

不同深度土壤中微量元素的中子活化分析

张建洲 李凤翔 李秀惠

(清华大学核能技术研究所)

彭 菊 初

(株洲市环境保护研究所)

土壤对生态和环境有着直接的影响,土壤中微量元素含量对动物、植物的生长及水质的成分有着直接的关系。因此,从事生物、地学科学研究人员和环保工作者都对土壤中微量元素的含量给予了高度的重视。

一、原理

中子活化分析可分为仪器中子活化分析(INAA)和放射化学中子活化分析(RNAA)。根据标准样品和待测样品在相同的辐照条件下生成的放射性强度之比,来计算样品中待测元素的含量,称为相对法。根据同位素的核常数和辐照时的中子谱,由生成的放射性强度计算样品中待测元素的含量称为绝对法。

相对法虽然准确度高,但需要配制和待测元素同样多的标准,这需要很长的时间和许多复杂细致的化学操作。如果没经过一定的化学实验操作训练,对元素的性质缺乏全面了解,就可能在配制标准过程中由于称量、溶解、转移、冲稀等操作和元素及其生成的化合物的水解、凝聚、共沉淀,对器壁的吸附等因素而导致较大误差。而绝对法又会因辐照过程中中子谱的不稳定而产生较大的误差。所以我们采用了一种介于相对法和绝对法之间而又适合多元素测量的双标准比较法^[1]。

该方法用二个已知重量的元素作为待测元素的比较标准,同时又是辐照位置中子谱的监测器。根据标准元素和待测元素的有关核参数及测得的能谱就能计算出样品中各元素的含量。计算公式如下:

(1) 计算辐照位置谱指标(即超热中子通量 ϕ_c 与热中子通量 ϕ_t 之比):

$$\frac{\phi_c}{\phi_t} = \frac{(A_2 \sigma_1 a_1 m_1 - A_1 \sigma_2 a_2 m_2)}{(A_1 I_1 a_1 m_1 - A_2 I_2 a_2 m_2)}$$

式中, A ——选定核素活化后生成的放射性同位素的特征 γ 峰计数率;

σ_0 ——选定核素的热中子活化截面;

I ——选定核素的共振积分活化截面;

m ——选定核素在标准中的元素含量。

$$a = \frac{\theta \cdot \alpha \cdot \varepsilon \cdot S \cdot D \cdot C}{M}$$

θ ——选定核素的同位素丰度;

α ——选定核素的特征 γ 射线在衰变中的发射几率;

ε ——探测系统对测定特征 γ 射线的探测效率;

S ——辐照饱和因子($=1 - e^{-\lambda t_R}$; λ 为衰变常数, t_R 为样品的辐照时间);

D ——辐照后的衰变因子($=e^{-\lambda t_d}$; t_d 为样品冷却时间);

C ——测量时间修正因子($=(1 - e^{-\lambda t_c})/\lambda t_c$; t_c 为测量时间)。

1, 2 分别代表选定为标准元素的两个核素。长寿命和中长寿命选 Au, Co 做为标准。Au 为 1, Co 为 2。短寿命选 Au, Mn 做为标准。Au 为 1, Mn 为 2。

(2) 根据谱指标 ϕ_c/ϕ_t 及待测核素特征峰的计数率即可由下式计算待测元素在样品中的含量。

$$m_i = \frac{(\sigma_0 + I \frac{\phi_c}{\phi_t})^* \cdot \frac{a_i}{a_i} \cdot \frac{A_i}{A^*} \cdot m_i^*}{(\sigma_0 + I \frac{\phi_c}{\phi_t})_i}$$

* 表示标准元素选定核素的参数。

i 表示待测元素选定核素的参数。

以上运算过程已编制成计算机程序,由计算机完成。我们用这种方法及编制的计算程序测量了美国国家标准局的标准参考物 SRM-1632a 中的有关元素,测量结果列在表 4 中。

二、实验

分析样品由株洲环境保护研究所提供。取样时间 1981 年 6 月 25 日,地点: 株洲县古岳丰公社坝塘大队姜穴湾尾后,土壤名称: 紫色土(山地), AB 层深度 0—30 厘米, B 层 80 厘米, C 层 180 厘米, 过 20 目筛。

将上述样品于 80℃ 温度下烘 4 小时,每个样品

表 1 辐照及测量条件

测量分类	中子通量	辐照时间	冷却时间	测量时间
短寿命	1×10^{12} 中子/厘米 ² ·秒	1 分钟	20 分钟	600 秒
中长寿命	2.8×10^{12} 中子/厘米 ² ·秒	7 小时	2 天	1500 秒
长寿命	2.8×10^{12} 中子/厘米 ² ·秒	7 小时	30 天	2000 秒

