

中子活化分析在环境污染研究中的应用

陈 连 仲

(中国科学院原子能研究所)

随着生产的发展,环境污染问题日益为人们所重视。环境污染的危害首先在资本主义国家里日益明显地表现出来。如美国、日本由于追逐高额利润,生产处于无政府状态,任意排放“三废”,并滥用农药等等,使大量重金属元素和其他有害组分排入自然界,造成土壤、河流、湖泊、海洋、地下水和大气严重污染。在资本主义制度下,环境污染已成为不可克服的社会“公害”,严重影响广大人民的身体健康。我国是伟大的社会主义国家,实行计划经济。党和政府非常重视环境保护工作,在保护和改善环境方面,我国按照全面规划,合理布局,综合利用,化害为利,依靠群众,大家动手,保护环境,造福人民的方针,有计划地进行了老城市的改造和新工矿区的建设,积极预防和消除工业有害物质的污染,在高速度发展生产的同时,使环境不断地得到改善。

在着手解决环境污染问题之前,首先要对污染的程度、性质和原因作出明确的判断,准确的分析工作是必不可少的重要手段。例如:河流和海洋受到了污染,但究竟污染的严重程度如何?为回答这一问题,就必须对水体中的重金属元素和其他有害组分进行分析,并将此分析结果与未曾污染前的有关数据进行比较,由此得出污染元素浓度的增长率,预报污染达最大允许浓度的可能时间。

由于空气、水、土壤以及生物体中的污染物的含量极微,而且种类很多,所以要求分析的灵敏度较高。被判明对人体有害的化学元素就有几十种,而且还在不断的增加中。对空气、水及有机体中微量元素都以微克(10^{-6} 克)为单位计

算,有的分析要求精确到毫微克(10^{-9} 克)、微微克(10^{-12} 克),为此多采用先进的分析方法。环境污染分析(多指金属元素)过去是以发射光谱、原子吸收光谱分析为主。自1970年以后,非破坏性的中子活化分析的应用日益增多。

本文介绍中子活化分析技术在大气和水质污染分析中的典型应用,介绍了中子活化技术可分析的元素、测量条件和方法的灵敏度,以及此种方法在大气、水质污染研究和示踪技术方面应用的特点。

下面就中子活化分析技术在环境污染研究中的典型应用予以简单介绍。

一、在大气污染研究中的应用

当人们长期居住在被污染的空气中,即使大气中有害物质的浓度不很高,但是在长期持续吸入的条件下,也可对人体健康产生有害影响,特别像 Hg, As, Cd, Se, Pb 等一些金属毒物。

自1952年英国伦敦发生“黑雾”事件,使资本主义世界注意到大气污染的严重性。此后,美国、日本、瑞典等国都先后建立了空气污染监测网,定期地测量大的居民区或工业区的空气污染情况,绘制空气污染模型图,预报污染达到最大允许浓度的可能时间。

为了研究大气污染来源或大气传播过程,污染气溶胶的元素分析要求精密而灵敏的方法,对于大量的样品研究要求快速和易于分析,并且期望仅取几立方米的空气试样就能测定多种元素,探测的灵敏度要求在微克和毫微克水平上。

许多年来,中子活化分析已用于空气污染研究,以前,应用 NaI(Tl) 晶体 γ 射线闪烁谱仪探测分析,一般地必须考虑化学分离以除去其它的干扰元素。然而,自 1960 年以后,由于 Ge (Li) γ 射线探测器的发展大大地扩大了仪器中子活化分析的领域。高分辨的 Ge (Li) 探测器可非破坏性的同时探测多种元素。如借助计算机的话,这种技术可以变成完全自动化的。

R. Damas 等人报道的一种非破坏性的和计算机辅助的中子活化分析方法测定了空气污染气溶胶中 33 种元素。所用的方法包括用大体积过滤器在滤纸上收集空气气溶胶,用热中子流辐照滤纸,并用 Ge (Li) γ 射线探测器观测试样中的 γ 射线;最后用计算机程序自动处理数据。所观测的元素,测量条件和方法的灵敏度示于表 1。

