

微堆超热中子活化分析 在地学样品测定中的应用

姜怀坤^{1,2,3},徐卫东³,赵伟^{1,2,3},成学海^{1,2},姜云^{1,2},夏传波^{1,2}

- (1. 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013;
2. 国土资源部金矿成矿过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013;
3. 山东省地质科学研究院, 山东 济南 250013)

摘要:微型中子源反应堆(简称微堆)是以高浓铀(²³⁵U)作燃料的轻水欠慢化型反应堆,辐照孔道内存在有较大份额的超热中子和快中子,适合进行超热中子活化分析(ENAA)的实验研究。地质样品成分复杂,在用普通的中子活化分析时,基体元素影响了部分元素的准确测定。为降低基体成分的本底干扰、改善目标元素的测量精密度和检出限,可采用超热中子活化分析的方法。本文利用微堆上安装的屏蔽材料为镅的超热中子辐照孔道,测定了元素周期表中67种元素的约130个核素的镅比,讨论了在超热中子活化分析中某些元素的有利因子及铀裂变和(n,p)反应的干扰情况,验证了微堆ENAA方法在地质科学样品检测中的实际应用,证实利用本方法可测定地学样品中20余种元素,其检出限、精密度和准确度均得到了较明显的改善。该法是常规活化分析方法必要的、有益的补充。

关键词:超热中子活化分析;微型中子源反应堆;地学样品;方法验证

中图分类号:TL99;TL411.7;P631.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-6931(2015)08-1488-09
doi:10.7538/yzk.2015.49.08.1488

Application of MNSR Epithermal Neutron Activation Analysis in Determination of Geological Sample

JIANG Huai-kun^{1,2,3}, XU Wei-dong³, ZHAO Wei^{1,2,3}, CHENG Xue-hai^{1,2},
JIANG Yun^{1,2}, XIA Chuan-bo^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Geological Processes for Mineralization of Metal Mineral and
Resources Utilization in Shandong Province, Jinan 250013, China;
2. Key Laboratory of Ministry of Land and Resources for Mineralization
of Gold Mine and Resources Utilization, Jinan 250013, China;
3. Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250013, China)

Abstract: The miniature neutron source reactor (MNSR) is based on highly enriched uranium (²³⁵U) as fuel and light water as moderator. Because of a larger share of epithermal neutron and fast neutron in irradiation channel, the reactor is suitable for epithermal neutron activation analysis (ENAA). In general neutron activation analysis the main component elements in complex geological samples such as aluminum, sodium,

iron and so on affect the determination accuracy of some target elements. In order to reduce the interference of the background of main component elements and improve the precision and detection limit of the target element, the ENAA can be used in the test of geological samples. By using epithermal neutron irradiation channel made of cadmium, the Cd ratios of about 130 nuclides of 67 elements in the periodic table were measured. The advantage factors of some elements and the interferences of uranium fission and (n, p) reaction in ENAA were discussed. The practical application of MNSR ENAA method in testing of geological sample was verified. The results show that more than 20 kinds of elements can be ascertained in the sample measuring by this method. The detection limit, precision and accuracy are more significantly improved. The MNSR ENAA is a necessary and beneficial supplement of the conventional activation analysis method.

Key words: epithermal neutron activation analysis; miniature neutron source reactor; geological sample; method validation

中子活化分析(NAA)具有非破坏性(保持原样品性状)、多元素测定、选择性强、探测限低、灵敏度高、准确度高、精密度好、无试剂空白、分析样品种类广、含量范围宽的特点,是一种较为成熟的微量、痕量元素仪器分析方法,在地球科学领域中得到了广泛应用^[1-8],还可与其他测试方法结合,用于交叉学科的研究^[9-10]。组成成分复杂的地质类样品经热中子辐照后,会产生²⁸Al、²⁷Mg、⁵⁶Mn、⁴²K、²⁴Na、¹⁴⁰La、⁴⁶Sc、⁵⁹Fe等放射性很强的核素,测量 γ 谱时会造成较高的本底,给有些元素的分析造成了一定的困难。然而这些核素的生成反应都有较低的共振中子积分与热中子反应截面比(I/σ_0),所以可利用超热中子活化分析(ENAA),降低它们所产生的放射性本底,以利于 I/σ_0 较高的元素,如Si、Ga、As、Se、Br、Rb、Sr、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sb、I、Cs、Ba、Sm、Gd、Tb、Tm、Ta、W、Pt、Au、Th、U等的分析,改善其精密度、检出限和准确度^[11]。

镉、硼(及其化合物,如BN)或硼镉组合是ENAA中经典的热中子屏蔽材料,分别适用于屏蔽不同能量段的超热中子^[11-13]。微型中子源反应堆(简称微堆)是以高浓铀(²³⁵U)作燃料、铍作反射层的轻水欠慢化型反应堆,中子谱较硬^[14],辐照孔道内除热中子外还存在较大份额的超热中子和快中子,有利于ENAA^[15-16]。在微堆上,以硼化合物作热中子屏蔽材料的ENAA已做过研究^[6,8,12,17]。在内辐照座安装超热中子活化孔道即镉跑兔管,可使作为屏蔽

材料的镉与硼的特点得以互补,并发挥各自的特长。在ENAA中,通常利用屏蔽热中子效果最好的加镉超热辐照孔道^[18-19],需要用硼屏蔽的样品放在硼盒中送入热中子辐照孔道,需要用B+Cd屏蔽的样品则将硼盒送入镉超热辐照孔道。本文利用微堆上安装的加镉辐照孔道,实际测定尽可能多的元素的核素的镉比,研究在ENAA中目标元素的有利因子、干扰情况,建立微堆ENAA在地质科学样品检测中的应用方法,以期改善待测元素的检出限、精密度和准确度,拓展微型堆在地学研究中应用的广度和深度。