表 2 实验用核数据

测量分类	待测元素	活化产物	热截面(靶)	共振积分(靶)	半衰期	能量(KeV)
短寿命	Ti	⁵¹ Ti	0.179	0.12	5.76 分	319.8
	Mg	²⁷ Mg	0.038	0.03	9.5 分	1014.4
	V	⁵² V	4.9	2.7	3.8 分	1433.9
	Mn	⁵⁵ Mn	13.3	14.0	2.59 小时	1811.2
	Al	²⁸ Al	0.23	0.17	2.24 小时	1778.9
	Na	²⁴ Na	0.53	0.31	15 小时	1368.4
	K	⁴² K	1.46	1.42	12.5 小时	1524.7
中长寿命	Sm	¹⁵³ Sm	206	2902	47.1 小时	103.2
	La	¹⁴⁰ La	9.03	10.15	40.27 小时	486.8
	Cu	⁶⁴ Cu	4.5	4.97	12.71 小时	511.0
	As	⁷⁶ As	4.5	63	26.3 小时	559.2
	Br	⁸² Br	2.69	50	35.5 小时	776.5
	Ga	⁷² Ga	4.71	31	14.3 小时	834.1
	Sc	⁴⁶ Sc	27.2	12	83.9 天	1120.3
	Na	²⁴ Na	0.53	0.31	15 小时	1368.4
	K	⁴² K	1.46	1.42	12.5 小时	1524.7
长寿命	Ce	¹⁴¹ Ce	0.57	0.48	32.45 天	145.40
	Ta	²³³ Ta	7.4	80	27.0 天	311.90
	Cr	⁵¹ Cr	15.9	7.8	27.8 天	320.03
	Hf	¹⁸¹ Hf	12.6	21.7	42.5 天	482.0
	Cs	¹³⁴ Cs	29.0	410	2.07 年	795.8
	Fe	⁵⁹ Fe	1.28	1.70	45 天	1099.27
	Sc	⁴⁶ Sc	27.2	12	83.9 天	1120.5
	Co	⁶⁰ Co	37.2	74	5.26 年	1332.4
	Eu	¹⁵² Eu	9200	3300	13.2 年	1408.03

称重约 150 毫克,用定量滤纸包好压成片状,装入聚乙烯盒密封后放入反应堆孔道中辐照。短寿命测量用气动传输装置(跑兔)将样品送入反应堆孔道辐照。

辐照后的样品经过一定的时间冷却,用多道计算机系统放射性测量、能谱分析和数据处理。Ge(Li)探测器为美国 ORTEC 公司生产,灵敏体积为 100 厘米³,分辨率 2.2 千电子伏(⁶⁰Co 的 1332 千电子伏峰),峰康比大于 42,相对效率 20% [相对 3' × 3' NaI(Tl) 探测器]。分析器为美国 CANBERRA 公司生产的 S-40 多道分析系统。计算机为 PDP-11/34A。

实验条件及所用的核数据列在表 1、表 2 中。

三、结果和讨论

表 3,表 4 分别列出了本方法分析美国国家标准局标准参考物 SRM-1632a 和不同深度土壤中微量元素含量的测量结果。

有些核素可根据半衰期,在不同的冷却时间中多次测出。表 5 列出了 K, Na 及 Sc 的二次测量结果。

表 3,表 4 列出的 K, Na 和 Sc 的数据是表 5 数据的平均值。

由以上的分析过程和测量结果可知,这种方法

表 3 美国标准参考物 SRM-1632a 的测量结果*

元 素	NBS 检 定 值	文 献 值 ^[1]	本实验测量值
Sm		2.10±0.07	2.2±0.4
La		18±2	14.4±0.8
As	9.3±1.0	10.2±0.5	9.2±0.6
Br		41±4	40±3
Ga	** [8.5]	8.0±0.8	9.6±0.8
Sc	[6.3]	6.8±0.6	6.5±0.6
Ti	[0.18%]		0.16±0.06(%)
V	44±3		44±4
K	0.42±0.02(%)		0.47±0.06
Na	840±40		875±36
Al	[3.1%]		2.41±0.07(%)
Mn	28±2		28±1
Fe	1.11±0.02	1.16±0.03(%)	1.25±0.07(%)
Co	[6.8]	6.5±0.2	6.3±0.4

* 除注明外,均为 $\mu\text{g/g}$.

