

我国首批环境标准参考物质—桃树叶、煤飞灰和河流底泥的仪器中子活化分析*

孙景信 陈冰如 王玉琦 张元纪

(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)对我国研制的三种环境标准参考物质:桃树叶、煤飞灰和河流底泥中的27种元素进行了测定,并给出了测定结果。同时还测定了美国国家标准局(NBS)的三种环境标准参考物质:SRM-1571(果树叶)、SRM-1633a(煤飞灰)和SRM-1646(河口沉积物)。本工作的测定结果与NBS所给出的鉴定值或参考值以及现有的文献值符合的相当好。文中还给出了SRM-1646(河口沉积物)中目前尚未见有文献报导的12种元素的含量(Ba, Hf, La, Lu, Nd, Sm, Sr, Ta, Tb, U, Yb和Zr)。

一、引 言

标准参考物质(Standard Reference Material, 简称SRM)在校准仪器或测量方法;检验分析测试结果的可靠性;进行分析质量控制;实现实验室之间分析结果的比对以及直接用作痕量元素分析标准等方面起着极其重要的作用。自本世纪初SRM问世以来,已经广泛应用到工业生产和科学研究等各个领域并收到了明显的经济效果,从而引起人们的极大兴趣和重视。特别是六十年代以来,SRM的研制,生产和应用发展极为迅速,其品种与数量剧增。目前,仅美国国家标准局(NBS)研制和发售的就有一千余种^[1]。用于地质、环境、生物医学等各种痕量物质分析的SRM有数百种,如岩石、矿物、土壤、动植物、水、大气飘尘、煤粉、飞灰及沉积物等等,目前还在不断增加。

* 本文承蒙中国科学院高能物理研究所冯锡璋教授审阅和指导,徐之彪同志在工作中给予热情帮助,在此一并致谢。

致谢:

在天津采样中得到天津环监站同志的大力协助,在此表示谢意。

(1983年3月15日收到)

参 考 文 献

- [1] 松下秀鹤,“エアロソルの有机成分”,第19回大气污染学术会议,札幌市,日本,9,6~8(1980)。
- [2] Air Pollution, 3rd edition, Vol.1, P.142-152, by A.C.Stern. Academic Press, U.S.A. 1976.
- [3] 环境白皮书, P.450, 环境厅编,大藏省印刷局发行,日本,昭和55年版。
- [4] R. J. Gordon, Atmos. Environ. Internat. J., 8(2), 189(1974).
- [5] 陈宗良等,环境化学, 1(4), 267(1982)。
- [6] J. N. Pitts et al., Toxicology Letters, 1, 65(1977)。
- [7] 俊藤纯雄等,大气污染杂志,16卷1号,18页(1981)。
- [8] 苏维瀚等,“天津地区大气污染状况和气溶胶硫酸盐的研究”,第三次环境化学学术报告会,长沙,1981年10月。

随着我国环境科学的发展和痕量元素分析水平的不断提高,为满足我国环境监测、环境质量评价以及污染治理中大量样品分析和测试的需要,保证分析结果在时间和空间上的一致性和准确性,研制和建立我国的环境SRM无疑是十分重要的。受城乡建设环境保护部环境保护局和中国科学院环境科学委员会之委托,环境化学研究所组织并研制出了我国三种环境SRM:桃树叶(西北植物研究所,环境化学研究所),煤飞灰(环境化学研究所)和河流底泥(湖南省环境保护研究所)。上述SRM在经过均匀性检查后,我们利用仪器中子活化分析对其中各种常量与微量元素含量进行了测定。

众所周知,中子活化分析具有灵敏度高,精密度与准确度较好,以及可实现不破坏样品和多元素同时测定等优点,目前已成为地质、环境和生物样品中多元素分析的一种可靠方法。过去,我们曾利用INAA测定了土壤、岩石和煤的近30种元素⁽³⁻⁵⁾。

本文着重介绍利用INAA方法对我国研制的三种环境标准参考物质:桃树叶、煤飞灰和河流底泥的定值分析及对美国NBS的三种标准参考物质:SRM-1571(果树叶)⁽⁷⁾SRM-1633a(煤飞灰)⁽⁸⁾和SRM-1646(河口沉积物)⁽⁹⁾的测定。文中还对方法的精密度和准确度进行了讨论。