表 1 测定大气气溶胶中痕量元素的辐照-探测条件和方法的灵敏度

元 素	同 位 素	半 衰 期	辐 照 时 间	冷 却 时 间	测量时间(秒)	测定的 γ 射线能量 (千电子伏)	探测极限 (微克/立方米空气)
Al	短寿命同位素 ^{28}Al	2.31 分	5 分	3 分	400	1778.9	0.04
S	^{37}S	5.05 分	5 分	3 分	400	3102.4	25.0
Ca	^{49}Ca	8.8 分	5 分	3 分	400	3083.0	1.0
Ti	^{51}Ti	5.79 分	5 分	3 分	400	320.0	0.2
V	^{52}V	3.76 分	5 分	3 分	400	1434.0	0.001
Cu	^{64}Cu	5.1 分	5 分	3 分	400	1039.0	0.1
Na	^{24}Na	15 小时	5 分	15 分	1000	1368.4;2753.6	0.2
Mg	^{22}Mg	9.45 分	5 分	15 分	1000	1014.1	3.0
Cl	^{38}Cl	37.3 分	5 分	15 分	1000	1642.0;2166.8	0.5
Mn	^{56}Mn	2.58 小时	5 分	15 分	1000	846.9;1810.7	0.003
Br	^{80}Br	17.6 分	5 分	15 分	1000	617.0	0.02
In	$^{116\text{m}}\text{In}$	54 分	5 分	15 分	1000	417.0;1097.1	0.0002
I	^{118}I	25 分	5 分	15 分	1000	442.7	0.1
K	长寿命同位素 ^{42}K	12.52 小时	2—5 小时	20—30 小时	2000	1524.7	0.075
Cu	^{64}Cu	12.5 小时	2—5 小时	20—30 小时	2000	511.0	0.05
Zn	$^{69\text{m}}\text{Zn}$	13.8 小时	2—5 小时	20—30 小时	2000	488.7	0.2
Br	^{82}Br	35.9 小时	2—5 小时	20—30 小时	2000	776.6;619.0;1043.9	0.025
As	^{76}As	26.3 小时	2—5 小时	20—30 小时	2000	657.0;1215.8	0.04
Ga	^{72}Ga	14.3 小时	2—5 小时	20—30 小时	2000	630.1;834.3;1860.4	0.01
Sb	^{122}Sb	2.75 天	2—5 小时	20—30 小时	2000	564.0;692.5	0.03
La	^{140}La	40.3 小时	2—5 小时	20—30 小时	2000	486.8;1595.4	0.002
Sm	^{153}Sm	47.1 小时	2—5 小时	20—30 小时	2000	103.2	0.00005
Eu	$^{152\text{m}}\text{Eu}$	9.35 小时	2—5 小时	20—30 小时	2000	121.8;963.5	0.0001
W	^{187}W	24.0 小时	2—5 小时	20—30 小时	2000	479.3;685.7	0.005
Au	^{198}Au	2.70 天	2—5 小时	20—30 小时	2000	411.8	0.001
Se	^{46}Se	83.9 天	2—5 小时	20—30 天	4000	889.4;1120.3	0.003
Cr	^{51}Cr	27.8 天	2—5 小时	20—30 天	4000	320.0	0.02
Fe	^{59}Fe	45.1 天	2—5 小时	20—30 天	4000	1098.6;1291.5	1.5
Co	^{60}Co	5.2 年	2—5 小时	20—30 天	4000	1173.1;1332.4	0.002
Ni	^{58}Co	71.3 天	2—5 小时	20—30 天	4000	810.3	1.5
Zn	^{65}Zn	245 天	2—5 小时	20—30 天	4000	1115.4	0.1
Se	^{75}Se	121 天	2—5 小时	20—30 天	4000	136.0;264.6	0.01
Ag	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	253 天	2—5 小时	20—30 天	4000	937.2;1384.0	0.1
Sb	^{124}Sb	60.9 天	2—5 小时	20—30 天	4000	602.6;1690.7	0.08
Ce	^{140}Ce	32.5 天	2—5 小时	20—30 天	4000	145.4	0.02
Hg	^{203}Hg	46.9 天	2—5 小时	20—30 天	4000	279.1	0.01
Th	^{233}Pa	27.0 天	2—5 小时	20—30 天	4000	311.8	0.003

注 1. 反应堆中子通量为 $1-2 \times 10^{13}$ 中子数/厘米²·秒

2. 活化分析的灵敏度取决于仪器的灵敏度、反应堆中子通量、照射条件和测量条件以及被测对象的基体情况等

W. H. Zoller 和 G. E. Gordon 同样地利用 Ge(Li) γ 射线探测器的仪器中子活化分析测量了都市大气气溶胶中 20 多种元素的浓度,并对测量都市大气气溶胶中的多种元素的几种主要分析方法的测定极限作了比较,结果示于表 2。

