

基于 MnO_2 共沉淀的海水中 ^{234}Th 的分析方法

毕倩倩, 杜金洲*, 黄德坤, 张耀玲

华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062

摘要: 利用室内模拟 MnO_2 共沉淀和直接 β 计数分析海水中 ^{234}Th 。实验中对模拟条件进行了优化, 结果表明: 共沉淀滤膜选择混合膜时, 实验流程空白计数率稳定在 $(0.50 \pm 0.04) \text{ min}^{-1}$; 共沉淀前若酸化, 会破坏海水中 U 和 CO_3^{2-} 络合作用, 导致 U-Th 分离效果减弱; 共沉淀时最佳 $\text{pH}=10.0$; 海水中添加碳酸盐能明显降低海水中 U 的共沉淀效率; 增大沉淀剂的用量, 会一定程度改善 U-Th 的分离效果, 每升海水中加入 1.2 mg KMnO_4 和 $3.0 \text{ mg MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 时最佳。本实验方法已经将模拟条件的结论结合实际情况应用到东海天然海水中 ^{234}Th 的分析, 该方法的全程回收率为 $(36.0 \pm 5.2)\% (n=3)$ 。

关键词: ^{234}Th ; MnO_2 共沉淀; β 计数

中图分类号: P734 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2013)01-0054-07

doi: 10.7538/hhx.2013.35.01.0054

Analysis Method of ^{234}Th in Seawater by MnO_2 Co-Precipitation

BI Qian-qian, DU Jin-zhou*, HUANG De-kun, ZHANG Yao-ling

State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research,
East China Normal University, Shanghai 200062, China

Abstract: This paper mainly focuses on analysis of ^{234}Th in seawater by using MnO_2 co-precipitation and β counter. In lab study, several conditional experiments, such as the selection of filter membrane, pH , whether acidification before co-precipitation, carbonate concentration and the usage amount of MnO_2 , were performed. If the mixed cellulose ester membrane was used for sample counting on gas-flow β counter, it makes the blank count rate to be around $(0.50 \pm 0.04) \text{ min}^{-1}$. Acidification can promote the precipitation of uranium because it can destroy the complexation of uranium with CO_3^{2-} . At $\text{pH}=10.0$, the separation effect of ^{234}Th from ^{238}U solution is good. Moreover, carbonate can coordinate uranium and make uranium kept in solution. Besides, the efficiency is increased when more MnO_2 is added. The best reagent amount is 1.2 mg KMnO_4 and $3.0 \text{ mg MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ per liter of sample in this study. We have applied this method combined with the actual situation to analyze ^{234}Th in seawater samples from East China Sea. The recovery of ^{234}Th is around $(36.0 \pm 5.2)\% (n=3)$.

收稿日期: 2012-03-02; 修订日期: 2012-12-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41240038; 41021064)

作者简介: 毕倩倩(1988—), 女, 安徽淮南人, 硕士研究生, 从事海洋同位素化学研究

* 通信联系人: 杜金洲, 男, 博士, 教授, Email: jzdu@sklec.ecnu.edu.cn

Key words: ^{234}Th ; MnO_2 co-precipitation; β counting

海水中 ^{234}Th ($t_{1/2} = 24.1 \text{ d}$) 由其母体 ^{238}U ($t_{1/2} = 4.5 \times 10^9 \text{ a}$) 不断进行 α 衰变产生^[1-2]。开阔大洋水体中的 ^{238}U 主要以溶解态的 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 形式存在^[3], 而海水中 ^{234}Th 主要以水解态 $\text{Th}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$ 存在, 它极易吸附于颗粒物上从溶解相中清除迁出, 造成水体中 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 的放射性不平衡, 两者放射性不平衡的程度就成为衡量颗粒物循环与输出强度的定量指标^[2-4]。