二、分析方法

1、样品和标准的制备

所收到的样品:桃树叶(82301)、煤飞灰(82201)和河流底泥(81-01)以及NBS的SRM等都是均匀的粉末。在分析前,煤飞灰和底泥样品及SRM-1632a(煤粉),SRM-1633a和SRM-1646等均放置在盛有五氧化二磷的干燥器中自然干燥数日,桃树叶样品和SRM-1571在85℃下烘干3-4小时。为减少在放射性测量时由于样品和标准的几何形状不同所引起的误差,提高分析精度,对所有上述样品和NBS标准参考物质均压制成直径~7毫米的小片(每种取样量为100毫克左右,压力为13吨/厘米²,片厚~2毫米)*。压制后的样品片放置在盛有P₂O₅干燥器中,然后准确称重,用清洗干净的高纯铝箔包好备用。

本工作主要用美国NBS的标准参考物质—煤粉(SRM-1632a)作为多元素分析的标准^(3, 6),部分元素(U、Zr、W、Sm、Sr、Nd、Lu、Tb和Yb)采用本实验室配制的混合标准。混合标准的配制方法是,准确称取上述元素的光谱纯(或高纯)化合物,溶解并稀释制成适当浓度的若干标准溶液组,然后分别将各组标准溶液取一滴在直径为6毫米的滤纸叠上(由6张国产新华滤纸片组成),立即准确称重(以计算每滴溶液中元素的量)。然后放在硅胶干燥器中自然干燥,用高纯铝箔包好备用。

2、照射

将已制备好的样品和NBS的标准参考物质紧密放在一起外用铝箔包装并放在铝制照射容器中,送入反应堆中照射。上述样品共分析两次。第一次分析,在清华大学核能技术研究所的游泳池型反应堆的活性区照射2小时,中子通量~ 1.3×10^{13} 中子/厘米²·秒。第二次分析是在中国科学院原子能研究所的重水反应堆的反射层照射10小时,中子通量~ 5.7×10^{13} 中子/厘米²·秒。

3、放射性测量与数据处理

照射10小时的样品和标准经过冷却4、14和30天后在Ge(Li) γ 谱仪上测量放射性;照射2小时的样品和标准在冷却2天后测量。测量仪器是SCORPIO-3000程控 γ 谱仪系统

* 除煤飞灰样和SRM-1633a在压片时加入2滴聚乙醇溶液外,其余均不加任何粘合剂。

(CANBERRA)。所用的两套Ge(Li)探测器的主要性能指标分别为:

Ge(Li) — I: 灵敏体积:	136cm ³
能量分辨率 (FWHM):	1.87KeV
相对效率:	28%
峰康比:	55.5:1
Ge(Li) — II: 灵敏体积:	128cm ³
能量分辨率: (FWHM):	1.80KeV
相对效率:	22%
峰康比:	51.5:1

测量所得的 γ 能谱数据分别存到软磁盘中, 然后由PDP11/04小型电子计算机按照GELI—F⁽¹⁰⁾程序自动完成能谱分析, 数据处理及各种校正(包括衰变时间, 死时间, 及各种干扰校正)。最后打印出样品中各种元素含量的最终分析结果。