1 实验

1.1 仪器设备

MNSR-C型微堆,中国原子能科学研究院研制,位于山东省济南市,功率33 kW,中子通量密度 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

γ 谱仪测量系统:美国CANBERRA公司产N型同轴高纯锗探测器,ORTEC公司产DSPEC jrTM型8192道 γ 谱仪及获谱软件,解谱软件由中国原子能科学研究院提供,测量系统对⁶⁰Co的1332 keV峰分辨率为2.0 keV,相对效率为30%,峰康比为50:1。

超热中子辐照孔道:中国原子能科学研究院制造,由跑兔导管和由1.0 mm厚的镉皮做成的圆筒状热中子过滤器组成,直径31 mm、高250 mm,镉吸收体置于内跑兔管外套管的内壁上。镉跑兔管的尺寸与普通跑兔管一致,

安装在内辐照座上。超热辐照孔道内的超热中子通量密度约为 $3.03 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

1.2 标准品和样品制备

汲取特定浓度的待测元素标准溶液,滴在多层小滤纸片上烘干,用经 50% HNO_3 溶液浸泡清洗的聚乙烯薄膜包制成约 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的标准样品靶。用万分之一天平精确称取 100 mg 左右的粉末状试样(标准参考物质和待测样品)

制成样品靶,装入聚乙烯样品盒,并密封。

1.3 辐照与测量

将待测样品靶和标准样品靶用快速气动输送装置送入反应堆超热孔道或热中子孔道内辐照。照射后的样品经一定时间冷却后用 γ 谱仪测量,用 IEA/SPA 分析软件对获取的 γ 谱进行分析和数据处理。辐照和测量条件^[20]列于表 1(可根据实际情况而有所改变)。

表 1 核素镭比测量条件
Table 1 Measurement condition of radionuclide cadmium ratio

中子通量密度/ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	照射时间	冷却时间	测量时间/s	测量核素
5×10^{11}	60 s	10 s	60	^{110}Ag 、 $^{165}\text{Dy}^{\text{m}}$ 、 $^{167}\text{Er}^{\text{m}}$ 、 ^{20}F 、 $^{75}\text{Ge}^{\text{m}}$ 、 $^{77}\text{Ge}^{\text{m}}$ 、 $^{179}\text{Hf}^{\text{m1}}$ 、 ^{104}Rh 、 $^{46}\text{Sc}^{\text{m}}$ 、 $^{77}\text{Se}^{\text{m}}$ 、 $^{89}\text{Y}^{\text{m}}$
8×10^{11}	2 min	10 min	600	^{28}Al 、 ^{139}Ba 、 $^{131}\text{Ba}^{\text{m}}$ 、 $^{137}\text{Ba}^{\text{m}}$ 、 ^{80}Br 、 ^{82}Br 、 ^{49}Ca 、 $^{111}\text{Cd}^{\text{m}}$
	10 min	2 min	600	^{29}Al 、 ^{38}Cl 、 $^{60}\text{Co}^{\text{m}}$ 、 ^{66}Cu 、 ^{161}Gd 、 $^{199}\text{Hg}^{\text{m}}$ 、 ^{128}I 、 $^{114}\text{In}^{\text{m}}$ 、 $^{115}\text{In}^{\text{m}}$ 、 $^{116}\text{In}^{\text{m1}}$ 、 ^{192}Ir 、 ^{194}Ir 、 ^{27}Mg 、 ^{56}Mn 、 ^{101}Mo 、 $^{94}\text{Nb}^{\text{m}}$ 、 ^{149}Nd 、 ^{151}Nd 、 ^{109}Pd 、 $^{109}\text{Pd}^{\text{m}}$ 、 ^{199}Pt 、 $^{86}\text{Rb}^{\text{m}}$ 、 ^{88}Rb 、 $^{188}\text{Re}^{\text{m}}$ 、 ^{188}Re 、 $^{104}\text{Rh}^{\text{m}}$ 、 ^{37}S 、 $^{122}\text{Sb}^{\text{m}}$ 、 $^{124}\text{Sb}^{\text{m}}$ 、 ^{153}Sm 、 ^{155}Sm 、 $^{123}\text{Sn}^{\text{m}}$ 、 $^{125}\text{Sn}^{\text{m}}$ 、 $^{85}\text{Sr}^{\text{m}}$ 、 $^{87}\text{Sr}^{\text{m}}$ 、 $^{182}\text{Ta}^{\text{m2}}$ 、 ^{129}Te 、 ^{131}Te 、 ^{51}Ti 、 ^{239}U 、 ^{52}V 、 ^{175}Yb 、 ^{177}Yb
5×10^{11}	9 h	10 min	1~24 h	^{76}As 、 ^{198}Au 、 ^{141}Ce 、 ^{143}Ce 、 ^{51}Cr 、 $^{134}\text{Cs}^{\text{m}}$ 、 ^{165}Dy 、 ^{171}Er 、 $^{152}\text{Eu}^{\text{m}}$ 、 ^{59}Fe 、 ^{72}Ga 、 ^{159}Gd 、 ^{75}Ge 、 $^{197}\text{Hg}^{\text{m}}$ 、 ^{166}Ho 、 ^{42}K 、 ^{140}La 、 $^{176}\text{Lu}^{\text{m}}$ 、 ^{177}Lu 、 ^{24}Na 、 ^{65}Ni 、 ^{191}Os 、 ^{193}Os 、 ^{142}Pr 、 ^{105}Ru 、 ^{160}Tb 、 ^{170}Tm 、 ^{187}W 、 $^{69}\text{Zn}^{\text{m}}$ 、 ^{95}Zr 、 ^{97}Zr
		2~8 d	3 600	$^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$ 、 ^{199}Au 、 ^{131}Ba 、 ^{47}Ca 、 ^{115}Cd 、 ^{58}Co 、 ^{60}Co 、 ^{134}Cs 、 ^{64}Cu 、 ^{152}Eu 、 ^{154}Eu 、 ^{153}Gd 、 ^{77}Ge 、 ^{197}Hg 、 ^{203}Hg 、 ^{181}Hf 、 ^{99}Mo 、 ^{147}Nd 、 ^{239}Np 、 ^{233}Pa 、 $^{195}\text{Pt}^{\text{m}}$ 、 ^{197}Pt 、 ^{86}Rb 、 ^{186}Re 、 ^{97}Ru 、 ^{103}Ru 、 ^{122}Sb 、 ^{124}Sb 、 ^{46}Sc 、 ^{75}Se 、 ^{113}Sn 、 $^{117}\text{Sn}^{\text{m}}$ 、 ^{125}Sn 、 ^{85}Sr 、 ^{182}Ta 、 ^{169}Yb 、 ^{65}Zn

