

表 4 各种处理工艺处理前后水中 DDT 含量

处 理 手 段	实验次数 DDT 浓度(毫克/升)	1		2		3	
		处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后
碱 中 和		14.08	0.05	1.20	0.14	0.67	0.09
吹 脱		0.54	0.76	0.0157	0.008		
活 性 炭 吸 附		2.30	0.36	0.80	0.066	0.074	0.0025
金 属 对 还 原		90.0	6.11	15.6	0.24	0.18	0.018

及环境水的检测,进行过上千次的测定。表 3 和表 4 是一些测试结果的实例。

参 考 文 献

- [1] Thompson, J. F. *et al.*, *J. Asso. Offic. Anal. Chem.*, **52**, 1263 (1969).
- [2] Kuppa, R. F. *et al.*, *J. Agr. and Food Chem.*, **14**, 667 (1966).
- [3] Siewieski, M. *et al.*, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **50**, 627 (1967).
- [4] Shuman, H. *et al.*, *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, **46**, 992 (1963).

用电解浓集法测环境水中氚

卫增泉 谢宜耀 姜桂芬

(中国科学院近代物理研究所)

采用液体闪烁谱仪直接测定环境水中氚的浓度(它通常在 100 T. U.*以下),往往由于仪器的测量灵敏度不够而达不到要求。我们选择了一个方法简便、可以同时处理大量样品、浓集因子高、宜于实验室操作等优点的电解浓集方法。此法比色层分离法和热扩散法的回收率和重复性要差些,但基本能满足要求。在浓集因子为 30 左右时,采用这个方法可把测量灵敏度从几百个 T. U. 提高到几十个 T. U. (可信度均为 68.3%), 为提高测量灵敏度,我们还寻找了闪烁液的最佳配方以及闪烁液与样水含量的最佳比例;在测量样品瓶方面也作了一些改进。在实验中,我们测定了电解的回收率,其平均值为 79.4%, 氚的分离因子平均值为 22.6。

基 本 原 理

电解加有电解质的普通水溶液,在阳极上产生氧气,在阴极上产生氢气。对于氚化水(HTO), H_2O 分解速度要比 HTO 快,最高可达 35 倍。利用这一特性,随着电解的进行,水中氚将不断得到浓集。

在氚化水电解时,氢的损失比氚的快,称它们的相对损失率为氚的分离因子 β 。

$$\beta = \frac{\frac{\text{损失的氢}}{\text{总氢}}}{\frac{\text{损失的氚}}{\text{总氚}}} = \frac{\text{氢损失率}}{\text{氚损失率}}$$

* T. U. 叫氚单位,有时称氚比,用 T. R. 表示。它的定义为每 10^{18} 个氢原子含有 1 个氚原子。与 1 T. U. 对应的水中氚浓度为 3.24×10^{-12} 居里/升

设开始有体积 V_0 的氟化水样,它包含着 p_0 个氢克分子, t_0 个氟克分子。电解到最终, 体积为 V , 其中包含着 p 个氢克分子和 t 个氟克分子。在电解时, 这些量满足下面关系式:

$$\frac{dp}{p} = \beta \frac{dt}{t} \quad (1)$$

即

$$d(\ln p) = \beta d(\ln t)$$

在 β 与浓度无关的情况下, 上式可以积分得到:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \beta \ln \frac{t}{t_0}$$

所以,

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^\beta \quad (2)$$

即使氟化水的浓度在几千个 T. U. 时, 仍有:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{V}{V_0} = \frac{1}{k} \quad (3)$$

式中, k 为水样体积缩小倍数(即浓集因子)。于是,

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^\beta \quad (4)$$

由于最终与最初的氟克分子之比 t/t_0 , 亦应为最终与最初氟的总放射性之比 A/A_0 , 我们把这个比值叫做氟的电解回收率 R :

$$R = \frac{A}{A_0} = \frac{t}{t_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^\beta \quad (5)$$

所以

$$\beta = \frac{\ln \frac{V}{V_0}}{\ln \frac{A}{A_0}} = - \frac{\ln k}{\ln R} \quad (6)$$

