

表 4 澳门站水样的放置时间对重金属总含量和形态组成的影响

放置时间(天)	元 素		Zn		Cd		Pb		Cu	
	含量和形态变化		总含量 ($\mu\text{g/l}$)	ΣML (%)						
10			20.0	46.3	—	—	1.6	34.7	4.0	10.1
20			23.6	85.4	0.88	75.0	—	58.5	2.5	45.6
45			—	22.8	0.36	26.7	—	49.0	—	34.0
60			10.0	27.2	0.24	6.2	1.4	61.3	—	81.0

少八分之一。同时,随着放置时间的延续,各元素的形态也不断在发生着转化。因此,做形态研究的水样最好在数天之内测完,以免引起较大误差。

四、结 论

(一) 在夏季澳门附近的水相处于淡水控制的时候,进入水相中的四种重金属元素 Zn、Cd、Pb、Cu 中除 Cu 有少量的游离态存在,其余三种元素均以无机和有机的络合态或吸附态存在,由于结合态的毒性远低于游离态的毒性,这就使金属元素的毒性大为降低,发生初级的净化作用,有利于使环境得到保护。

(二) 当淡水与咸水发生混合作用时,即河流进入海洋的过程中,四种元素的形态发生了很大的变化,它们都较大幅度地向无机态转变,产生无机吸附共沉淀的过程,起到第

二次的自然净化作用。应用这样的结果进行环境质量评价,可以提高评价的准确性。

(三) 由淡水变为咸水后, Zn、Cd、Pb 和 Cu 等四个元素都由不稳定向稳定态转变,前三个元素转变的幅度大, Cu 只有少部分由不稳定态向稳定态转化。

参 考 文 献

- [1] Batley, G. E. and Florence, T. M., *Mar. Chem.*, 4 (4), 347—363 (1976).
- [2] Rona, E. et al., *Limnology and Oceanography*, 7 (2), 201—206 (1962).
- [3] Slowey, J. F. and Jeffrey, L. M., *Nature*, 214, 377—378 (1967).
- [4] Bryan, G. W., *Proc. Roy. Soc., (B)* 177, 389 (1971).
- [5] Shaw, T. L. et al., *Water Research*, 8 (4), 377 (1974).
- [6] 李法西, 厦门大学学报(自然科学版), 2, 1—12 (1978).
- [7] Florence, T. M., *Water Research*, 11 (8), 681—687 (1977).

仪器中子活化分析法测定大气悬浮颗粒中的微量元素

杨绍晋 倪 骏

(中国科学院高能物理研究所)

大气是人类生存的重要外界环境之一。通常每人每天平均吸入空气约 $10-12\text{m}^3$ 。因此大气的正常化学组成对于人体健康有着重

要的意义。

测定大气悬浮颗粒中的微量元素,有它的特殊要求:(1) 悬浮颗粒在大气中的丰度

小 (mg/m^3 — $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 以及它的元素含量低 (10^3 — $10^{-3}\text{ng}/\text{m}^3$), 要求分析方法灵敏度高; (2) 悬浮颗粒中含有多种元素, 其相互间有一定的相关性, 要求进行多元素分析; (3) 悬浮颗粒中含有经高温灼烧过的碳质微粒较难溶解完全, 要求用不破坏样品分析测定其全量. 常用的分析方法较难满足全部要求.

仪器中子活化分析由于其灵敏度高, 选择性好, 在单一样品中可测定几十种元素含量, 能满足测定大气悬浮颗粒中微量元素的要求. 自 1970 年 W. H. Zoller^[1] 和 R. Dams^[2] 应用仪器中子活化分析研究大气颗粒的组成以来, 目前已成为大气污染分析的重要手段之一. 本工作用高分辨率锗(锂) γ 谱仪进行不破坏样品分析, 可直接测出 35 种元素的含量.

一、实验方法

1. 采样装置

本工作用 KB-120 型大气采样器采样, 空气以 60—70 升/分的流速通过直径为 30mm 的新华滤纸.

