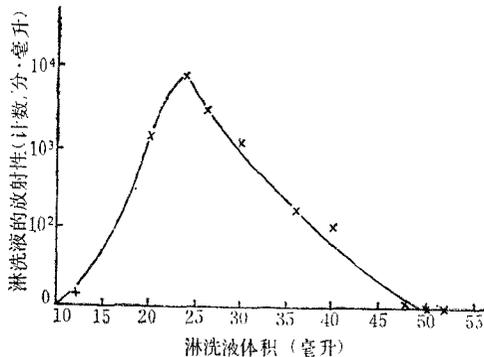


图2 3N硝酸对 ^{65}Zn 的淋洗曲线

(二) 离子交换淋洗剂的选择

0.005*N* 盐酸或 3*N* 硝酸都可作为 ^{65}Zn 的淋洗剂。我们分别用这两种淋洗剂进行 ^{65}Zn 的洗脱实验, 结果证明这两种淋洗剂都可有效地从树脂柱上洗脱 ^{65}Zn 。实验结果见图 1、图 2。

从上述结果看到, 用 65ml 0.005*N* 盐酸或 50ml 3*N* 硝酸即可定量地将吸附在树脂柱上的 ^{65}Zn 洗脱下来。为节省试剂和减少危害, 我们认为选用 0.005*N* 盐酸作为 ^{65}Zn 的洗脱液更为合适。

(三) 离子交换流速对 Zn 回收率的影响

进行了吸附阶段流速对 Zn 回收率的影响实验, 以确定溶液通过交换柱的合适流速。结果列于表 2。

表 2 流速对锌回收率的影响

序 号	流 速 (毫升/分)	回 收 率 %
1	1	101
2	2	101
3	3	103
4	5	100

实检结果表明, 当流速达到 5 毫升/分时, 仍可定量地回收 Zn (由于在没有加压或抽真空的条件下, 溶液通过该交换柱的最大流速只能达到 5 毫升/分, 因此本实验只列出流速为 5 毫升/分以下的的数据)。故本实验采用 3—5 毫升/分的流速, 完全可以保证 ^{65}Zn 的定量回收。

(四) 电沉积法制源

1. 电解液的选择: 氨三乙酸、酒石酸钾钠、氯化铵-醋酸钠或氨三乙酸-焦磷酸盐溶液等都用作镀锌的电解液。本实验选用酒石酸钾钠和氯化铵-醋酸钠电解液进行锌的电镀试验。结果表明, 这两种电解液用于镀锌都能获得结合牢固、厚度薄、分布均匀的镀层。但由于采用氯化铵-醋酸钠电解液只需 1 小时就能定量地沉积 ^{65}Zn , 而采用酒石酸钾钠电解液则需 2.5 小时, 故本实验选用前者。这比国内外已报道过的方法⁽¹¹¹⁾大大节省了电解时间。

2. 电流密度和电镀时间对 Zn 沉积率的影响: 对氯化铵-醋酸钠电解液进行了电流

1) 四川大学放射化学教研室, 海产品中 ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn 的联合测定 (1978)。

密度和电镀时间对Zn沉积率的影响实验,结果如表3、4所示。在电流密度200mA/cm²的条件下电镀1小时,沉积率为95%左右,基本上达到定量沉积⁶⁵Zn的要求。

表3 电流密度对Zn沉积率的影响
(电镀时间均为1小时)

序 号	电 流 密 度 (mA/cm ²)	沉 积 率 (%)
1	80	63
2	120	84
3	180	90
4	200	96
5	250	83

表4 电镀时间对Zn沉积率的影响
(电流密度均为200mA/Cm²)

序 号	时 间 (分)	沉 积 率 (%)
1	30	76
2	60	96
3	90	95
4	120	96

表5 不同锌载体量对锌沉积率的影响

序 号	加 入 锌 载 体 量 (mg)	沉 积 率 (%)
1	9.5	95
2	19.0	95
3	28.5	98
4	38	100

3. 不同锌载体量对Zn沉积率的影响: 在 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下电镀1小时, 测定了不同锌载体量对Zn沉积率的影响, 结果列于表5. 结果表明, 当加入10—40mg锌载体, 都可获得满意的沉积率.

(五) 沉淀法制源

如果最终测量系测定样品的 γ 放射性, 则可采用沉淀法制源. 对于 ^{65}Zn 可采用硫氰酸汞铵作沉淀剂, 沉淀物的化学式为 $\text{ZnHg}(\text{CNS})_2$.

根据有关资料介绍, 沉淀过程中在冰浴条件下进行. 我们进行了在室温和冰浴条件下的沉淀试验. 结果表明, 在室温和冰浴条件下都能达到 ^{65}Zn 的定量沉淀.

我们还进行了不同硝酸浓度对 ^{65}Zn 沉淀率的影响试验. 实验证明, 在1—3N硝酸介质中, 均能使 ^{65}Zn 定量地沉淀. 但在3N硝酸中进行沉淀, 必须立即过滤, 否则将使 ^{65}Zn 的沉淀率大大降低. 10分钟后过滤, 其沉淀率只有55%, 半小时后, 几乎所有沉淀物都溶解了.

此外, 我们还进行了放置时间对 ^{65}Zn 沉淀率的影响实验. 在1N硝酸介质中, 沉淀放置时间在10分钟至2.5小时, 对锌的沉淀率影响不大, 但放置过夜, 则沉淀率仅有60%左右.

以上实验结果表明, 电沉积法和沉淀法制源均能获得满意的结果. 如果最终使用低本底 β 测量仪测量, 采用电沉积法制源, 可获得薄而均匀的测量源, 减少自吸收, 提高计数效率. 如果最终使用低本底 γ 谱仪测量, 则可采用简单的沉淀法制源.