由于海水中 ^{234}Th 的化学浓度很低, 相对常规的化学方法来说, 放射性测量技术就成为较有效的手段。 ^{234}Th 的测量方法有以下两种: (1) β 计数法: ^{234}Th 通过 β 衰变成 $^{234}\text{Pa}^m$, $E_{\max} = 273 \text{ keV}$ 能量较低难以直接测量; 而子体 $^{234}\text{Pa}^m$ 通过 β 衰变生成 ^{234}U , $E_{\max} = 2.271 \text{ MeV}$, 半衰期仅 1.17 min , 因此 ^{234}Th 很快就与 $^{234}\text{Pa}^m$ 达到平衡; 通过测量子体 $^{234}\text{Pa}^m$ 的 β 射线强度即为 ^{234}Th 的放射性活度; (2) γ 能谱法: ^{234}Th 存在 γ 跃迁, 能量 63.29 keV , 分支比为 4.84% , γ 能谱法的优点是避免化学分离步骤, 但是由于计数效率低, 往往需要通过 Mn -纤维从几百升海水中富集 ^{234}Th , 该方法不适合船载分析, 而且样品无法获得高的时空分辨率。所以, 一般情况下选择 β 计数法测量。

海水中 ^{234}Th 通常用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 MnO_2 共沉淀方法来富集。前者是最早使用的从海水中提取 ^{234}Th 的方法^[4], 一般适用于小体积 (20 L), 该方法的缺点是 ^{238}U 也会随着 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀下来, 而且沉淀效率不稳定^[5], 得到的计数中包含有 ^{238}U 内增长衰变成 ^{234}Th 。但是在采样和预浓缩过程后马上通过化学分离步骤从 U 中提取 Th , 可以将内增长校正到最小^[4]。相对而言, MnO_2 对 Th 有更强的选择性, 而且可适用于从更小体积 (2 L) 海水中进行 ^{234}Th 富集。但是后一方法要考虑: MnO_2 沉淀完全需要很长的时间。为了缩短过滤沉淀所需要的时间, 可以通过加入沉淀剂后水浴加热来实现^[6]。但该方法仅适应将测量仪器带上船, 即要求采样到测量时间间隔要尽量短, 避免共沉淀下来的 ^{238}U 内增长带来误差。实际上, 大多数情况下船时紧张、仪器有铅室等因素不方便将仪器带上船。

本工作探讨在 β 计数器不适宜船载、只能将样品带回实验室进行测量的情况下, 关于海水中 ^{234}Th 分析方法的可行性。由于采样和测量中

间会隔一段时间, 那么就有必要校正由共沉淀下来 ^{238}U 内增长成 ^{234}Th 的干扰。为此, 在设计实验时考虑 ^{238}U 尽可能少随着 MnO_2 共沉淀, 对共沉淀之前是否需要酸化、共沉淀时 pH 的选择、添加碳酸盐和 MnO_2 共沉淀的量进行研究, 并拟将结论应用于东海天然海水的分析。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

硝酸铀酰, 分析纯, 上海同济微量元素研究所, 取一定量硝酸铀酰固体 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烘约 12 h 制成 U_3O_8 固体粉末。准确称取一定量的 U_3O_8 固体粉末, 用 6 mol/L HCl 加热溶解, 冷却后, 配制一定活度的 ^{234}Th 标准溶液备用^[7]。盐酸、氯化锰、高锰酸钾、碳酸铵、碳酸氢铵均为市售分析纯试剂。

MPC 9604 超低本底 α/β 计数器, 美国 Protean 仪器公司, 测量盘直径 50 cm 。

1.2 实验流程

采集 4 L 海水用 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 混合纤维素酯膜过滤, 收集滤液于洁净的塑料量杯中, 加入少量氨水调节其 pH 约为 9 , 先加入 $0.5 \text{ mL } 3.0 \text{ g/L KMnO}_4$ 溶液搅拌, 待溶液均匀呈现淡红色, 再加入 $0.5 \text{ mL } 8.0 \text{ g/L MnCl}_2$, 不断搅拌, 此时产生 MnO_2 沉淀, 溶液呈棕色。 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热 2 h 后, 静置, 冷却至室温后, 将沉淀过滤在孔径为 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ 、直径为 47 mm 的混合纤维素酯膜上。将滤膜在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘 24 h , 放入 α/β 计数器测量盘上, 盖上两层铝箔, 上机测量, 60 d 内每隔 12 d 重新测量样品。