表1列出了本工作中所选用的核数据、冷却时间、计数时间及可能的干扰。

表1 本工作测定放射性核素采用的某些参数

元 素	测 定 的 核 素	半 衰 期	所选用的 γ 射线能量 KeV	衰变时间 (天)	计数时间 (秒)	可 能 的 干 扰
K	⁴² K	12.5h	1524.7	4—5天	1000—2000	²⁴ Mg (n·p), ²⁷ Al (n· α)
Na	²⁴ Na	15.0h	1368.4	↓	↓	
W	¹⁸⁷ W	24.0h	479.3, 685.7	↓	↓	
As	⁷⁶ As	26.3h	559.2	↓	↓	
Br	⁸² Br	35.87h	554.3, 776.6	↓	↓	
La	¹⁴⁰ La	40.27h	1595.4	↓	↓	
Sm	¹⁵³ Sm	47.1h	103.2	↓	↓	
U	²³⁹ Np	2.35d	277.5, 228.2	↓	↓	¹⁶³ Gd (103.2), Pu K α (103.6)
Lu	¹⁷⁷ Lu	6.8d	208.4	11—15天	2000—3000	²³⁹ Np (209.7)
La	¹⁴⁰ La	40.27h	1595.4	↓	↓	¹⁰⁸ Ru (497.0), ¹⁸⁰ Tb (215.6)
Ba	¹³¹ Ba	11.6d	496.3, 216.1	↓	↓	
Nd	¹⁴⁷ Nd	11.1d	591	↓	↓	
Rb	⁸⁶ Rb	18.7d	1076.6	↓	↓	
Th	²³³ Pa	27.0d	311.8	30天	3000—5000	¹⁴⁷ Nd (319.4) ¹⁸² Ta (198.4), ¹⁸⁰ Tb (197.0) ¹⁷⁶ Yb (144.7)
Cr	⁵¹ Cr	27.8d	320.0	↓	↓	
Yb	¹⁶⁹ Yb	30.6d	197.8, 177.0	↓	↓	
Ce	¹⁴¹ Ce	32.5d	145.4	↓	↓	
Hf	¹⁸¹ Hf	44.6d	482.2	↓	↓	²³⁵ U (n·f)
Fe	⁵⁹ Fe	45.1d	1098.6, 1291.5	↓	↓	
Sb	¹²⁴ Sb	60.9d	1690.7	↓	↓	
Sr	⁸⁵ Sr	64.0d	514.0	↓	↓	
Zr	⁹⁶ Zr	65.5d	756.6	↓	↓	
Tb	¹⁶⁰ Tb	73.0d	879.4	↓	↓	
Sc	⁴⁶ Sc	83.9d	889.4	↓	↓	
Ta	¹⁸² Ta	115.1d	1221.6	↓	↓	
Cs	¹³⁴ Cs	2.07y	795.8	↓	↓	
Co	⁶⁰ Co	5.24y	1173.1, 1332.4	↓	↓	
Eu	¹⁵³ Eu	12.2y	1407.5	↓	↓	

三、结果与讨论

表2列出了我国首批环境标准参考物质—桃树叶、煤飞灰和河流底泥中27种元素含量的INAA分析结果。所给的误差为一倍标准偏差(1 σ)及相对标准偏差。从数据可以看出,分析结果的精密度是相当令人满意的。对煤飞灰和河流底泥样品,绝大多数元素的精密度在 $\pm 5\%$ 以内;只有个别元素(如煤飞灰中的Nd、Rb、W和Zr及底泥中的Ba、Cr、Nd、U、W和Zr)超过 $\pm 10\%$ 。对于桃树叶样品,由于其中绝大部分元素的含量非常低(一般比煤飞灰或底泥样品低2—3个量级),因而所产生的放射性较弱,已接近仪器的测定极限。尽管增加了测量时间,计数的统计误差仍较大,精密度较差。然而,仅部分元素,如As、Cr、Sb、Ta、Yb的精密度大于 $\pm 20\%$,这对于元素含量如此低的样品分析来说,测定结果还是相当满意的。

