

研究报告

仪器中子活化分析对环境标准参考物质——煤 (NBS SRM-1632a) 中 30 种元素的测定

屠树德 王玉琦 钱琴芳 陈冰如 孙景信

(中国科学院高能物理研究所)

摘 要

利用仪器中子活化分析 (INAA) 测定了美国国家标准局环境标准参考物质——煤 (NBS SRM-1632a) 中的 30 种元素。照射后 3、15 及 30 天测量 γ -能谱。本工作测定的结果与美国国家标准局给的保证值符合良好。由于采用一次照射和全自动化的 GELI 程序,因而本方法适于煤和烟尘的常规分析。

煤是我国的主要能源。然而,作为燃料煤燃烧时所生成的烟尘和 SO_2 废气,乃是空气污染的一个主要原因。据估计,燃烧 1 吨煤大约有 6—7kg 烟尘排放到大气中去。现已查明,在这些烟尘中含有 Hg、Cd、Pb、As、Cr、Zn、Ni、Sc、Sb、S、U、Th 及 SiO_2 等有毒金属元素、天然放射性元素及其它致癌化学物质。它们和 SO_2 废气一样,不仅污染环境,有的损害农作物和树木的正常生长,同样也危害人体健康。

测定煤及其烟尘中诸成分的各种分析技术有:火花源质谱、原子吸收、发射光谱、X-射线荧光等。近年来,国外开始采用仪器中子活化分析 (INAA) 来测定煤及其烟尘。由于该技术具有灵敏度高、不破坏样品、多元素测定和适于常规分析等优点,目前已经成为测定煤及其烟尘中各种痕量元素的最有效的手段之一^[1-7]。

为检验各种分析技术的可靠性和对煤及

其烟尘分析进行质量控制,需要使用环境标准参考物质^[8]。为此,我们在地球物质和月球物质的不破坏中子活化分析工作的基础上,对美国国家标准局 (NBS) 最近发行的环境标准参考物质——煤 (SRM-1632a) 进行了 30 种主要、次要与痕量元素的仪器中子活化分析测定。

一、实 验

1. 样品与标准

煤 (SRM-1632a) 粉末样品经室温下真空干燥 20 小时后,保存于干燥器中,备用。

本工作采用的多元素照射标准是美国地质调查局 (U.S.G.S.) 的标准岩石 AGV-1 (安山岩)。对于少数元素,我们还采用了美国 NBS 制备的标准参考物质——果叶 (SRM-1571) 以及本实验室的合成标准作为照射标准。

2. 照射

准确称取 50mg 左右的煤样, 用高纯铝箔包好. 将样品同照射标准紧贴在一起, 外包铝箔并装进一照射铝罐内. 然后, 将照射铝罐放入清华大学核能技术研究所的游泳池型原子反应堆活性区中心孔道内 (中子通量为 $1.3 \times 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) 照射 12 小时.

3. 放射性测量与数据处理

照射停止后, 按照不同的衰变时间, 对样品和标准进行 γ -能谱测量. 采用美国 Canbe-

rra 公司的 SCORPIO-3000 程控 γ -谱仪. Ge(Li) 探测器的性能指标: 灵敏体积为 136cm^3 , 能量分辨率 (FWHM) 为 1.85keV 、相对效率为 28%、峰康比为 55.5:1 (以上均对 ^{60}Co 的 1332keV γ -射线而言). 测量所得的 γ -谱数据贮存到系统硬磁盘中, 然后由 PDP11/04 小型电子计算机按照 GELI 程序自动完成能谱分析、数据处理及各种校正, 最后由打印机列表输出样品中各种元素含量的最终分析结果. 表 1 列出了本工作测定煤中诸元素所采用的核数据.

