

中子活化分析环境样品干扰元素的分离

王 景 书

(中国辐射防护研究院,太原 030006)

摘要 环境样品使用中子活化法分析,在 γ 多道测量过程中,常有干扰发生。若将铜载体加入松叶分解液中,可与 CH_3CSNH_2 反应形成硫化物沉淀,在共沉淀过程中可去除干扰元素。在不同的 pH 条件下,松叶中各种被测元素的回收率不同。使用放射性核素示踪方法测量,当 pH 增大时,Ag、Cd 和 Cu 的回收率随之增大,而 Sb 和 As 的回收率将减小, Hg 的回收率变化不大。

关键词 中子活化,环境样品,干扰元素分离,载体共沉淀, γ 谱。

中子活化分析方法由于它独特的优点,愈来愈多地被运用到工农业及环境样品的分析中。环境样品中的 Ag、As、Cd、Cu 以及 Sb 等元素常是被分析的对象。然而,由于环境样品辐照以后,样品中的多种常量元素或某些微量元素也同时被活化,在 γ 谱测量中,它们对分析元素将起干扰作用。因此,在 γ 谱测量前,往往需要对样品进行放化分离,清除干扰^[1,2]。

近些年来,相对于单个元素的分离方法,各种“组分离”技术不断地见于报道。这是一种在适当条件下,使若干元素同时被分离的方法^[3]。本工作旨在探索一种适合于环境样品中子活化分析的化学组分离方法。

1 原理

本工作使用载体硫化物共沉淀的原理,将样品中的多种元素一次同时分离。分离效果即各个元素的化学回收率用放射性示踪法确定。

用铜作为载体元素,加入到样品中去。再加入 CH_3CSNH_2 ,则铜以 CuS 形式从溶液中析出,一些微量元素将会发生共沉淀,从样品溶液中分离出来。

配制含有被分析元素的溶液,放入核反应堆中辐照活化,可以产生示踪核素。活化后的核素一部分加入到被分析的样品中,作为示踪核素。经过化学分离操作后,在多道 γ 谱仪上测量各种核素的 γ 活度 I_i 。另一部分活化核素作为参照物,直接测量它们的 γ 活度 I_0 。这样,

可以用下式给出各个元素的化学回收率 R_i 。

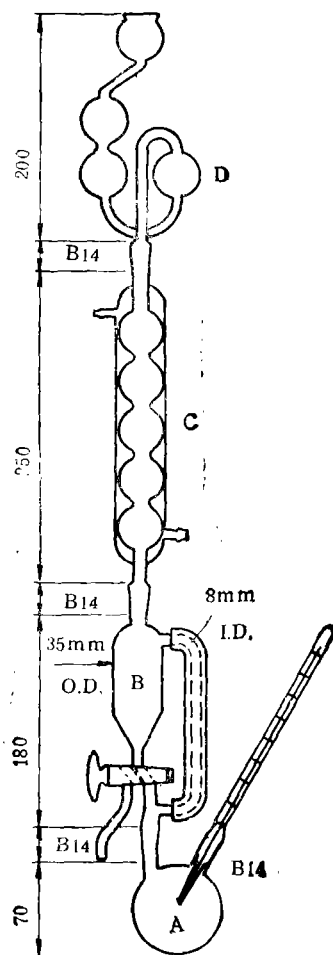


图 1 样品分解装置

$$R_i = \frac{I_i}{I_{i0}}$$

式中, I_i : 样品分离操作后, 其中第 i 种特征核素的 γ 活度 (s^{-1});

I_{i0} : 参照物中第 i 种特征核素的 γ 活度 (s^{-1}).

2 实验

2.1 示踪核素和参照物的制备

定量配制 Ag、As、Cu、Cd、Hg 和 Sb 的溶液。在日本原子力研究所的 JRR-3 反应堆中, 用热中子辐照 3min。热中子通量为 $3.7 \times 10^{14} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。使用辐照后的溶液配制成参照物溶液, 其中含有 Ag 1.00 mg, Cu 0.05 mg, As 0.10 mg, Cd 1.00 mg, Hg 1.00 mg, Sb 0.50 mg。另以参照物的 5 倍量作为示踪核素加入到被分析的样品中。

2.2 环境样品的处理

将真空干燥过的松叶 1.50g 置于分解装置(图 1)的 A 瓶中。再先后加入浓硝酸 20ml、浓硫酸 5.0 ml、含有 100 mg Cu 载体的溶液和示踪核素的溶液。封闭装置后, 加热回流 2h, 大部分酸液储集于瓶 B 中。最后温度超过 300°C, 瓶 A 内产生少量白烟 ($\text{SO}_3 \uparrow$), 固体松叶全部消失, 分解液为透明的浅绿色。

