

中子活化法测定土壤中的微量元素*

中国科学院高能物理研究所活化分析组

土壤中的微量元素是指土壤中含量很低的化学元素,或其中具有生物学意义的元素。土壤中微量元素的研究,除了土壤学和生物学的意义外,对于地学、环境科学、医学等也有重要意义。因此,在有关上述学科的各项科研工作中,常常需要正确测量土壤中各种微量元素的含量。

在测定土壤中的微量元素时,对于分析方法需要考虑以下几个特点:第一,土壤基体成份复杂,容易产生干扰;第二,元素含量低,要求分析方法灵敏,同时要避免“空白”的影响;第三,要分析的样品数量大,待测的元素种类多,因此要求分析方法尽可能快速、简便和多元素测定。

中子活化分析具有灵敏度高,选择性好,在单一样品中可同时测定多种元素以及无“空白”影响等优点,目前已成为各种分析方法中最有效的工具之一¹⁾(IAEA, Vienna, 1967和1972; Tjioe et al., 1973)。

通常,中子活化分析可分为两种方式,一种是不破坏中子活化分析或称仪器活化分析;另一种是反应堆照射后的样品经化学分离(组分离或单个元素分离)后,再用核仪器测量的破坏中子活化分析。随着高分辨率 Ge(Li) γ 谱仪的发展,越来越多的分析工作趋于采用纯仪器方法来完成 (Van Der Klugt et al., 1977)。但是,对于基体成份复杂的样品,如土壤、岩石和生物样品或当待测元素含量很低时,进行简单的化学组分离是完全必要的²⁾(Tjioe et al., 1973; Guzzi et al., 1976; Samsahl, 1967; 中国科学院高能物理所活化分析组, 1977)。

本工作采用了破坏中子活化分析技术,即样品经照射后,通过蒸馏——阴离子交换化学组分离,随后用 NaI(Tl) 和 Ge(Li) γ 谱仪测量。在照射过的单一样品中,同时测定 As、Sc、Hg、Sb、Cr、La、Sc、Co、Fe、Zn、Cd 和 Mo 等十二种元素。该方法的特点是,用简单的化学组分离将上述元素分成: As-Sc, Hg-Sb, Cr-La-Sc, Co-Fe, 和 Zn-Cd-Mo 五个组,并除去大量的 Na 和 Br 等干扰放射性,其中 As-Sc 和 Hg-Sb 两组用 NaI(Tl) γ 谱仪测量; Cr-La-Sc, Co-Fe 和 Zn-Ca-Mo 三组用 Ge(Li) γ 谱仪测量。这样就充分发挥了 NaI(Tl) 测量的高灵敏度及 Ge(Li) 测量的高分辨率等优点。

本工作共完成了北京、南京地区不同类型土壤的 82 个样品中 12 种微量元素含量的

* 本工作得到有色金属研究院和原子能研究所的大力协助;并承蒙熊毅、冯锡璋两位教授对本文的指导,在此一并表示感谢。

1) Modern Trends in Activation Analysis, International Conference, München (1976).

2) 中国科学院高能物理所活化分析组, 1976: 中子活化法测定水、淤泥及生物样品中的汞、砷、镉和铬。环境科学参考资料, 3 期, 22 页。

定量测定。

一、分析方法

(一) 标准和样品的制备

根据被测元素的核性质、化学性质及测量条件,将上述十二种元素分成四个混合标准组(As-Se, Zn-Ca, Fe-Co, La-Sr)及四个单元素标准(Hg, Sb, Cr, Mo),除汞标准外,所有标准的制备均采用将已知量的标准元素溶液滴在直径约6毫米的聚乙烯薄膜上,放在硅胶干燥器中自然干燥后,用铝箔包好备用。汞标准采用两种方式:一种将汞标准溶液密封在石英瓶里,照射后进行定量转移和纯化等步骤之后测量,另一种用铬标准作为参考标准。两者交替使用。

北京和南京地区土壤样品的采集和处理工作是由中国科学院南京土壤研究所、中国科学院地理研究所、贵阳地化所、环境化学所及北京市环境保护所等单位共同完成的。将处理好的土壤样品(准确称取20—30毫克)密封在石英瓶中,外用铝箔包好备用。

