

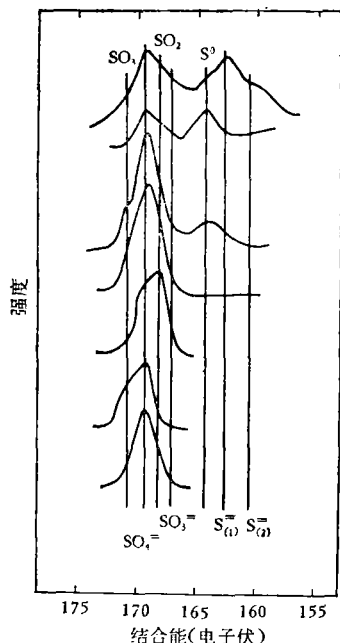


图 6 大气浮尘中含硫化合物的硫 2p 电子能谱图

析结果见图 6。图 6 表明,在有些地点的大气污染物中,硫除了 SO_4^{2-} 的状态外还有 SO_3 、 SO_2 、 SO_3^{2-} 、 S^0 和两种硫化物(S^{2-})的状态。这说明如果用化学方法来分析含硫污染物,必须分别考虑硫酸盐和非硫酸盐。另一有意义的结果是,虽然在 SO_3 和 SO_3^{2-} 中硫的价态(四价)相同,在 SO_3 和 SO_4^{2-} 中硫的价态(六价)也相同,但 ESCA 能把吸附在粒子表面的 SO_3 和 SO_2 与 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 区别开来。

L. D. Hulet 等测定了工厂的烟尘和家用煤炉烟尘中的含硫污染物^[5],指出由于工厂燃烧效率高所以硫主要以 SO_3 或 SO_4^{2-} 的状态存在,而家用煤炉燃烧效率低所以除硫酸盐外还有还原性硫化物和

亚硫酸盐的状态。这说明硫的状态与燃烧效率有关。经研究还发现,硫的化学状态和烟尘的元素有关。吸附在过渡金属氧化物(如 Fe_2O_3 和 MnO_2)表面上的硫很快就能氧化成硫酸盐的状态,而吸附在碱土金属氧化物(如 CaO 和 MgO)表面上的硫的氧化作用就慢得多。这说明有时粉尘元素能对低价硫的氧化起催化作用。

3. 其他污染物

Y. E. Araktingi 等用 ESCA 分析了大气污染物^[6],指出主要是氮、铅和硫的化合物,并认为铅的状态可能是 $\text{PbCl}_2 + \text{PbO}_2$ 。还有人分析了砷污染的土壤试样^[7],发现土壤中的砷的 3d 电子结合能和 As_2O_3 的相近。其他例子不一列举。

由上述各例可以看出,ESCA 在污染研究中不仅可以指出大气中有害气体,有害化合物和有害金属粉尘是何种元素,而且还可以现场分析这些元素的化学状态,并监视它们的变化,研究它们的生成机理,制定有效的治理措施。无疑 ESCA 在环境化学的这些有关的研究领域中将会发挥它的作用。

参 考 资 料

- [1] Baker, A. D., et al., Photoelectron Spectroscopy, p. 2 (1972).
- [2] Hercules, D. M., Anal. Chem., 42, 20A (1970).
- [3] Novakov, T., et al., J. Colloid Interface Sci., 39, 225 (1972).
- [4] Craig, N. L., et al., Atmospheric Environment, 8, 15 (1974).
- [5] Hulet, L. D., et al., Determination of Air Quality, p. 179 (1972).
- [6] Araktingi, Y. E., et al., Spectrosc. Lett., 4, 365 (1971).
- [7] Hulet, L. D., et al., Appl. Spectroscopy, 25, 33 (1971).

活 化 分 析 简 介

柴 之 芳

(中国科学院高能物理研究所)

活化分析起源于本世纪三十年代,随着原子能等科学的发展,七十年代后活化分析大规模地渗入到各门学科。现在,活化分析已成为环境分析中的

一种重要手段。

本文将简单介绍活化分析的一些基础知识及其在环境监测中的用途。

1. 方法特点

从本质上讲,活化分析是一种核分析方法,它的基础是核反应。该法是用一定能量和流强的中子(热中子、共振中子、快中子)、带电粒子(质子、氘子、氦-3、氦-4等)、或高能 γ 光子轰击待测试样,然后测定由核反应生成的放射性核素衰变时放出的缓发辐射,或者测定核反应中放出的瞬发辐射。通过测定

