

示踪 REE 的中子活化分析

琚彤军 刘普灵 李雅琦 张梅花

(中国科学院水土保持研究所 陕西杨陵 712100)
水利部

摘 要 介绍了中子活化分析法的基本原理,分析 REE 的方法步骤、含量计算及误差来源。结果表明:利用仪器中子活化分析(INAA)可精确测定沉积泥沙中 REE 的含量,对涉及的 REE 三次重复精密密度偏差小于 10%,其准确度完全能够满足 REE 示踪法研究土壤侵蚀的精度要求。

关键词 中子活化分析 示踪 REE 精度 土壤侵蚀

The Determination of REE Tracers by INAA

Ju Tongjun Liu Puling Li Yaqi Zhang Meihua

(Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences
and Ministry of Water Resources Yangling Shaanxi 712100)

Abstract The determining method of REE tracers by using INAA, including the principles, operating steps, content calculation and error sources, has been introduced in this paper. Experimental results show that INAA can determine precisely the contents of REE tracers in sediment. The precision of three replication for each of the samples were less than $\pm 10\%$ for the tracing elements. The accuracy were evaluated by comparison of our values for the SRM standards, which was considered satisfactory the requirement of soil erosion researches.

Key words INAA tracing REE accuracy soil erosion

中子活化分析法由于具有灵敏度高、准确度好、适用性广,可分析多元素、非破坏性、无试剂空白以及分析方法简便等其它分析方法无可比拟的优点,而广泛应用于各个领域之中^[1]。我们在国内首次利用 REE 示踪和中子活化分析技术,成功地进行了黄土高原土壤侵蚀垂直分布的定量分析研究。现就中子活化分析法在本课题研究中的应用作一介绍。

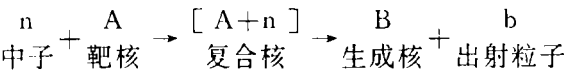
1 实验方法

1.1 实验原理

中子活化分析法是一种核分析方法,它的基础就是核反应。该法是用一定能量和流强的中

① 收稿日期:1996—09—10

子(包括热中子、中能中子和快中子)轰击靶核(待测样品),引起核反应。其一般过程可用下式表示:



然后测定由核反应生成的放射性核素衰变时放出的缓发辐射或者直接测定核反应中放出的瞬发辐射,从而实现元素的定性定量分析。由于射线能量是放射性核素的特征,因此,通过测定放射性核素的射线能量,便能作出定性鉴定;通过测定射线强度,便可完成定量分析。

在推算待测元素含量过程中,为了避免过多参数测量引起的误差积累,在实际应用中通常采用把样品和标准样品在相同条件下辐射和测量,这时待测元素含量由下式表示:

$$W_x = W_s \cdot \frac{R_{sx}}{R_{sx}}$$

(1)

式中: R_{sx} 、 R_{sx} ——相同条件下测量到的样品和标准的放射线强度; W_x 、 W_s ——样品和标准样品中待测元素的重量。

1.2 样品的采集

收集每次径流的浑水样、淤泥样、剖面样、过程样、小区土壤背景样及示踪标记土壤样。

待分析的所有土壤样品首先在室温下风干,均匀混合后,利用网格法取 100g 左右,用玛瑙研钵磨碎过 100 目筛,最后称取 50~100mg 样品封装在 1.0cm×1.0cm 的铝箔小袋内作为活化靶备用。整个过程严格保证样品的代表性,坚决避免交叉污染。

野外收集的过程样,首先过虑使泥水分离,分离后的泥沙样品处理方法与上述土壤样品相同。分离后的水样定容后在坩锅内加热蒸干,残留物全部收集,磨碎过筛制靶备用。

1.3 样品的辐照与计数

样品辐照在北京原子能院的核反应堆上进行,每 50 个样品(包括标样和质控样品)封装在 5cm×2cm×2cm 的铝箔内组成一活化靶,照射中子积分通量为 $n \times 10^{13}$ 中子/cm²,对于每一活化靶来讲,中子积分通量是相同的。

活化后的样品在多道——计算机系统上测定,探测器采用 ORTEC 高纯锗探测器(其对 ⁶⁰Co 的 1 332keV 的 γ 射线分辨率为 2.4keV)。测量时严格保证标准样品和待测样品的几何条件相同,这样获取的计数在经过衰变校正,测量时间与样品重量归一化后,经过活化分析程序分析,利用测得数据由上述(1)式可计算出样品中各个元素的含量。

1.4 分析质量控制

为了保证分析精度,我们在每批分析样品中均加入国际通用标准物质(SRMs)作为质控样

表 1 质控样品的中子活化分析结果 (mg/kg)

元 素	INAA 检测线	BCR-1		MAG-1	
		分析值	保证值	分析值	保证值
La	<0.1	25.2±1.5	25.0±0.08	41.9±2.4	46
Ce	<0.1	53.1±2.5	53.7±0.8	95.1±5.9	94±7
Nd	1	31.3±1.2	28.7±0.6	39.8±4.9	44±3
Sm	0.01	7.09±0.59	6.58±0.17	7.62±0.75	7.8±0.9
Eu	0.001	2.12±0.07	1.96±0.05	1.60±0.16	1.6±0.2
Yb	0.1	3.67±0.19	3.39±0.08	2.64±0.36	3.0±0.3