(二) 照射

样品和标准放入重水反应堆活性区孔道在同一条件下照射。积分中子通量为 $\sim 7 \times 10^{18}$ 中子/厘米²(通常在 $\sim 8 \times 10^{13}$ 中子/厘米²·秒的通量下照射24小时)。

(三) 放化分离流程

照射过的样品冷却5—7天后进行放化分离,其流程简图见图1。

1. 样品的破坏和蒸馏。用王水将石英瓶表面去污,打开石英瓶,将照射过的土壤样品转入到蒸馏瓶内,加入少量混合载体(每个元素各约50微克),安装好蒸馏装置加入2至3毫升浓H₂SO₄,电炉加热至170℃,再滴加3毫升30% H₂O₂,待样品完全破坏后在180—220℃下滴加15毫升40% HBr。As、Se、Hg、Sb等以溴化物形式被蒸出并吸收在盛有5毫升40% HBr的吸收瓶内。

2. 蒸馏液的离子交换分离。将蒸馏液通过100—200筛孔的Br⁻型阴离子交换柱($\phi 10 \times 90$ 毫米)。用30毫升40% HBr洗去溴,用20毫升6NHCl(加有2滴H₂O₂)洗出As-Se;而Hg-Sb留在树脂上。

3. 残液的阴离子交换分离。将蒸馏瓶内残液转到铂蒸发皿中,加入浓HF,加热赶掉SiF₄,并蒸至近干。用5毫升8NHCl + 0.3NHF溶解残渣。将该溶液通过装有3克水合五氧化二锑(HAP)柱($\phi 10 \times 40$ 毫米),并用15毫升上述混合液洗HAP柱。放射性钠被强烈地吸附在HAP柱上。将流出液通过100—200筛孔的Cl⁻型阴离子交换柱($\phi 10 \times 100$ 毫米),用10毫升8NHCl + 0.3NHF流洗,共收集30毫升,为Cr-La-Sr组;然后顺次用20毫升0.5N HCl + 0.3NHF洗出Co-Fe;用20毫升10N H₂SO₄洗出Zn-Cd-Mo。

(四) 放射性测量和数据处理

所用的放射性测量仪器是,一个3英寸×3英寸NaI(Tl)探测器配以800道脉冲高度分析器所组成的闪烁 γ 谱仪(对¹³⁷Cs的662Kev γ 射线的分辨率为8.5%)及一台COSYNUS- γ 程控Ge(Li) γ 谱仪(法国Schlumberger公司),Ge(Li)探测器的有效体