表 1 测定煤中诸元素所采用的核数据

元素	测定的核数	半衰期*	采用的最佳 γ -射线*(keV)	衰变时间 (day)
Sm	^{153}Sm	47.1hr	103.2	3
Mo	^{99}Mo	66hr	140.6	↓
W	^{187}W	24.0hr	479.3	
Br	^{82}Br	35.87hr	554.3; 776.6	
As	^{76}As	26.3hr	559.2	
Ga	^{72}Ga	14.3hr	630.1	
Na	^{24}Na	15.0hr	1368.4	
K	^{41}K	12.52hr	1524.7	
La	^{140}La	40.27hr	1595.4	
Ti	^{48}Sc	44hr	983.5; 1037	
U	^{239}Np	2.35day	277.5; 228.2	
Lu	^{177}Lu	6.75day	208.4	15
Ba	^{131}Ba	11.5day	496.3; 216.1	↓
Nd	^{147}Nd	11.06day	531.0	
Rb	^{86}Rb	18.66day	1076.6	
Ce	^{141}Ce	32.5day	145.4	
Yb	^{169}Yb	30.6day	197.8; 177.0	
Th	^{233}Pa	27.0day	311.8	
Cr	^{51}Cr	27.8day	320.0	
Hf	^{181}Hf	44.6day	482.2	
Sr	^{85}Sr	64day	514.0	
Cs	^{134}Cs	2.07yr	795.8	
Ni	^{58}Co	71.3day	810.3	↓
Tb	^{160}Tb	73.0day	879.4	
Sc	^{46}Sc	83.9day	889.4	
Fe	^{59}Fe	45.1day	1098.6; 1291.5	
Ta	^{182}Ta	115.1day	1221.6	
Co	^{60}Co	5.24yr	1173.1; 1332.4	
Eu	^{152}Eu	12.2yr	1407.5	
Sb	^{124}Sb	60.9day	1690.7	

* 数据取自文献——Crouthamel, C. E. et al., *Applied Gamma-Ray Spectrometry*, 1970.

二、结果与讨论

表 2 列出了本工作分析环境标准参考物质——煤 (SRM-1632a) 中 30 种元素的测定结果。为了进行比较, 也列入了美国 NBS 给出的保证值和参考值。从表中看出, 我们测定的结果与 NBS 给的保证值符合良好。结果的精密度用相对标准偏差表示。在所测定的 30 种元素中除 W、Nd、Ga、Ba、Sr、Ta、Sb 等 7 种元素精密度超过 10% 外, 其余元素的精密度都在 10% 以内, 其中 Sn、Br、As 等 13 种元素的精密度均 < 5%。

为了对分析进行质量控制, 本工作在分析煤样 (SRM-1632a) 的同时, 测定了美国地质调查局 (U. S. G. S.) 的标准岩石 BCR-1 (玄武岩), 通过与文献值进行比较, 表明两者结果符合良好 (见表 3), 从而保证了测定的可靠性。

在我们对环境标准参考物质——煤 (SRM-1632a) 所测定的 30 种元素中, 有 14 种元素 (La、Nd、Sm、Tb、Yb、Lu、Mo、W、Br、Na、K、Ba、Sr、Ta) 含量数据, 仅见有一篇文献最近作过报道^[11]。可以预期, 随着元素鉴定值数据的不断完善, 今后使用这种标

表 2 仪器中子活化分析对环境标准参考物质——煤 (NBS SRM-1632a) 中 30 种元素的测定结果 (ppm)

元素	测定值	相对标准偏差 (%)	测定次数	NBS 值 ^[12]	Germani 值 ^[11]
Sm	2.57±0.09	3.5	9		2.8±0.3
Mo	0.60±0.09	10	3		
W	0.89±0.15	16	4		0.6±0.2
Br	43.0±0.6	1.4	4		41±4
As	10.2±0.4	3.9	4	9.3±1	11±2
Ga	7.79±1.10	14	2	8.49	8.0±0.8
Na	861±31	3.6	9		850±40
K	3966±219	5.5	8		4200±200
La	13.0±0.3	2.3	9		18±2
Ti (%)	0.213±0.027	13	4	0.175	0.163±0.007
U	1.16±0.11	9.5	7	1.28±0.02	1.21±0.10
Lu	0.19±0.02	10	9		0.18±0.03
Ba	100±13	13	9		122±11
Nd	15.6±3.7	24	9		10±2
Rb	28.2±1.1	3.9	9	31	29±1
Ce	28.5±0.7	2.5	9	30	32±4
Yb	0.98±0.07	7.1	9		0.98±0.08
Th	4.48±0.04	0.9	9	4.5±0.1	4.8±0.2
Cr	33.8±1.6	4.7	9	34.4±1.5	34±2
Hf	1.44±0.09	6.3	9	1.6	1.55±0.08
Sr	95.6±11.8	12	6		84±9
Cs	2.30±0.11	4.8	9	2.4	2.0±0.3
Ni	19.4±1.4	7.2	3	19.4±1	26±4
Tb	0.29±0.03	10	5		0.32±0.05
Sc	6.70±0.05	0.7	9	6.3	6.8±0.6
Fe	11033±160	1.5	9	11100±200	11600±300
Ta	0.45±0.05	11	9		0.40±0.03
Co	5.86±0.21	3.6	9	6.8	6.5±0.2
Eu	0.51±0.03	5.9	9	0.54	0.55±0.03
Sb	0.62±0.08	13	9	0.58	0.60±0.09

