

# 反应堆中子活化-多元素亚化学计量 分离法测定生物和半导体 材料中的Cu, Na, Au

陈连仲 沙亚琴

(原子能研究所, 北京)

**关键词** 反应堆中子活化, 多元素亚化学计量分离法, 生物材料, 半导体材料, Cu, Na, Au.

近年来, 由于 Ge(Li)  $\gamma$  谱仪的普遍使用, 亚化学计量分离法朝着多元素组分离的方向发展, 亦可同时测定多种元素<sup>[1-3]</sup>。

Elek<sup>[4]</sup> 和Kukala<sup>[5]</sup> 等人作了多元素亚化学计量组分离的理论研究, 提出了关于  $MA_n$  类型的金属螯合物的多元素亚化学计量分离的关系式。如果指定: 定量萃取 ( $\geq 99\%$ ) 金属离子  $M_i$ , 同时保证亚化学计量 (50%) 萃取金属离子  $M_s$ , 而金属离子  $M_j$  不被萃取, 留在水相 ( $\geq 99\%$ ); 当等体积萃取时, 有下述关系式:

$$(10^{-2}K_i)^{1/m_i} \geq K_s^{1/m_s} \geq (10^2K_j)^{1/m_j}$$

式中  $K_i$ ,  $K_s$ ,  $K_j$  分别是  $M_i$ ,  $M_s$ ,  $M_j$  金属螯合物的萃取常数;  $m_i$ ,  $m_s$ ,  $m_j$  分别代表这些金属离子的化合价。

在生物材料的反应堆中子活化分析中, 基体  $^{24}\text{Na}$  强烈地干扰其它核素的测定, 待测核素  $^{64}\text{Cu}$  除受  $^{24}\text{Na}$  的 511keV  $\gamma$  射线峰的干扰外, 亦受其它许多活化产物如  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{89}\text{Zr}$ ,  $^{74}\text{As}$  等的干扰而不能准确测定。文献 [8] 选择了二乙基二硫代氨基甲酸锌-氯仿作萃取剂, Cu(II) 的萃取常数是  $10^{13.7}$ ; Au 的萃取常数未见报道, 但已知在该萃取体系中 Au(III) 的萃取常数大于 Hg(II) 的萃取常数 ( $10^{31.9}$ ); Na 不被萃取, 故满足上述理论关系式。我们用上述萃取剂通过单次萃取, 定量地分离 Au, 并同时亚化学计量分离 Cu, Na 不被萃取留在水相, 有效地排除了基体  $^{24}\text{Na}$  的干扰以及其它核素对  $^{64}\text{Cu}$  测定的干扰。可高灵敏度、准确地测定生物材料中的 Cu 和 Au; 亦可测定半导体材料中重要的有害元素 Cu、Na、Au。

## 实 验 部 分

1. 仪器设备 SCORPIO-3000 程控 Ge(Li) $\gamma$  谱仪 (美国 CANBERRA 公司)。
2. 试剂  $3.5 \times 10^{-3} M$  二乙基二硫代氨基甲酸锌-氯仿溶液  $[\text{Zn}(\text{DDC})_2/\text{CHCl}_3]$ ;

1983年3月7日收到。

10.0mgCu/ml( $\sim 1N$ HNO<sub>3</sub>)载体溶液;0.1mgAu/ml( $\sim 1N$ HNO<sub>3</sub>)载体溶液;由10 $\mu$ gCu/ml, 10 $\mu$ gNa/ml和0.5 $\mu$ gAu/ml组成的Cu、Na、Au混合标准溶液;2NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1NHClO<sub>4</sub>混合酸。

**3. 方法研究** 文献[5,6]详尽研究了Zn(DDC)<sub>2</sub>在各种酸介质中定量萃取Au的条件,认为H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HCl是合适的介质。基于此,本文研究了用Zn(DDC)<sub>2</sub>亚化学计量(75%)萃取Cu与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HCl浓度的依赖关系(见图1)。

由图1可见Cu于H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>介质中,在很宽浓度范围内,都能亚化学计量地萃取;而Cl<sup>-</sup>的浓度最好不超过1.5M。

文献[6]指出,为了达到Au的完全萃取,在溶液中必需含有HClO<sub>4</sub>。为此,研究了HClO<sub>4</sub>对Cu和Au的萃取影响,在所用的HClO<sub>4</sub>浓度(0.1N)时,Au定量萃取而不影响Cu的萃取。