** 括号内为美国国家标准局的参考值.

表 4 不同深度土壤中的元素浓度*

元 素	不同取样深度的元素含量		
	0--30 (cm)	80 (cm)	180 (cm)
Li(%)	0.49±0.02	0.53±0.02	0.44±0.03
Mg(%)	0.67±0.05	1.17±0.06	1.21±0.09
Al(%)	7.9±0.1	8.9±0.1	6.6±0.1
V	130±4	115±5	102±5
Mg	170±3	511±5	987±7
Sm	4.5±0.8	6.3±0.8	12.2±1.2
La	42.5±0.4	51.7±0.5	68.9±0.6
Cu	31±2	47±3	65±7
As	20.1±0.6	17.2±0.8	18.5±0.8
Ga	19.2±1.1	18.3±1.4	15.9±1.7
Sc	17.0±0.9	15.5±1.2	16.1±1.2
Na	977±30	2479±70	3578±58
K(%)	2.2±0.1	2.5±0.2	2.5±0.2
Eu	0.65±0.05	0.94±0.05	1.82±0.06
Ce	49±7	62±6	69±7
Tm	20±2	17±2	17±2
Cr	100±16	92±15	59±9
Hf	7.0±1.1	6.3±1.0	10.0±1.1
Cs	14.5±1.2	15.1±1.1	13.6±1.1
Fe(%)	5.18±0.16	4.63±0.14	4.73±0.16
Co	12.0±0.7	18.1±0.8	21.9±0.9

* 除注明者外,均为 $\mu\text{g/g}$.

表 5 某些元素的多次测量结果

元 素	SRM-1632a 测量结果		样 品 测 量 结 果		
			土 壤 深 度 (cm) 0—30 8 180		
Na	短寿命测量	856±34	967±32	2562±47	3651±56
	中长寿命测量	893±36	987±39	2395±53	3504±62
K(%)	短寿命测量	0.48±0.06	2.1±0.1	2.7±0.2	2.4±0.2
	中长寿命测量	0.45±0.07	2.2±0.1	2.3±0.1	2.6±0.1
Sc	中长寿命测量	6.4±0.6	16.5±0.9	15.2±1.2	16.2±1.2
	长寿命测量	6.6±0.4	17.4±0.2	15.8±0.2	15.9±0.2

比较快速、准确。测量误差不大于 10%，能满足环境普查中多元素测量的要求。要测量含量较低的 Ag、Cd、Se、Ru 等元素可适当延长辐照时间。由于样品直接辐照测量，减少了溶样，分离等复杂的化学操作，避免了可能引进的试剂、器皿、环境等带来的污染，测量过程中如果能根据半衰期和放射性强度的不同将冷却时间分得再细些，还可以测出更多的元素，如样品中元素成分比较复杂，根据本方法的灵敏度可以测出包括 Au, Ag, Ba, Sb, In, Ca, U, Zn 等 30 多种元素。这就更有利于土壤中各种金属元素（除 Pb 以外）的全面调查，对环境监测和环境质量的综

合评价有一定的意义。对研究土壤中各种金属元素与农作物生长、发育、产量的关系也有一定的指导作用。尤其是给施肥、改良农田土壤，提高产量及改良品种防止病虫害等方面提供了一些参考数据。所以这种方法可在农业、环保等方面得到更广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] 方栋等, 核技术, 4, 72(1982).
- [2] Germai, M. S. et al., *Anal. Chem.*, **52**, 240—245 (1980).

沼气发酵挥发性脂肪酸的气液色谱测定

陈 云 华 任 永 平

(广东省微生物研究所)

沼气发酵的产化产酸阶段主要产物是乙酸和丙酸,其次是甲酸、丁酸、戊酸。Mah 和 Smith 等人指出,自然界中有机物产生的甲烷,大约 70% 是由乙酸分子中的甲基所形成的。丁酸过多则反映发酵池的病态。因此,挥发性脂肪酸的含量是评价沼气发酵有机物降解工艺优劣的重要参数。

气相色谱测定挥发性脂肪酸一般采用直接进样热导检测或用氢焰检测,并将结果和化学酸价比较求出甲酸含量。此外也有采用硫酸甲醇、BF₃、及重氮甲烷等酯化方法,转化成甲酯化物通过气液色谱测定^[1]。

本实验选用四甲基氢氧化铵 (TMAH) 作甲酯化剂^[2],在汽化室内热解酯化并采用分析柱加吸附柱,

一次进样能定性、定量分析包括甲酸在内己酸前组份的脂肪酸。

实 验 部 分

一、仪器

1. 气相色谱仪 103 型层析仪、氢离子化检测器(上海产)。

分析柱 2 米不锈钢柱,内装 10% 聚二乙二醇丁二酸酯的上试 102 硅烷化白色担体(60—80 目)。

吸附柱 1 米不锈钢柱,内装 10% 聚二乙二醇丁二酸酯, 5% 磷酸的上试 102 白色硅烷化担体, 2% 的硼酸。使用时接在分析柱前。

2. 操作条件