定,放置8分钟,已发色完全,经4小时以上 放置,吸光度值几近不变,见表4。

五、分析方法原理及计算

通过有机滤膜将大气中的颗粒态铵与气态氨分离,气态氨吸收在稀硫酸溶液中即转化为 NH<sup>+</sup>,然后用次溴酸钠氧化法测定之.即:次溴酸钠在碱性介质中将吸收在稀硫酸中的 NH<sub>3</sub>氧化为亚硝酸氨  $3BrO^{-} + NH^{+}_{2}$  +  $2OH^{-} \longrightarrow NO_{2}^{-} + 3H_{2}O + 3Br^{-}$  然后在酸性溶液中用重氮-偶氮法比色.

根据水气转换公式:1ppb = 0.001 微升/升.

∵ 1 微克 NH<sub>3</sub> = 0.059µM = 1.3 微升 NH<sub>3</sub>

∴ NH<sub>3</sub> 测得值(微克)× 1.3 微升 × 0.001/采样升=[NH<sub>3</sub>]ppb

六、采样分析结果

我们在京、津及西南地区采集大气样品,

作气态氨的测定,发现京、津地区大气中气态 氨的含量高于重庆~贵阳约十余倍,相差1--2个数量级,说明西南地区大气中对环境酸 化的缓冲能力较低,初步可认为是容易形成 "酸雨"的原因之一,分析数据见表 5.

致谢:采样工作得到贵州省环保所、重 庆市环境科研监测所及天津师大、廊坊环办 等部门的协助,特此致谢。

#### 参考文献

- [1] McKay, H. A. C., Chem. and Ind., 34, 1162 (1969).
- [2] Shendrikar, A. D. and Lodge, J. P., Atmos. Environ. 9, 431(1975).
- [3] Ferm, M., *ibid*, 13, 1385(1979).
- [4] Abbas, R. and Tanner, R. L., *ibit* 15, 277 (1981).
- [5] 高风鸣等,海洋湖沼通报,(4),41(1980).

# 利用短寿命核素快速中子活化分析煤和 煤灰中的微量元素

李凤翔

(清华大学核能技术研究所)

## 一、前 言

本工作是使用气动传输系统传送样品, 在反应堆内进行中子活化,利用短寿命核素 来分析煤和煤灰中的微量元素,为评价环境 污染和掌握煤资源及粉煤灰的再资源化提供 资料数据.它的特点是辐照时间、冷却时间和 测量时间均较短,达到了快速分析的目的.所 分析的元素有二类:一类是不能利用中长寿 命核素分析的元素,如 Al、Mn、V、Mg、Dy 和 Ti 等;另一类是利用中长寿命核素亦能分析 的元素,如 K、Na、Br、Eu、U 和 Ca 等.工 作中使用双标准中子活化分析法<sup>[11][2]</sup>,避免 了相对比较法中配制多种元素标准带来的麻 烦.数据处理使用计算机.一个样品,通过 一次测量可分析出近 20 种元素,所用时间 (分析周期)不到一小时,连续进行大批量样 品分析时,平均用 10 分钟分析一个样品,实 现了样品的非破坏性快速分析.由分析美国 国家标准局(NBS)标准参考物质SRM-1632a (煤)和 SRM-1633a (飞灰)的结果表明,准确 性也较好,数据可靠.此方法也适用于其它 类似的环境或地质样品的快速分析工作.

## 二、原理简述

样品放人反应堆孔道经中子辐照后,一 些元素发生核反应成为放射性同位素,利用 高分辨率的 Ge(Li) γ 谱仪进行测量分析,确 定样品中相应元素及其含量.