1.3 滤膜本底、全流程空白实验和全流程回收率的确定

实验中对于收集海洋颗粒物的 5 种滤膜本底进行了比较, 分别是: 国产玻璃纤维膜 (直径 47 mm , 孔径 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$, 杭州制造)、Whatman 玻璃纤维膜 (直径 47 mm , 孔径 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$, 英国 Whatman 公司制造)、醋酸纤维膜 (直径 47 mm , 孔径 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$, 杭州制造)、混合纤维素酯膜 (直径 47 mm , 孔径 $0.45 \text{ }\mu\text{m}$, 杭州制造)、PC 核孔膜 (直径 47 mm , 孔径 $0.40 \text{ }\mu\text{m}$, 美国 Millipore 公司制造)。滤膜的本底是直接将滤膜放在测量盘上测量得到。

用 Milli-Q 水模拟海水, 其它条件保持一致时做全流程空白实验。

用 Milli-Q 水中添加 $0.100 \text{ Bq } ^{234}\text{Th}$ 标准溶

液(含母体 ^{238}U)模拟海水,不断搅拌,静置 6~12 h 达到平衡,其他条件保持一致,通过实际得到 ^{234}Th 的活度与添加的已知活度的比值即为全流程回收率。

1.4 优化实验条件

在具体海水实验过程中,U 和 Th 有可能均随 MnO_2 共沉淀下来。因此,通过设计实验,优化条件,以尽可能的增大 $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 分离比和增大 ^{234}Th 的回收率。以下实验均是通过 Milli-Q 或者氯化钠水溶液中添加已知活度 ^{234}Th 标准溶液(含母体 ^{238}U)来模拟海水。

1.4.1 酸化对 U-Th 分离的影响 为确定在共沉淀之前是否需要酸化海水,取 6 份体积均为 4 L Milli-Q 模拟海水,前 3 份不加盐酸酸化,后 3 份加盐酸酸化至 $\text{pH}\approx 2$,多次测定各样品净 β 计数率,观察有何变化。

1.4.2 pH 对 U-Th 分离的影响 为了确定共沉淀时的最佳 pH 值,取 8 份(分两组,每组 4 份)体积为 4 L 0.7 mol/L NaCl 溶液模拟海水,且在不酸化条件下,用氨水调节共沉淀时 pH 值分别为

9.0、10.0,多次测定各样品中 β 净计数率,观察有何变化。

1.4.3 碳酸盐对 U-Th 分离的影响 为了证实添加碳酸盐是否会促进 U-Th 分离,取 12 份(分 3 组,每组 4 份)体积为 4 L 0.7 mol/L NaCl 溶液模拟海水,且在不酸化条件下,分别加入 38.4 g、3.84 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 33.6 g NaHCO_3 ,多次测定各样品中 β 净计数率,观察有何变化。

1.4.4 MnO_2 沉淀剂的量对全流程回收率的影响 为确定测定 ^{234}Th 方法中最佳 MnO_2 沉淀剂的用量,取 5 份 4 L 0.7 mol/L NaCl 溶液模拟海水,且在不酸化条件下,分别加入 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 3.0 g/L KMnO_4 和 8.0 g/L MnCl_2 溶液,多次测定各样品中 β 净计数率,观察有何变化。

2 结果和讨论

2.1 仪器本底、滤膜的选择和全流程空白实验

表 1 给出了仪器的本底、5 种滤膜本底和流程空白之间的比较。可以发现 Whatman 和国产

表 1 各种滤膜本底和全流程空白
Table 1 Background of filter membrane and the blank of the whole process

研究对象 (Study objects)	编号(No.)	计数率 (Counting rate)/ min^{-1}	平均计数率 (Average counting rate)/ min^{-1}	净计数率 (Net counting rate)/ min^{-1}
仪器本底 (Background of the instrument)	BG-1	0.47	0.43±0.03	-
	BG-2	0.40		
	BG-3	0.42		
47 mm Whatman 玻璃纤维膜 (47 mm Whatman GF/F glass fiber filters)	Whatman-1	2.86	2.86±0.03	2.43±0.03
	Whatman-2	2.82		
	Whatman-3	2.89		
47 mm 国产玻璃纤维膜 (47 mm domestic glass fiber filters)	BX-1	1.44	1.44±0.01	1.01±0.01
	BX-2	1.44		
	BX-3	1.45		
47 mm 醋酸纤维膜 (47 mm acetate fiber membrane)	CX-2	0.47	0.46±0.01	0.03±0.01
	CX-2	0.46		
	CX-3	0.45		
47 mm 混合膜 (47 mm fiber composite membrane)	HM-1	0.45	0.45±0.01	0.02±0.01
	HM-2	0.44		
	HM-3	0.47		
47 mm PC 核孔膜 (47 mm nuclear pore membrane)	KM-1	0.45	0.45±0.01	0.02±0.01
	KM-2	0.45		
	KM-3	0.45		
流程空白 (Blank of whole process)	KB-1	0.55	0.50±0.04	0.07±0.04
	KB-2	0.48		
	KB-3	0.47		