表 2 不同方法测量都市大气气溶胶中多种元素的大致测定极限*

元 素	仪器中子活化分析	发 射 光 谱	原 子 吸 收
	短 寿 命		
Na	0.001	0.003	0.001
Al	0.001	0.003	0.2
Cl	0.2	—	—
Ca	1.0	0.003	0.02
V	5×10^{-4}	0.003	0.2
Mn	0.001	0.01	0.002
Cu	0.02	0.01	0.002
Br	0.002	—	—
	长 寿 命		
Sc	2×10^{-5}	2×10^{-4}	—
Fe	0.001	0.084	0.01
Co	10^{-6}	0.0064	0.01
Ni	~ 0.01	0.0064	0.006
Zn	2×10^{-5}	0.24	0.001
Se	2×10^{-5}	—	0.2
Sb	10^{-5}	0.04	0.04
La	5×10^{-5}	0.002	4
Ce	10^{-5}	0.02	—
Sm	5×10^{-5}	0.01	1
Eu	10^{-5}	0.001	—
Yb	10^{-5}	0.003	0.01
Lu	10^{-5}	0.1	—
Hf	10^{-5}	0.02	—
Th	10^{-5}	0.01	—

* 测定极限——以每立方米空气中元素含量(微克)表示

仪器中子活化分析对研究大气污染有很大的潜力,它一次可以测量 20 多种或如上所述的直至 33 种元素的浓度,比大多数的其他分析方法分析同样的试样具有较好的精密度和灵敏度。并且在完成仪器中子活化分析以后,可用这个试样由其他分析技术测量另外的元素。仪器中子活化分析方法具有超越其他分析方法的另一个优点是很少有机会沾污或损失材料。仪器中子活化分析方法是最快速和便利的,特别是对于具有高比放、短寿命的辐照产物元素——如 Na, Al, Cl, Br, V 和 Mn 等从拿到试

样可望在一个小时内报出分析结果。

需指出的是中子活化分析技术对测量大气中的重金属元素是非常有利的,而对其化合物及其他有机毒物和硫、氮的各种形式的有害组分此法不能测定。因此,要完成大气污染研究有待于各种分析技术的综合利用。其次,中子活化分析工作受核反应堆限制,不易推广,也是一缺陷。总之,中子活化分析技术有其独特的优点,亦有不足之处,在环境污染研究中,它是有效的分析工具之一。

二、在水分析中的应用

为了检验来源于地表水和地下水的数量经常年在 10^{-12} — 10^{-13} 克这样低的痕量元素,要求提供灵敏的分析方法。中子活化分析技术由于它的灵敏度高,易于制备样品,快速和费用低,在水源监测和管理中是一重要的分析工具。美国地质局水分析研究室于 1969 年建立了中子活化分析实验室,负有汇集全国水质和污染的基本数据的主要责任。瑞典、英国、日本也进行了有关水的中子活化分析工作。

L. L. Thatcher 等人在 1971 年环境污染国际讨论会上,报道了美国地质局关于水质中子活化分析的综合规划,可作为中子活化分析在水分析中的典型应用。自二十多年前,日本水俣市发生汞中毒惨剧后,人们注意了环境中汞的研究。美国现已消耗了 150 兆磅以上的汞(主要是农业上使用的杀菌剂和除莠剂都含有汞),并且大部分已进入到自然生物界。汞已成为美国环境中的一种严重污染物。因此,规划中极注意汞的分析工作。目前,有机汞的分析以气相色谱法为最佳。对水质中的无机汞分析,规划中提出采用中子活化分析法,以 ^{197}Hg 作为分析的基础。满足下述要求:

(1) 灵敏度可达到 0.05 微克/升。

(2) 可用于工业废水以及较为正常组分的地表水和地下水。

(3) 可应用于冲积物和水生物。

规划中有关其他元素的中子活化分析研究概况列于表 3 和表 4 中。

表3 测定的长寿命同位素数据和灵敏度

元 素	同位素	半 衰 期	能 量, 千电子伏	灵敏度, 微克/升*
Cu	⁶⁴ Cu	12.9 小时	511; 1345	0.1
Cd	^{115m} In	55小时 (¹¹⁵ Cd)	337	0.5
As	⁷⁶ As	26.5 小时	559; 657	0.05
Co	⁶⁰ Co	5.27 年	1173; 1332	1
Cr	⁵¹ Cr	27.8 天	320	3
Mo	⁹⁹ Mo	66 小时	140.6	1
Sb	¹²² Sb	67 小时	564	0.2
Zn	^{69m} Zn	13.8 小时	438.7	2

