

0.14 毫米、橡胶隔膜的厚度是 0.5 毫米。在我们现有条件下, 取样器的运转时间最长可达到 100 小时以上。取样器的检修主要是清除微电机整流子上的炭灰, 操作并不复杂。由于取样器没有流量指示装置, 所以需要定期(视取样器性能而定)检测流量。

采用 GNY-5 型镉镍蓄电池, 取样器一次充电可以工作一周, 但取样器的体积和重量相应增加。此外, 根据需要在取样器上可以安装小型转子流量计和计时装置。取样器的整体设计和外壳材料, 加工工艺也有待于进一步改进。

中国科学院劳动卫生研究所已从事个人取样器研制多年。国外有关资料也作了报道<sup>[1]</sup>。我们的工作是在学习参考上述工作经验的基础上完成的。

杨英俊、陆杨乔同志协助改进设计和制图。

### 参 考 资 料

- [1] R. J. Sherwood et al., *Ann. Occup. Hyg.*, 2, p. 127 (1960).
- [2] ENEA, *Radiation Dose Measurements*, p. 475, Paris, 1967.
- [3] ENEA, *Radiation Dose Measurements*, p. 495, Paris, 1967.
- [4] 岳清宇等, *生物化学与生物物理进展*, 3, 25 (1975).
- [5] H. F. Cantelow et al., *Health Phys.*, 23, 304 (1972).
- [6] 潘自强等, 吸附放射性 <sup>131</sup>I 用的活性炭滤纸, 原成汇编, 2, 71 (1974).

## 珠穆朗玛峰地区 28 个冰、雪、河水样品的反应堆 中子活化分析

珠穆朗玛峰水样分析组

珠穆朗玛峰(简称珠峰)是世界屋脊, 人迹罕至。分析该地区冰、雪、河水中痕量元素的浓度, 对于研究地球环境中痕量元素浓度本底值、研究大气化学组成及其在各个历史时期的变化和探讨大气环流对环境污染扩散的影响都有重要价值。显然, 这一分析工作要求有高的灵敏度、高的准确度、低的空白值, 并且可以同时分析多种元素, 反应堆中子活化分析很好地满足了这些要求。

水的堆中子活化分析中, 样品前处理分为照前富集和直接照射两种。前者灵敏度高, 比较安全, 但只能分析部分元素, 且容易引入污染; 后者由于没有任何照前处理, 空白值可作到最低。用高通量照射、高灵敏度的仪器测量时灵敏度仍能满足许多本底水平的分析要求。我们采用后者。

照后处理又有放化分离和纯仪器分析两种。韦斯(H. V. Weiss)等<sup>[1]</sup>曾用经典的沉淀法对北极冰川样品中六个元素进行了逐个分离, 用 NaI(Tl) $\gamma$  谱仪和  $\beta$  计数器测量, 对 Cu 和 As 的探测极限分别为 0.1 和 0.4 毫微克。萨波(B. Salbu)等<sup>[2]</sup>则用 Ge(Li) 谱仪对天然水进行纯仪器分析, 测定了三十多种元素。对 Cu, As 和 K 的探测极限分别为 6.0, 0.3 和 110 毫微克。我们采用去除强放射性干扰核素(<sup>24</sup>Na 和部分 <sup>82</sup>Br)的简单分离与 Ge(Li) 高分辨  $\gamma$  谱学相结合的方法, 大大改善了中等寿命核素的分析灵敏度, 同时又不失纯仪器分析的简便性——简单的一次 NaBr 柱分离, 既去除了绝大部分 <sup>24</sup>Na 和一部分 <sup>82</sup>Br, 又滤除了开瓶时混入水样中的细石英颗粒。而纯仪器分析也要进行一次滤除细石英颗粒的操作。我们对 Cu, As, K 的探测极限分别为 0.09, 0.022 和 3.2 毫微克。