为了亚化学计量组分离萃取Au和Cu,研究了Zn(DDC)<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>萃取的顺序和所加试剂量的关系(见图2)。

由图2可见,当选择亚化学计量(75%)萃取Cu<sup>2+</sup>的Zn(DDC)<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>试剂量时,Au定量地萃取而Na留在水相不被萃取。

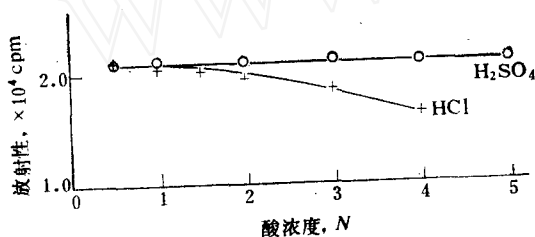


图1 酸浓度对萃取Cu的影响

<sup>64</sup>Cu标记的Cu载体1.0mg; 3.5ml  
3.5 $\times 10^{-3}$ M Zn(DDC)<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>; 相  
比为1:1。

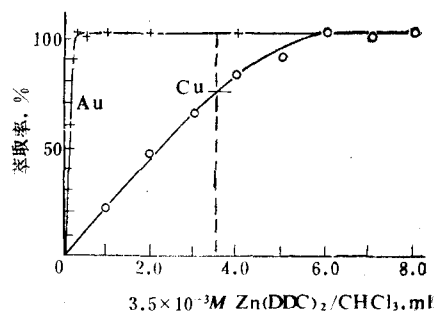


图2 萃取率与试剂量关系

<sup>64</sup>Cu标记的Cu载体1.0mg;  
<sup>198</sup>Au标记的Au载体0.1mg;  
水相: 1NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1NHClO<sub>4</sub>。

#### 4. 分析过程 分两步操作:

(1)样品辐照 包在铝箔中的单晶硅( $\sim 0.5$ 克)试样或密封在石英安瓿中的冰干生物试样( $\sim 100$ 毫克)与Cu、Na、Au标准(蒸发30 $\mu$ l Cu、Na、Au混合标准溶液的残渣密封于石英安瓿中)一起在反应堆活性区 $\sim 1 \times 10^{14}$ n/cm<sup>2</sup>·s的通量下照射20h。

(2)照射后样品处理 照后试样冷却一天后进行化学处理。对于辐照的生物试样,首先去掉包在石英瓶外面的铝箔,在热王水中洗涤石英瓶,然后用去离子水冲洗干净,打开石英瓶,加入1.0mg Cu载体和10 $\mu$ g Au载体。由于生物试样中Na含量很高,故无需加Na载体。用2:1的HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>混合酸分解样品,辐照过的单晶硅试样先在热氢氟酸中表面去污,然后在有上述同样载体存在下(Na含量低时,可加1.0mg Na载体)用硝酸-氢氟酸(5:1)分解试样,待溶液澄清后,蒸发至近干。用5ml 2NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1NHClO<sub>4</sub>溶解残渣,并转移到15毫升萃取管中,用3.5ml 3.5 $\times 10^{-3}$ M Zn(DDC)<sub>2</sub>/CHCl<sub>3</sub>萃取5分钟。取3ml有机相在

Ge(Li)  $\gamma$  谱仪上测量  $^{198}\text{Au}$  和  $^{64}\text{Cu}$ , 移取 3ml 水相测量  $^{24}\text{Na}$ 。

用少量王水由辐照过的石英瓶中洗出混合标准。严格按照处理试样的方法进行处理。最后用相对比较法计算试样中的待测元素含量。

## 结果与讨论

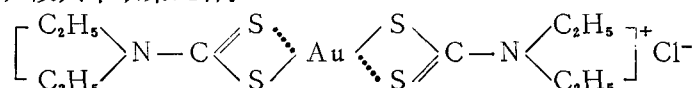
用本法对五个正常人的混合全血和半导体单晶硅进行了分析, 结果列于表 1。

(1) 从表 1 结果可以看出, 用亚化学计量多元素分离法与常规中子活化分析法的分析结果有很好的-致性。而本法一次多元素组分离可除去  $^{24}\text{Na}$  的 511keV  $\gamma$  射线峰对  $^{64}\text{Cu}$  测定的干扰, 并能灵敏、准确地测定 Cu 和 Au。

