

# 海水、悬浮物和沉积物的多元素 中子活化分析\*

李岫霞 钱杏珍 毛雪瑛

(中国科学院高能物理研究所)

测定海水、悬浮物和沉积物的化学组成,了解各种元素在海洋中的存在状态和分布,可以为研究元素的地球化学、海底沉积过程和开发海洋等提供有意义的数据。

海水、悬浮物和沉积物的组成都十分复杂,许多种元素的含量都非常低。因此,为了测定其中的微量元素必须采用灵敏的分析方法。中子活化法具有灵敏度高、分辨率好和对单一样品可以作多元素测定等特点,在海洋研究中已经成为有效的分析手段之一<sup>[2-5]</sup>。

本工作采用高分辨率的 Ge(Li)  $\gamma$  谱仪配合中子活化,对渤海湾的悬浮物和沉积物进行不破坏样品的中子活化分析,测定了其中的 28 种元素。对于海水样品,在活化前经过活性炭吸附或蒸发预浓集,测定了其中的 22 种元素,并对两种预浓集方法进行了比较。

## 实 验

### 1. 样品

全部分析样品取自渤海湾的大沽口和北塘口,沉积物的取样时间是 1979 年 6 月;海水及悬浮物的取样时间是 1981 年 9 月。海水取样后通过  $0.45\mu\text{m}$  的微孔滤膜,然后用硝酸酸化到 pH1.5 贮存于聚乙烯容器。悬浮物在滤膜上晾干后取下。

### 2. 海水样品的预浓集

工作中采用了两种预浓集方法:(1)活性炭吸附法——取 200ml 海水,在 pH6.5 和 8.5 分别加入 1mg 铜试剂和 1mg 打萨宗,用 2 份 30mg 活性炭搅拌吸附,活性炭过滤后晾干,包于纯铝箔中准备照射,详细步骤见文献 [1]。(2)低温蒸发法——取 20ml 海水盛于石英烧杯,在洁净实验室的超净台内于 60—70°C 缓慢蒸发至干,得到的固体盐装在石英瓶内,外面用铝箔包紧以备放入反应堆中照射。

### 3. 悬浮物和沉积物的预处理

样品晾干后用玛瑙研钵磨细,各种样品分别准确称取约 20mg,用纯铝箔包紧以备照射。

### 4. 标准的制备

\* 本工作所分析的样品由中国科学院海洋研究所廖先贵同志提供,特此致谢。

收稿日期: 1982 年 11 月 5 日。

表 1 标准的分组及浓度

组号	元素	配制浓度 (g/ml)	组号	元素	配制浓度 (g/ml)
第一组	La	$8.10 \times 10^{-6}$	第四组	Cs	$2.40 \times 10^{-3}$
	Sc	$3.62 \times 10^{-6}$		Ce	$7.90 \times 10^{-3}$
	Hf	$1.40 \times 10^{-5}$		Rb	$1.02 \times 10^{-3}$
	Sm	$1.05 \times 10^{-6}$		Sr	$7.49 \times 10^{-3}$
	Mo	$8.90 \times 10^{-6}$		Ba	$2.97 \times 10^{-3}$
	Tb	$1.37 \times 10^{-5}$			
第二组	Fe	$2.08 \times 10^{-5}$	第五组	Eu	$2.66 \times 10^{-5}$
	Co	$1.69 \times 10^{-4}$		Lu	$9.46 \times 10^{-7}$
	Ni	$1.85 \times 10^{-3}$		Nd	$1.22 \times 10^{-3}$
	Sb	$2.62 \times 10^{-5}$		Cu	$1.68 \times 10^{-4}$
	Th	$8.74 \times 10^{-6}$	Ta	$1.12 \times 10^{-5}$	
	U	$2.00 \times 10^{-3}$			
第三组	As	$2.05 \times 10^{-5}$	第六组	Au	$2.34 \times 10^{-6}$
	Yb	$1.05 \times 10^{-5}$		K	$2.63 \times 10^{-2}$
	Cd	$2.04 \times 10^{-5}$		Na	$6.37 \times 10^{-4}$
	Zn	$1.90 \times 10^{-3}$	单标	Zr	$4.89 \times 10^{-3}$
	Cr	$1.97 \times 10^{-4}$	单标	Ag	$1.30 \times 10^{-3}$
	Se	$1.96 \times 10^{-4}$	单标	W	$9.01 \times 10^{-3}$