品,该方法对于本研究涉及元素的三次重复分析的精密度偏差小于 10%;方法的准确度由对

质控样品的分析结果与其保证值的比较给出。表 1 列出了质控样品的分析结果及中子活化分析对有关 REE 的检测线。由表 1 可以看出,中子活化分析对 REE 有十分满意的精确度。

2 精度分析

现在,我们通过利用中子活化法分析三次降雨泥沙中 REE 元素的含量,来举例求算此方法的精度。表 2 列出了三次降雨泥沙中示踪 REE 的中子活化测量值。只要利用示踪 REE 在小区不同部位的施加浓度及测量值,就可算出不同地形部位的相对侵蚀量。表 3 列出小区各部位相对侵蚀量的计算结果。然后,用下式可计算出利用中子活化和 REE 示踪研究土壤侵蚀垂直分布方法的精度:

$$\sigma = (1 - \frac{\sum_{i=1}^n W_i}{W_c}) \times 100\%$$

式中: n —— 地形部位划分段数; W_i —— 第 i 个地形部位的侵蚀量; W_c —— 示踪小区的总侵蚀量。

由表 3 不难看出,除第一次降雨 $\sigma=14\%$ 外,其余两次均小于 10% ,说明此法测定土壤侵蚀垂直分布具有十分满意的精度。

表 2 三次降雨试验泥沙中 REE 测量值

试验 序号	雨强 (mm/min)	侵蚀总 量(kg)	泥沙示踪 REE 平均含量 * (mg/kg)					
			Eu	Sm	Ce	Yb	Nd	La
1	1.14	23.15	—	—	184±9	—	—	
2	1.61	114.6	5.13±0.36	10.1±0.88	105±7	—	—	
3	1.61	106.6	4.79±0.31	4.05±0.78	127±10	4.85±1.18	82±15	98

* 表中空缺数据为 REE 含量与土壤背景含量无显著差异。含量值已扣除土壤背景值。

表 3 小区不同地形部位相对侵蚀量的计算结果

试验 序号	地形部位			各部位相对 侵蚀量总和
	上部	中部	下部	
1	—	—	1.14	1.14
2	0.183	0.166	0.657	1.006
3	0.165	0.103	0.667	0.935

3 误差来源分析

由于中子活化分析所涉及的放射性核素的蜕变以及射线的检测均是统计过程,所以统计误差是中子活化分析中误差来源的重要方面。

- 此外,在中子活化分析步骤的各个阶段中可能存在的系统误差,主要有以下三个方面:
- (1)待测样品和标准样品制备过程中可能引入的误差,比如样品的玷污、称重误差等。
 - (2)样品辐照过程中由于辐照通量的不均匀性、中子的自屏蔽效应等,都会产生系统误差。
 - (3)在分析测量时,有由于计数效率的不同以及样品和标准计数率的不同,都可引入误差。

4 结 论

中子活化分析法与其它痕量分析方法相比,的确具有一些特有的优点。利用中子活化分析

技术和 REE 示踪研究土壤侵蚀,其定量化程度和精密程度均优于土壤侵蚀研究中的传统方法,中子活化分析的精度也满足 REE 示踪法精度的要求。

参考文献

- 1 柴之芳. 活化分析基础. 原子能出版社, 1980
 - 2 Tian Junliang et al. INAA determination of major and tracer elements in loess, palesol and precipitation layers in a Pleistocene loess section, China. J. Radioanal. Nucl. chem, 1987, 110 (1): 261 ~ 274, 61 ~ 274
- *****
(上接第 16 页)

$$\sigma = (1 - \frac{\sum_{j=1}^n W_j}{W_r}) \times 100\% \quad j = 1, 2, 3, \dots, n \quad (5)$$

式中: n ——不同侵蚀类型区的划分数量; W_j ——第 j 种类型区的计算侵蚀量; W_r ——示踪小区的总侵蚀量。

本研究室内外试验分析结果的精度令人满意,误差均小于 15%,说明了 REE 示踪法在研究土壤侵蚀、泥沙运移、沉积及小流域泥沙来源中有广阔的应用前景。

5 结 语

经过 4 年多的试验研究证明,我“CN 32-1315/P”踪法研究土壤侵蚀操作技术(包括示踪元素的选择、REE 施放量的计算、REE 的施放方法、泥沙样品的采集和处理、中子活化分析质量控制及精度计算等)是正确可行的。该方法是土壤侵蚀垂直分布定量分析研究比较理想的方法。其可以观测任一给定坡段次暴雨的产沙量和沉积量,可以深入分析任一给定坡面点的冲淤变化及其影响因素,因而有广阔的应用前景。

参考文献

- 1 Simpson, H. J. et al. Man-made radionuclides and sedimentations in the Hudson River estuary. Sciences 194: 1976, 179~183
- 2 张信宝等. ^{137}Cs 测定梁峁坡农耕地土壤侵蚀初报. 水土保持通报, 1988, (5)
- 3 Knaus, R. M. et al., Accretion and canal impacts in a rapidly subsiding wetland. ■ A new soil horizon marker method for measuring recent accretion. Estuaries, 1989, 12(4)
- 4 田均良. 土壤侵蚀 REE 示踪法研究初报. 水土保持学报, 1992, 6(4)23~27
- 5 Tian Junliang et al. J. Radioanal Chem., Vol. 110, No. 1, (198)261~274