表2 我国首批环境标准参考物质:桃树叶、煤飞灰和底泥的INAA分析结果

元 素	桃 树 叶 (82301)			煤 飞 灰 (82201)			底 泥 (81-01)		
	测 定 值	相对标准偏差 (%)	测定次数	测 定 值	相对标准偏差 (%)	测定次数	测 定 值	相对标准偏差 (%)	测定次数
As ppm	0.259 $\pm$ 0.067	25.9	10	11.5 $\pm$ 0.57	4.96	10	60.8 $\pm$ 0.7	1.15	5
Ba "	19.6 $\pm$ 2.0	10.2	5	1548 $\pm$ 34	2.20	5	390 $\pm$ 42	10.7	5
Br "	1.92 $\pm$ 0.10	5.21	10						
Ce "	0.880 $\pm$ 0.037	4.20	5	124 $\pm$ 2	1.61	5	103 $\pm$ 4	3.88	5
Co "	0.239 $\pm$ 0.013	5.44	5	32.4 $\pm$ 0.6	1.85	5	15.2 $\pm$ 0.3	1.97	5
Cr "	0.872 $\pm$ 0.227	26.0	5	56.8 $\pm$ 1.8	3.17	5	93.8 $\pm$ 3.23	3.45	10
Cs "	0.148 $\pm$ 0.022	14.9	5	6.23 $\pm$ 0.28	4.49	5	13.4 $\pm$ 0.2	1.49	5
Eu "	0.0166 $\pm$ 0.0017	10.2	5	2.13 $\pm$ 0.06	2.82	5	1.46 $\pm$ 0.07	4.79	5
Fe %	421 $\pm$ 28ppm	6.65	5	7.58 $\pm$ 0.03	0.40	5	3.88 $\pm$ 0.02	0.52	5
Hf ppm	0.057 $\pm$ 0.009	15.8	5	10.3 $\pm$ 0.2	1.94	5	14.0 $\pm$ 0.5	3.57	5
K %	2.23 $\pm$ 0.05	2.39	10	1.04 $\pm$ 0.03	3.24	10	2.00 $\pm$ 0.03	1.50	5
La ppm	0.458 $\pm$ 0.054	11.9	10	74.7 $\pm$ 4.8	6.42	10	53.0 $\pm$ 1.6	3.00	10
Lu "	(5.39 $\pm$ 0.13) $\times 10^{-3}$	2.41	5	0.609 $\pm$ 0.029	4.76	5	0.550 $\pm$ 0.012	2.18	5
Na %	187 $\pm$ 16ppm	8.73	10	0.175 $\pm$ 0.003	1.71	10	0.257 $\pm$ 0.002	0.78	5
Nd ppm				51.8 $\pm$ 9.1	17.6	5	48.0 $\pm$ 6.0	12.5	5
Rb "	13.3 $\pm$ 0.5	3.76	5	48.7 $\pm$ 6.7	13.8	5	144 $\pm$ 7	4.86	5
Sb "	0.050 $\pm$ 0.016	32.0	5	2.07 $\pm$ 0.14	6.76	5	6.81 $\pm$ 0.32	4.70	5
Sc "	0.154 $\pm$ 0.006	3.93	5	20.8 $\pm$ 0.2	0.96	5	14.0 $\pm$ 0.1	0.71	5
Sm "	0.075 $\pm$ 0.012	15.6	10	10.1 $\pm$ 0.5	5.07	10	8.49 $\pm$ 0.13	1.53	5
Sr "	57.6 $\pm$ 6.1	9.02	5	646 $\pm$ 63	9.75	5			
Ta "	0.019 $\pm$ 0.006	31.5	5	1.80 $\pm$ 0.03	1.57	5	1.79 $\pm$ 0.09	5.03	5
Tb "				1.30 $\pm$ 0.15	1.15	5	1.16 $\pm$ 1.10	8.62	5
Th "	0.167 $\pm$ 0.007	4.46	5	25.7 $\pm$ 0.4	1.56	5	22.7 $\pm$ 1.1	4.85	5
U "				5.21 $\pm$ 0.24	4.61	10	4.13 $\pm$ 0.87	21.1	5
W "				2.72 $\pm$ 0.50	18.4	9	11.3 $\pm$ 1.2	10.6	5
Yb "	0.034 $\pm$ 0.007	20.6	5	3.82 $\pm$ 0.25	6.54	5	3.32 $\pm$ 0.24	7.23	5
Zr "				496 $\pm$ 100	20.2	5	454 $\pm$ 94	20.7	5

为检验方法的准确度和分析质量控制,在分析上述样品的同时,我们测定了美国NBS的三种环境标准参考物质:SRM—1571(果树叶),SRM—1633a(煤飞灰)和SRM—1646(河口沉积物)。表3列出了本工作的测定结果(4或5个样品的平均值)和NBS的鉴定值(Certificate Value)或参考值(Reference Value)(7-9)以及现有的文献值(11)。通过计算本工作测定值对NBS鉴定值的相对误差以及按照McFarren(12, 13)等人根据计算总误差对分析结果的分类,我们对方法的准确度作了估价。计算结果见表4。