将此分解液等分为 5 份。每份中加入 10 mol/L 的 NaOH 3.0 ml。然后仔细调节 pH 值, 使 pH_1 分别为 3.0、4.2、6.5、8.7 和 11.6。当 pH_1 大于 5 时, 溶液中会出现绿色沉淀。之后, 加入 1.0g CH_3CSNH_2 到各溶液中, 在电热板上加热 15min, 温度维持在 80—90°C。溶液中有黑色絮状沉淀物形成, pH 值越大的溶液形成得越快。稍冷后, 过滤。用 pH 计测量滤液的 pH 值, pH_2 分别为 1.66、2.12、4.35、6.42 和 8.98。滤纸和固体物先后用水和酒精洗涤, 抽干后, 放在红外灯下烤干, 再用塑料袋封存。

2.3 γ 活度的测量

上述 5 个处理过的松叶样品和一个参照样, 先后在多道 γ 谱仪 (Canberra) 上测量 γ 活度。 γ 谱仪由高纯 Ge 探测器和 4096 道脉冲分

析器以及微机组成。测量时间为 600s。在样品测量前, 先用含有 ^{60}Co 、 ^{133}Ba 和 ^{137}Cs 的标准源对仪器进行能量和半峰全宽度 (FWHM) 的刻度。因此, 样品测量后, 由计算机可直接给出各种核素的 γ 活度值。图 2 是 $\text{pH}_2 = 2.12$ 松叶样品的 γ 能谱图。各个被测特征核素的状况列于表 1。

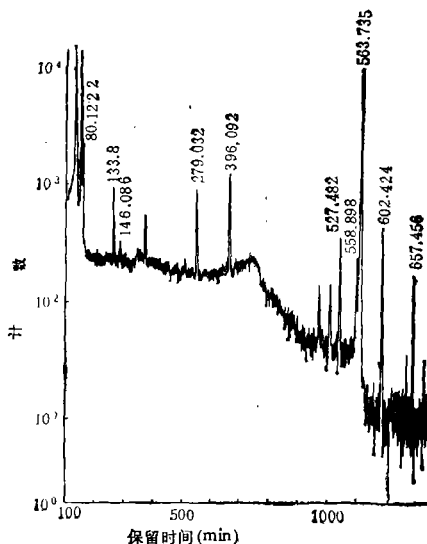


图 2 $\text{pH}_2 = 2.12$ 试样的 γ 能谱

样品名称: 松叶 测量时间: 1991 年 10 月 17 日
探测器: Ge 计数时间: 600s

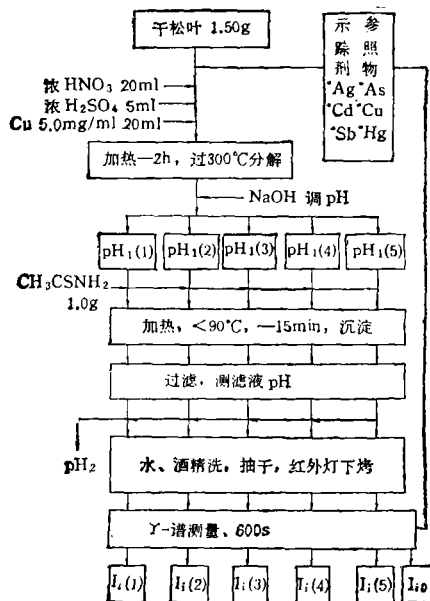


图 3 试验流程

表 1 被测量核素的情况

分析元素	核素	同位素丰度(%)	(n,γ)反应生成核	热中子反应截面 σ, 靶	半衰期	γ 测量的能量 (keV)
Ag	^{110m} Ag	48.65	^{110m} Ag	4.5	250.4d	657.5
As	⁷⁶ As	100	⁷⁶ As	4.3	26.3h	559.5
Cd	¹¹⁵ Cd	28.8	¹¹⁵ Cd	0.3	53.4h	527.9
Cu	⁶⁴ Cu	69.09	⁶⁴ Cu	4.5	12.7h	511.0
Hg	^{197m} Hg	0.146	^{197m} Hg	3080	23.8h	278.9
Sb	¹²² Sb	57.25	¹²² Sb	6.2	2.72d	563.7