* 带“±”者为 NBS 保证值, 其余为参考值。

表 3 本工作测定标准岩石 BCR-1 之结果与文献值的比较 (ppm)

元素	本工作之测定值	文献值 ^[10]
Sm	6.86±0.02	6.6
Na (%)	2.48±0.01	2.43
K (%)	1.53±0.06	1.41
La	23.1±0.9	26
U	1.57	1.74
Lu	0.60±0.01	0.55
Ba	638±24	675
Nd	28.6	29
Yb	3.30±0.10	3.36
Th	5.90±0.03	6.0
Cr	16.0±0.1	17.6
Hf	4.79±0.18	4.7
Sr	327±79	330
Cs	0.93±0.12	0.95
Tb	1.09±0.22	1.0
Sc	36.1±0.4	33
Fe (%)	9.49±0.29	9.57
Ta	0.96±0.21	0.91
Co	35.5±0.7	38
Eu	1.96±0.04	1.94
Sb	0.62±0.05	0.69

准参考物质,对保证分析测试的可靠性、提高环境分析的质量以及在中子活化分析中作为理想的多元素照射标准等方面,将会起到应有的作用。

本工作由于采用一次照射和全自动化的

GELI 程序,从而适于对较大数量的样品进行测定。

综上所述,我们建立的这种仪器中子活化分析方法,作为一种多元素测定的不破环分析技术,应用于煤及其烟尘中痕量元素的常规分析是十分有效的。

冯锡璋教授和苏峙鑫副研究员对本文给予热心指导和帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Block, C. et al., *Anal. Chim. Acta*, **68**, 11(1973).
- [2] Block, C. et al., *Env. Sci. Techn.*, **9**, 146 (1975).
- [3] Lehniden, D. J. V. et al., *Anal. Chem.*, **46**, 239 (1974).
- [4] Nadkarni, R. A., *Radiochem. Radioanal. Letters*, **21**, 161(1975).
- [5] Steinnes, E. et al., *Anal. Chim. Acta.*, **87**, 451 (1976).
- [6] Ondov, J. M. et al., *Anal. Chem.*, **47**, 1102 (1975).
- [7] Rowe, J. J. et al., *Talanta*, **24**, 433(1977).
- [8] 屠树德等, 环境保护, (5), 10(1979).
- [9] National Bureau of Standard Certificate of Analysis Standard Reference Material 1632a Coal, U. S. NBS OSRM, Washington. D. C. 20234, 1977.
- [10] Fianagan, F. J., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **37**, 1189(1973).
- [11] Germani, M. S. et al., *Anal. Chem.*, **52**, 240 (1980).

离子交换法分离和富集水中微量 Cr(III) 及 Cr(VI) 的研究

王立军 章 申

(中国科学院地理研究所)

摘 要

应用离子交换法分离、富集和准确测定水中 ppb 数量级的 Cr(III) 与 Cr(VI)。水样以逆流方式连续通过阴 (717#, SO_4^{2-} 型)、阳 (732# H^+ 型) 树脂柱,使 Cr(VI) 及 Cr(III) 分别交换在阴、阳柱体的最下层,然后分开淋洗。阴柱上加入小体积还原