双标准方法就是选择二个已知重量的元 素作为标准与样品一起辐照,它们既作为待 测元素的比较标准,又作为辐照位置处的中 子谱监测器.本工作选用 Au、Mn 二元素作 标准,在辐照后,利用它们的测量结果,计算 出中子谱指标 φ<sub>i</sub>/φ<sub>e</sub>,在样品被测量之后,以 Au (或 Mn)元素为单标准按下式算出样品 中待分析元素的相对含量:

$$m = k \frac{AS^*D^*C^*W^*}{A^*SDCW_{\#}} -$$
(1)

$$k = \frac{\delta^* M}{\delta M^*} \cdot \frac{a^*}{a} \cdot \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon}$$
$$\cdot \frac{\sigma_i^* \left(\frac{\phi_i}{\phi_e} + \frac{I^*}{\sigma_i^*}\right)}{\sigma_i \left(\frac{\phi_i}{\phi_e} + \frac{I}{\sigma_i}\right)} \tag{2}$$

式中: *m* 为待分析元素在样品中的相对含量; *W*\* 为标准重量; *W*\* 为标准重量; *W*\* 为样品重量; *A*为待分析元素活化后生成的放射性同位素的某特征 r 射线的几率; *e* 为探测器对该特征 r 射线的和肉子,通量;  $\sigma_i$  为靶核的同位素丰度; *M* 为原子量;  $\phi_i$  为辐照处热中子通量;  $\sigma_e$  为辐照处 超热中子通量;  $\sigma_i$  为靶核的热中子活化截面; *S* 为辐照处乱中子通量;  $\sigma_i$  为靶核的热中子活化截面; *S* 为辐照时间); *D*为辐照后的衰变因子 (*D* =  $e^{-\lambda T}$ , *T* 为冷却时间); *C* 为测量时间修正因子 (*C* =  $(1 - e^{-\lambda t}m)/\lambda t_m, t_m$  为测量时间). 以上带"\*"者为标准元素相应的参数。

中子谱指标的计算式为:

$$\frac{\phi_i}{\phi_e} = \frac{B \frac{l_1}{\sigma_{i1}} - F \frac{l_2}{\sigma_{i2}}}{F - B}$$
(3)

式中: 
$$F = \frac{A_1}{A_2}$$
,

$$B \coloneqq \frac{\frac{W_1}{M_1} \delta_1 a_1 S_1 D_1 C_1 \sigma_{i1} \varepsilon_1}{\frac{W_2}{M_2} \delta_2 a_2 S_2 D_2 C_2 \sigma_{i2} \varepsilon_2}$$
(4)

以上脚标1、2 分别表示两个标准元素相 应的参数。

#### 三、标准与样品的制备

1. 标准 用高纯物质配制 Au 和 Mn 的 混合溶液,滴在无灰滤纸上(含 Au 7.906μg, 含 Mn 12.275μg),待自然干燥后,外包一层 无灰滤纸压成直径 13mm、厚 3mm 的圆片.

2. 样品 把待分析的煤或煤灰研成细 末,颗粒度小于 80 目,煤在真空干燥器中放 置 24 小时,煤灰在内装 P<sub>2</sub>O,的干燥器中放 置 24 小时,称重 250mg 左右包在无灰滤纸 中压成圆片.

#### 四、辐照、冷却与测量时间的选择

辐照位置热中子通量为1×10<sup>12</sup>中子/ cm<sup>2</sup>·s. 辐照时把一个标准压片与一个样品 压片一起放入同一个盒内送入反应堆孔道, 辐照后分装按顺序测量.

由于活化后的样品含有多种短寿命核 素,各个r射线峰均处在更高能量的r射线 形成的康普顿谱之上.为使测量的统计误差 最小,理论上可以计算最佳辐照时间与冷却 时间<sup>[3]</sup>.以前,为避免测量时总放射性强度 过大,使用的样品重量小 (<100mg),辐照 时间短 (≪1分钟),但是一次可分析的元素 数目少.经分析,样品重量加大,辐照时间适 当增加,而冷却时间相应延长,这样在测量时 寿命较短的核素放射性强度不会过大,寿命 较长核素的放射性强度有了增加,在总放射性强度适中的情况下测量,一次可分析的元素数目就增多了. 本工作选择样品重量为 250mg,实验确定的时间分配见表 1.