射线能量和半衰期,便能进行定性鉴定;通过测定射线强度,便可作定量分析。

活化分析与其它痕量分析方法相比,有如下一些优缺点。

(1) 灵敏度高

以反应堆热中子活化分析为例,其灵敏度列于表1^[1]。由于灵敏度高,所以取样量少,这对大气飘尘、人体组织等稀少样品是很重要的。

表 1 热中子活化分析的灵敏度

灵敏度(克)	元 素
$10-100 \times 10^{-9}$	Fe, S
$1-10 \times 10^{-9}$	Zr
$0.1-1 \times 10^{-9}$	Ag, Ca, Cr, Mg, Ni, Rb, Se, Te, Ti, Zn
$10-100 \times 10^{-12}$	Cd, Ce, Cl, Cs, Gd, Ge, Mo, Nd, Os, Pt, Ru, Sn, Ta, Tb, Th, Tm
$1-10 \times 10^{-12}$	Al, Ar, As, Ba, Br, Co, Cu, Er, Ga, Hg, I, Lu, Na, Pd, Pr, Sb, Sc, U, W, Yb
$0.1-10^{-12}$	Hf, Ho, Ir, La, Re, Rh, Sm, V
$10-100 \times 10^{-15}$	Au, Dy, Eu, In, Mn

分析条件: 中子通量 = 10^{14} 中子/厘米²·秒 辐照时间 = 10 个半衰期或 100 小时

(2) 准确度高,精密度好

准确度表征实验结果与真实值的偏差;精密度表示一系列测量所得结果的离散程度。实践证明,活化分析是一种准确度较高的方法。精密度通常在 5% 左右,不同实验室的精密度的在 5—10% 之间,极仔细的测定工作可达 1%^[2]。

(3) 非破坏性分析

从六十年代以来,由于高分辨率 Ge(Li) 探测器的出现,使活化分析在许多情况下可实现非破坏性分析。这不仅加快了分析速度,而且分析用过的样品,等其放射性衰变到一定程度后,还可以供其它目的所用。

(4) 多元素分析

可在一份试样中,测定三、四十种元素,最高可达 56 种^[3-7]。

(5) 基体效应小

除基体中主要组分是中子吸收截面高的元素之外,活化分析适用于各种化学组成复杂的样品,如大气飘尘、淤泥、污水、食品、生物组织等。

(6) 无试剂空白校正

活化分析一般在照射前不作任何化学处理,因此无试剂沾污之虞。

(7) 不需定量分离

照射后的放化分离操作,往往采用加载体,测化学回收率的方法进行,从而避免了痕量分析中困难的定量分离操作。

(8) 可测定同位素比值

例如用活化分析可测定 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 之比值。

(9) 可实现自动化分析、并供现场分析之用

由于照射源的迅速普及和小型专用计算机的引入,可使分析自动化。

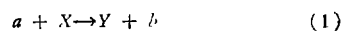
(10) 一般情况下,只能分析元素的含量,不能测定化学结构和元素价态。

(11) 分析灵敏度因元素而异,例如对铅不灵敏。

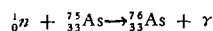
(12) 设备较复杂,价格较贵,特别是照射装置不易得到,并需一定的防护条件。

2. 基本原理和实验方法

当入射粒子 a 打在试样中的待测核素 X 上时,发生如下的核反应:



b 为出射粒子, Y 为生成核。上式也可记为 $X(a,b)Y$ 。例:用反应堆热中子进行天然水中砷的活化分析时,其核反应为



或记为 ${}^{75}\text{As}(n, \gamma){}^{76}\text{As}$ 。

由上述核反应生成的 ${}^{76}\text{As}$ 在照射结束时的放射性强度 A (蜕变数/秒)由下式给出:

$$A = N\sigma\phi(1 - e^{-\lambda t}) = N\sigma\phi(1 - e^{-\frac{0.693t}{T_{1/2}}}) \quad (2)$$

式(2)中, σ 为靶核 ${}^{75}\text{As}$ 的热中子活化截面,等于 4.3 靶(1 靶 = 10^{-28} 厘米²); ϕ 为热中子通量,假定

等于 1×10^{13} 中子/厘米²·秒; $T_{1/2}$ 为生成核 ^{76}As 的半衰期, 26.32 小时; t 为照射时间, 假定与 $T_{1/2}$ 相同。 N 为靶核数目, 可按下式算得:

$$N = \frac{W \times \theta}{M} \times 6.023 \times 10^{23}$$

其中: W 为试样中待测元素砷的含量(克);

θ 为 ^{75}As 的天然丰度, 等于 1;