本工作采用混合标准。将待测元素分为 6 个组，用各元素的光谱纯试剂配成混合标准溶液。照射前将各组溶液分别滴在直径 6mm 的聚乙烯膜上，准确称重后放干燥器内晾干，包于纯铝箔中准备照射。元素的分组和浓度见表 1。标准的照射量一般为 0.02ml。

### 5. 照射和放射性测量

将样品和标准同时放入反应堆中照射，根据各种样品中待测元素的含量及核性质，选用了不同的照射时间和衰变时间(见表 2)。比较经过不同衰变时间测量得到的样品和标准的  $\gamma$  谱，可以计算样品中各元素的含量。

表 2 各种样品的照射和测量条件

样 品	照 射 条 件	测量条件	测 定 的 元 素
海水 (经过活性炭吸附预浓集)	科学院原子能所反应堆 照射 24h	衰变 2—3day 测量 3000s	As, Au, La, Mo, U, W
	中子通量 $5 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	衰变 20day 测量 3000s	Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, Lu, Nd, Sc, Se, Tb, Th, Yb, Zn
海水 (经过低温蒸发预浓集)	科学院原子能所反应堆 照射 72h	衰变 30day	Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Rb, Sb, Sc, Sr, Tb, Th, Zn
	中子通量 $6 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	测量 5000s	
悬浮物和沉积物	清华大学反应堆 照射 15h	衰变 5—6day 测量 3000s	As, Au, Ca, K, La, Na, Sm, U, W
	中子通量 $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	衰变 20day 测量 5000s	Ag, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Nd, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sr, Ta, Tb, Th, Yb, Zn

表 3 测定的核素及其核性质

待测元素	(n,γ) 反应截面, (巴)	生成核	半衰期	选用的γ射线能量, (keV)
Ag	4.5	<sup>110m</sup> Ag	250.4day	657.7, 884.7, 937.5
As	4.3	<sup>76</sup> As	26.5h	559.5
Au	98.8	<sup>198</sup> Au	2.7day	411.8
Ba	11	<sup>131</sup> Ba	11.6day	216.0, 496.2, 373.2
Ca	0.7	<sup>47</sup> Ca( <sup>47</sup> Sc)	4.7day(3.4day)	159.4, 1297.1
Cd	0.3	<sup>115</sup> Cd( <sup>115m</sup> In)	53h(4.5h)	336.3, 527.9
Ce	0.57	<sup>141</sup> Ce	32.5day	145.4
Co	17	<sup>60</sup> Co	5.26a	1173.2, 1332.5
Cr	16	<sup>51</sup> Cr	27.8day	320.0
Cs	29.0	<sup>134</sup> Cs	2.07a	604.6, 795.8
Eu	5900	<sup>152</sup> Eu	12.2a	344.3, 778.9, 1408.0
Fe	1.15	<sup>59</sup> Fe	45day	1098.6, 1291.5
Hf	12.6	<sup>181</sup> Hf	44.6day	482.2
La	9.0	<sup>140</sup> La	40.3h	328.6, 486.8, 1595.4
Lu	0.1	<sup>177</sup> Lu	6.8day	208.4
Mo	0.13	<sup>99</sup> Mo( <sup>99m</sup> Tc)	66h(6.04h)	140.6, 180.9
Na	0.53	<sup>24</sup> Na	15h	1368.4
Rb	0.41	<sup>76</sup> Rb	18.6day	1076.8
Sb	6.2; 4.28	<sup>122</sup> Sb, <sup>124</sup> Sb	2.75day; 60.9day	564.0, 602.6, 1690.7
Sc	8.0	<sup>46</sup> Sc	83.9day	889.4, 1120.3
Se	51.8	<sup>75</sup> Se	121day	136.0, 264.6, 400.6
Sm	208	<sup>153</sup> Sm	47h	103.2
Sr	0.26	<sup>85</sup> Sr	64day	514.0
Ta	21.0	<sup>182</sup> Ta	115day	1121.2, 1221.6, 1231.0
Tb	27	<sup>160</sup> Tb	72.4day	298.6, 879.4
Th	7.4	<sup>233</sup> Pa	27.0day	311.8
U	2.7	<sup>239</sup> Np	2.35day	228.2, 277.5
W	37.8	<sup>187</sup> W	24.0h	479.3, 685.7
Zn	0.78	<sup>69</sup> Zn	245day	1115.4