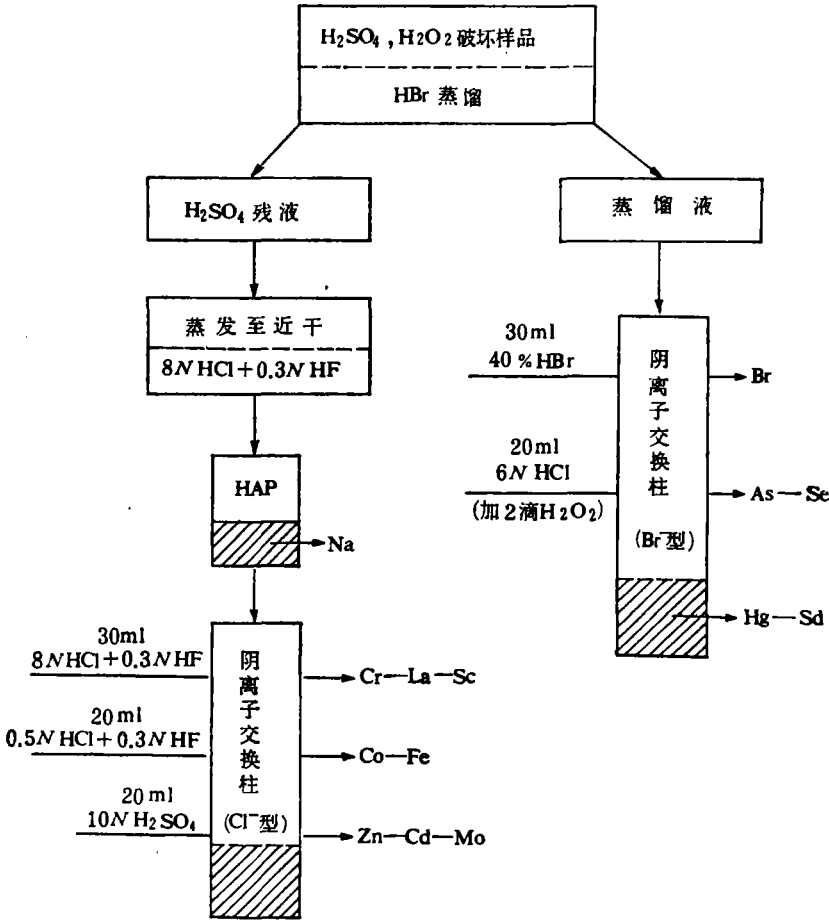


图 1 土壤样品中微量元素测定的放射分离流程
(图中 Hg-Sd 应改为 Hg-Sb)

积为 195 厘米³，分辨率及相对效率分别为 2.7Kev 和 35% (对 ⁶⁰Co 的 1332Kev γ 射线)，峰康比为 32。

用聚乙烯测量瓶(容积约 60 毫升)分别收集经离子交换分离出来的各组溶液(吸附有 Hg-Sb 的树脂也同样转到测量瓶中)，并与标准在相同的几何条件下测量放射性。

用 NaI(Tl) γ 谱仪测量时，将所测得的样品 γ 谱扣除本底谱得到净样品谱，随后计算其净峰面积。计算方法是用光标卡住全能峰的起始道与终止道，以该区域内各道的总计数作为总面积 S ，以起始道和终止道为底的梯形面积为本底面积 B ，则净峰面积 = $S - B$ 。

利用 COSYNUS- γ 谱仪测量时，采用 P REX- γ 10 程序及其标准子程序，另外配以谱仪专用的 CAMAC 系统专用子程序。测量前，先对谱仪进行能量和效率刻度，并编写同位素表，随后将这些参数存入计算机存储器中。

对样品 γ 谱的寻峰和同位素识别采用“五点探查带”法。 $|\text{探查带}| = \left[\sum_{i=1}^5 \left(\frac{N_i}{\bar{N}} \right)^2 - 5 \right] \cdot \bar{N}^{3/4}$ ，其中 N_i 为第 i 道的计数， \bar{N} 为五道的平均计数。当 $|\text{探查带}|$ 值大于 0.5 时，就

认为可能进入峰区,并以 $i = 3$ 所对应的道作为起始道;如果,当|探查带|值通过一个极大值后并不断下降直到小于 2 时,就确认离开峰区,并以 $i = 3$ 对应的道作为终止道。将峰区内的计数最高的道作为峰值道数,并与能量刻度参数比较,求出该道相对应的能量。当该能量与同位素表中某核素的特征峰能量之差小于 $\pm 1\text{Kev}$ 时,就被确认是该同位素。净峰面积计算如下:

$$\text{峰区的总面积 } S = \sum_{i=\text{始}}^{\text{终}} N_i$$

$$\text{本底面积 } B = \sum_{j=\text{始}}^{\text{终}} B_j = \sum_{j=\text{始}}^{\text{终}} \left(\sum_{i=\text{始}}^j N_i \times \frac{N_{\text{终}} - N_{\text{始}}}{S} + N_{\text{始}} \right)$$

则,净峰面积 = $S - B$

表 1 北京和南京部分土壤样品中微量元素的测定结果 (ppm)

元素	京-3 淋溶褐土 (24—50 厘米)	京-5 淋溶褐土 (20—35厘米)	京-7 碳酸盐褐土 (27厘米以下)	京-14 棕色森林土 (35—70厘米)	京-16 碳酸盐褐土 (0—3米)	京-16 碳酸盐褐土 (5 米以下)
As	6.15±0.06	19.0±0.2	8.7±0.3	13.5±1.5	11.1±1.1	11.3±0.7
Cd	<0.13	<0.13	<0.13	<0.08	<0.10	<0.08
Co	3.6±0.7	17±1	11±0	17±2	12±2	12±1
Cr	18±4	71±5	45±4	62±7	63±12	67±18
Fe($\times 10^4$)	1.97±0.14	4.13±0.10	2.91±0.08	4.41±0.38	3.99±0.31	3.44±0.43
Hg	0.042±0.002	0.096±0.008	0.042±0.010	0.015±0.008	0.034±0.004	0.085±0.019
La	160±60	42.3±2.2	37.2±0.4	42.6±1.7	31.3±7.1	43.8±5.7
Mo	3.0±0.7	3.8±0.3	3.5±0.7	3.6±0.4	1.8±0.2	2.4±0.7
Sb	0.54±0.19	1.25±0.40	0.72±0.07	0.77±0.19	0.79±0.15	0.75±0.14
Sc	8.2±0.6	14.1±0.2	9.2±0.1	14.4±1.6	10.2±1.8	15.1±2.4
Se	0.35±0.01	0.61±0.18	0.42±0.05	0.20±0.05	0.50±0.19	0.15±0*
Zn	13±1	64±2	58±17	61±3	48±7	53±7