2 结果与讨论

2.1 核素镭比的测定和有利元素选择

测定了元素周期表中 67 种元素的 130 个核素在超热辐照孔道的镭比,测定结果列于表 2。全堆谱的照射在内辐照孔道中进行,对于同一核素,因有、无屏蔽情况下照射后放射性强弱差别很大,为减少由此引入的误差,本工作采用了不同辐照时间,以使测量几何位置保持一致。

从表 2 可看出,对 ENAA 有利的元素有: Ag、As、Au、Ba、Br、Cd、Cs、Er、Ga、Gd、Ge、Hf、Hg、Ho、I、In、Ir、Mo、Nb、Nd、Ni、Pd、Pt、Rb、Re、Rh、Ru、Sb、Si、Sm、Sn、Sr、Ta、Th、Tb、Te、

Tm、U、W、Y、Yb、Zn、Zr 等 43 个元素;而对 ENAA 不利的元素有: Al、Ca、Ce、Cl、Co、Cr、Cu、Dy、Eu、F、Fe、K、La、Lu、Mg、Mn、Na、Os、Pr、S、Sc、Se、Ti、V 等 24 个元素。

根据文献[8, 11]关于 ENAA 有利因子(F_a)的论述, $F_a = \sqrt{R_i}/R$,其中 R_i 和 R 分别为干扰核素和待测核素的镭比,这是在测量几何位置一致时考虑到相对标准偏差和探测下限均改善的情况下的有利因子。表 2 中,“秒级”短寿命核素的主要干扰核素是 ^{28}Al ,有利核素及其有利因子为: ^{110}Ag , 1.98; ^{20}F , 0.68; $^{179}\text{Hf}^{\text{m}}$, 1.48; $^{86}\text{Rb}^{\text{m}}$, 1.87; ^{104}Rh , 1.12; $^{89}\text{Y}^{\text{m}}$, 4.18。“分钟