全部试验流程见图 3。

示的 I_i 值已经对 I_{i0} 值作了冷却时间差的修正。

3 结果和讨论

(1) 5 个松叶试样和参照样中的各个特征核素的 γ 活度 I_i 和 I_{i0} 计算后列于表 2 中。所

(2) 由 I_0 和 I_{i0} 值计算得出化学回收率 R_i , 列于表 3 中。

在共沉淀过程中, 溶液的 pH 对于各元素

表 2 各核素 γ 活度测量结果 [$I_i(s^{-1}) \pm SD(\%)$]

核素	试样	pH ₂					参照样
		1	2	3	4	5	
		1.66	2.12	4.35	6.42	8.98	
^{110m} Ag		71.4 5.49	71.84 5.84	90.10 4.79	98.11 4.53	98.24 4.40	97.70 4.55
⁷⁶ As		62.96 27.44	56.94 32.85	35.57 33.33	25.56 52.00	—	61.93 32.51
¹¹⁵ Cd		83.67 6.39	86.65 6.50	87.60 6.14	98.30 5.15	98.11 4.87	99.86 5.51
⁶⁴ Cu		46.62 11.05	52.80 9.41	54.80 8.56	65.52 7.29	65.51 6.70	84.68 6.41
^{197m} Hg		102.0 4.85	92.34 5.30	89.48 5.17	97.14 4.72	98.48 2.08	191.40 10.40
¹²² Sb		3379 0.92	3383 0.98	2844 0.74	2654 0.89	1794 0.79	3288 1.10

表 3 各元素的化学回收率 $R(\%)$

元素	pH ₂				
	1.66	2.12	4.35	6.42	8.98
Ag	73.08	73.53	92.22	100.41	100.55
As	101.66	91.94	57.44	41.27	—
Cd	83.79	86.77	87.72	98.43	99.24
Cu	55.05	62.35	64.71	77.37	77.36
Hg	53.29	48.24	46.75	50.75	51.45
Sb	102.76	102.89	86.49	80.72	54.56

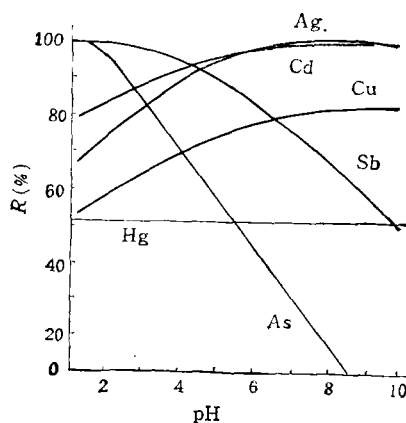


图 4 各元素的化学回收率与 pH 关系的化学回收率有较大影响, 见图 4。当 pH 值 (下转第 86 页)

表 7 加标回收率 (ppm)

元 素	鱼肉-1*				蚌肉-2*			
	样品含量	加入量	测得量	回收率 (%)	样品含量	加入量	测得量	回收率 (%)
As	<0.01	0.67	0.62	91	0.02	0.67	0.67	97
Sb	<0.01	0.67	0.60	88	0.05	0.67	0.62	85
Bi	0.025	0.67	0.70	101	0.062	0.67	0.76	101
Hg	0.011	0.40	0.40	97	0.012	0.40	0.40	97

表 8 标样测定结果 (ppm)

标准样品	As		Sb		Bi		Hg	
	测得值	推荐值	测得值	推荐值	测得值	推荐值	测得值	推荐值
GSD-1	1.90	1.96±0.40	0.20	0.22±0.1	0.62	0.66±0.11		
GSD-2	6.4	6.2±0.9	0.34	0.46±0.17	1.64	1.64±0.17		
GSD-5	76	75±11	3.4	3.9±0.7	1.92	2.4±0.4		
BW1006 (水样)	0.41	0.499						
SB0901 (水样)							1.05	1.00

物、沉积物)的测定。具有简单、快速的特点,尤其将水样和生物样品中 Hg 与 As、Sb、Bi 纳入同一系统测定,可省去复杂费时的化学方法,灵敏度能满足水 (Hg 的检出限尚未达到 GB3838-88 三级水标准要求)、水生生物、和底泥沉积物测定的需要。沉积物样品中大量的 Fe 干扰 Hg 而不能测得,今后将探讨采用巯基棉富集^[4]技术,来满足水环境监测的需要。本方