玻璃纤维膜本底较高,可能是滤膜材质中 ^{40}K 的影响^[8]。而其他 3 种滤膜的本底都接近于仪器本身。在实际的实验操作过程中,其中 PC 核孔膜静电较大不易于现场实验,醋酸纤维膜和混合膜相当,孔径比较均匀。本实验选用混合膜。

在不添加 ^{234}Th 标准溶液的情况下,按 1.3 节操作,整个实验流程空白计数率稳定在 $(0.50 \pm 0.04)/min$ 。

2.2 仪器的探测效率

经国防科工委放射性计量一级站校准(证书编号:JZ-A01-08010302) ^{90}Sr - ^{90}Y 标准 β 发射面源检验仪器探测效率为 $81\% \sim 82\%$ 。参照全流程空白实验条件一致,过滤 MnO_2 共沉淀后,将 $0.500 Bq$ ^{234}Th 标准溶液(与母体 ^{238}U 平衡)分多次直接加在滤膜上,制备测量源。将测量源上盖两层铝箔(密度为 $7.82 mg/cm^2$)放进仪器中测量,结果列于表 2。

含 ^{234}Th 标准溶液中 ^{234}Th 放射性活度为 $30.0 min^{-1}$,由此得到本实验条件下仪器对 MnO_2 沉淀参考源的探测效率为 $(55.3 \pm 7.3)\%$,略高于同类型探测器的文献报道值^[8]。

2.3 优化实验条件

2.3.1 酸化对 U-Th 分离的影响结果 表 3 为未酸化和酸化对 U-Th 分离的影响结果。通过 2.4.2 节方法拟合几次测量的数据,得到沉淀时

表 2 参考源的净计数率

Table 2 Net counting rate of the reference source

测量次数 (Times of measurement)	参考源的净计数率 (Net counting rate of the reference source)/ min^{-1}			
	1	16.0	16.4	16.2
2	15.8	16.1	16.1	15.8
3	15.7	16.2	15.9	15.8
	(15.8)	(16.2)	(16.1)	(15.9)

注(Notes):括号中数值为平均值(The data in the parentheses are the mean values)

U 和 Th 放射性活度及两者的全程回收率。由表 3 结果可看出酸化时,尽管 Th 和 U 的全程回收率增大,但是 Th/U 分离比减小。这是由于酸化破坏了 U 与 CO_3^{2-} 的络合,从而使得 U-Th 分离不彻底,因此,选择不酸化较好。

2.3.2 pH 对 U-Th 分离的影响结果 表 4 为未酸化时 pH 分别为 9.0 和 10.0 时对 U-Th 分离的影响。由表 4 结果可知,当 $pH=10.0$ 时,Th/U 分离比较高,而且 Th 的全程回收率较高,所以选择 $pH=10.0$ 时 U-Th 分离效果较佳。

2.3.3 碳酸盐对 U-Th 分离的影响结果 从酸化与未酸化条件的比较可知酸化会破坏溶液中 U

表 3 未酸化和酸化对 U-Th 分离的影响

Table 3 Influence of acidification on U-Th separation before precipitation

样品 (Samples)	沉淀时放射性活度(Activity)/ min^{-1}		Th/U 分离比 (Separation ratio of Th/U)	全程回收率(Recovery)/%	
	Th	U		Th	U
未酸化(Without pre-acidification, $n=3$)	0.97 ± 0.10	0.47 ± 0.13	2.12 ± 0.42	16.3 ± 1.7	7.9 ± 2.1
酸化(Acidification, $n=3$)	2.24 ± 0.03	2.33 ± 0.16	0.97 ± 0.05	37.4 ± 0.5	38.8 ± 2.6