表3 对美国NBS三种标准参考物质的测定结果 (ppm)

元 素	NBS SRM—1571		NBS SRM—1633a			NBS SRM—1646	
	本 工 作 测 定 值	文 献 值 (NBS)(7)	本 工 作 测 定 值	文 献 值		本 工 作 测 定 值	文 献 值 (NBS值)(8)
				(8) (NBS值)	(11) Gladney		
As	11.6±0.4	10±2	142±2	145±15	148±3		11.6±1.3
Ba	43.4±3.3	(44)	1420±59	(1500)	1520±20	386±42	
Br	9.37±0.36	(10)	1.78±0.55		2.4±0.1		
Ce	1.02±0.03	(1.0)	164±2	(160)	186±4	74.3±2.1	(80)
Co	0.147±0.02	(0.17)	45.0±0.6	(46)	37±3	9.81±0.18	10.5±1.3
Cr	2.39±0.34	2.6±0.3	200±6	196±6		80.5±3.1	76±3
Cs	0.064±0.020	(0.04)	9.77±0.30	(11)	10.1±0.2	3.35±0.21	(3.7)
Eu	0.027±0.003	(0.026)	4.24±0.15	(4)	2±2	1.56±0.06	(1.5)
Fe*	256±19	300±20	9.57±0.13	9.4±0.1	9.4±0.1	3.32±0.03	3.35±0.10
Hf			7.50±0.16	(7.6)	7.8±0.2	11.3±0.6	
K*	1.48±0.01	1.47±0.03	1.81±0.05	1.88±0.06	1.99±0.03		(1.4)
La	1.18±0.01	(1.24)	87.2±3.2		84±6	37.7±1.1	
Lu	5.26×10 ⁻³		1.05±0.04			0.402±0.019	
Na*	96.0±8.7	82±6	0.178±0.003	0.17±0.01			(2.0)
Nd			87.1±8.5		71±3	38.9±7.8	
Rb	11.2±0.6	12±1	142±7	131±2	163±2	82.7±4.3	(87)
Sb	2.64±0.04	2.9±0.3	7.64±0.24	(7)	7.7±0.5	0.522±0.154	(0.4)
Sc	0.063±0.002	(0.068)	44.0±0.6	(40)	43±1	12.1±0.2	(10.8)
Sm	0.122±0.041	(0.13)	17.8±0.4			6.64±0.13	
Sr	37.4±0.5	37±1	595±180	830±30	840±30	188±53	
Ta	0.018±0.001		2.06±0.07		2.1±0.2	0.446±0.049	
Tb	0.021±0.002		2.73±0.15		2.9±0.1	0.832±0.159	
Th	0.062±0.008	0.064±0.006	26.0±0.1	24.7±0.3	25±1	9.66±0.31	(10)
U		0.029±0.005	9.52±0.85	10.2±0.1	10.2±0.1	9.49±0.29	
W			4.56±0.05		5.4±0.4		
Yb			6.08±0.40			2.55±0.22	
Zr			430±62.7		370±50	409±41	

* 除NBS SRM—1571为ppm单位外,其余均为%单位。

NBS值中带“±”为鉴定值。

表 4

样 品	元 素	测定值对NBS 鉴定值误差 (%)	总误差 (%)*	结果分类**
SRM—1633a	As	- 2.1	4.8	E
	Cr	+ 2.0	8.2	E
	Fe	+ 1.8	4.5	E
	K	- 3.7	9.0	E
	Na	+ 4.7	8.2	E
	Rb	+ 8.4	19.1	E
	Sr	-28.3	71.7	U
	Th	+ 5.3	6.1	E
SRM—1646	U	- 6.7	23.3	E
	Co	- 6.6	10.0	E
	Cr	+ 6.0	14.1	E
SRM—1571	Fe	- 0.9	2.7	E
	As	+16	24.0	E
	Cr	- 8.1	34.2	A
	Fe	-14.7	27.3	A
	K	+ 0.7	1.4	E
	Na	+15.9	36.6	A
	Rb	- 6.7	16.7	E
	Sb	- 8.9	11.7	E
	Sr	+ 1.1	3.8	F
	Th	- 3.1	15.6	E

* 根据McFarren总误差(12,13)的定义:

$$\text{总误差} = 100 \times \frac{d + 2S}{\mu}$$

μ —“真值” (本工作即NBS鉴定值)

$$d = |\mu - \bar{X}|$$

S—标准偏差

$\bar{X}$ —测定结果的平均值

**按照总误差大小可将分析结果分为三类:

E—极好 (Excellent), 即总误差小于25%.