法应用于淮河底栖动物(螺、蚌)、沉积物样品的测定,得到了好的结果。

参 考 文 献

- 1 郭小伟,李立. 分析化学. 1986,14(2): 151
- 2 张卓勇,黄本立. 分析化学. 1985,13(2): 153
- 3 张巨成,曾宪津等. 分析化学. 1990,18(9): 806
- 4 王起超. 环境科学. 1985,6(2): 77

(上接第 81 页)

增大时, Ag、Cd、Cu 的化学回收率随之增大;而 Sb 和 As 的回收率却减小; Hg 的回收率很低而且几乎与操作时溶液的 pH 值无关。

(3) 对环境样品中微量元素的中子活化分析时,使用 CH₃CSNH₂ 和铜载体,进行硫化物共沉淀的方法,可以快速、定量地去除干扰元素。

致谢 本工作在日本原子力研究所野口晚先生指导下进行,一并感谢。

参 考 文 献

- 1 柴之芳. 分析试验室. 1989,8(2): 52
- 2 宋全燧等. 原子能科学技术. 1987,21(3),259
- 3 Karl-Heinz Theimer and Viliam Krivan. *Anal. Chem.* 1990, 62, 2722

were identical to those for the 24 h observation. High concentrations of the chemicals caused deformation, shrinkage, abnormal movement and even death of the cell. The results of individual counting method was tantamount to these of transmissivity method for judging toxicity of mercury ion and cypermethrin.

Key words: *tetrahymena pyriformis*, mercury ion, cypermethrin, toxicity.

Development of Devices for Collecting Samples near the Lacustrine Sediments-Water Body Boundary. Yuan Ziqiang et al. (State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp. 70—73

In order to investigate the lacustrine environment, and treat the environmental problem, it is necessary to get undisturbed samples. A whole set of devices for collecting undisturbed samples near the sediments-water interface was developed. This includes a sediment sampler, a sedimentary pore water sampler, and a electro-osmotic guillotine system for core-cutting, and so on. These devices can be used for sampling in lakes as deep as 75 meters, collecting columns of sediment sample of 30—90cm high, and columns of upling water of 10—30 cm high. The minimum separation thickness of the sediment sample is 0.1 cm. The set of the devices is rather light, easily disassembled, convenient to transport, and easy to operate.

Key words: lacustrine environment, sampling, sampler.

Determination of Anion-Surfactants in Dying Wastewater with Doubled Standard Addition Method. He Yamin et al. (Beijing Institute of Light Industry, Beijing 100037): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp.74—78

A pretreatment process with sodium hypochlorite-sodium nitrite-ammonium amino sulfonate was adopted to eliminate the interference from dye in the measurement of anion-surfactants in dye-containing wastewater. Doubled standard addition method and simple repeated operation were used

to determine anion-surfactant content in the examined solution. The upper and lower limit of the determination is 6.0 mg/L and 0.75 mg/L, respectively. Through a collaborative test and verification among fire laboratories on an actual dying wastewater containing LAS of 0.78 mg/L and 6.7 mg/L, it was determined that the repeatability standard deviation was 5.0 and 4.5 percent, and the reproducibility standard deviation was 5.2 and 9.7 percent, respectively.

Key words: anion-surfactant, dying wastewater, doubled standard addition method.

Removal of Interfering Elements in Neutron Activation Analysis of Environmental Samples. Wang Jingshu (Chinese Academy for Radiation Protection, Taiyuan 030006): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp.79—81

Gamma-ray measurement is usually interfered during the analysis of environmental samples with neutron activation analysis (NAA) method. The interfering elements could be removed through a Co-precipitation process which took place addition of Cu carrier, radioactive tracers and CH_3CSNH_2 to the decomposed pine leaves. The removal rates (R), which were tested by radiotracer technique, are affected by pH values. Recoveries of Ag, Cd and Cu increase when pH value rises and on the contrary, recovery of Sb decrease. However, recovery of Hg is not the function of pH values.

Key words: neutron activation analysis, interference, Co-precipitation, determination of Ag, Cd, Cu, Sb, Hg.

Determination of Arsenic, Antimony, Bismuth and Mercury in the Environmental Water with Hydride Generation ICP-AES. Jia Li (Water environment Monitoring Centre of Huaihe-River): *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(1), 1993, pp.82—86

A method of potassium borohydride reduction combined with ICP-AES was tested and used for the detection of arsenic, antimony, bismuth and mercury in the environmental water. The detection limit are 0.01 mg/ml for As, Sb, Bi and 0.001mg/ml for Hg respectively. The method proved to be simple and rapid.