

海水镭同位素富集的锰纤维制作效果的扫描电镜分析

刁少波¹,张道来¹,姜学钧¹,许博超²,任宏波¹,徐磊¹,朱志刚¹

(1 中国地质调查局青岛海洋地质研究所,青岛 266071;2 中国海洋大学化学化工学院,青岛 266100)

摘要:镭同位素在河口与海洋近岸区域的生物地球化学行为、水体交换、地下水的输运等研究中发挥了重要的作用。准确测定海水中的镭同位素是应用的基础,锰纤维的富集效率是镭同位素测定过程中一个重要的因素。应用无镭水的 KMnO_4 溶液和聚丙烯纤维材料进行了锰纤维制作实验,用扫描电镜分析技术进行了制作效果的研究,优化了锰纤维详细制作过程的详细参数。扫描电镜的表面形态分析和能谱的元素分析可以很好地评价锰纤维的制作效果,可见扫描电镜可以作为一种锰纤维制作效果的有效识别工具。

关键词:镭同位素;锰纤维;扫描电镜;海水;富集

中图分类号: P595

文献标识码: A

DOI:10.16028/j.1009-2722.2016.09008

镭同位素在河口与海洋近岸区域的生物地球化学行为、水体交换、地下水的输运等研究中发挥了重要的作用^[1-5]。由于镭同位素在海水中活度浓度较低,直接测量难以满足应用的要求,准确测定时需要预先富集。锰纤维富集方法是一种快速有效的富集大体积海水镭同位素的方法,因其富集速度快、效率高,自 20 世纪 70 年代发明以来已被全球的滨岸海洋学研究者广泛采用,现已成为大体积海水富集镭同位素的最佳方法^[6-8]。锰纤维的富集效率是镭同位素测定过程中一个重要的因素。虽然在海洋水体镭同位素富集中锰纤维富集的效率可以进行监测,但是高效的富集效率不仅可以缩短测试时间,同时可以提高测试的有效性。因此锰纤维的制作和效果稳定是镭同位素富集测定过程中一个重要的因素。但当前国内学者多关注于镭同位素在河口和海洋研究中的应

用^[9-11],而对于锰纤维的详细制作过程和富集效果稳定性却鲜有报道,不利于该方法的推广使用。因此本研究应用扫描电镜和现场试验对镭同位素富集用锰纤维详细制作过程进行评价,优化锰纤维详细制作过程的详细参数,为海水中镭同位素应用提供技术支撑。

1 材料和仪器

分析纯 H_2SO_4 、 BaCl_2 、 KMnO_4 (国药集团化学试剂有限公司);聚丙烯纤维(盐城市环宇工程纤维有限公司);潜水泵 HQB-3000 (浙江佳璐贸易公司);低本底多道 γ 能谱仪(探头为平面型高纯锗探测器 BE3830,欧洲 Canberra 公司);扫描电镜 S-4800 型(日本日立公司);能谱仪 5030 型(德国布鲁克公司)。

2 锰纤维制作过程

无镭水的制备,一种方法是用锰纤维过滤柱进行过滤,经过过滤后的水即可作为无镭水使用。另

收稿日期:2016-06-21

基金项目:国土资源公益性行业科研专项经费项目(2014111072)

作者简介:刁少波(1961—),男,研究员,主要从事海洋同位素方面的研究工作。E-mail: diaosbqd@163.com

一种方法是在定量容积的水中,放入定量的 BaCl_2 和 H_2SO_4 进行充分的搅拌,待生成 BaSO_4 沉淀后,轻轻倒出上层的清水即可作为无镭水使用。

定量的加热容器中加入 3~5 L 无镭水,称取适量的 KMnO_4 ,待水体加热到 80 °C 时放入,使溶液的浓度为 0.5 mol/L。当温度再升至 75~80 °C 时,放入适量的聚丙烯纤维,用有机玻璃棒搅拌 10 min 后取出,当聚丙烯纤维经无镭水冲洗后呈深褐色,说明聚丙烯纤维上已挂上足量的 MnO_2 。将聚丙烯纤维挤出多余液体放入另一个装有无镭水的容器中充分搅拌,洗去附着在表面多余的 MnO_2 和 KMnO_4 溶液,反复地浸泡和清洗约 1~2 周,最后洗至无镭水为无色为止。取出聚丙烯纤维放在阴凉处晾干,即得锰纤维。将制作好的锰纤维准确称取每份 25 g,放入密封的小袋中备用。