元素	宁-1 黄棕壤 (0—15 厘米)	宁-4 黄棕壤 (0—7厘米)	宁-5 黄刚土 (3—5米)	宁-11 水稻土 (0—15 厘米)	宁-22 潮土 (0—20 厘米)	宁-26 黄刚土 (0—15厘米)
As	5.52±0.18	236±17	10.6±0.5	8.19±0.39	14.5±0.7	11.9±0.5
Cd	<0.09	<0.09	<0.13	<0.13	<0.13	0.50±0.26
Co	9.9±4.5	25±2	12±2	9.4±1.0	14.3±1.8	12±0*
Cr	42±9	40±7	59±7	51±11	73±3	60±7
Fe($\times 10^4$)	3.19±0.86	4.20±0.44	4.41±0.41	3.08±0.25	5.27±0.49	3.85±0.17
Hg	0.056±0.018	2.04±0.23	0.024±0.005	0.37±0.05	0.42±0.09	0.24±0.01
La	59.4±6.7	43.3±1.4	55.9±7.2	38.4±0.4	50.2±5.7	45.4±4.9
Mo	3.3±1.3	4.6±0.8	1.9±1.3	2.1±0.2	2.7±0.5	2.3±0.2
Sb	0.49±0.10	34±7	0.50±0.14	0.72±0.19	1.05±0.08	0.72±0.37
Sc	12.9±1.2	13.5±1.4	17.1±2.6	12.1±4.1	19.1±1.5	12.4±0.6
Se	0.50±0.09	0.66±0.40	<0.07	0.27±0.05	0.41±0.15	0.32±0.04
Zn	55±11	210±30	43±10	39±5	84±5	40±2

* 标准差计算的结果很小。
数据中有“<”符号的,低于仪器的测定极限。

$$\text{最大误差为} \pm \frac{3\sqrt{S}}{\text{净峰面积}} \times 100\%$$

计算机计算的结果由 LA-36 打印机打印输出或由 CRT 显示输出。

二、对方法的评价

1. 本工作对北京和南京地区部分土壤样品的分析结果列于表 1。分析结果的标准偏差计算系采用“范围乘数”法(黄子卿, 1978)。表中数据均为三个平行样品的平均值。

2. 关于本方法的准确度我们从以下几个方面做了考虑:

首先, 利用放射性示踪原子方法检验了放化分离流程的可靠性, 即在未照射过的土壤样品中加入各元素已知量的放射性指示剂, 经放化分离后测定上述十二种元素的回收率。实验结果表明, 除铈偏低外, 其它各元素的回收率均在 90% 以上。

其次, 该方法与四元素流程¹⁾对同一土壤样品进行分析比较(表 2), 结果表明, 对所测定的四个元素 (As, Hg, Cr, Ca), 两种方法符合程度较好。

第三, 我们将中子活化法与其它分析技术对土壤样品中微量元素测定的结果做了比较。从表 3 的对照结果可以看出, 符合情况是令人满意的。

表 2 本方法与四元素流程对宁-5 土壤样品(3—5 米)测定的结果

元 素	本 方 法 (ppm)			四元素流程 (ppm)		
	含 量	平均值	标准偏差 σ	含 量	平均值	标准偏差 σ
As	11.8	12.2	± 0.3	11.8	11.4	± 0.9
	12.1			12.1		
	12.3			11.2		
	12.4			10.3		
Hg	0.0238	0.0230	± 0.004	0.0312	0.0281	± 0.003
	0.0281			0.0294		
	0.0204			0.0244		
	0.0196			0.0276		
Cr	58.9	61.9	± 3.5	61.0	57.2	± 3.9
	59.5			58.9		
	66.2			53.0		
	63.1			56.0		
Cd		<0.12*			<0.067**	