样品种类	辐照时间 (min)	冷却时间 (min)	测量时间 (min)	
煤	煤 5		6	
煤灰	2	. 30	6	

表1 辐照、冷却和测量时间的分配

作批量样品分析时,辐照和测量(包括谱 分析)可连续进行,形成一条流水作业线.一 个人操作,平均10分钟内分析一个样品. Au、Mn标准半衰期较长,可在一组样品测完 后,再分别测量.在中子谱稳定的情况下,不 必每次都辐照标准,可定期地放置标准进行 监测.

## 五、测量条件的选择与效率刻度

使用美国 ORTEC 公司的 Ge(Li) 探测 器和 CANBERRA 公司的 40 系列多道计算 机系统进行测量. 探测器的灵敏体积为 100 cm<sup>3</sup>,对 Co-60 的 1332.5 keV 峰分辨率为 2.1keV,峰康比为 42,相对 3"× 3" NaI (Tl) 探测器的效率为 20%.

测量条件的选择是与辐照条件一起综合 考虑的,要求总计数率适中,总计数率过大, 仪器死时间亦大,随机相加效应显著,总计数 率过小,计数时间要长,这对短寿命核素的测 量不利.在上述辐照条件下,选择样品距探 头表面为15cm,这样样品位置的微小变化引 起的误差可以忽略.

效率刻度在双标准方法中是一项重要的 工作,由(1)、(2)式可知,在计算中需要相对 效率,它的刻度误差直接影响着分析结果.通 常使用 Eu-152 r 射线源作效率刻度拟合曲 线不能满足本工作的要求<sup>[4]</sup>,这里使用 Eu-



152、Ta-182 和 Co-56 三个 r 射线源进行 相对效率刻度,其拟合曲线见图 1.

## 六、使用的核参数

标准元素与分析元素的有关核参数列在 表 2 中,其中同位素丰度和 半衰期取自文 献[5],热中子活化截面与共振积分活化截面 取自文献[6][7][8], r 射量能量和相应的发 射几率取自文献[5][9].

## 七、数据处理

测量获取 \* 谱后,执行自动解谱程序,得 出有关核素的解谱结果,然后利用根据公式 (1)--(4)运算过程编制的程序,使用计算机 算出样品中各待测元素的相对含量.

#### 八、有关千扰的扣除

1.裂变中子谱活化的干扰 由于煤和煤 灰中 Al 含量大,裂变中子谱引起的核反应 "Al(n,p)"Mg 影响着 Mg 的分析结果,实验 测定 Al 对 Mg 的干扰当量为 38 毫克/克 Al,即 Mg 的真正含量 = Mg 的测定含量 -0.038 × Al 的测定含量.其他干扰经过计 算可以忽略.

\_\_\_\_\_

# 环境科学

表 2 有关元素的核参数

元素	测量核	半衰期	靶核丰度 (%)	靶核热截面 (巴)	靶核共振积分 (巴)	测量 ዦ射线 能量 (kcV)	r 射线发 射几率 (%)
Au	<sup>198</sup> Au	2.696(d)	100	98.65±0.09	1550 <u>+</u> 28	411.8	95.5
Mn	<sup>56</sup> Mn	2.579(h)	100	13.3±0.2	14.0 <u>+</u> 0.3	846.6 1811.2	98.87 27.2
U	23°U	23.5(min)	99.27	2.7±0.2	275 <u>+</u> 5	74.7	59.3
Dy	167Dy	2.334(h)	28.1	2700±75	377 <u>+</u> 44	94.7	3.34
Sm	137Sm	22.4(min)	22.6	5.5±1.1	30±10	104.3	74.64
	<sup>193</sup> Sm	46.8(h)	26.6	206 <u>+</u> 6	2900 <u>+</u> 400	103.2	28.3
Ва	<sup>13</sup> "Ba	82.9(min)	71.66	0.360±0.036	0.32 <u>+</u> 0.04	165.8	23.0
Ti	<sup>51</sup> T1	5.8(min)	5.2	0.179 <u>+</u> 0.003	0.118±0.011	319.7	95.0
Sr	<sup>87</sup> Sr	2.81(h)	9.8	0.84 <u>+</u> 0.06	4.79 <u>+</u> 0.24	388.3	82.0
As	76As	26.32(h)	100	4.5 <u>+</u> 0.1	61 <u>+</u> 4	559.1	45.0
Br	<sup>80</sup> Br	17.6(min)	50.69	8.6±0.4	95 <u>+</u> 11	616.2	7.0
Ga	<sup>72</sup> Ga	14.1(h)	39.9	4.71±0.23	31.2±1.9	833.9	95.6
Eu	<sup>152m</sup> Eu	9.3(h)	47.9	3300±200	1790±140	963.5	12.0
Mg	27 Mg	9.46(min)	11.01	0.0382±0.0008	0.026±0.002	1014.4	29.1
v	*2 V	3.75(min)	99.75	4.9 <u>+</u> 0.1	2.7 <u>+</u> 0.1	1434.2	100
К	42K	12.36(h)	6.73	1.46±0.03	1.42±0.06	1524.7	18.8
Al	<sup>28</sup> Al	2.24(min)	100	0.231 <u>+</u> 0.003	0.17±0.07	1778.9	100
Cl	<sup>38</sup> Cl	37.18(min)	24.23	0.433±0.006	0.30 <u>±</u> 0.04	2167.6	44.0
Na	<sup>24</sup> Na	15.03(h)	100	0.530±0.005	0.311±0.010	2753.9	100
Ca	<b>*</b> °Ca	8.72(min)	0.187	1.09 <u>+</u> 0.14	0.89±0.18	3084.4	91.7