(5)、(6)两式是在一次加样时, 分别为氟的电解回收率和分离因子。

当电解分若干级进行时, 则最终的回收率 R 应为各级回收率 r_i 之积:

$$R = \prod_i r_i \quad (7)$$

假如电解开始不是一次全部将样品加入, 而是将样品总体积分为 m 份, 每份体积为

V_r , 电解起始的体积为 $2V_r$, 当电解到 V_r 时, 再加入一份 V_r 体积的样品, 直至电解到最终体积 V 为止。这就是定量加样的电解情况。

利用前面的关系, 可以推导出样品被电解到最后一份体积 V_r 之前的总回收率 r_i :

$$r_i = 0.2D^m + 0.1 \sum_{n=1}^{m-1} D^n,$$

其中

$$D = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (8)$$

样品从最后一份 V_r 电解到最终体积 V 的回收率 r :

$$r = \left(\frac{V}{V_r}\right)^{\frac{1}{\beta}}$$

于是, 全部样品的总回收率 R :

$$R = r_i \cdot r = \left[0.2D^m + 0.1 \sum_{n=1}^{m-1} D^n\right] \cdot \left(\frac{V}{V_r}\right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (9)$$

如果将上述电解浓集得到的样水加入闪烁液中, 在闪烁谱仪上进行测量, 那么水中氟浓度应该是:

$$C = \frac{N - B}{K \cdot v \cdot \eta \cdot k \cdot R} \quad (\times 10^{-9} \text{ 居里/升}) \quad (10)$$

式中, N 为样品计数率(计数/分); B 为本底计数率(计数/分), 它应为无氟水样作本底; K 为单位换算系数 $= 2.22 \times 10^{12}$; v 为被测样水体积(毫升); η 为谱仪测量效率; k 为浓集因子 $\frac{V_0}{V}$; R 为电解回收率。

在不浓集时, $k = 1$, $R = 1$, (10) 式就变为:

$$C = \frac{N - B}{K \cdot v \cdot \eta} \quad (\times 10^{-9} \text{ 居里/升}) \quad (11)$$

实 验

一、电解装置和中性化

我们采用了容积为 200 毫升的(刻度)玻璃试管作为电解槽, 它的口径为 $\phi 33$ 毫米, 长

约 27 厘米,厚约 1 毫米,它不宜过厚,否则影响冷却效果。电极采用长方形平板,正极为镍,负极为不锈钢,极间距离约 8 毫米。电极加工好后,用汽油去油,0 #细砂布擦光,再用自来水、蒸馏水、酒精冲洗,烘干。定量加样是采用安装在电解槽上的 500 毫升分液漏斗进行的。

水样采来后,为了去除杂质必须先经蒸馏,然后将 500 毫升的蒸馏水样移入分液漏斗。首先给电解槽放入 100 毫升样品,在其中投入 1.5 克 Na_2O_2 生成 1.5% 左右的 NaOH 电解水溶液,在分液漏斗中分期待加的样品是中性的。各个电解槽安装在一个大冷却池中,冷却池的进水是通过正对每个槽底喷射出来的自来水,冷却水最终从池上部的两个大口流出。实践证明,这样的冷却效果是好的,使电解液与冷却池中自来水的温差在 7—8℃。

在我们的装置上,同时可以电解十个样品,每个样品以串联方式连接到电源上,以保证电解终止时体积一致。电解最终体积的确定是采用称重法。我们的直流电源是一个自制的 3.5 千瓦左右的硅整流线路,它可以输出最大电流 16 安培。为了避免电解液温度过高造成蒸发损失,同时又要考虑到电解的总时间不致太长,我们选取控制的电流密度在 500 毫安/平方厘米,电流、电压变化范围在 8—1.5 安培,(每个槽上) 4.4—2.2 伏特。对 500 毫升样品,最终电解到 16 毫升需要的总时间约七昼夜。

为了在闪烁液中对浓集水样进行测量,必须将样品中性化。在电解到最终体积为 16 毫升,电解液中 NaOH 含量约 1.5 克的情况下,氡造成的损失小于 2%。所以,我们采用直接蒸馏来获得浓集后的中性水样,减少了制取 CO_2 去中和 NaOH 的步骤和装置。

二、测量方法

电解浓集的中性氟化水样是采用双道液体闪烁谱仪进行测量的。

假如本底与样品的测量时间相同,均为 t 分钟,则在可信度为 68.3% 的条件下,测量水中氡浓度的灵敏度 Y :

$$Y = \frac{\sqrt{\frac{B}{t}}}{K \cdot v \cdot \eta \cdot k \cdot R} (\times 10^{-9} \text{居里/升}) \quad (12)$$

式中各符号的意义和单位与 (10) 式相同。

提高测量灵敏度的途径有:①增大被测样品的体积 v ,但它受到样品瓶和闪烁液与样水含量最佳比例的限制,所以要采用电解浓集,并希望得到较大的浓集因子 k 值和较高的回收率 R 值;②延长测量时间 t ;③降低本底、提高测量效率。