表6 全程化学回收率和放化回收率的测定

序 号	样 品	淋 洗 剂	制 源 方 法	化学回收率(%)	放化回收率(%)
1	海 水	3N HNO ₃	电 沉 积	86.8±3.4	86.3±2.8
2	鱼	3N HNO ₃	电 沉 积	93.8±4.1	93.9±3.4
3	淡 菜	3N HNO ₃	沉 淀 法	102±1.3	102±1.7
4	海 带	3N HNO ₃	沉 淀 法	102±1.1	100±1.7
5*	海 带	0.005N HCl	沉 淀 法	101	95.2
6	沉 积 物	3N HNO ₃	沉 淀 法	99.5±2.3	92±2.6
7	沉 积 物	0.005N HCl	沉 淀 法	99.9±0.2	92±1.1
8*	沉 积 物	3N HNO ₃	电 沉 积	103±6.6	95.5±3.1

*表中数据除5号为一份样品的测量结果, 第8号为四份样品的测量结果外, 其余均为六份样品的测量结果的平均值和标准偏差.

(六) 全程化学回收率和放化回收率的测定

取10升海水, 10克生物灰和10克海底沉积物干样品, 分别加入 1.00 ml Zn 载体溶液和0.05ml⁶⁵Zn 溶液(大约2000cpm), 按推荐的样品分析程序, 进行了全程化学回收率及放化回收率的测定. 实验结果列于表 6.

(七) 去污因子的测定

根据样品分析程序, 对主要放射性核素⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、⁶⁰Co、⁹⁵Zr、¹⁰⁶Ru、⁵⁹Fe进行了去污试验, 结果列于表 7. 实验证明, 按照推荐的分析程序, 对主要放射性核素的去污效果是满意的, 都达 10^3 以上.

表 7 若干放射性核素的去污因子

序 号	核 素	去 污 因 子
1	⁵⁹ Fe	1.0×10^4
2	⁹⁰ Sr	3.2×10^8
3	¹³⁷ Cs	1.0×10^4
4	⁶⁰ Co	1.0×10^4
5	⁹⁵ Zr	1.0×10^8
6	¹⁰⁶ Ru	2.1×10^3

(八) 方法的灵敏度

当样品用量为10升或10克, 仪器和试剂本底的计数时间为240分, 仪器和试剂本底计数率为1.55计数/分, 仪器和试剂本底的标准误差 $\sigma=0.08$ 计数/分, $4\sigma=0.32$ 计数/分, 仪器的探测效率为20%, 化学回收率为90%时, 本方法的灵敏度为0.08 微微居里/升或0.08 微微居里/克.

(九) 实验样品中⁶⁵Zn含量的测定

1. 海底沉积物中⁶⁵Zn含量的测定: 取 30 克厦门海区 海底沉积物干样品, 按推荐的分析程序(用电沉积法制源), 用低本底 β 测量仪测定了样品中⁶⁵Zn的含量, 测量结果与本底计数非常接近.

2. 人工合成谷物灰浸出液中⁶⁵Zn含量的测定: 该溶液是中国医学科学院放射医学研究所食品组配制的人工合成谷物灰浸出液, 内含谷物中常见的23种稳定元素和¹⁴⁴Ce、

^{60}Co 、 ^{239}Pu 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{59}Fe 、 ^{65}Zn 、U、Th、Ra等十一种放射性核素, 各种放射性核素含量在 10^{-12} — 10^{-10} 居里, 铀、钍含量不超过5微克(该溶液密封在安瓿瓶内, 每支为5毫升)。

按推荐的分析程序(用电沉积法制源), 用低本底 β 测量仪测定了该溶液中 ^{65}Zn 的含量, 结果列于表8(因为没有 ^{65}Zn 标准溶液, 故未标定仪器的计数效率, 所以测量结果以样品的净计数cpm表示)。

表8 人工合成谷物灰浸出液 ^{65}Zn 含量的测定

序 号	化 学 回 收 率 (%)	样 品 净 计 数 (cpm)
1	95.8	1.3
2	89.4	1.1
平 均	92.6 ± 4.5	1.2 ± 0.14

四、结 语

本文详细地研究了离子交换-电沉积法制源和离子交换-沉淀法制源, 测定海水、海洋生物和沉积物中 ^{65}Zn 的方法。所推荐的分析程序, 无论是以0.005*N*盐酸还是以3*N*硝酸作淋洗剂, 也无论是用电沉积法制源还是以沉淀法制源, 都能得到满意的结果。对于海洋生物和海洋沉积物样品, 锌的化学回收率和放化回收率都在90%以上, 对于10升海水样品, 则在85%以上。对于上述三种样品, 其化学回收率和放化回收率一致, 重现性好, 方法精密度为 $\pm 3\%$ 。对主要放射性核素的去污因子均在 10^3 以上。方法操作简便、快速, 不必使用昂贵的低本底 f 谱仪。本文在电沉积制源方面作了较大的改进, 可制得满足低本底 β 测量要求, 薄而均匀的测量源。推荐的分析程序基本满足海洋环境放射性调查需要。

参 考 文 献

- [1] Boni, A. L., *Anal. Chem.*, **32**(1960), 599—604.
- [2] Setser, J. L., et al., *Talanta* **12**(1965), 903—911.
- [3] Shah, S. M., et al., *Curr. Sci. (India)*, **41**(1972), 659—663.
- [4] David, A. Rigney, *Nature*, **201**(1964), 1021.