表 3	SRM-1632a	(煤)和	SRM-1633a	(飞灰)的分析结果
	<b>-</b>	()// 1=	1000	

公托云安	SRM-1632a (媒)			SRM-1633a (飞灰)			
分析元素	本工作 测定值	NBS 检定值	文献[10]值	本工作测定值	NBS 检定值	文献[11] 值	
U	1.75±0.28	1.28±0.02	1.2±0.1	10.9 <u>±</u> 0.9	10.2±0.1	10.2±0.1	
Dy	2.3±0.2		2.2±0.3	16.3 <u>±</u> 0.9			
Sm	3.4±0.8		$2.8\pm0.3$ $2.10\pm0.07$	21±5		16[12]	
Ba	128±20		122±11	1450±100	(1500)	1520 <u>+</u> 20	
Ti(%)	0.161±0.016	(0.175)	0.161 <u>+</u> 0.004	0.73±0.05	(0.8)	0.84±0.01	
Sr	72±7		84 <u>+</u> 9	660±40	830±30	840±30	
As		9.3 <u>+</u> 1.0	10.2±0.5	94 <u>±</u> 18	145 <u>±</u> 15	148±3	
Br	36 <u>+</u> 4		41±4			2.4±0.1	
Ga	7±3	(8.5)	8.0±0.8	51±15	(58)	59±1	
Eu	0.46±0.06	(0.5)	0.55±0.03	3+1	(4)	2±2	
Mg(%)	0.10±0.02	(0.1)	0.13±0.03	0.469±0.060	0.455 <u>+</u> 0.010		
v	45±5	44±3	44 <u>+</u> 3	284±15	(300)	290±20	
K(%)	0.41±0.04	0.42±0.02	0.42 <u>+</u> 0.02	1.81±0.10	1.88±0.06	1.99±0.03	
Al(%)	3.16±0.20	(3.1)	2.94 + 0.13	14.1±0.6	(14)	14.0±0.2 <sup>[12]</sup>	
CI	873±50		790±20				
Na(%)	0.080±0.005	0.084±0.004	0.085±0.004	0.15±0.01	0.17 <u>+</u> 0.01	0.21 <u>+</u> 0.06	
Mn	28±2	28±2	32±3	163±7	(190)	260 <u>±</u> 20	
Ca(%)	0.25±0.04	0.23±0.03	0.23±0.02	1.20±0.18	1.11±0.01	1.1±0.3	

注: 1. 除注明外单位为 ppm.

2.括号"()"内数值为 NBS 给出的非检定值.