我们加工并试验了壁厚为 0.8 毫米,容积和形状同原来低钾玻璃瓶一样的聚四氟乙烯样品瓶,使用后本底可以降低 8 计数/分左右,效率提高约 3%。

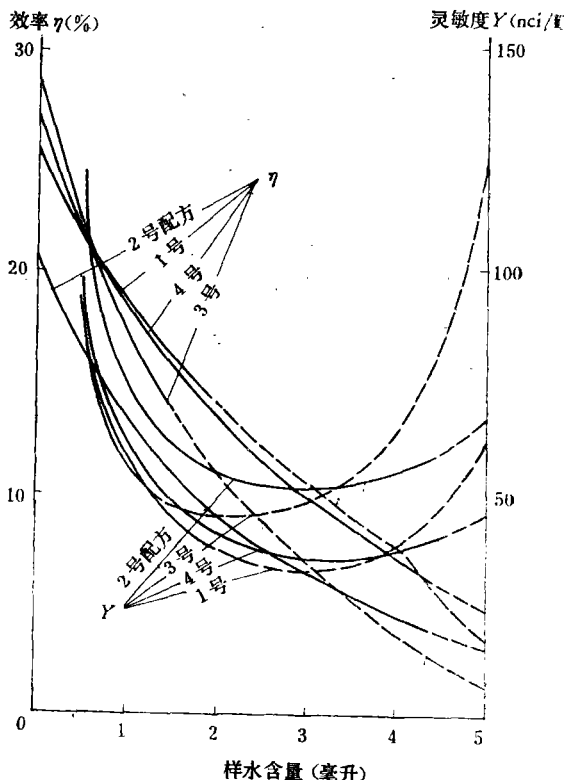


图1 闪烁液不同配方和样水含量对 η 和 Y 值的影响

表 1 闪烁液的不同配方

配 方 号	PPO	POPOP	PBD	萘	甲 醇	乙 二 醇	二氧六环
1	6 克	0.6 克	—	100 克	—	—	1000 毫升
2	4 克	0.2 克	—	60 克	100 毫升	20 毫升	1000 毫升
3	—	0.6 克	12 克	110 克	—	—	1000 毫升
4	6 克	0.3 克	—	90 克	—	—	1000 毫升

在闪烁液的配方和样水含量方面,我们采用了四种不同配方(见表 1),进行了不同样水含量的实验,以便寻找出效率高, Y 值小的配方和样水含量,实验结果表示在图 1 中。

图上凡虚线表示的,系指闪烁液已有沉淀物产生。由结果可知:不宜采用 2 号、3 号配方;对于 1 号、4 号配方,从理论上分析考虑,可以适当减少 1 号中 POPOP 和萘的含量来增大对水的溶解度,或者可以适当增大 4 号中 POPOP 的含量,来增加计数效率。最后,在 1 与 4 号之间采用了一个折衷配方,即 5 号配方:PPO 6 克,POPOP 0.45 克,萘 90 克(化学纯),二氧六环 1000 毫升(化学纯)。将此方配制的闪烁液 16 毫升加入 3.5 毫升样水,没有沉淀物产生,呈清彻透明的淡紫色。

用 5 号闪烁液制备好样品后,经 1 小时以上的避光进行测量。在不电解浓集时(即 $k = 1$, $R = 1$),假如本底与样品的测量时间均为 10 分钟,测得: $B = 42.2$ 计数/分(这是以兰州地区自来水的蒸馏水作为本底样水的); $\eta = 10.1\%$,根据(12)式,灵敏度 Y :

$$Y = 2.62 \times 10^{-9} \text{ 居里/升} = 809 \text{ T. U.}$$

若采用真正无氡水作为本底样水,则灵敏度会比上值高些。

在上面的实验中,我们曾做过二氧六环脱水处理与未经处理的对比实验,发现两种情况对灵敏度无明显差别。

三、数据与结果

我们制备了五个样品,测得数据和结果列于表 2 中,根据(9)式计算得出的 β 值,也列在同一表中。在我们实验中最终得到的氡电解平均回收率 $R = 79.4\%$,相应的平均分离因子 $\beta = 22.6$ 。

为了衡量 R 与 β 值的一致性如何,可以用它们的标准误差来表示。我们对于同一次电解中,由不同电解槽得到的 R 与 β 值的标准误差列在表 3 中,并同国外某些作者的结果进行了比较。

在所述实验条件下,采用上述结果: $k = \frac{500 \text{ 毫升}}{16 \text{ 毫升}} \doteq 31$, $R = 79.4\%$, $v = 3.5$ 毫升,

$\eta = 0.101$, $t = 10$ 分钟, $B = 42.2$ 计数/分(仍以兰州地区自来水的蒸馏水作为本底样水),在可信度为 68.3% 的情况下,测量灵敏度可根据(12)式得到:

$$Y = 1.06 \times 10^{-10} \text{ 居里/升} = 32.7 \text{ T. U.}$$

可以看到,它要比不浓集、直接测量的灵敏度高约 25 倍。

表 2 测量数据与结果(样品: 500 毫升,浓度: 582 T. U.)