表 2 内辐照孔道中镉比测定结果

Table 2 Measurement results of Cd ratio in irradiation channels

元素	核素	半衰期	γ 能量/keV	Cd 比	元素	核素	半衰期	γ 能量/keV	Cd 比
Ag	^{110}Ag	24.4 s	657.8	2.17 ± 0.13	Nd	^{151}Nd	12.4 min	116.7	2.06 ± 0.18
	$^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$	252 d	657.7	1.76 ± 0.21		^{149}Nd	1.73 h	211.3	4.20 ± 0.40
Al	^{28}Al	2.24 min	1 778.7	18.50 ± 1.40	^{147}Nd	11 d	91.1	6.43 ± 0.58	
As	^{76}As	26.3 h	559.1	2.02 ± 0.18	Ni	^{65}Ni	2.52 h	1 482	16.70 ± 1.80
Au	^{198}Au	2.7 d	411.8	2.23 ± 0.12	^{58}Co	70.8 d	810.8	1.04 ± 0.08	
Ba	$^{137}\text{Ba}^{\text{m}}$	2.55 min	661.6	1.05 ± 0.11	Os	^{191}Os	15.4 d	129.5	7.04 ± 0.71
	$^{131}\text{Ba}^{\text{m}}$	14.6 min	107	1.70 ± 0.17		^{193}Os	30.6 h	138.9	7.91 ± 0.68
	^{139}Ba	82.9 min	165.8	15.40 ± 1.23	Pd	$^{109}\text{Pd}^{\text{m}}$	4.69 min	188.9	1.51 ± 0.13
Br	^{131}Ba	12 d	496.2	2.22 ± 0.24	^{109}Pd	13.4 h	88	1.88 ± 0.17	
	^{80}Br	17.6 min	616.2	2.39 ± 0.21	Pr	^{142}Pr	19.2 h	1 575.6	8.75 ± 0.89
Ca	^{82}Br	35.3 h	776.5	2.02 ± 0.14	Pt	^{199}Pt	30.8 min	542.7	1.89 ± 0.21
	^{49}Ca	8.72 min	3 084.4	18.50 ± 1.58	^{197}Pt	18.3 h	77.35	2.14 ± 0.19	
Ce	^{47}Ca	4.54 d	1297	15.50 ± 2.33	^{199}Au	3.14 d	158.4	1.91 ± 0.23	
	^{143}Ce	33.0 h	293.3	11.50 ± 0.84	$^{195}\text{Pt}^{\text{m}}$	4.02 d	98.9	1.33 ± 0.12	
Cd	^{141}Ce	32.5 d	145.4	16.70 ± 2.10	Rb	$^{86}\text{Rb}^{\text{m}}$	1.02 min	556	2.30 ± 0.30
	$^{111}\text{Cd}^{\text{m}}$	48.6 min	150.8	1.88 ± 0.19	^{88}Rb	17.8 min	898	1.70 ± 0.20	
Cl	^{115}Cd	53.4 h	336.2	1.83 ± 0.12	^{86}Rb	18.8 d	1 077	2.18 ± 0.24	
	^{38}Cl	37.3 min	1 642.2	19.20 ± 1.28	Re	$^{188}\text{Re}^{\text{m}}$	18.7 min	106	4.10 ± 0.40
Co	$^{60}\text{Co}^{\text{m}}$	10.5 min	58.6	8.34 ± 0.69	^{188}Re	16.9 h	155	4.03 ± 0.41	
	^{60}Co	5.27 a	1 332.5	7.50 ± 0.90	^{186}Re	90.6 h	137.2	1.90 ± 0.20	
Cr	^{51}Cr	27.7 d	320	18.2 ± 1.8	Rh	^{104}Rh	42.3 s	555.7	3.84 ± 0.47
Cs	$^{134}\text{Cs}^{\text{m}}$	2.9 h	127.5	2.41 ± 0.19	$^{104}\text{Rh}^{\text{m}}$	4.34 min	51.4	4.33 ± 0.35	
	^{134}Cs	2.06 a	795.8	2.20 ± 0.24	Ru	^{105}Ru	4.44 h	724.2	2.15 ± 0.15
Cu	^{66}Cu	5.1 min	1 039.2	13.80 ± 1.60	^{97}Ru	2.88 d	215.7	1.44 ± 0.15	
	^{64}Cu	12.7 h	1 345.9	10.10 ± 1.10	^{103}Ru	39.4 d	497.1	4.40 ± 0.40	
Dy	$^{165}\text{Dy}^{\text{m}}$	1.26 min	108.2	43.50 ± 5.40	S	^{37}S	5 min	3 103.3	22.24 ± 3.01
	^{165}Dy	2.33 h	94.7	35.10 ± 3.20	Sb	$^{124}\text{Sb}^{\text{m}}$	93 s	645.8	5.75 ± 0.62
Er	$^{167}\text{Er}^{\text{m}}$	2.28 s	207.8	2.59 ± 0.40	$^{122}\text{Sb}^{\text{m}}$	4.2 min	61.45	1.42 ± 0.17	
	^{171}Er	7.52 h	308.2	4.21 ± 0.37	^{122}Sb	2.68 d	564.1	1.41 ± 0.11	
Eu	$^{152}\text{Eu}^{\text{m}}$	9.3 h	841.7	14.50 ± 1.30	^{124}Sb	60.2 d	602.7	1.63 ± 0.15	
	^{154}Eu	8.5 a	1 274.4	3.42 ± 0.29	Sc	$^{46}\text{Sc}^{\text{m}}$	18.7 s	142.5	27.17 ± 2.04
	^{152}Eu	13 a	1 408.1	13.54 ± 1.66	^{46}Sc	83.8 d	889.3	20.15 ± 2.41	
F	^{20}F	11 s	1 634	6.35 ± 0.69	Se	$^{77}\text{Se}^{\text{m}}$	17.4 s	161.9	20.86 ± 2.44
Fe	^{59}Fe	44.6 d	1 099.2	13.10 ± 1.20	^{75}Se	118.5 d	264.7	2.64 ± 0.35	
Ga	^{72}Ga	14.1 h	630	3.67 ± 0.25	Si	^{29}Al	6.6 min	1 273.2	1.01 ± 0.08
Gd	^{161}Gd	3.7 min	360.9	3.85 ± 0.28	Sm	^{155}Sm	22.4 min	104.3	3.88 ± 0.33
	^{159}Gd	18.6 h	363.3	1.56 ± 0.14	^{153}Sm	46.8 h	103.2	1.88 ± 0.12	
	^{153}Gd	241.6 d	97.4	2.72 ± 0.36	Sn	$^{125}\text{Sn}^{\text{m}}$	9.5 min	332	1.25 ± 0.14
Ge	$^{75}\text{Ge}^{\text{m}}$	48 s	139.7	8.14 ± 0.78	$^{123}\text{Sn}^{\text{m}}$	40.1 min	106.3	3.49 ± 0.32	
	$^{77}\text{Ge}^{\text{m}}$	53 s	215.5	3.06 ± 0.34	^{125}Sn	9.62 d	1067	1.85 ± 0.22	
	^{75}Ge	82.8 min	264.6	1.50 ± 0.13	$^{117}\text{Sn}^{\text{m}}$	14 d	158.6	1.17 ± 0.13	
	^{77}Ge	11.3 h	264.5	2.50 ± 0.33	^{113}Sn	115.1d	391.7	1.31 ± 0.15	