2. Sm 含量的确定 利用 Sm-155 的 104.3keV r 射线来测定 Sm 的含量,此峰受

到的主要干扰是 Sm-153 的 103.1 keV峰. 在 上述辐照条件与测量条件下,此二个峰形成 环境科学

Тi Sr Br Ga v Al Mn Cl Ca 元 素 U Dy Sm Ba As Eu Mg K Na 7 4 13 10 20 10 4 6 8 8 4 3 3  $\sigma_k(\%)$ 4 6 4 4 3 15 23 15 10 13 10 50 15 10 6 6 15  $\sigma_{\&\#}(\%)$ 7 15 15 10 6 22 13 7 10 20 50 11 7 13 6 11 8 6 6 6 14  $\sigma_{AK}(\%)$ 

表4 计算 k 值误差 (σk) 和总误差 (σk)

合峰,分析煤时 104.3 keV 峰占和峰面积的 68%,分析煤灰时它占和峰面积的 69%。

#### 九、分析结果

本工作在分析电厂用煤及煤灰的同时亦 分析 NBS 的 SRM-1632a 和 SRM-1633a, 用以监测本方法的准确性,在本工作使用的 辐照条件和测量条件下,这两种标准参考物 的分析结果和 NBS 的检定值以及文献值见 表 3. 用此法完成我国 21 个电厂燃煤和煤灰 的分析,数据在此从略.

## 十、讨论

1.误差 经分析,主要误差来源是计算 K值的误差和样品中有关特征 r 峰的计数统 计误差,误差估算结果列在表 4 中.

2. 从表 3 中看出,煤中U的分析值偏高, 原因是 74.7 keV 峰的本底情况复杂,含量小 时峰面积亦小,应用解谱程序扣本底影响大. 煤灰中U的分析值很好. Sm 和 Cl 的分析值 偏高,主要是核参数误差太大. As-76 的半 衰期较长,活化后放射性强度弱,受干扰严 重,若冷却时间延长,As 的分析结果会好的.

3. 综上所述,除个别元素外,分析结果是

准确、可靠的。实践表明,此方法可以快速、 准确地分析煤和煤灰中的微量元素,它也适 用于类似的环境和地质样品的分析工作。

#### 参考文献

- [1] 刘原中等,清华大学核能技术研究所年报,第106 页,清华大学出版社,(1979).
- [2] 方栋等,核技术,4,74(1982).
- [3] 沈宝雄等,第一次全国活化分析会议资料选编,第 14页,原子能出版社,(1981).
- [4] 李凤翔,核能技术年报,第 83 页,能源出版社, (1982).
- [5] Ledeber, C. M. et al., Table of Isotopes, p. 41, John Wiley and Sons, 7th Ed., New York, (1978).
- [6] Mughabghab, S. F. et al., Neutron Cross Sections, Vol. 1, Academic Press, New York, (1981).
- [7] Mughabghab, S. F. et al., Neutron Cross Sections, Vol. 1, p. 1, National Neutron Cross Section Center, 3d Ed., New York, (1973).
- [8] Gryntakis, E. M. et al., J. Radioanal. Chem. 76(2), 341(1983).
- [9] Erdmann, G., Sorka, W., The Gamma Rays of the Radionuclides, p1, Verlag Chemie, Weinheim, New York, (1979).
- [10] Germanl, M. S. et al., Anal Chem. 52, 240 (1980).
- [11] Gladney, E. S. et al., Anal. Chem. 52, 2128 (1980).
- [12] Anderson, D. L., et al., Nuclear Methodes in Environmental and Energy Research, p. 597. Cclumbia, Missouri, April 14-17 (1980). (CONF-800433)

# ・环境信息・

# 含锡有机化合物对水生生物的毒性

据加拿大国家研究委员会报道,暴露在某些含 锡有机化合物的水生生物可损害其生长、新陈代谢 和繁殖.海洋科学研究所 J. K. L. Thompson 领导 的研究组特别提到三丁基锡在水中浓度小到200mg/ 1即可导致损害。研究人员提醒人们丁基锡和甲基 锡具有剧毒,但几种有机锡化合物已被用为农业杀 生剂、木材防腐剂和杀真菌剂、工业催化剂、聚氯乙 烯稳定剂等。

> [仲民摘译自 Environ. Sci. Technol., 19(7), 566(1985)]