注(Notes): $A_{add}(^{234}Th)=0.100 Bq$

表 4 未酸化时 $pH=9.0$ 和 10.0 对 U-Th 分离的影响

Table 4 Separation of Th and U by co-precipitation at $pH=9.0$ and 10.0 without pre-acidification

样品 (Samples)	沉淀时放射性活度(Activity)/ min^{-1}		Th/U 分离比 (Separation ratio of Th/U)	全程回收率(Recovery)/%	
	Th	U		Th	U
Salt- $pH=9.0(n=4)$	15.5 ± 0.6	8.9 ± 2.1	1.8 ± 0.5	51.7 ± 2.1	29.7 ± 7.0
Salt- $pH=10.0(n=4)$	16.7 ± 2.8	2.8 ± 0.9	6.9 ± 2.5	55.5 ± 9.3	9.2 ± 3.1

注(Notes): $A_{add}(^{234}Th)=0.500 Bq$

与 CO_3^{2-} 离子的络合,所以有必要研究 CO_3^{2-} 离子的存在对 U-Th 分离的影响。表 5 是加入碳酸盐对 U-Th 分离的影响结果。由表 5 可以发现,加入碳酸盐以后,U-Th 分离效果增大,添加的碳酸盐中 CO_3^{2-} 浓度越高,越能充分与 U 结合,故 U-Th 的分离效果越好,Th 的回收率越高。

2.3.4 MnO_2 沉淀剂的量对 U-Th 分离的影响
改变加入沉淀剂 MnO_2 的量,讨论其对 U-Th 分离的影响,结果列于表 6。从表 6 结果发现,并不是沉淀剂的量越高,U-Th 分离效果越好。当添

加的沉淀剂为 1.5 mL 时,U-Th 分离比最大,而且 Th 的全程回收率较高。

综合上述条件优化实验可以发现,选择不酸化,共沉淀时 $\text{pH}=10.0$,添加 9.6 g/L 碳酸铵盐,加入沉淀剂的量为 1.5 mL 时 U-Th 分离效果最佳。为了验证实验室模拟方法的可行性,将以上结论用于分析天然水体中 ^{234}Th 。

2.4 海水实验

海水样品由 2011 年 5 月“实验 3”号科考船东海航次采集,站位及相关资料列于表 7。

表 5 加入碳酸盐对 U-Th 分离的影响

Table 5 Influence of carbonate concentration on U-Th separation

样品(Samples)	A/min^{-1}		Th/U 分离比 (Separation ratio of Th/U)	全程回收率(Recovery)/%	
	Th	U		Th	U
Salt-38.4 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($n=4$)	11.9 ± 0.7	<0.16	-	39.7 ± 2.2	<0.52
Salt-3.84 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($n=4$)	6.9 ± 2.6	<0.16	-	22.9 ± 8.6	<0.52
Salt-33.6 g NaHCO_3 ($n=4$)	14.2 ± 2.8	<0.16	-	47.2 ± 9.5	<0.52

注(Notes): $A_{\text{add}}(^{234}\text{Th})=0.500 \text{ Bq}$; U 的放射性活度根据检测限 $\text{LLD}=4.66(\text{BG})^{0.5}/(\eta b t)$, 其中 BG 为本底计数, η 是计数效率为 78.7%, b 是分支比为 99.8%, t 是测量时间(According to the low limit of detection (LLD) $=(\text{BG})^{0.5}/(\eta b t)$, where BG is the counting rate of the background; η is 78.7%, which is the detection efficiency of the instrument; b is 99.8%, standing for the branch ratio; t is the measuring time)

表 6 改变沉淀剂量对 U-Th 分离的影响

Table 6 Influence of added MnO_2 amount on U-Th separation

添加 MnO_2 用量 (Added MnO_2 amount)/mL	A/min^{-1}		Th/U 分离比 (Separation ratio of Th/U)	全程回收率(Recovery)/%	
	Th	U		Th	U
0.5	2.5	2.2	1.2	8.5	7.3
1.0	12.0	6.9	1.7	40.1	23.1
1.5	19.3	9.8	2.0	64.3	32.5
2.0	12.1	12.7	1.0	40.4	42.4
2.5	14.1	9.6	1.5	46.8	32.1