* 在 5×10^{13} 中子数/厘米²·秒中辐照 4 小时; 20 毫升水样; 在 13% 的探测效率的 Ge(Li) 探测器上测量 60 分钟

表4 测定的短寿命同位素数据和灵敏度

元 素	同位素	半 衰 期	能 量 (千电子伏)	灵敏度 (微克/升)
V	⁵² V	3.77 分	1434	0.05
Cu	⁶⁶ Cu	5.1 分	1039	0.5
Al	²⁸ Al	2.3 分	1779	0.2
Mn	⁵⁶ Mn	2.58 小时	846.9; 1811	0.2

W. F. Merritt 于 1971 年在环境污染物的鉴定和测量国际讨论会上, 报道了关于中子活化法鉴定和测量新鲜水中的痕量元素, 叙述了不用化学分离分析新鲜水中的痕量元素的系统。利用这个系统可以鉴定和测量鲜水中 20 多种元素 (Na、Mg、Cl、K、Sc、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Br、Rb、Ag、Cd、Ba、La、Ce、Hg) 灵敏度在微克—毫微克/升水平上。

目前, 水分析虽然大部分用原子吸收光谱、发射光谱和比色分光光度技术, 但中子活化分析技术日益显示出威力, 其潜力如下:

(1) 应用广——周期表中大约 70% 的元素可用中子活化分析。

(2) 灵敏度高——特别是对 Hg、As、Cu 等元素中子活化分析的灵敏度都很高, 而这些元素在污染研究中是很重要的。

(3) 化学或物理状态影响小——分析痕量元素的许多物理或化学技术易受化学或物理状态的影响, 如分析元素易形成难溶的氧化物, 则无论对原子吸收或发射光谱分析都有影响。

(4) 易于校正基体的影响——当存在基体影响时, 用先进的高分辨的探测器, 它们的校正

并不困难。而在光学光谱分析中基体的影响是非常厉害的。

(5) 消除了由试剂贡献的痕量元素影响——这是中子活化分析的最重要的优点之一。

(6) 可以消除水样和容器之间的痕量元素交换的影响。

最后这一点是水分析中长期遗留下来, 未能彻底解决的问题, 通过加酸到水样中以降低吸附影响, 只是部分地解决了这一问题, 在活化分析中, 可用非破坏性预分析容器中的痕量元素来校正这种影响。

在水分析中也和空气污染研究一样, 进行水的各种成分的全分析, 需要各种分析技术的密切配合, 中子活化分析只是具有很大潜力的分析方法之一。

此外, 污染元素进入自然界后, 可由地表水或地下水转入土壤, 再由土壤进入农作物, 最后通过食物进入人体; 这些污染物也可以由河水或海水转入鱼类、家畜体内, 造成对水产业和畜牧业的危害。要研究污染元素在“水—土壤—生物”循环中的各种特点, 也需中子活化分析。

三、可活化的示踪剂在污染研究中的应用

1. 空气污染研究

在空气污染研究中最感兴趣的是选择性测量由现存的工厂烟囱排出的气体污染范围和模拟气体由工厂到居民区的传播情况。从安全考虑, 放射性同位素示踪剂很少用在这个领域中。然而可活化的示踪剂结合中子活化分析提供了关于大范围场地实验的令人满意的结果。

J. B. Dahl 等人用一种非放射性示踪剂方法, 研究了由工厂烟囱排出的气体污染的区域分布。使用普通的油喷灯燃烧硝酸铟的乙醇溶液, 形成极细分散的氧化铟颗粒(直径范围 0.01—0.1 微米)作气体示踪剂。示踪气体与所要研究的烟囱气体混合排到大气中, 然后用充水的小塑料盘在不同的实验点收集示踪剂气体, 再用中子活化分析测定试样中的铟成分。由所获得的数据可绘制烟囱排放气体的地面分布图。