用于测量放射性的仪器为 SCORPIO 3000 程序控制γ谱仪。Ge(Li)探测器灵敏体积 136cm<sup>3</sup>, 能量分辨率 1.87keV, 相对效率 27%, 峰康比 55:1 (以上皆对 <sup>60</sup>Co 的 1332keV γ射线而言)。所测定的核素及其核性质列于表 3。

## 结果与讨论

### 1. 海水的分析

由于海水中多数元素的浓度都非常低, 为了提高分析灵敏度必须在中子活化前经过预浓集。活性炭的优点是它对海水中多数微量元素及其络合物有极强的吸附力, 而对碱金属和碱土金属很少吸附(各种元素的吸附率见文献[1])。因此, 照射后 <sup>24</sup>Na 的放射性干扰较小, 衰变 2—3 天即可测量一些短寿命核素, 得到 As, La, U 和 W 等元素的含量; 衰变 20 天后再次测量得到其它元素的含量。但是, 由于海水中元素的存在状态十分复杂, 它们在活性炭上的吸附率可能是不易重复的。所以, 我们又采用低温蒸发预浓集, 将蒸干

后的海水残渣全部照射,这样各种元素的回收基本上是定量的。虽然照射后  $^{24}\text{Na}$  的强放射性影响几个短寿命核素的测定,但由表 2 可见多数元素是由衰变 20 天后的测量结果计算的,对这些元素可将两种预浓集方法得到的结果进行核对。实验表明,除 Cr, Fe 和 Zn 用活性炭吸附测得的结果偏低外,其余元素都符合得较好。

表 4 给出了渤海湾海水的分析结果。可见 As, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, La, Sb, Sc, e, Tb, Th, U, W 和 Yb/b 的含量在  $n \times 10^{-3}$ — $n^{\ast}$ ppb; Ba, Fe, Rb, Sr 和 Zn 的含量在  $n \times 10$ — $n \times 10^3$ ppb。北塘口的海水中 As, Cr, Fe, Sc, Th 和 4 种稀土元素含量都高于大沽口。

表 4 渤海水中元素之浓度 (ppb)

元素	大沽口	北塘口	元素	大沽口	北塘口
As	1	4	Rb	$1.0 \times 10^2$	$0.9 \times 10^2$
Ba	$1.8 \times 10^2$	$2.0 \times 10^2$	Sb	2	1
Ce	0.5	1.9	Sc	0.01	0.04
Co	1	0.4	Se	0.3	0.8
Cr	2	8	Sr	$6 \times 10^3$	$6 \times 10^3$
Cs	0.14	0.16	Tb	0.003	0.04
Eu	0.01	0.05	Th	0.01	0.2
Fe	$3.2 \times 10^2$	$6.2 \times 10^2$	U	2.4	1.8
Hf	0.01	0.01	W	—	0.07
La	0.03	0.5	Yb	0.005	0.06
Ni	<4	<6	Zn	8	51

## 2. 悬浮物和沉积物的分析

表 5 给出了 1981 年 9 月所取的悬浮物和 1979 年 6 月所取沉积物的分析结果。可见,全部样品中 Au 和 Tb 含量低于 1ppm; As, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, La, Nd, Ni, Sb, Sc, Se, Sm, Th, U, W 和 Yb 含量为  $n$ — $n \times 10$ ppm; Ba, Rb, Sr 和 Zr 为  $n \times 10^2$ ppm; K, Na, Ca 和 Fe 含量为百分之几。

由表 4 和表 5 的数据可以看出,虽然北塘口的海水中许多元素的浓度明显地高于大沽口,但是两个站位的悬浮物组成十分相近,沉积物的组成也十分相近,多数元素的含量在误差范围内符合较好。另外,1979 和 1981 年两次取样分析表明,悬浮物的组成随时间没有明显的变化,与沉积物比较,除 As, Ba, Sr 和稀土元素稍偏高外,其它元素含量也基本上近相。