续表 2

元素	核素	半衰期	γ 能量/keV	Cd 比	元素	核素	半衰期	γ 能量/keV	Cd 比	
Hf	$^{179}\text{Hf}^{\text{m1}}$	18.7 s	214.3	2.90 ± 0.24	Sr	$^{85}\text{Sr}^{\text{m}}$	68 min	231.7	2.32 ± 0.24	
	^{181}Hf	42.4 d	482	8.16 ± 0.91		$^{87}\text{Sr}^{\text{m}}$	2.8 h	388.4	4.03 ± 0.34	
Hg	$^{199}\text{Hg}^{\text{m}}$	42.6 min	158.3	1.23 ± 0.13	Ta	^{85}Sr	64.8 d	514	1.70 ± 0.20	
	$^{197}\text{Hg}^{\text{m}}$	23.8 h	134	46.5 ± 6.4		$^{182}\text{Ta}^{\text{m2}}$	15.8 min	171.6	1.5 ± 0.1	
	^{197}Hg	64.1 h	77.4	52.6 ± 4.0	^{182}Ta	115d	1121	1.50 ± 0.10		
	^{203}Hg	46.8 d	279.2	18.4 ± 1.6	Th	^{233}Pa	27d	311.9	2.44 ± 0.19	
Ho	^{166}Ho	26.8 h	80.6	2.49 ± 0.22	Tb	^{160}Tb	72.1d	879.4	2.17 ± 0.16	
I	^{128}I	25 min	443	1.68 ± 0.14	Te	^{131}Te	25 min	149.7	7.92 ± 0.77	
		$^{116}\text{In}^{\text{m1}}$	54.1 min	416.9	2.11 ± 0.14	Tm	^{129}Te	69 min	459.6	2.84 ± 0.31
		$^{115}\text{In}^{\text{m}}$	4.49 h	336.2	1.01 ± 0.08		^{170}Tm	128.6 d	84.3	2.29 ± 0.21
Ir	$^{114}\text{In}^{\text{m}}$	49.5 d	190.2	1.59 ± 0.14	Ti	^{51}Ti	5.76 min	320	16.8 ± 2.1	
	^{194}Ir	19.2 h	328.4	2.47 ± 0.19	U	^{239}U	23.5 min	74.7	1.15 ± 0.11	
K	^{192}Ir	74.2d	316.5	6.30 ± 0.50	V	^{239}Np	2.35 d	277.6	1.51 ± 0.17	
	^{42}K	12.36 h	1 524.6	13.00 ± 2.00		^{52}V	3.76 min	1 434.1	17.70 ± 2.00	
La	^{140}La	40.27 h	1 596.2	9.84 ± 0.81	W	^{187}W	23.9 h	479.5	2.67 ± 0.18	
Lu	$^{176}\text{Lu}^{\text{m}}$	3.68 h	88.35	1.56 ± 0.11	Y	$^{89}\text{Y}^{\text{m}}$	16.1 s	908	1.03 ± 0.08	
	^{177}Lu	6.71 d	208.3	21.70 ± 2.10	Yb	^{177}Yb	1.9 h	150.6	6.37 ± 0.66	
Mg	^{27}Mg	9.46 min	843.8	17.20 ± 1.90	Yb	^{175}Yb	4.19 d	396.3	25.7 ± 2.4	
Mn	^{56}Mn	2.58 h	846.8	13.10 ± 1.10		^{169}Yb	32 d	177.2	3.72 ± 0.41	
Mo	^{101}Mo	14.6 min	590.9	1.81 ± 0.15	Zn	$^{69}\text{Zn}^{\text{m}}$	14 h	438.7	4.96 ± 0.44	
	^{99}Mo	66 h	140.5	1.41 ± 0.12	Zn	^{65}Zn	244 d	1 115.5	11.10 ± 1.90	
Na	^{24}Na	15 h	1 368.6	15.60 ± 1.30		Zr	^{97}Zr	16.9 h	743.4	1.07 ± 0.09
Nb	$^{94}\text{Nb}^{\text{m}}$	6.26 min	871	2.95 ± 0.37	Zr	^{95}Zr	64 d	756.7	2.78 ± 0.31	

级”半衰期核素的主要干扰核素是³⁸Cl、⁵⁶Mn、²⁴Na等,如¹²⁸I相应的有利因子为2.61、2.15、2.35,²³⁹U相应的有利因子为3.81、3.15、3.43。半衰期为数小时到数日的核素最主要的干扰核素是²⁴Na,有利核素及其有利因子为:⁷⁶As,1.96;¹⁹⁸Au,1.77;⁸²Br,1.96;⁷²Ga,1.08;¹⁵⁹Gd,2.53;¹⁶⁶Ho,1.59;⁹⁹Mo,2.80;¹⁹⁹Au(Pt),2.07;¹⁸⁶Re,2.08;¹²²Sb,2.80;²³⁹Np(U),2.62;¹⁸⁷W,1.48;⁹⁷Zr,3.69。对半衰期更长的待测核素,主要的干扰核素有⁵⁹Fe、⁴⁶Sc等,以干扰核素⁵⁹Fe为例,一些有利核素及其有利因子如下:¹¹⁰Ag^m,2.06;¹³¹Ba,1.63;¹³⁴Cs,1.65;¹⁵³Gd,

1.33;⁵⁸Co(Ni),3.48;⁸⁶Rb,1.66;¹²⁴Sb,2.22;⁸⁵Sr,2.13;¹⁸²Ta,2.41;²³³Pa(Th),1.48;¹⁶⁰Tb,1.67;¹⁷⁰Tm,1.58;⁹⁵Zr,1.30。

2.2 铀裂变和(n,p)反应干扰的修正^[3,21]

地质样品中或多或少地存在铀、钍等元素,全堆谱孔道中照射时即使少量的这种裂变物质存在也可产生明显的裂变产物干扰,所以对某些元素测量必须考虑同时产生的裂变反应的干扰贡献。本文分别测定了在超热孔道和全堆谱孔道中照射条件下,铀裂变的干扰系数,如表3所列。测量条件为:中子通量 $5\times10^{11}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{ s}^{-1}$,辐照时间9 h,冷却时间2~10 d,收集时间

1 200~3 600 s。

铀裂变的干扰可根据式(1)进行修正：

$$Q_X = \frac{A_X}{A_S} \frac{M_S}{M_X} (Q_S + f_U Q_{US}) e^{\lambda(t_X - t_S)} - f_U Q_{UX}$$

(1)

其中： Q_X 、 Q_S 分别为待测样品、标准品中目标元素的含量； A_X 、 A_S 分别为待测样品、标准品中目标元素的特征峰净面积； M_X 、 M_S 分别为待测样品、标准品的质量； Q_{UX} 、 Q_{US} 分别为待测样品、标准品中铀的含量； t_X 、 t_S 分别为待测样品、标准品的冷却时间； f_U 为目标核素的铀裂变干扰系数； λ 为目标核素的衰变常数。

表 3 铀裂变干扰系数 f_U

Table 3 Uranium fission interference factor f_U

生成核素	$f_U/(\mu\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1}\text{U})$	
	超热孔道	全堆谱
¹⁴¹ Ce	0.089±0.016	0.18±0.03
⁹⁹ Mo	0.067±0.011	0.45±0.08
¹⁴⁷ Nd	0.080±0.014	0.12±0.02
⁹⁷ Zr	2.98±0.36	—
⁹⁵ Zr	4.78±0.51	—
¹⁴⁰ La	0.020±0.002	0.020±0.003
¹³¹ Ba	0.47±0.06	3.20±0.55
¹⁵³ Sm	—	0.12±0.01