2. 样品和标准的制备

收集在滤纸上的样品, 将其折叠压紧, 用高纯铝箔分三层包严, 备照射.

根据元素的核性质及化学性质, 将标准分成 9 个混合多元素标准组进行配制. 各组

标准的制备均采用将已知量的标准溶液滴在 6 层直径为 9mm 的滤纸上, 在干燥器内干燥后, 用高纯铝箔分二层包严备照射.

3. 照射

样品与标准盛于同一照射铝筒内, 放入清华大学游泳池式反应堆活性区管道照射, 分别照射 10 分钟和 20 小时, 中子通量为 1.3×10^{13} 中子/厘米²·秒.

4. 放射性测量及数据处理

本工作所用的放射性测量仪器是 SCORPIO-3000 计算机程序控制 Ge(Li) γ 谱仪. 探测器的有效体积为 136cm³, 分辨率及相对效率分别为 1.88Kev 及 27% (均对 ⁶⁰Co 的 1332Kev γ 射线而言), 峰康比为 55.5/1.

根据各个放射性同位素的核性质, 用不同的照射时间及衰变时间分别测得各个样品的 γ 能谱. 由 SCORPIO 处理机获取谱数据贮存到系统的硬磁盘中, 然后由 PDP-11/04 计算机进行数据处理. 谱数据是用 Gammas 程序进行处理, 该程序包括原始数据的光滑、寻峰、净峰面积的计算及同位素鉴别和分析等功能. 将 Gammas 程序分析后得到的各核素特征峰的净峰面积, 经过各种干扰贡献的扣除校正后, 与标准进行比较即可计算出样品中各待测元素的含量. 照射及计数程序见下图.

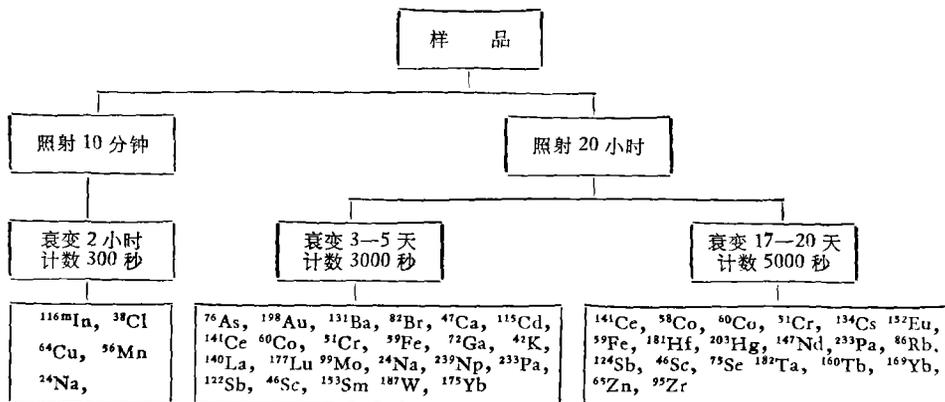


图 1 样品照射及计数程序

二、结果与讨论

1. 表 1 列出了本工作对部分北京地区悬浮颗粒样品的测定结果,表中各样品的测定值均为同一样品分成二份,进行平行分析的结果。

2. 为了检验方法的准确度,测定了美国国家标准局标准参考物 SRM-1632a. 从表 2 可看出本工作测定值与文献值符合较好。

3. 对某些核素 γ 能峰重叠和干扰的校正

(1) 如测量 ^{51}Cr , 它的 320Kev 能峰与 ^{147}Nd 的 319.7Kev 峰重叠,可先根据标准计算出 ^{147}Nd 的 319.7Kev/531Kev 峰面积比,从样品中测得 531 Kev 峰的强度按峰面积比从 320Kev 峰中扣除 ^{147}Nd 的贡献,即可得到 ^{51}Cr 的强度. 同样, ^{152}Sm 的 103.2Kev 峰与 ^{233}Pa 103.6Kev 峰; ^{75}Se 的 279.5Kev 峰与 ^{203}Hg 279.2 Kev 峰; ^{75}Se 的 264.6Kev 峰与 ^{182}Ta 264.1 Kev 峰等都相重叠,用同法扣除。