* 低于 Ge(Li)探测器的测定极限。

** 低于 NaI(Tl) 探测器的测定极限。

3. 本工作所研制的放化分离流程, 对于只有 NaI (Tl) 探测器或具有性能一般的 Ge(Li) γ 谱仪情况下, 基本上能满足对复杂基体样品中微量元素分析的要求。随着高分辨率 Ge(Li) 探测器的使用, 该流程还可以简化, 甚至做不破坏分析。但是, 对于基体复

1) 中国科学院高能物理所活化分析组, 1976: 中子活化法测定水、淤泥及生物样品中的汞、砷、镉和钴。环境科学参考资料, 3 期, 22 页。

杂和元素含量很低的样品,进行简单和快速的放化组分离仍然是必要的。

表 3 用各种分析方法所测定的北京、南京土壤中若干微量元素含量比较

元 素	分析方法	平均值 (ppm)	相关系数	成对数
As	银盐比色法*	9	0.94	53
	对中子活化法	11		
Hg	冷原子吸收**	0.062	0.73	20
	对中子活化法	0.061		
Hg	冷原子吸收*	0.051	0.94	20
	对中子活化法	0.061		
Cr	火焰原子吸收*	67	0.80	59
	对中子活化法	64		
Zn	火焰原子吸收*	86	0.88	51
	对中子活化法	65		
	X 荧光法***	88	0.92	51
	对中子活化法	65		
Co	火焰原子吸收*	14	0.87	20
	对中子活化法	13		

* 中国科学院南京土壤研究所分析。

** 北京市环境保护科学研究所分析。

*** 中国科学院环境化学研究所分析。

摘 要

本文介绍了破坏中子活化分析技术用于分析基体复杂的土壤样品,通过蒸馏和阴离子交换方法对样品进行化学组分离。用连接计算机的 Ge(Li) 探测器和 NaI(Tl) 井式探测器对 As-Sb, Hg-Sb, Cr-La-Sc, Co-Fe 和 Zn-Cd-Mo 等五个化学组份进行测量。从而把 Ge(Li) 探测器在分析基体复杂样品中所具有的高分辨率和 NaI(Tl) 探测器在分析低浓度的微量元素时的高效率、高灵敏度结合起来。

参 考 文 献

- 中国科学院高能物理所活化分析组, 1977: 中子活化分析测定水、淤泥及生物样品中汞、砷、镉、铬、硒、铋、铊、铜、钴和铁。分析化学, 6期, 433—436页。
- 黄子卿, 1978: 误差原理简介。化学通报, 1期, 52—58页。
- Guzzi, G., Pietra, R., Sabbion, E., 1976: Determination of 25 Elements in Biological Standard Reference Materials by Neutron Activation Analysis. J. Radioanal. Chem., 34:35—37.
- Nuclear Activation Techniques in the Life Science, IAEA, Vienna. (1967) and (1972).
- Samsahl, K., 1967: Radiochemical Method for Determination of Arsenic, Bromine, Mercury, Antimony and Selenium in Neutron-Irradiated Biological Material Anal. Chem., 39:1480—1483.
- Tjioe, p. s., De Goeij, J. J. M., Houtman, J. P. W. 1973: Automated Chemical Separations in Routine Activation Analysis. J. Radioanal. Chem., 16:153—164.
- Van Der Klugt, N., Poelstra, P., Zwemmer, E., 1977: Multi-Element Analysis of Soils by Computerized Instrumental Neutron Activation Analysis. J. Radioanal. Chem., 35:109—114.

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN SOIL BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Institute of High Energy Physics, Academia Sinica Group of Activation Analysis

Summary

In this paper the application of destruction neutron activation analysis technique to soil samples of complex matrix is described. The chemical group separation based on a combination of distillation and anion-exchange was used. Five-fractions of As-Se, Hg-Sb, Cr-La-Sc, Co-Fe and Zn-Cd-Mo were measured by both the Ge(Li) detector connected to the computer and the NaI(Tl) well-type detector. The combined use of the two systems gives full scope to the high resolution of the Ge(Li) detector in the analysis of samples of complex matrix and the highest sensitivity and the high efficiency of NaI(Tl) detector in the analysis of trace elements at very low concentration.

The results of 12 trace elements of the soil samples from Beijing and Nanjing determined with the method mentioned above were obtained.