由表 3 可看出,ENAA 较全堆谱中子活化分析铀裂变的干扰有较大幅度的降低,因此对铀含量不高的一般地质样品可不进行修正。

元素周期表中某些相邻的元素,由于发生(n,p)反应而使后者对其“前邻”产生干扰,如：²⁴Mg(n,p)²⁴Na、⁴⁶Ti(n,p)⁴⁶Sc、⁶⁰Ni(n,p)⁶⁰Co、¹³⁴Ba(n,p)¹³⁴Cs、¹⁸¹Ta(n,p)¹⁸¹Hf 等。这种干扰影响很小,一般在 10⁻⁴ 量级,对于普通地质样品无需考虑。但如果前者含量很高,要测定很低的“后邻”时,就必须重视这种影响,如分析 Ni 矿中的低微含量 Co 时,采用辐照 Ni 化标测出其(n,p)反应的干扰系数再将其扣除的办法加以修正。

2.3 检出限

中子活化分析检出限 L_D 的定义为：

$$L_D = 3\sqrt{B}/S$$

(2)

其中： B 为特征峰的本底计数； S 为分析灵敏度

(单位含量目标元素的特征峰净面积)。

由式(2)可知,检出限与被测核素特征 γ 峰的本底计数和分析灵敏度有关,如果照射时间相同,采用超热中子活化分析,样品的放射性活度较全堆谱条件下低 R_{Cd} 倍,同时待测元素的本底 B 也小得多,因此检出限有较大幅度的改善。另外,通过优化中子通量、辐照时间和冷却时间及测量时的几何位置等条件,相对提高 S 值,检出限也可得到进一步降低。

测定了地球化学标准物质 GB W07406(土壤)中的某些元素,其检出限如表 4 所列。

表 4 标准物质中某些元素的
TNAA 和 ENAA 检测限

Table 4 Detection limit of some elements in standard substance by TNAA and ENAA

元素	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	TNAA	ENAA
I	5.1±0.9	0.50±0.04
In	0.20±0.03	0.020±0.003
Si	244 500±47 400	23 500±4 200
U	1.0±0.2	0.10±0.02
Ho	0.7±0.2	0.40±0.06
Sm	0.08±0.01	0.030±0.006
Mo	24±4	3.0±0.7
W	1.2±0.2	0.40±0.05
As	1.5±0.2	0.40±0.04
Sb	0.28±0.04	0.05±0.01
Ga	8.2±1.9	2.0±0.3
Br	2.1±0.3	0.20±0.02
Zr	300±77	96±13
Yb	0.16±0.03	0.07±0.01
Th	0.26±0.07	0.24±0.06
Hf	0.40±0.13	0.11±0.01
Ba	36±9	12±3
Cs	0.6±0.2	0.43±0.10
Tb	0.32±0.11	0.25±0.06
Rb	3.4±0.8	3.9±0.9
Zn	50±14	20±5
Ta	0.26±0.05	0.09±0.01

表 4 中 I、In、Si、U 的测量条件为:中子通量 $8\times10^{11}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、辐照时间 10 min、冷却时间 2~10 min、收集时间 600 s。其他元素的测量条件为:中子通量 $5\times10^{11}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、辐照时间 9 h、冷却时间 2~7 d、收集时间 1 200~7 200 s。从表 4 可看出,ENAA 的检出限明显

较 TNAA 的检出限低,有的甚至低近 10 倍。

2.4 精密度和准确度

对地球化学标准物质 GB W07406 进行了 12 次测定,计算出的准确度(RE)和精密度(RSD)如表 5 所列。由表 5 可见,ENAA 的准确度与精密度较 TNAA 均有不同程度的提高。

表 5 TNAA 与 ENAA 测量部分元素的精密度和准确度

Table 5 Precision and accuracy of some elements by TNAA and ENAA									
元素	RE/%		RSD/%		元素	RE/%		RSD/%	
	TNAA	ENAA	TNAA	ENAA		TNAA	ENAA	TNAA	ENAA
As	2.3±0.2	5.5±0.3	1.7	2.6	Sb	1.7±0.2	6.7±0.8	2.0	2.5
Ba	6.8±0.7	-2.5±0.2	16.2	10.3	Sm	-2.6±0.5	0.22±0.03	3.5	3.0
Br	3.8±0.6	-1.3±0.1	3.6	3.1	Ta	1.9±0.3	-3.8±0.5	5.2	4.5
Cs	-4.6±0.6	-0.93±0.11	4.0	3.3	Tb	-9.8±1.9	3.3±0.5	20.2	8.0
Ga		-2.0±0.3		5.0	Th	-4.3±0.7	-8.7±0.7	3.0	3.6
Hf	-13±3	5.3±0.4	6.1	5.8	U		1.5±0.2		1.9
Ho		-4.4±0.6		8.1	W	0.31±0.05	0.78±0.09	3.7	2.3
I		-2.6±0.4		3.8	Yb	-7.4±0.6	-3.7±0.5	8.7	13.1
In		0.05±0.01		2.5	Zn	2.7±0.8	3.1±0.5	11.3	9.4
Mo	-22±5	5.6±0.8	13.6	8.2	Zr	13.2±2.6	10.4±1.6	19.4	12.7
Rb	-1.7±0.4	-8.9±0.8	3.8	3.3	SiO ₂		0.36±0.11		4.6