注(Notes): $A_{\text{add}}(^{234}\text{Th})=0.500 \text{ Bq}$

表 7 采样站位及相关参数

Table 7 Sampling stations and relevant parameters

站位(Stations)	经度 E(Longitude E)	纬度 N(Latitude N)	采样时间(Sampling time)	水深(Depth)/m
CJ	127.0464°	28.1265°	2011/5/23	969
G8	122.9137°	25.4847°	2011/5/16	960
F7	122.6997°	25.8431°	2011/5/15	106
G7	122.5247°	25.5505°	2011/5/16	331

2.4.1 分析天然海水中 ^{234}Th 的条件和全程回收率 实验发现,若用浓氨水将海水 pH 调至 10.0 时,由于海水中 Ca、Mg 会形成大量沉淀,影响到测量源的厚度,因此,海水实验中保持 pH 为 8 左右,这时 MnO_2 沉淀,而其它干扰离子不沉淀。另外,由于海水 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 含量较高,所以,没必要再额外加入碳酸盐。因此,在真实海水实验时需要结合实际情况,而不是直接应用条件实验的结论。水深大于 500 m 的海水中颗粒物清除作用较弱,认为水体中 ^{238}U 和 ^{234}Th 的活度相近,因此根据 2.4.3 节中 ^{238}U 活度与盐度的关系式得到海水中 ^{234}Th 的活度,仿上述优化条件实验的结果,可求得全程回收率为 $(36.0 \pm 5.2)\%$ ($n=3$)。

2.4.2 拟合方法 在具体海水实验过程中,一方面考虑到不可能从天然海水中把 ^{234}Th 完全沉淀,同时也不能保证 ^{238}U 不沉淀;另一方面采样与测量时间间隔较长,因此,有必要通过拟合方法得出最初共沉淀发生时 ^{234}Th 和 ^{238}U 的放射性活度。通过放射性衰变的基本规律,假定在经过共沉淀时间 t 后开始测量 ^{234}Th 的 β 放射性的活度为:

$$A = \lambda_2 N_2 = A_2 e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_1 e^{-\lambda_1 t} (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}) \quad (1)$$

式中 A 表示测量时样品中 ^{234}Th 的放射性活度,

A_1 、 A_2 分别表示 MnO_2 共沉淀时刻 ($t=0$) 沉淀中 ^{238}U 和 ^{234}Th 的放射性活度; N_2 表示测量时 ($t=t$) 样品中 ^{234}Th 的原子数; λ_1 、 λ_2 分别表示 ^{238}U 和 ^{234}Th 的衰变常数。公式中右边前一项表示本身沉淀的 ^{234}Th 的活度随时间 t 的变化,后一项表示由沉淀的 ^{238}U 内增长生成的 ^{234}Th 活度随时间 t 的变化。由前文叙述 ^{238}U 和 ^{234}Th 半衰期可知, $\lambda_1 \ll \lambda_2$, λ_1 很小,而且 $\lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_2$ 及 $e^{-\lambda_1 t} \approx 1$, 所以式 (1) 可以进一步简化成式 (2):

$$A = \lambda_2 N_2 = A_2 e^{-\lambda_2 t} + A_1 e^{-\lambda_1 t} (1 - e^{-\lambda_2 t}) = (A_2 - A_1) e^{-\lambda_2 t} + A_1 e^{-\lambda_1 t} = (A_2 - A_1) e^{-\lambda_2 t} + A_1 \quad (2)$$

所以,通过间隔反复测量,利用活度 A 与时间 t 关系,根据式 (2) 拟合,可以分别得到拟合参数 A_1 、 A_2 , 结合全流程回收率,可以得到海水中 ^{234}Th 的活度。

2.4.3 海水中 ^{234}Th 的比活度 表 7 列出了各个站位海水中 ^{234}Th 的比活度,溶解态 ^{234}Th 比活度为 $12 \sim 32 \text{ Bq/m}^3$ 。通过盐度公式:

$$C(^{238}\text{U}) = 0.0686 \times \text{salinity} \times \text{density}^{[9]}$$