3 镭同位素富集与测量

3.1 海水样品的镭同位素富集方法

海水样品的镭同位素富集实验如图 1 所示。用 2 个样品富集柱,内部装有锰纤维,用潜水泵或蠕动泵抽水,海水依次通过 A、B 2 个串接的锰纤维富集柱。每个锰纤维柱前添加空白纤维,用来过滤海水中的颗粒物,2 个串接的纤维柱主要用于计算锰纤维富集镭同位素的富集效率。一般采用富集柱直径 50 mm,高度为 100 mm,内装 25 g 锰纤维。有些研究人员认为锰纤维的富集效率接近 100 %^[4],我们通过实验认为,锰纤维的富集效

率主要由制作纤维的吸附能力确定,为 70%~100%。另外可采用富集柱直径为 50 mm,长度为 150 mm,内装 60 g 左右的锰纤维。

3.2 富集效率计算

大体积海水中镭同位素的富集效率一直是研究者最为关心的问题,一般采用双柱法计算 Mn 纤维海水样品的镭同位素富集效率。如图 1 所示的富集装置,假设 A、B 2 个纤维柱有完全相同的富集效率 ϵ_E ,富集的海水样品中核素总量为 W ,在 A 柱中富集的核素为 H_A ,B 柱中富集的核素为 H_B ,则有

$$H_A = \epsilon_E W \quad (1)$$

$$H_B = \epsilon_E (W - H_A) \quad (2)$$

联立方程可得

$$\epsilon_E = 1 - H_B / H_A \quad (3)$$

用式(3)即可计算出 Mn 纤维富集大体积海水样品中镭同位素的富集效率。

3.3 镭同位素的 γ 谱测量

锰纤维富集的镭同位素测试方法有多种,本文主要介绍用低本底多道 γ 谱仪能谱仪的测试方法。采用低本底多道 γ 谱仪能谱仪测量方式主要包括:锰纤维装盒直接测量、锰纤维灰化密封测量或锰纤维洗脱密封测量。本文仅介绍用锰纤维装盒测量的 γ 谱测量方法。

大体积海水样品富集后,首先用无镭水进行清洗,以除去锰纤维表面吸附的颗粒性物质和盐分,装入密封的塑料袋中。回到实验室中快速烘至近干,放入样品盒中,上部用一定厚度的有机玻璃圆片将锰纤维挤压成圆柱形密封起来,放入谱仪中进行 ^{228}Ra 和 ^{224}Ra 的测量。待 20~30 d 后,再进行 ^{226}Ra 的测量。3 种核素的多道能谱测量主要是通过其子体的特征 γ 射线峰进行间接分析。 ^{226}Ra 的 γ 能谱测量主要通过其子体 ^{214}Pb 位于 351.9 keV (37.1%) 和 ^{214}Bi 位于 609.3 keV (46.1%) 的峰来分析, ^{228}Ra 的 γ 能谱测量主要通过其子体 ^{228}Ac 位于 338.7 keV (11.9%) 和 911.2 keV (27.0%) 的峰来分析。 ^{224}Ra 的 γ 能谱测量主要通过其子体 ^{212}Pb 位于 238.6 keV (43.6%) 和 ^{208}Tl 的 583.1 keV (31.0%) 的峰来分析。

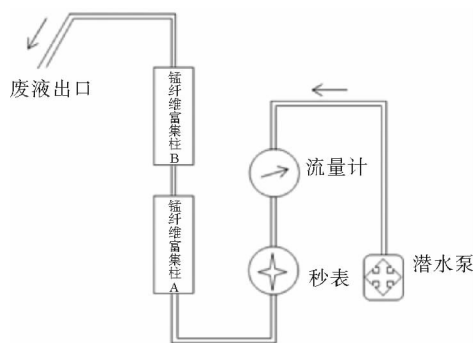


图 1 锰纤维富集实验图

Fig. 1 Schematic concentration equipment for Mn fiber

4 锰纤维对比分析

4.1 锰纤维制作实验

对不同加热时间锰纤维制作效果进行对比。加热容器中加入 3 L 无镭水,将容器水加热到 80 ℃时,加入 250 g 的 KMnO_4 。当容器中 KMnO_4 溶液温度上升到 75 ℃后,放入 500 g 聚丙烯纤维,不停地搅拌。按照不同处理时间分别取出一小部分聚丙烯纤维,时间分别为 0、1、3、5、8 和 10 min。将不同处理时间的聚丙烯纤维放入无镭水中反复浸泡和冲洗,洗至无镭水为无色为止。