方法的灵敏度大约为 1 毫微克铟/升水,方法的全部误差为 10—15%。

G. F. Haines 用 Sb 作可活化的示踪剂追踪了烟囱气体排放的地面分布。方法的灵敏度允许测量低于 0.01 微克 Sb, 准确度为 0.003 微克。

H. Nakasa 和 H. Ohno 用硫酸钴粉末作示踪剂,可不经化学处理,应用中子活化分析追踪烟囱气体的地面分布。场地试验表明这种技术对于观测烟囱气体在工业区的大气扩散特征是有利的。对于这样的追踪,Co 有若干优点——稳定的 Co 是 100% 的 ^{59}Co ; 截面大(37巴); 产生的放射性同位素的半衰期长(5.26 年),这样就允许蜕变得掉干扰的短寿命的放射性核素; 用较强的中子流和较长时间辐照可望提高测量的灵敏度。具有 1.17 和 1.33 兆电子伏光电峰的 ^{60}Co 有一个 2.5 兆电子伏的合峰,用这个峰可以不用化学分离而直接地定量鉴定 ^{60}Co 。此外, ^{60}Co 的行为类似于大气扩散中的烟囱气体,它易于以测定的比例在大气中散播,并且是无毒的,费用也较低。用原子化产生器喷射硫酸钴水溶液到烟囱气流中,产生精细的单个粒子,平均直径为 3 微米的硫酸钴粉末,它们与排放气体一起排放到大气中,在不同地点以高容量灰尘取样器在滤纸上收集试样,中子活化分析滤纸试样上的 Co 含量,用这种方法可测定 5×10^{-9} 克的 Co, 具有 10% 的准确度。

2. 水流污染研究

用放射性示踪剂的方法,研究排放到“大容器”——如海洋和大湖中的水流污染已用了许多年。O. Berg 和 E. Somer 报道了用放射性示踪剂研究水流污染的方法。采用在设计的暗沟出口位置简单地喷射放射性示踪剂,并测量了示踪剂的移动和浓度,提供了关于暗沟排放影响的资料。然而用非放射性可活化的示踪剂代替放射性示踪剂有其优越性:

(1) 在试验中没有放射性加到环境中。

(2) 不要处理放射性,或者在现场要求很笨重的屏蔽。同样不需要把电子学仪器、探测器等搬到现场。

(3) 在很多情况下,活化分析方法是非破

坏性的,因此,可重复分析试样,以提高测定的精密密度。

(4) 在一般情况下,灵敏度相当于放射性示踪剂的方法,并优于化学和物理示踪法。

(5) 在大范围试验中,放射性同位素示踪剂是花钱非常高的;而非放射性可活化的元素作示踪剂,结合中子活化分析,费用要低廉得多。

(6) 可活化的非放射性示踪剂不蜕变,因此,示踪试验周期不受半衰期的限制。

Dahl 等人曾用一种非放射性示踪剂结合中子活化分析详细地研究了挪威的 Trondheim 海港周围的水流模型和稀释因素。所进行的工作与新设计的市政主暗沟排放废水出口有关。选择 In 作非放射性示踪剂。所用的方法是通过一个特殊设计的容器沉到所设计的暗沟排放出口处的水中,连续地排放硝酸铟溶液到水中,超过三天以后,加入的铟示踪溶液在实际区域达平衡,测定稀释因素。在很多的实验点处,由不同的深度收集大约 1 升的样品。借助一种简单的共沉淀技术,由水样中分离出痕量的 In,再进行中子活化分析。方法是很灵敏的,并提供了选择性测定离实际暗沟排放出口很远距离的污染分布。以同样的方法,通过在各种条件下模拟排放,可以测定由设计的暗沟出口排放的污染物浓度达到预期的分布。

亦有其他可活化的非放射性示踪剂如稀土、Au 等元素用于大气污染和水流污染研究。

在环境污染研究中,尽管用非放射性可活化的示踪剂代替放射性示踪剂有很多优点,但是中子活化分析技术因受核反应堆的限制,采用非放射性可活化的示踪剂只有在核反应堆可利用的工作条件下,才能充分发挥其优越性。因此,在实际工作中,采用放射性示踪剂比用非放可活化的示踪剂还要广泛和便利。

总之,中子活化分析技术在环境污染研究中的应用范围很广。上面仅介绍了三个主要方面的典型应用,从这些资料中,大致可以看出随着高分辨的 Ge(Li) 探测器的发展和计算机的使用,中子活化分析技术用于测量各种环境样品中的微量元素的潜力将是很大的。