## 3. 精密度和准确度

表 4 所列海水的分析结果是 2 个平行样品的平均值,表 5 中悬浮物和沉积物的分析结果是 2—9 个样品的平均值及标准偏差。由于海水中大部分元素浓度都很低,测定的精密度一般在  $\pm 30\%$  以内,悬浮物和沉积物分析的精密度在  $\pm 15\%$  以内。

为检查分析方法的准确性,实验中与样品同时照射了美国的标准陶瓷粉 (STD POTTERY),结果表明我们的测定值与文献值符合较好,证明分析方法没有明显的系统误差,准确度是较好的。

表 5 悬浮物和沉积物中元素之含量 (ppm)

元 素	悬 浮 物		沉 积 物	
	大 沽 口	北 塘 口	大 沽 口	北 塘 口
As	19±3	18±4.5	34±1	32±1
Au	$5.5 \times 10^{-3}$	—	$(5.8 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(7.0 \pm 0.7) \times 10^{-3}$
Ba	340±43	301±47	620±60	620±80
Ca(%)	—	—	9.4±0.3	9.4
Ce	55±5	64±3	81±3	76±2
Co	15±2	17±1	22±1	21±1
Cr	82±8	89±5	97±1	102±3
Cs	8.3±0.9	9.6±0.5	11.0±0.2	10.6±0.2
Eu	—	—	1.8	1.8
Fe(%)	3.7±4	4.2±2	4.6±0.1	4.5±0.1
Hf	3.4±0.7	3.2±0.1	3.8±0.4	3.9±0.4
K(%)	2.7±0.9	3.2±0.5	2.4±0.1	1.8±0.1
La	34±2	40±3	41±1	39±2
Na(%)	3.3±1.3	2.1±0.7	1.2±0.1	1.0±0.1
Nd	—	—	46	44
Ni	49±17	57±12	57	—
Rb	124±7	135±5	150±13	150±15
Sb	1.7±0.2	1.6±0.1	1.2±0.1	1.3±0.1
Sc	13±1	15±1	14.1±0.4	14.0±0.6
Se	—	—	4.0±0.8	3.1
Sm	2.8±0.3	3.3±0.2	6.3±0.3	5.9±0.5
Sr	130±22	110±15	170	—
Tb	0.74±0.08	0.85±0.06	0.61±0.11	0.71±0.13
Th	12±1	13.5±0.5	15.2±0.8	14.6±0.2
U	2.0±0.2	2.0±0.2	2.3±0.1	2.3±0.1
W	3.0±0.4	3.2±0.6	2.5±0.4	3.5±0.4
Yb	1.5±0.1	1.6±0.1	3.2±0.4	2.8
Zr	—	—	460±11	680±53

## 参 考 文 献

- [1] 钱杏珍、毛雪瑛、柴之芳、李岫霞, 1983。海水中微量元素的活性炭吸附预浓集和中子活化分析。海洋科学 2: 25—27。
- [2] 日下讓, 辻 治雄, 今井佐金吾, 大森左与子, 1979。海水中的微量元素の中性子放射化分析。Radioisotopes 28(3): 139—144。
- [3] Grancini, G., M. B. Stievano, F. Girardi, G. Guzzi, R. Pietra, 1976. The capability of neutron activation for trace element analysis in sea water and sediments samples of the northern adriatic sea. J. Radioanal. Chem. 34: 65—78。
- [4] Jørstad, K., B. Salbu, 1980. Determination of trace elements in seawater by neutron activation analysis and electrochemical separation. Anal. Chem. 52: 672—676。
- [5] Yozō Tamari. 1979. Neutron activation analysis of selenium and 17 elements in sediment. Radioisotopes 28(1): 3—8。

---

## NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF SEAWATER, SUSPENDED MATTERS AND SEDIMENTS

Li Xiuxia, Qian Xingzhen and Mao Xueying  
(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing*)

### ABSTRACT

The technology and applications of Instrumental Neutron Activation Analysis for the measurement of trace metal constituents in seawater, suspended matters and sediments are described. The neutron activated marine samples are counted directly on a large volume, high resolution Ge(Li) gamma spectrometer after optimizing decay periods. This method was applied to the analysis of the samples taken from the Bohai Bay. The contents of 28 elements in suspended particles and 22 elements in seawater were determined respectively.