A—可接受的 (Acceptable), 即总误差大于25%而小于50%.

U—不可接受的 (Unacceptable), 即总误差大于50%.

从上述结果可以看出, 除SRM—1633a (煤飞灰) 中元素Sr的测定值对NBS鉴定值偏离较大 (-28.3%) 外, SRM—1633a和SRM—1646中凡是NBS已给出鉴定值的元素, 其误差均在±5%左右. 而对于SRM—1571 (果树叶) 样品, 由于元素含量非常低, 其误差约在±15%以内. 根据McFarren对结果的分类也可以发现, 上述元素 (除SRM—1633a中的Sr外) 测定结果是相当令人满意的. 其余元素由于NBS只给出参考值 (即一个实验室或一种方法的测定结果) 而没有鉴定值. 但是, 通过本工作的测定值与参考值及文献值比较也可看出, 它们结果的符合程度是相当好的.

SRM—1646 (河口沉积物) 是美国NBS最近 (1982年) 新研制和发售的一种标准参考

物质,除NBS给出少数元素的鉴定值和参考值外,我们所测定的Ba、Hf、La、Lu、Nd、Sm、Sr、Ta、Tb、U、Yb和Zr等12种元素尚未见有文献报导。

最后,通过本工作还进一步证明,INAA对标准参考物质中各种常量与微量元素的测定,无疑是一种可靠而有效的手段。除了它具有灵敏度高、精密度与准确度好以及不破坏样品和多元素分析外,其适用性较强。对于基体完全不同(从果树叶、煤飞灰到河流底泥)及元素含量分布范围很宽(从 10^{-2} — 10^{-8} g/g或更低)的样品,都能较好的测定。

(1983年5月24日收到)

参 考 文 献

- (1) NBS Standard Reference Material Catalog 1979—1981 Edition, National Bureau of Standard, Washington D. C., U.S.A.
- (2) 屠树德、柴文芳,标准参考物质及其在活化分析中的应用,第一次全国活化分析会议,资料选编, P.370, 原子能出版社.
- (3) 屠树德、王玉琦等, INAA对环境标准参考物质—煤(NBS SRM—1633a)中30种元素的测定, 环境科学, 2期1页, 2.P.1, 1981年.
- (4) 孙景信、陈冰如等, 月岩(70017—291)的仪器中子活化分析, 地球化学, 4.P.419, 1980年.
- (5) 孙景信、屠树德等, INAA对珠穆朗玛峰地区土壤中28种元素的测定, 第二次全国活化分析会议论文集, <核技术> 4.P.29, 1982年.
- (6) National Bureau of Standard Certificate of Analysis for Standard Reference Material 1632a, Coal, 1979.
- (7) National Bureau of Standard Certificate of Analysis for SRM—1571, Orchard Leaves, 1977.
- (8) National Bureau of Standard Certificate of Analysis for SRM—1633a, Trace Elements in Coal Fly Ash, 1979.
- (9) National Bureau of Standard Certificate of Analysis for SRM—1646, Estuarine Sediment, 1982.
- (10) 徐之彪, 用于NAA的Ge(Li) γ 谱分析程序—GELI—F, 高能物理研究所, 内部报告.
- (11) E. S. Gladney et al., Anal. Chem., 52, 2128—2133 (1980).
- (12) E. F. McFarren et al., Anal. Chem., 42, 358 (1970).
- (13) M. B. A. Vasconcellos et al., J. Radioanal. Chem., 44, 55 (1978).
- (14) 国家计量总局情报所编, 国外标准参考物质的研制和生产, 1981.