(2) 可裂变物质铀的存在对某些元素会产生干扰,工作中与样品一起同时照射了纯的天然铀,测定其各裂变产额. 样品中若有铀存在按照实验测定值扣除其贡献。

(3) (n, p) 及 (n, α) 反应的干扰,其干扰程度与样品中的元素的相对浓度: 快中子/热中子通量比以及所涉及的截面比有关. 由于这些反应截面与 (n, γ) 反应截面相比是很低的,因此只有在干扰元素大量存在时,才会引起严重干扰. 在大气悬浮颗粒样品中各元素浓度比例情况下,干扰可忽略。

4. 过滤材料的“空白”对分析方法的探测极限及精密度均有影响,本工作对各种过滤材料的“空白”做过分析比较,选择了“空白”值最低,耐辐照性能好的新华滤纸,其“空白”值测定结果列于表 3. 实验证明同一工厂生产的不同批滤纸,其“空白”值也有变化. 因此每次照射样品时,需同时照射空白滤纸进行校正。

5. 本工作通过用三层新华滤纸收集大气

表 1 大气颗粒样品中微量元素测定结果 (ng/m^3)

(A) 照射 10 分钟			
元素	样 品		
	1	2	3
Cl	7650±70	9310±933	2628±238
Cu	99±13	62±2	60±2.8
In	0.36±0.01	0.45±0.02	0.41±0.01
Mn	403±7	293±4	253±21

(B) 照射 20 小时			
元 素	样 品		
	1	2	3
As	25.0±0.7	96.0±4.2	33.0±1.4
Au	0.0085±0.0013	0.0024±0.0005	0.0068±0.0005
Ba	325±35	665±78	295±63
Br	8.1±0.2	83±3.5	14.2±0.8
Ca	46000±2800	92000±5656	44000±4242
Cd	—	13.5±0.7	—
Ce	30.0±2.8	75.5±7.8	30.5±2.1
Co	10.5±0.7	31.5±2.1	10.5±0.7
Cr	27.5±0.7	97.0±2.8	28.0±2.8
Cs	2.5±0.2	5.0±0.4	2.3±0.1
Eu	0.55±0.03	1.3±0.1	0.46±0.19
Fe	8515±629	22650±1626	7910±707
Ga	26.5±7.8	11.5±0.1	33.7±0.1
Hf	1.8±0.2	4.7±0.1	2.1±0.28
K	4700±140	9300±850	5260±580
La	15.5±2.1	38.6±2.9	15.5±2.1
Lu	0.18±0.01	0.38±0.03	0.18±0.01
Na	2200±140	3400±280	1870±184
Ni	—	145±7	21.5±4.9
Mo	4.8±0.2	23±0.2	5.5±0.7
Rb	23.5±0.1	50.0±0.1	24.0±2.8
Sb	5.7±0.1	34.5±2.1	14.0±0.3
Sc	5.0±0.3	13.5±0.4	5.4±0.6
Se	8.2±0.9	42.5±2.1	12.5±0.7
Sm	2.5±0.3	5.8±0.6	2.5±0.3
Ta	—	0.64±0.02	—
Th	6.2±0.2	16.5±0.7	6.9±0.7
U	2.1±0.1	6.6±0.6	2.3±0.3
W	5.2±0.2	18.0±0.1	12.0±0.4
Yb	1.1±0.1	2.5±0.2	0.6±0.07
Zr	230±28	—	—