表 1 混合全血和半导体单晶硅分析

项 目	Cu, $\mu\text{g/g}$		Ne, $\mu\text{g/g}$		Au, $\mu\text{g/g}$	
	本 法	常规 NAA <sup>[7]</sup>	本 法	常规 NAA	本 法	常规 NAA
人体混合全血	$4.3 \pm 0.2$	$3.9 \pm 0.3$	$7700 \pm 375$	$8330 \pm 560$	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	—
半导体单晶硅	$(1.68 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	$(1.91 \pm 0.20) \times 10^{-2}$	$(8.70 \pm 0.45) \times 10^{-2}$	$(7.97 \pm 0.91) \times 10^{-2}$	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$

(2) Au 与二乙基二硫代氨基甲酸酯形成三种可萃取的化合物: Au(I)DDC, Au(II)DDCA<sub>2</sub> 和 Au(III)(DDC)<sub>2</sub>A。当有过量试剂时, 萃取第一种和第三种; 在我们的萃取体系中, Au 为 III 价态, 故只萃取第三种:



如果 Au(DDC)<sub>2</sub><sup>+</sup> 是离子缔合的水合阳离子, 用较大的 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 阴离子代替 Cl<sup>-</sup> 离子将增加萃取能力。故在我们的实验中采用 1NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.1NHClO<sub>4</sub> 介质。

(3) 如果待分析试样中存在 Hg(II) 时, 在亚化学计量萃取 Cu 的条件下, 亦可定量地萃取 Hg。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Kudo, K. et al., *J. Radiochem. Chem.*, **59**, 605 (1980).
- [ 2 ] 铃木信男, *Isotope News*, 326, 2 (1981).
- [ 3 ] Elek, A. et al., *J. Radioanal. Chem.*, **4**, 281 (1970).
- [ 4 ] Kukala, F. et al., *J. Radiochem. Chem.*, **4**, 271 (1970).
- [ 5 ] Beardsley, D. A. et al., *Talanta*, **14**, 879 (1967).
- [ 6 ] Kukala, F. et al., *J. Radioanal. Chem.*, **3**, 43 (1969).
- [ 7 ] 苏宏渊等, *核技术*, **4**, 50 (1982).
- [ 8 ] Стенанец, О. В.и др., *ЖАХ*, **25**, 1906 (1970).

下转第 6 页(Continued on p.6)

## DISTRIBUTION OF FISSION YIELDS IN THE 3.0 MeV NEUTRON-INDUCED FISSION OF $^{238}\text{U}$

### CUMULATIVE YIELD GROUP

(Institute of Atomic Energy, p. o. Box 275, Beijing)

#### ABSTRACT

The fission yields of 38 mass chains are measured using radiochemical method as well as direct Ge (Li)  $\gamma$  spectrometry. The fission yields are reported for the first time for mass chains 85, 87, 88, 101, 125, 128, 138, 153 and 161. The yields measured make up 114.4% of the total 200% expected from fission. A fine structure exists at  $A=134$  and a small fine structure at  $A=101-103$ . Under the light and heavy peak the total yields are both 100.1%. The peak widths taken at half maximum are 16.7 and 15.8 mass units, and the average mass numbers are 97.5 and 139.3 for the light and heavy peak respectively. The ratio of peak to valley is 179 ( $^{99}\text{Mo}/^{115}\text{A}$ ).

**Key words** Fission yield, Mass distribution, Fine structure, Ratio of peak to valley.

上接封三(Continued from inside back cover)

## DETERMINATION OF Cu, Na AND Au IN BIOLOGICAL MATERIALS AND SEMICON- DUCTORS BY NEUTRON ACTIVATION-SUB- STOICHIOMETRIC MULTIELEMENT SEPARATION

CHEN LIANZHONG    SHA YAQIN

(Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing)

#### ABSTRACT

In this paper a radioanalytical method for substoichiometric multielement group separation is studied and applied to reactor neutron activation analysis. Zinc diethyldithiocarbamate  $\text{Zn}(\text{DDC})_2$  is used as the chelating agent. By a single extraction gold is separated quantitatively, and copper substoichiometrically at the same time, while sodium is not extracted and remains in aqueous phase. These elements are separated from 2N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 0.1 N  $\text{HClO}_4$  medium. This separation method is applied to the activation analysis of biological materials. Copper and gold are separated from interfering elements with high activity (principally  $^{24}\text{Na}$ ) and determined accurately with high sensibility. The method proves very suitable for the determination of copper, sodium and gold, the principal toxic elements in the semiconductor.

**Key words** Neutron activation analysis, Substoichiometric separation, Copper, Sodium, Gold. Biological material, Semiconductor.