2.5 地质样品分析

地质样品中的 Al、Mg、Mn、Na、Fe、Sc 等含量较高,严重影响着 I、In、Si、Ho、Mo、U、Ba、Ni、Th 等的测定。常规的 TNAA 测定¹³¹Ba、⁸⁵Sr、²³³Pa(Th)、²³⁹Np(U)、⁵⁸Co(Ni)等核素时,一般要通过长时间冷却,以降低²⁴Na、⁵⁹Fe、⁴⁶Sc等的本底干扰,分析周期较长,且检测下限由于本底的影响也较高。运用 ENAA 方法后,本底降低、检测下限得以改善;冷却时间减少,缩短了分析周期;还可分析一些常规 TNAA 较难测定的半衰期较短的核素,如¹²⁸I、¹¹⁶In^m、²⁹Al(Si)、²³⁹U等。

选择有代表性的地球化学国家一级标准样品 GB W07103(花岗岩)、GB W07107(沉积岩)、GB W07310(水系沉积物)进行 ENAA 和 TNAA 测定。I、In、Si、U(短照)的测量条件为:中子通量 $8\times10^{11}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、辐照时间 10 min、冷却时间 2~10 min、收集时间 600 s。其他元素(长照)的测量条件为:中子通量 $5\times10^{11}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、辐照时间 9 h、冷却时间 2~7 d、收集时间 1 200~7 200 s。ENAA 和 TNAA 的结果及标准物质推荐值列于表 6。表 6 说明本方法结果与标准推荐值符合较好,多数元素的 ENAA 结果优于 TNAA 结果。

表 6 地球化学样品中元素含量的中子活化分析结果

Table 6 Results of element component in geochemical samples by ENAA and TNAA									μg·g ⁻¹
元素	GB W07103			GB W07107			GB W07310		
	ENAA	TNAA	推荐值	ENAA	TNAA	推荐值	ENAA	TNAA	推荐值
As	2.2±0.12	2.3±0.2	2.10±0.16	1.40±0.08	—	1.4±0.2	24.0±1.3	27±2	25±1
Ba	355±24	338±33	343±13	431±29	467±47	450±16	40.0±2.7	45.0±4.4	42±3
Br							2.0±0.1	—	(2.4)±0.5
Cs	38.0±1.3	41.2±1.4	38.4±0.8	14.0±0.5	13.0±0.6	14±1	2.1±0.1	2.2±0.3	2.3±0.3

续表 6

元素	GB W07103			GB W07107			GB W07310		
	ENAA	TNAA	推荐值	ENAA	TNAA	推荐值	ENAA	TNAA	推荐值
Ga	19±1	—	19±1	25.3±1.3	—	25.6±1.6	6.9±0.4	—	6.4±0.5
Hf	6.2±0.4	6.2±0.3	6.3±0.5	3.0±0.2	2.8±0.2	2.9±0.2	2.0±0.1	2.0±0.1	1.8±0.2
Ho	1.96±0.16	2.22±0.74	2.05±0.11	0.91±0.08	—	0.98±0.03	0.42±0.04	—	0.45±0.04
I							1.7±0.1	—	1.6±0.3
In	0.020±0.005	—	(0.020)±0.006	0.081±0.018	—	0.082±0.016	0.062±0.015	—	0.067±0.010
Mo	3.4±0.2	—	3.5±0.1				1.10±0.09	—	1.20±0.05
Rb	500±22	478±23	466±10	208±9	211±12	205±5	9.2±0.6	9.0±0.4	9.2±0.8
Sb	0.20±0.02	—	0.21±0.03	0.16±0.02	—	0.17±0.04	5.9±0.3	6.1±0.2	6.3±0.3
Sm	9.2±0.3	9.9±0.3	9.7±0.5	8.2±0.3	8.6±0.2	8.4±0.3	2.3±0.1	2.3±0.1	2.40±0.08
Ta	6.9±0.3	7.0±0.3	7.2±0.4	0.88±0.4	0.9±0.3	1.0±0.2	0.42±0.03	0.42±0.03	(0.52)±0.12
Tb	1.76±0.14	1.54±0.18	1.65±0.06	1.00±0.08	1.24±0.21	1.02±0.05	0.44±0.04	—	0.42±0.05
Th	51.0±2.2	52±3	54.0±1.3	11.6±0.7	14±2	12.8±0.6	4.8±0.2	4.8±0.3	5.0±0.2
U	18.8±0.4	21±3	18.8±1	1.60±0.09	—	1.50±0.14	2.10±0.07	2.2±0.3	2.1±0.1
W	7.9±0.2	8.7±0.8	8.4±0.2	0.83±0.05	—	0.79±0.08	1.55±0.08	—	1.63±0.13
Yb	8.0±0.7	8.3±0.6	7.4±0.2	2.4±0.2	2.5±0.2	2.60±0.14	1.1±0.1	1.4±0.1	1.2±0.1
Zn	32±3	—	28±1	57±5	—	55±2	44±4	—	46.0±1.3
Zr	148±15	—	167±5	89±9	—	96±5	72±7	—	70±3
SiO ₂	727 600±	—	728 300±	607 000±	—	592 300±	893 000±	—	888 900±
	26 200		600	21 900		1 000	23 100		1 200

注:括号内数字为标准参考值

3 结语

ENAA 提高了部分元素的灵敏度、精密度和准确度,使分析周期缩短,有利于本方法测定的元素有 40 多个,检测结果显著改善的元素有 20 余种。该方法能较好地应用于地学样品的测定,是常规活化分析方法的必要的、有益的补充。

参考文献:

[1] 童纯菡,管和国. 痕量金标样的超热中子活化分析[J]. 核技术,1987,10(2):38-43.
TONG Chunhan, GUAN Heguo. Epithermal neutron activation analysis of trace gold standard samples[J]. Nuclear Techniques, 1987, 10(2): 38-43(in Chinese).