4.2 锰纤维颜色对比

经过不同处理时间制作的锰纤维其外观颜色明显不同(表 1,图 2),6 组锰纤维处理时间分别为 0 min 未处理的聚丙烯纤维具有明显的白色;经过 1 min 处理的纤维为浅黄色;而经过 3 min 处理的纤维为棕黄色;经过 5 min 处理的纤维为棕红色;经过 8 min 处理的纤维则为褐色;经过 10 min 处理的纤维为深褐色。

表 1 不同处理时间聚丙烯纤维显示的颜色

Table 1 The color of polypropylene fiber at different reaction time

样品号	时间/min	浓度/(mol/L)	颜色
XW-0	0	0	白色
XW-1	1	0.5	浅黄色
XW-2	3	0.5	棕黄色
XW-3	5	0.5	棕红色
XW-4	8	0.5	褐色
XW-5	10	0.5	深褐色

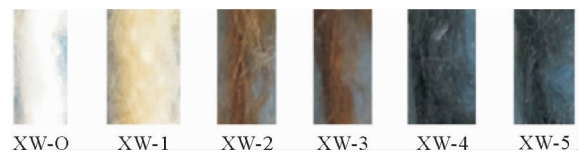


图 2 不同处理时间聚丙烯纤维显示的颜色

Fig. 2 The color of polypropylene fiber at different reaction time

4.3 扫描电镜分析

为观察经 KMnO_4 溶液处理后纤维的表面效果,采用扫描电镜进行了纤维表面结构变化分析。扫描电镜的工作条件为:高压 1.0 kV,放大倍数 7 000 倍。

未处理和不同处理时间的聚丙烯纤维表面形态图见图 3。未经处理的纤维(XW-0)的表观形态表现为具有一定光亮整洁的表面;经过 1 min 处理的纤维(XW-1)表观形态则表现为不再具有光亮整洁的表面,并且局部具有凸起的附着物,附着物不连接,且仅占表面的 20%左右;经过 3 min 处理的纤维(XW-2)表观形态则表现为表面已被明显改造,相当多的表面具有附着物,且附着物具有连接成片的现象,所占有的表面达 50%左右;经过 5 min 处理的纤维(XW-3)表观形态则表现为表面以基本黏满附着物;经过 10 min 处理的纤维(XW-5)表观形态则表现为表面已基本黏满附着物,且较为致密,表面具有一定的裂痕。

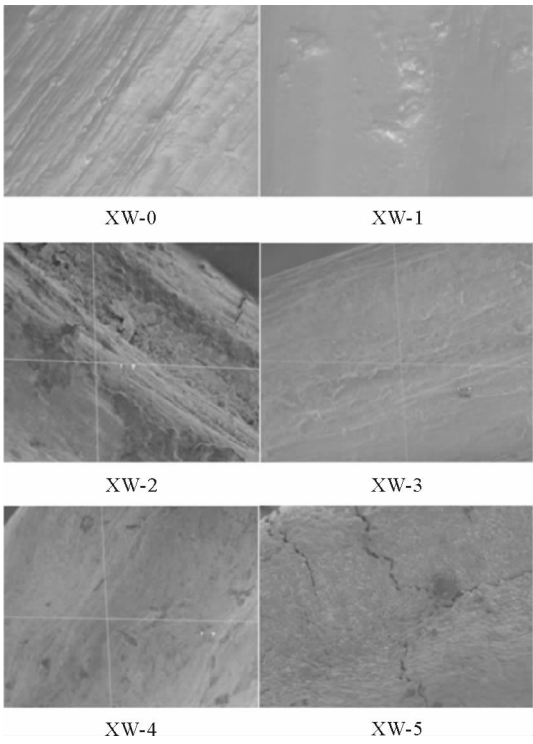


图 3 不同处理时间的聚丙烯纤维表面形态

Fig. 3 The surface morphology of polypropylene fiber at different reaction time

4.4 不同处理时间的纤维能谱分析

为观察聚丙烯纤维经不同时间处理后的表面成分变化,用扫描电镜上配备的能谱仪,进行了能谱分析,能谱仪分析设定的条件为:图像尺寸 800 mm × 600 mm,放大倍率 250 ×,高压 15.0 kV,测试结果见表 2。