M 为靶核 ^{75}As 的原子量(74.92);

6.023×10^{23} 为阿佛加德罗常数。

若在照射后 t' 时测量, 则此时 ^{76}As 的放射性强度 $A_{t'}$ 为

$$A_{t'} = \frac{6.023 \times 10^{23} \times W \times \theta}{M} \sigma \phi \times \left(1 - e^{-\frac{0.693t}{T_{1/2}}}\right) e^{-\frac{0.693t'}{T_{1/2}}} \quad (3)$$

设 $t' = T_{1/2}$, 并将式(3)重排, 得

$$W = \frac{A \times M}{6.023 \times 10^{23} \times \theta \sigma \phi \left(1 - e^{-\frac{0.693t}{T_{1/2}}}\right) e^{-\frac{0.693t'}{T_{1/2}}}} \quad (4)$$

根据以上给定数值, 并假设用 3 英寸×3 英寸碘化钠(铯)探测器测量 ^{76}As 的 559 千电子伏 γ 射线(分支比为 0.41), 样品离晶体表面 1 厘米, 计数效率为 0.1, 仪器最小可探测放射性为 10 计数/分, 则不难算出, 在该实验条件下, 砷的分析灵敏度约为 1×10^{-10} 克。

由上述可见, 从原理上讲, 活化分析是一种绝对分析法。然而在实际工作中, 由于放射性 $A_{t'}$ 的绝对测定比较困难, ϕ 和 σ 值不易准确测出, 所以在活化分析中, 很少用绝对法, 而往往采用相对法。所谓相对法, 即配制含有已知量 $W_{\text{标}}$ 待测元素的标准, 与试样在相同条件下照射和测量, 由此可得

$$A_{\text{样}t'} = N_{\text{样}} \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t'} \quad (5)$$

$$A_{\text{标}t'} = N_{\text{标}} \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t'} \quad (6)$$

由式(4)和(5)可得

$$\frac{A_{\text{样}t'}}{A_{\text{标}t'}} = \frac{N_{\text{样}}}{N_{\text{标}}} = \frac{W_{\text{样}}}{W_{\text{标}}} = \frac{C_{\text{样}t'}}{C_{\text{标}t'}} \quad (7)$$

式中, $C_{\text{样}t'}$ 和 $C_{\text{标}t'}$ 分别为 t' 时刻测得的试样和标准中待测核素之计数率。于是, 试样中待测元素之浓度

$$D = \frac{C_{\text{样}t'} \times W_{\text{标}}}{C_{\text{标}t'} \times G} \text{(克/克)} \quad (8)$$

式中, G 为试样重量(克)。

活化分析一般可分为下面五个步骤:

(1) 标准和样品的制备

标准中待测元素的含量最好尽可能与试样中的

含量相近。由于活化分析的灵敏度高, 取样量少, 所以取样代表性是一个问题, 特别是对于均匀性差的样品。在前不久召开的《第五次活化分析现代动向》国际会议上, 专门讨论了取样统计学问题^[7]。在取样到分析的过程中, 还要防止沾污和丢失。

(2) 照射

用反应堆、加速器或同位素源照射标准和试样, 使其受到一定的粒子通量。

目前影响我国广泛开展活化分析的主要障碍就在于活化设备缺乏。从目前国际动向看, 除 14 兆电子伏中子发生器外, 小型反应堆和 ^{252}Cf 看来是最有希望普及且实用的中子源。

(3) 放射化学分离

对于基体放射性太强且半衰期长的样品, 或者存在着用仪器无法分辨的干扰核素, 或者为了提高分析灵敏度, 往往需要让照射过的试样, 经一定时间的冷却后, 用离子交换、萃取等方法进行放射分离。

(4) 放射性测量

用 G-M 计数管、正比计数器、NaI(Tl) 闪烁计数器, Si(Li) 和 Ge(Li) 半导体探测器或一些特殊测量装置测量试样和标准中的 β 或 γ 放射性。试样与标准的测量条件必须一致, 核素的纯度需经鉴定。

(5) 数据处理

解 γ 能谱、测半衰期等, 进行定性和定量分析。

以上只是极为简单地介绍了活化分析的基础知识。深入的讨论, 可参阅有关的书籍和专著^[8-17]。

3. 在环境分析中的用途

近十多年来, 活化分析法在环境分析中逐步得到推广应用。1973 年以来, 在我国环境监测中活化分析法亦取得了一定的成果。1976 年 9 月在西德慕尼黑召开的《第五次活化分析现代动向》国际会议上, 对活化分析在环境分析中可用于哪些基体, 分析哪些元素, 起什么作用等等都有所报导。可参阅参考资料^[18-46], 本文不详述。