[2] 董适生,唐梁. 仪器超热中子活化分析岩石样品中的痕量元素[J]. 核技术,1984,7(3):43-44.
DONG Shisheng, TANG Liang. Instrumental epithermal neutron activation analysis of trace elements in rocks[J]. Nuclear Techniques, 1984, 7(3): 43-44(in Chinese).

[3] 童纯菡,周蓉生,游军,等. 基性、超基性岩样中稀土元素和其他微量元素的热中子、超热中子活化分析[J]. 分析试验室,1986,5(3):8-13.
TONG Chunhan, ZHOU Rongsheng, YOU Jun, et al. Determination of rare and other trace elements in mafic and ultramafic rocks by thermal and epithermal neutron activation analysis[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 1986, 5(3): 8-13(in Chinese).

[4] 王四齐,刘德劭. 用超热中子活化分析法测量地质、环境样品中铀、钍的含量[J]. 核技术,1984,7(3):45-46.
WANG Siqi, LIU Deshao. Determination of uranium and thorium contents in geological and environmental samples by epithermal neutron activation analysis[J]. Nuclear Techniques, 1984, 7(3): 45-46(in Chinese).

[5] PORRY S T. Evaluation of boron for the epithermal neutron activation analysis of short-lived radionuclides in geological and biological materials[J]. Radioanal Nucl Chem, 1984, 81(1): 143-146.

- [6] 侯小琳,柴之芳,王珂. 微量铀的快速超热中子活化法测定[J]. 核技术,1997,20(9):568-571.
HOU Xiaolin, CHAI Zhifang, WANG Ke. Epithermal neutron activation analysis of trace uranium using short half-life nuclide ^{239}U [J]. Nuclear Techniques, 1997, 20(9): 568-571(in Chinese).
- [7] GLASCOCK M D, TIAN W Z, EHMANN W D. Utilization of a boron irradiation vessel for neutron activation analysis of short-lived radionuclides in biological and geological materials[J]. Radioanal Nucl Chem, 1985, 82(2): 379-382.
- [8] 侯小琳. 超热中子活化法测定碘和溴[J]. 岩矿测试,1995,14(1):31-36.
HOU Xiaolin. Epithermal neutron activation analysis of iodine and bromine [J]. Rock and Mineral Analysis, 1995, 14(1): 31-36(in Chinese).
- [9] 李梅,牟婉君. 反应堆中子活化分析应用进展[J]. 分析仪器,2009,40(4):5-13.
LI Mei, MU Wanjuan. Advances of applications of reactor neutron activation analysis[J]. Analytical Instrumentation, 2009, 40(4): 5-13(in Chinese).
- [10] 张智勇,柴之芳. 活化分析[J]. 分析试验室,2006,25(4):116-122.
ZHANG Zhiyong, CHAI Zhifang. Activation analysis[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(4): 116-122(in Chinese).
- [11] 田伟之. 超热中子活化分析的进一步研究[J]. 核化学与放射化学,1984,6(3):171-177.
TIAN Weizhi. Further study on epithermal neutron activation analysis[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 1984, 6(3): 171-177 (in Chinese).
- [12] HOU Xiaolin, WANG Ke, CHAI Zhifang. Epithermal neutron activation analysis and its application in the miniature neutron source reactor [J]. J Radioanal Nucl Chem, 1996, 210(1): 137-148.
- [13] 张文仲,张晓敏,骆亿生. 热中子吸收材料特性模拟计算与分析[J]. 核技术,2007,30(5):473-476.
ZHANG Wenzhong, ZHANG Xiaomin, LUO Yisheng. Characteristic analysis on thermal neutron absorbing material[J]. Nuclear Techniques, 2007, 30(5): 473-476(in Chinese).
- [14] 陈绍能,李德江,夏普. 微型反应堆照射座内超热中子通量谱的测定[J]. 核动力工程,1989,10(6):84-86.
CHEN Shaoneng, LI Dejiang, XIA Pu. Measurement of epithermal neutron flux spectrum in irradiation tube of MNSR [J]. Nuclear Power Engineering, 1989, 10(6): 84-86(in Chinese).
- [15] 张永保,王珂,傅红宇. 微型中子源反应堆中子谱参数测量[J]. 原子能科学技术,2008,42(5):447-451.
ZHANG Yongbao, WANG Ke, FU Hongyu. Measurement of neutron spectrum parameters of miniature neutron source reactor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, 42(5): 447-451(in Chinese).
- [16] 侯小琳,王珂. 微型堆辐照座内快中子通量谱的测定[J]. 核技术,1997,20(7):385-390.
HOU Xiaolin, WANG Ke. Measurement of fast neutron flux spectrum in irradiation sites of MNSR[J]. Nuclear Techniques, 1997, 20(7): 385-390(in Chinese).
- [17] 刘耀华. 微型核反应堆中子活化分析测定地质样品中的卤素元素[J]. 地质实验室,1996,12(6):324-327.
LIU Yaohua. Determination of halogen elements in geological samples by miniature reactor neutron activation analysis[J]. Geological Laboratory, 1996, 12(6): 324-327(in Chinese).
- [18] HOLZBECHER J, CHATT A, RYAN D E. Slope epi-cadmium neutron flux in activation analysis[J]. Canadian Journal of Spectroscopy, 1985, 30(3): 67-72.
- [19] 郭诚湛,赵海歌. 拓宽微堆的应用[J]. 核科学与工程,2001,21(1):90-93.
GUO Chengzhan, ZHAO Haige. Broadening application on Shenzhen MNSR[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2001, 21(1): 90-93(in Chinese).
- [20] EDGARDO B, FIRESTONE R B. Table of radioactive isotopes[M]. New York: Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, 1986.
- [21] 童纯茜,李国栋. 地质样品中子活化分析的铀干扰研究[J]. 核技术,1990,13(8):494-497.
TONG Chunhan, LI Guodong. The interference of uranium in INAA of geological samples[J]. Nuclear Techniques, 1990, 13(8): 494-497 (in Chinese).