注: 样品的空气采集量均为 8.4m^3

样品分别进行测定的方法,检查其收集效率. 测定结果表明透过第一层滤纸,在第二层滤

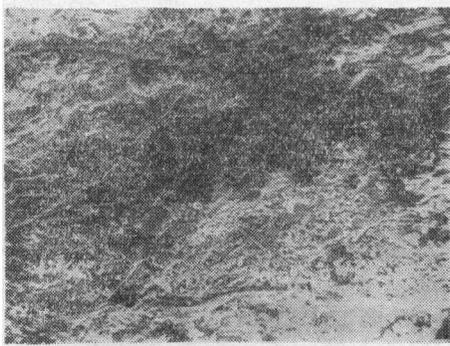
表 2 NBS 标准参考物 SRM-1632a 煤分析结果 (ppm)

元 素	本工作测定值	文 献 值	元 素	本工作测定值	文 献 值
Cr	35.1±1.2	34.4±1.5 [3]	Co	6.7±0.3	6.8 [3]
Fe	11075±126	11100±200 [3]	Eu	0.56±0.1	0.54 [3]
Se	2.6±0.7	2.6±0.7 [3]	Hf	1.57±0.09	1.6 [3]
Th	4.45±0.13	4.5±0.1 [3]	Rb	33.4±1.5	31 [3]
Tl	1.24±0.02	1.28±0.02 [3]	Sc	6.48±0.14	6.3 [3]
Sb	0.56±0.07	0.58 [3]	K	4200±200	4200±200 [4]
Ce	29.2±1.3	30 [3]	La	16±2	18±2 [4]
Cs	2.3±0.1	2.4 [3]	Sm	2.7±0.1	2.8±0.3 [4]

注: 本工作测定值为四个样品的平均值

表 3 新华滤纸与 Whatman-41 滤纸的空白值 (ppm)

元 素	Sm	Cr	La	As	Sb	Br	Na	Sc	Fe	Co	K	Mn	Cl
新 华	0.0005	0.76	0.0024	0.0025	0.0076	0.030	6.6	0.0028	—	—	3.3	0.13	75
W-41	0.0006	0.76	0.0012	0.0046	0.0092	0.059	23	0.0049	0.012	0.02	2.3	0.33	110



照片 1 新华滤纸收集的悬浮颗粒。
(电子显微镜无涂层观察, 放大倍数 300)

纸上收集到的只有 As, Br, Na, Sb, W 五个元素, 其含量均低于第一层的 2%。第三层滤纸未测到任何元素。说明新华滤纸的收集效率是满意的。

6. 悬浮颗粒一般是指悬浮在大气中的

0.1—10 微米的颗粒。为了验证本方法用滤纸收集悬浮颗粒的粒径大小, 用 HPS-50B 场发射电子显微镜(美国 Ao 公司)进行无涂层低电压观察(见照片 1), 其粒径范围在零点几微米到 10 微米之间, 大部分颗粒小于 1 微米, 10 微米颗粒只是极少数。这说明本工作所用采样装置收集的样品, 符合进行大气污染研究的要求。

参 考 文 献

- [1] Zoller, W. H., *Anal. Chem.*, 42, 257 (1970).
- [2] Dams, R., *Anal. Chem.*, 42, 861 (1970).
- [3] Certificate of Analysis, Standard Reference Materials SRM-1632a, U. S. Dept. of Commerce, Washington D. C. 20234.
- [4] Germani, M. S., *Anal. Chem.*, 52, 240 (1980).

《应用声学》杂志启事

由中国电子学会应用声学学会主编的《应用声学》杂志, 于 1982 年 1 月创刊。本刊以介绍声学技术在各领域中的应用为主的学术性刊物, 着重报道与国民经济、国防建设、人民生活等有密切联系的声学应用的研究成果和新技术、新发展, 以促进应用声学各有关分支学科(如超声学、电声学、噪声控制、水声学、语言通讯等)的相互渗透; 促进新成果的推广应用; 加强科研单位、有关院校和工业生产部门的学术交流为目的。

欢迎广大读者订阅并为本刊撰写稿件。来稿请寄: 北京市海淀区中关村路 5 号, 《应用声学》编辑部收。订购处: 全国各邮电局, 或科学出版社发行科(北京朝内大街 137 号)。本编辑部尚存有部分第一期过刊, 需购者请直接与本编辑部接洽。