我们分析了珠峰地区 28 个冰、雪、河水样品中 Na, K, Ca, Cl, Cu, As, Hg 七个元素的含量, 并给出另外十二个元素 (Al, V, Mg, Mn, La, Sb, Ga, Eu, U, Zn, Sc, Cs) 的部分结果。为了提高 Hg 的分析灵敏度, 对其中五个样品另外照射了一次, 单独测定汞。

## 实 验

### 一、分析过程的简单程序

1. 样品和标准制备→水平孔道照射 5 分钟→冷却 5 分钟→用 Ge(Li) 测  $\gamma$  谱 200 秒→测定 Cl, Ca, Na, Al, V, Mg, Mn。

2. 样品和标准制备→中心孔道照射 20 小时→冷却 2 小时→用 Ge(Li) 测  $\gamma$  谱 100—400 秒→测定 Na→NaBr 柱分离→用 Ge(Li) 测  $\gamma$  谱 2000 秒→测定 Ca, Hg, Cs, Sc, Zn, Fe。

3. 样品和标准制备→中心孔道照射 30 小时→从 9 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中以甲苯萃取 HgI<sub>3</sub><sup>-</sup>→用 Ge(Li) 测  $\gamma$  谱 2000 秒(已冷却 30 小时)→测定 Hg。

### 二、几个实验环节

1. 取样 用直接照射法进行水的活化分析时, 取样是唯一可能引入污染的环节, 所以照射容器的清洁处理非常重要。我们短照射用聚乙烯瓶取样 1 克, 长照射用石英瓶取样 0.8 克, 分析 Hg 的照射取样 4 克。

容器的清洁处理步骤是: 洗衣粉洗→去离子水洗→热浓 HNO<sub>3</sub> 洗→去离子水洗三次→交换蒸馏水洗二次→样品液洗二次→取样。接着是液氮冷冻、热封、检漏、照射。实验证明, 此项操作引入的空白和吸附损失可以忽略。

2. 照射 短照射中子通量为  $(1-2) \times 10^{13}$  中子/厘米<sup>2</sup>·秒。长照射中子通量为  $(0.6-1) \times 10^{14}$  中子/厘米<sup>2</sup>·秒。

3. 放化分离 用 NaBr 柱分离去除 <sup>24</sup>Na 和 <sup>82</sup>Br。分析纯 NaBr 在 110°C 下烘干, 研磨, 筛选出 50—150 目的颗粒, 存于干燥器中备用。用前, 在 110°C 下干燥 5 小时, 以丙酮悬浮装柱。柱尺寸为  $\phi 6 \times 120$  毫米。0.8 克水样照后加 9 毫升丙酮, 加 0.2 毫升浓 HCl, 以每分钟 1 毫升流速过柱, 再以 10 毫升丙酮同速过柱。总收集体积 20 毫升。部分元素的示踪回收实验结果见表 1。

<sup>197+197m</sup>Hg 的萃取分离采用下述步骤。4 克水样照后加 Hg<sup>2+</sup> 载体 0.5 毫升 (12 微克), 加浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.7 毫升, 摇匀。加 0.5 毫升 KI (1 毫克 KI/毫升), 摇匀。此时水相为 9 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质, KI 浓度约 0.5 mN。以等体积甲苯萃取 1—2 分钟。测量甲苯相以 69 千电子伏 + 77 千电子伏峰定 Hg。我们分别考验了方法对无机汞和有机汞的有效性, 以 Hg<sup>2+</sup> 和 CH<sub>3</sub>HgCl 测定回收率, 分别为 98.0% 和 98.1%。鉴于甲基汞是环境和生物样品中有机汞