样品编号	每分钟蜕变数	电解 初始体积 最终体积	3.5毫升浓集水样 实测平均计数率	同样电解条件下 测得本底计数率	回收率(%)	β 值
1	2.13×10^3	500 毫升/16.5 毫升	86.3 计数/分	—	75.9	17.4
2	2.13×10^3	500 毫升/16.5 毫升	85.1 计数/分	—	73.5	15.5
3	2.13×10^3	500 毫升/16 毫升	87.6 计数/分	—	77.3	18.7
4	2.13×10^3	500 毫升/15.5 毫升	93.1 计数/分	—	86.3	33.1
5	2.13×10^3	500 毫升/15.5 毫升	92.1 计数/分	—	84.2	28.3
平均值	—	500 毫升/16 毫升	—	51.6 计数/分	79.4	22.6

表3 R与 β 值的标准误差

作者	对于同一次由不同电解槽得到的	
	回收率R的标准误差	分离因子 β 的标准误差
Allen	2%	9.1%*
Metson	5.7%	9.0%*
Cali	1.3%	11.8%*
Spragg	3%	12.9%*
本所	$\pm 4.94\%$	± 6.86

* 对于 β 的标准误差不应有%, 国外作者所标的可能为相对标准误差。

讨 论

一、样品的污染问题

我们曾做了在同一次电解中, 示踪不同氚浓度(12 T. U.、87.5 T. U.、290 T. U.)的实验。结果低浓度的电解回收率可达百分之几百, 显然这是被浓度大的样品污染了的原因。我们认为防止污染主要要解决好: ①测量样品瓶的密封性; ②在电解中断时或完毕后, 样品还未转移时电解槽的密封性; ③实验环境的低氚水平。

二、测量的标准化和准确度

实验数据和结果是否可靠、准确, 是与示踪放射性氚源的标准有关的。在十分认真和仔细的操作条件下, 氚水源的标准越准, 得到的数据和结果就越可靠。对于不同实验室的合作数据, 氚水源的标准差异会引起各实验室之间所得数据和结果的不一致。因此, 采用同一标准来进行比较往往是需要的。

主要参考文献

- [1] Östlund, H. G. and Werner, E., *The Electrolytic Enrichment of Tritium and Deuterium for Natural Tritium Measurements*, Proc. IAEA Sym., *Tritium in the Physical and Biological Sciences*, Vol. I, Vienna, 1961, pp. 95—104.
- [2] Hartley, P. E., *Nucl. Instr. Meth.*, **100**, 229—235 (1972).
- [3] *Proceedings Series: Radioactive Dating and Methods of Low-level Counting*, 1967, pp. 543—573.
- [4] Hayes, D. W., *Intern. Jour. Appl. Radio, Isot.*, **25**, 573—575 (1974).
- [5] Moghissi, A. A. et al., *Intern. Jour. Appl. Radio. Isot.*, **20**, No. 3(1969).
- [6] Bogen, D. C. and Feldstein, I., HASL-316 (1976).

特种活性炭处理含汞淡盐水*

戚生初 钟 敏

(北京大学技术物理系环境化学教研室)

活性炭或活性炭与其它除汞工艺相结合工业已用来处理含汞废水和含汞淡盐水^[1]。但是由于活性炭价格昂贵、吸附选择性差及再生困难等问题, 影响了它的应用。近年来, 许多研究者都致力于廉价高效吸附剂的研究。用聚氯乙烯塑料、废硫化橡胶制得了选择性吸附汞的活性炭^[2,3]。美国有用花生皮、花生壳等废物处理含汞废水^[4]。此外, 用某些化学物质涂敷于活性炭的表面或者使活性炭包含某些对汞有强亲合力的基团(如—SH基), 可

以提高活性炭的吸附选择性。在瑞典和荷兰已成功地用特种活性炭处理氯碱工业的含汞废水和有机汞化合物。

本工作旨在寻找处理含汞淡盐水的高效吸附剂。我们用适当方法使活性炭表面涂载硫和银, 发现用银的硫代硫酸盐处理后的活性炭(NO-8-Ag-A)对汞有良好的吸附效果和高度的选择性。

* 74届学员陈琦、寇刚、李丽萍、彭天振参加部分工作。