参 考 资 料

- [1] Coomber, D. I., et al., Radiochemical Methods in Analysis, New York, p. 273 (1975).
- [2] Seyfang, A. P. and Smales, A. A., Analyst, 78, 394 (1953).
- [3] Wänke, H., et al., J. Radioanal. Chem., 38, 363 (1977).
- [4] Albert, P., Pure Appl. Chem., 1, 111 (1960).
- [5] Morrison, G. H., et al., Anal. Chem., 41, 1633 (1969).
- [6] Samsahl, K., Rept. AE-389, Aktiebolaget

- Atomenergi, Stockholm, (1970).
- [7] Anders, O. U. & Kim, J. I., J. Radioanal. Chem., **39**, 435 (1977).
- [8] De Soete, D., et al., Neutron Activation Analysis, Wiley-Interscience. New York (1972).
- [9] Kruger, P., Principles of Activation Analysis, Wiley-Interscience, New York (1971).
- [10] Lyon, W. S., Guide to Activation Analysis, D. Van Nostrand Co. Inc. (1964).
- [11] Lenihan, J. M. A., et al., Advances in Activation Analysis, Vol. 1 and 2, Academic Press, (1969). (1972).
- [12] Bowen, H. J. M. & Gibbons, D., Radioactivation Analysis, Oxford at the Clarendon Press. (1963).
- [13] Taylor, D., Neutron Irradiation and Activation Analysis, George Newnes Ltd., London (1964).
- [14] Albert, P., L'Analyse par Radioactivation (1963).
- [15] Tölgyessy, J., et al., Nuclear Analytical Chemistry, Vol. 3 (1974).
- [16] Кузнецов, Р. А., Активационный Анализ, Атомиздат, Москва (1974).
- [17] Coomber, D. I., et al., Radiochemical Methods in Analysis, Plenum Press, (1975).
- [18—46] J. Radioanal. Chem., **37**, 529, 539, 549, 581, 611, 637, 661, 671, 679, 693, 705, 717, 741, 751, 761, 775, 785, 823, 839, 849, 857, 867, 881, 889, 897, 905, 917 (1977), **38**, 267, 405 (1977).

《环境科学》征稿简则

一、本刊以马列主义、毛泽东思想为指导,宣传党的环境保护工作方针,刊载有关环境科学基础理论、环境工程、分析监测和环境医学等方面的研究报告、专论综述、动态、简讯等文章。本刊为中级性科学技术刊物,读者对象主要是有关科研、教学人员和科技组织管理工作。

二、来稿力求论点明确,数据可靠,文笔简练,深入浅出。综述性文章约在一万字以内,研究报告宜在六千字以内,并可附一简短摘要(约一二百字)。来稿请附英译题目。

三、来稿请用稿纸誊清,务必定稿。文中插图在

稿内标明图位和图题。插图用描图纸黑墨描绘,务求线条光洁,图内文字用铅笔标写清楚。照片务必黑白清晰。来稿如不合出版要求,抄写、描图费用将从稿费中扣除。参考文献请详细注明作者姓名、出处、卷、期、页、年份。非公开发表的资料请勿列入。

四、科技术语和名词的译名用国内通用译名(参阅科学出版社等出版的名词汇编)。如系作者自译的新名词,第一次使用时请注出原文。外国人名和地名,除已常用者外请随注原文。

五、来稿请附单位业务部门介绍信。本刊编辑部对来稿可作文字上删简和修改。

六、本刊一般不登译稿。请勿一稿两投。来稿除声明外一律不退。

七、来稿请寄:北京市934信箱本刊编辑部。

(上接第28页)

液容易挥发,溶剂挥发后,有一溶剂的杂质峰会变大,所以标样仍需经常更新。

7. 水样分析实例和重现性试验

几种水样分析测定结果见表 7。取样 2 毫升,7—9 号水样分析前已稀释 10 倍。由以上结果可见回收率一般在 $100 \pm 5\%$ 之内。

对同一污水样品进行 11 次分析的结果见表 8。

参 考 资 料

- [1] Luknitskii, F. I., Chem. Rev. **75** (3), 259 (1975).
- [2] Garrett, E. R. et al., J. Pharm. Sci., **55** (8), 812 (1966).
- [3] Anderson, R. J., et al., J. Agri. Food Chem., **14** (5), 508 (1966).
- [4] 俭济斌编,多因素试验正交选优法,科学出版社,1976 年。