表 1 部分元素的示踪回收实验结果

| 核 素          | <sup>140</sup> La | <sup>64</sup> Cu | <sup>76</sup> As | <sup>122</sup> Sb | <sup>72</sup> Ga | <sup>141</sup> Ce | <sup>51</sup> Cr | <sup>46</sup> Sc | <sup>65</sup> Zn | <sup>60</sup> Co | <sup>42</sup> K | <sup>134</sup> Cs | <sup>203</sup> Hg | <sup>239</sup> Np | <sup>82</sup> Br | <sup>24</sup> Na |
|--------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| 回收率(流洗液中), % | 94.1              | 102              | 90.1             | 91.0              | 97.5             | 93.5              | 95.5             | 92.5             | 95.0             | 96.0             | 100             | 102               | 98.7              | 95.0              | 33               | 0.2              |

的主要存在形式，它有最高的挥发性和毒性，我们认为本方法可以给出总汞含量。

4. 测量 以 70 厘米<sup>3</sup> 同轴 Ge(Li) 探测器和 4096 道脉冲幅度分析器组成的  $\gamma$  谱仪进行样品和标准的测量。仪器对 <sup>60</sup>Co 1332 千电子伏  $\gamma$  射线全能峰的分辨率为 2.5 千电子伏，峰康比 30，相对效率为 16%。

## 讨 论

### 1. 通量梯度和通量扰动

以 Fe 丝测量了照射位置的通量梯度。在样品和标准所在的  $\phi 45 \times 35$  毫米的范围内，一般通量差不超过 4%。中心孔道快中子通量成分仅约 5% (反射层孔道更低)，所以由于水样中质子慢化而引起的“通量放大”效应不大，且各样品几何相近，此一效应的差别更小，故均未进行修正。

### 2. 干扰反应

我们的反应堆中心孔道快中子谱可粗略看作裂变谱，快热通量比约为 6%。按照有关反应截面的文献值估计，本工作中几个可能的干扰反应——Al 通过 <sup>27</sup>Al(n,  $\alpha$ )<sup>24</sup>Na 反应对 Na 的干扰，Mg 通过 <sup>24</sup>Mg(n, p)<sup>24</sup>Na 反应对 Na 的干扰，Al 通过 <sup>27</sup>Al(n, p)<sup>27</sup>Mg 反应对 Mg 的干扰，Zn 通过 <sup>64</sup>Zn(n, p)<sup>64</sup>Cu 反应对 Cu 的干扰，<sup>235</sup>U(n, f) 反应对 La, Ga, Eu 的干扰，可以忽略不计。

### 3. 结果的精确度和准确度

考查全部结果看到，单次测量的相对标准偏差大于 15—20% 者，多数有相应的大计数统计误差。由于样品不均匀性、加上样品和标准制备操作、通量扰动、放化分离、测量以及数据处理等引入的误差约在 15—20%。

表 2 本工作与其它分析方法的比较  
(单位: ppb)

| 样<br>品 | 元 素      |         | Na      |         | Ca      |         | K       |         | Mg      |         | Cu      |             |         | Zn      |             |             | Mn      |  |
|--------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------|--|
|        | 分析<br>单位 | 地化<br>所 | 本<br>工作 | 地化<br>所 | 本<br>工作 | 地化<br>所 | 本<br>工作 | 地化<br>所 | 本<br>工作 | 地化<br>所 | 本<br>工作 | 环<br>化<br>所 | 地化<br>所 | 本<br>工作 | 环<br>化<br>所 | 本<br>工<br>作 | 地化<br>所 |  |
| 005    |          | 6100    | 6050    | 76000   | 73000   | 710     | 660     | 11200   | 10700   | 1.6     | 2.6     | 2.3         | 11      | 15.3    | 16          | 12          | 6.8     |  |
| 029    |          | 280     | 247     | 34000   | 34100   | 1980    | 2090    | 3500    | 2660    | 5.2     | 4.6     | 3           | 108     | 116     | 16          | 98          | 83      |  |
| 022    |          | 330     | 378     | 3800    | 3870    | 300     | 259     | 340     | 488     | 7       | 8.6     | 10          | 30      | 28.3    | 2.4         | 15          | 11.3    |  |
| 023    |          | 1580    | 1840    | 9600    | 9510    | 1240    | 1010    | 600     | 449     | 163     | 146     | 84          | 200     | 193     | 14          | 22          | 20.4    |  |
| 037    |          | 1300    | 1590    | 15700   | 20700   | 1880    | 1640    | 2520    | 2960    | 8.3     | 6.1     | 2           | 41      | 89      | 43          | 88          | 86      |  |