从表 2 看出,XW-1 和 XW-2 聚丙烯纤维的锰含量相近,但是从表面形态上看,附着在聚丙烯纤维表面上 MnO₂ 的量有明显不同。XW-1 是仅有零星点状的附着,XW-2 则是成片的附着,因此纤维表观的颜色有明显不同,实际上锰的含量也

有明显的不同。实验采用表面附着 MnO₂ 的含量与占有的表面积比例关系估算锰的含量,见表 2。以处理时间为横坐标,归一表面总面积的含量为纵坐标,绘制出锰含量与时间的关系图(图 4)。从图 4 中可以看出,随处理时间的增加,附着的 MnO₂ 含量呈逐渐增加的趋势。但是在制作过程中,处理时间超过 10 min 会造成纤维的过氧化,并且制作出的纤维容易折断,从而无法使用,因此,本研究并未做处理时间超过 10 min 的实验。同时实验采用 10 min 时间处理的纤维进行了水体采集,大体积海水的富集效果为理想,因而,认为处理时间 8~10 min 是非常有效的。

表 2 聚丙烯纤维表面主要化学成分变化

Table 2 The chemical components in the surface of polypropylene fiber

样品号	Mn/ %	C/ %	O/ %	MnO ₂ 占有 表面积比例/ %	MnO ₂ 归一表面总 面积上的含量/ %
XW-0	0	42.6	12.9	0	0
XW-1	5.53	57.2	34.8	20	1.11
XW-2	5.45	64.5	25.8	50	2.72
XW-3	7.31	61.2	27.9	100	7.31
XW-4	18.8	22.7	33.2	100	18.8
XW-5	23.6	19.0	27.5	100	23.6

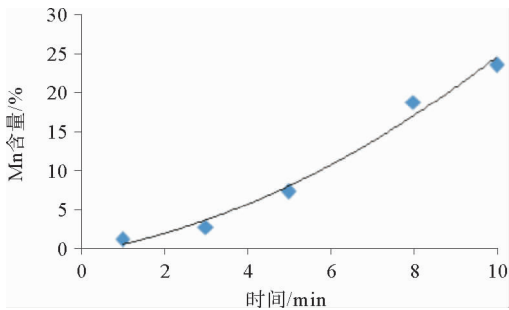


图 4 锰含量与处理时间的关系

Fig. 4 Mn content versus processing time

4.5 日照海岸带海水中²²⁴Ra 和²²⁸Ra 的测量应用

2014 年 8 月在日照海岸带进行了大体积海水的镭同位素富集实验应用,海水镭同位素富集后在短时间内利用超低本底多道 γ 能谱进行了锰纤维的镭同位素测量。日照近岸海水镭同位素富集海水的体积为 150 L,本次实验主要用于计算锰纤维富集海水中镭同位素的富集效率。富集海

水流速为 1 L/min,主要测量了²²⁴Ra 和²²⁸Ra 2 种核素,测试结果见表 3。从表 3 中可以看出,²²⁴Ra 和²²⁸Ra 的测试效果基本一致,在最为理想的条件下富集效率达到了 100%。从日照近岸海水 2 种核素的富集效率来看,富集效果较好,基本在 70%以上。但是富集的效率并不完全一致,因此,在大体积海水镭同位素的富集时还需要采用双纤维富集柱的办法进行富集。

表 3 日照近岸海水中锰纤维富集²²⁴Ra 和²²⁸Ra 的富集效率

Table 3 The efficiency of Mn fiber for ²²⁴Ra and ²²⁸Ra concentration in the seawater of Rizhao coast