计算出对应的海水中 ^{238}U 的比活度。与拟合结果中沉淀时 U 放射性活度比较, U 的回收率很低,平均值在 6.17% , 而且 Th/U 分离比平均值为 6.88, 说明海水实验中 $\text{U}-\text{Th}$ 分离的较为理想。海水中的 ^{234}Th 相对于 ^{238}U 表现出亏损,说明水体有较弱的清除作用。

表 8 各站位海水中溶解态 ^{234}Th 放射性比活度

Table 8 Dissolved ^{234}Th activities in seawaters

样品 (Samples)	温度 (Temperature)/ $^{\circ}\text{C}$	盐度 (Salinity)/ $\%$	$C/(\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3})$	
			^{234}Th	^{238}U
F7-0m	26.2	34.6	21.2 ± 2.3	34.1
F7-40m	22.9	33.9	27.2 ± 2.9	34.6
F7-80m	25.8	34.1	29.0 ± 4.0	34.6
CJ-0m	21.3	34.6	12.7 ± 2.2	34.4
CJ-30m	18.1	34.6	28.0 ± 3.8	34.4
CJ-100m	26.2	34.4	32.5 ± 4.1	34.8
G8-0m	26.2	34.6	19.4 ± 2.0	34.6
G7-0m	22.9	33.9	18.2 ± 2.5	33.9

3 结 论

在利用 ^{234}Th 来示踪海洋环境的过程中,为了

方便海水中 ^{234}Th 的分析,需要在 ^{234}Th 共沉淀阶段尽量提高 ^{234}Th 的共沉淀效率,同时抑制 U 在海水中沉淀。通过模拟海水优化条件得出:通过

对比各种滤膜本底, 选用混合膜实验流程空白计数率为 $(0.50 \pm 0.04) \text{ min}^{-1}$; 在共沉淀之前不能酸化海水; 当 $\text{pH} = 10.0$ 时, U 的沉淀效率最小; 添加一定量的碳酸盐有利于 U-Th 分离; 加入沉淀剂的量会对沉淀效率有一定影响, 每升海水中加入 1.2 mg KMnO_4 和 $3.0 \text{ mg MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 时效果最佳。但是在具体的海水分析中, 因为海水中含有 Ca、Mg 等金属离子, 如果溶液 $\text{pH} = 10.0$, 会有大量的沉淀带来干扰。同时, 因为海水本身含有碳酸盐, 没有必要外加碳酸盐。该 MnO_2 共沉淀方法全程回收率为 $(36.0 \pm 5.2)\%$ ($n=3$)。总之, 本工作通过模拟海水探讨影响 U-Th 分离的因素, 得出的结论仅能为真实海水实验提供必要的信息。

参考文献:

- [1] Benitez-Nelson C R, Moore W S. Future Applications of ^{234}Th in Aquatic Ecosystems[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 100: 163-165.
- [2] 陈敏, 黄奕普. $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 不平衡法在真光层颗粒动力学研究中的应用[J]. *地球科学进展*, 1999, 14(4): 365-370.
- [3] 陈敏. 化学海洋学[M]. 北京: 海洋出版社, 2009: 257.
- [4] Rutgers van der Loeff M, Sarin M M, Baskaran M, et al. A Review of Present Techniques and Methodological Advances in Analyzing ^{234}Th in Aquatic Systems[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 100: 190-212.
- [5] Buesseler K O, Benitez-Nelson C, Rutgers van der Loeff M, et al. An Intercomparison of Small- and Large-Volume Techniques for Thorium-234 in Seawater[J]. *Marine Chemistry*, 2001, 74: 15-28.
- [6] Cai Pinghe, Dai Minhan, Lv Dongwei, et al. An Improvement in the Small-Volume Technique for Determining Thorium-234 in Seawater[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 100: 282-288.
- [7] 张耀玲, 赵峰, 吴梅桂, 等. IAEA2008 年国际比对水体样品中总 α/β 放射性分析[J]. *核化学与放射化学*, 2011, 33(1): 42-47.
- [8] 马婧, 陈敏, 邱雨生, 等. MnO_2 共沉淀-直接 β 计数测定小体积海水中的 ^{234}Th [J]. *海洋学报*, 2005, 27(4): 68-74.
- [9] Chen J H, Edwards R L, Wasserburg G J. ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in Seawater[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1986, 80: 241-251.