表 2 列出了本工作和贵阳地球化学所用原子吸收法得到的对于 Na, Ca, K, Mg, Cu, Zn 和 Mn 七个元素的分析数据；对于 Cu 和 Zn 还给出了环境化学所用极谱法测得的数据。结果的一致性令人满意的。

## 参 考 文 献

- [1] H. V. Weiss et al., *Anal. Chim. Acta*, **65**, 253(1973).  
[2] B. Salbu et al., *Anal. Chem.*, **47**, 1011(1975).  
[3] 永塚澄子, 谷崎良子, *Radioisotopes*, **22**, 234(1973).

# 氟离子选择性电极测定放射性废水中的氟

许明霞 向运川 罗上庚

在放射性废水处理过程中, 氟的监测有着重要意义。用氟离子选择性电极测定氟, 比较其它测氟方法有许多优点。因此受到化学工作者的重视, 国内外都做了很多工作, 在前文中已作了介绍<sup>[1]</sup>。我们试验了用氟电极测定弱放废水中的氟浓度, 研究了 Al, Fe, Ca, Mg, Zr, La, Th, B, U、石油磺酸、洗衣粉的干扰影响, 试验了氟电极辐照性能, 采用了工作曲线法、标准加入法、格兰作图法等测定了自来水、合成水样及弱放废水处理过程工艺点水样的氟浓度。

## 一、主要试剂和仪器

**标准氟溶液** 分析纯 NaF(120°C下烘 2.5 小时), 准确称取 8.400 克, 用二次蒸馏水在 1000 毫升容量瓶中配成  $2 \times 10^{-1}M$  溶液, 逐次稀释, 配成  $2 \times 10^{-2}$ 、 $2 \times 10^{-3}$ 、 $2 \times 10^{-4}$ 、 $2 \times 10^{-5}$ 、 $2 \times 10^{-6}M$  标准溶液, 贮于塑料瓶中。

**离子强度调节液** 85 克  $NaNO_3$  溶于 500 毫升水中, 加入 57 毫升冰醋酸, 用 NaOH 调至 pH 为 5.5, 用水稀释到 1000 毫升。

**络合缓冲液 I** 把 7.45 克 EDTA 二钠盐, 147 克二水柠檬酸钠和 85 克硝酸钠溶于水, 用 6 N 盐酸调到 pH 为 6, 用水稀释到 1000 毫升。

**络合缓冲液 II** 85 克硝酸钠和 0.9 克二水柠檬酸钠溶在 500 毫升水中, 加入 57 毫升冰醋酸, 用 5 N NaOH 调至 pH 为 5.5, 用水稀释到 1000 毫升。

**络合缓冲液 III** 294 克二水柠檬酸钠和 127.5 克硝酸钠, 溶于 500 毫升水中, 加入 85.5 毫升冰醋酸, 用氢氧化钠调到 pH=5—6, 用水稀释到 1000 毫升。

**氟电极** 湖南大学 HDF-1 型。

**参考电极** 上海电光仪器厂产品, 217 型甘汞电极。

PZ 8 直流数字电压表, 上海电表厂产品; PHS-2 精密酸度计, 上海第二分析仪器厂产品。

## 二、实 验 结 果

### 1. 氟电极工作的酸度范围

测定了三种氟浓度溶液在不同 pH 值时的电位值, 发现:  $2 \times 10^{-3}MF^-$  在 pH=4.0—