样品号	富集效率(²²⁴ Ra)	富集效率(²²⁸ Ra)
RZ-1	87.7%	78.6%
RZ-2	95.6%	83.9%
RZ-3	100%	100%
RZ-4	85.7%	72.7%

5 结论

应用无镭水的 KMnO_4 溶液和聚丙烯纤维材料进行了锰纤维制作实验,通过扫描电镜的表面形态分析和能谱仪的半定量元素分析结果,对聚丙烯纤维处理成锰纤维的效果进行有效辨别。处理效果好的纤维其表面具有较为均一的附着层,并且用能谱仪进行锰元素分析时,其含量应在 20% 以上。通过扫描电镜分析技术进行了制作效果的研究发现,聚丙烯纤维在 KMnO_4 溶液中煮沸处理 8~10 min 完全饱和效果最佳,扫描电镜可以作为一种锰纤维制作效果的有效识别工具。

参考文献:

- [1] Ghose S, Alam M N, Islam M N, Concentrations of ^{222}Rn , ^{226}Ra and ^{228}Ra in surface seawater of Bay of Bengal[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2000, 47 (3): 291-300.
- [2] Burnett W C, Peterson R, Moore W S, et al. Radon and radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge - result from the Ubatuba, Brazil SGD assessment intercomparison[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2008, 76(3): 501-511.
- [3] 刘广山, 黄磊, 刘花台, 等. 镭同位素示踪隆教湾的海底地下水排泄[J]. *地球学报*, 2008, 29(5): 647-652.
- [4] 王芬芬, 门武, 刘广山. 北海水体的 ^{226}Ra 和 ^{228}Ra [J]. *台湾海峡*, 2010, 29(2): 265-275.
- [5] 陈敏, 李艳平, 邱雨生, 等. 白令海峡水团来源的镭同位素示踪[J]. *海洋学报*, 2011, 33(2): 69-76.
- [6] van Beek K, Souhaut M, Reyss J. Measuring the radium (^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra and ^{223}Ra) in seawater sample using gamma spectrometry[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010, 101: 521-529.
- [7] Moore W S, Reid D F. Extraction of Radium from natural water using manganese-impregnated acrylic fiber[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1973, 78(36): 8880-8886. doi:10.1029/JC078i036P08880.
- [8] 刘广山, 杨伟峰, 雷成霞, 等. 大体积海水镭同位素现场快速富集与 γ 谱直接测定[J]. *核技术*, 2004, 27(2): 116-121.
- [9] 董文华, 江雪艳, 于志刚, 等. ^{224}Ra 对春季青岛近海水体混合及营养盐来源的示踪研究[J]. *海洋环境科学*, 2016, 35(1): 117-122.
- [10] 许博超, 姚庆祯, 江雪艳, 等. 辽河口水体中 ^{223}Ra 、 ^{224}Ra 的 RaDeCC 法测定及应用[J]. *海洋环境科学*, 2012, 31(2): 153-158.
- [11] 周青芝, 刘森林, 肖德涛. 环境中镭同位素的测量方法[J]. *辐射防护通讯*, 2016, 32(3): 38-42.

EFFECT OF Mn FIBER MANUFACTURE ONTO SEA WATER RADIUM ISOTOPE CONCENTRATION BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

DIAO Shaobo¹, ZHANG Daolai¹, JIANG Xuejun¹, XU Bochao²,
REN Hongbo¹, XU Lei¹, ZHU Zhigang¹

(1 Qingdao Institute of Marine Geology, CGS, Qingdao 266071, China;

2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Due to its water-solubility and different half-life, Ra isotopes play important roles in biogeochemical process, water exchange and groundwater movement in estuaries and marine coastal areas. The efficiency of Mn fiber application is an important factor for the determination of Ra isotopes in seawater. In this study, the Mn fiber was made by KMnO_4 solution and polypropylene fiber. The detailed parameters of Mn fiber manufacture are optimized and the experimental results are analyzed by scanning electronic microscope. The effect of the Mn fiber manufacture can be evaluated by the surface morphology under the scanning electronic microscope and the elemental analysis using energy spectrum. So scanning electron microscope could be an effective tool for assessment of Mn fiber manufacture.

Key words: Ra isotope; Mn fiber; scanning electron microscope; seawater; concentration