

14MeV中子活化分析的进展

赵彦森

在六十年代初,科学工作者已经注意到14MeV中子在活化分析中应用的可能性和优越性。但由于中子源强的限制(一般为 10^{10} 中子/秒),同热中子活化分析相比,它的作用是微不足道的。从六十年代中期到八十年代初,中子产额相继提高了近三个量级,最高产额为 2.2×10^{13} 中子/秒。在中子源强不断提高的过程中,14MeV中子活化分析的前景如何?它能否成为痕量多元素的分析技术?近二十年的进程表明:14MeV中子活化分析已进入痕量多元素分析技术的行列。

14MeV中子活化分析除具有热中子分析方法所共有的灵敏、非破坏性之外,还有以下几个特点:(1)14MeV中子在许多元素上可以产生短寿命核素,在稀土元素上尤其如此,有利于实现快速分析。据统计,半衰期在10ms—10s以内的核约440个,其中14MeV中子核反应可生成80个核,分属于56个元素,而且在元素分析中都是最感兴趣的。

(2)反应道较多,增强了分析的选择性。如生物样品中含有大量的Na和Cl,用热中子活化仅能生成 ^{24}Na 和 ^{35}Cl ,对其它元素的分析带来很大干扰,只有经过放化分离方可分析其它元素。若用14MeV中子活化就可省去放化分离过程。(3)可以分析热中子难以分析和灵敏度低的元素O、Si、P、Te、Pb等。

(4)中子发生器的体积小、造价低,便于工矿企业推广应用。据1975年的统计,国外已有200多台。目前国内已有十台中子发生器开展了活化分析。先后发表的文章和报告近百篇。分析的元素有:N、P、K、Ba、O、Si、Na、Cl、Al、F、Ca、Ce、Ti、Mg、Fe等。涉及的领域有地质、生物、环保等。

由于中子源多为 10^{10} n/s,故分析的灵敏度一般为常量,个别的元素可达ppm级。

总结近二十年来的情况,可以看到14MeV活化分析大体经历了三个阶段,即从核数据的收集分析到建立并改进技术,最后跨入了多元素痕量分析的技术行列。¹

一、核数据的收集和分析

六十年代初,实验快中子物理已达到了高峰,基本上完成了中子同稳定元素核反应数据的测量。虽然一些实验的误差较大,但对估计活化分析的可能性提供了依据。

1969年,J. Csiki, M. Buczko等发表了对81个元素的反应率估算结果。其中(n,p)反应21个,(n, α)反应7个,(n,2n)反应45个,(n,d)反应1个,由慢化中子(n, γ)反应的14个。在 $T_{1/2} = 20\text{ms} \sim 86\text{天}$ 之间其活性为 $10^7 \sim 10^4/\text{秒} \cdot \text{克}$ (假设中子通量为 $10^9\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$,辐照10小时)。虽然上述数据同实际样品的情况有一定距离,但它给予人们以启示:14MeV中子活化分析有希望成为一种多元素分析技术。表1为14MeV中子分析周期表中稳定元素时,可能选用的反应道(由文献汇总)。

二、建立设备,改进分析方法

由于14MeV中子活化分析的原理及可行性已得到了论证,所以建立设备、改进实验方法就成为七十年代的主要内容。

1. 强中子源的研制

1967年,加利福尼亚大学劳伦斯利弗莫

表 1

预计14MeV中子可分析的元素及反应道

族 周期	I A																	He	
1	H																		
		I A											II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	
2	Li*	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
			II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX	X	IB	II B						
4	K [△]	Ca [△]	Sc [△]	Ti [△]	V [△]	Cr [△]	Mn [△]	Fe [△]	Co [△]	Ni [△]	Cu [△]	Zn [△]	Ga [△]	Ge [△]	As [△]	Se [△]	Br [△]	Kr [△]	
5	Rb [△]	Sr [△]	Y [△]	Zr [△]	Nb [△]	Mo [△]	Tc [△]	Ru [△]	Rh [△]	Pd [△]	Ag [△]	Cd [△]	In [△]	Sn [△]	Sb [△]	Te [△]	I [△]	Xe [△]	
6	Cs [△]	Ba [△]	La [△]	Hf [△]	Ta [△]	W [△]	Re [△]	Os [△]	Ir [△]	Pt [△]	Au [△]	Hg [△]	Tl [△]	Pb [△]	Bi [△]				
7		Ra																	
镧系元素	Ce [△] Pr [△] Nd [△] Sm [△] Eu [△] Gd [△] Tb [△] Dy [△] Ho [△] Er [△] Tm [△] Yb [△] Lu [△]																		
锕系元素	Th [△] U [△]																		

注: *----(n, d) 反应, ●----(n, α) 反应, √----(n, p) 反应, ○----(n, n') 反应, △△----两种同位素 (n, 2n) 反应, △----(n, 2n) 反应。

尔国家实验室 (LLNL) 首次研制成功旋转靶中子源, 最高产额 $1 \times 10^{12} \text{n/s}$, 简称 RTNS-I。

1972年, RTNS-I 的中子产额提高到 $2 \times 10^{12} \text{n/s}$ 。

1974年, R. Booth 提到了可能建造 $5 \times 10^{12} - 5 \times 10^{13} \text{n/s}$ 的新装置, 加拿大 Chalk River 实验室的中子产额已达 $4 \times 10^{12} \text{n/s}$ 。

1979年, LLNL 的新装置 RTNS-II 中子产额达到 $1 \times 10^{13} \text{n/s}$, 1980年提高到 $2.2 \times 10^{13} \text{n/s}$ 。

另外, 西德也制成了中子管, 其产额为 $5 \times 10^{12} \text{n/s}$, 法国也在设计高强度的中子发生器。在国内, 兰州近代物理研究所从75年起将倍加器中子源由 10^{12}n/s 提高到 2×10^{11} , 4.8×10^{11} , 再到 $6 \times 10^{11} \text{n/s}$, 计划提高到 10^{12}n/s ; 兰州大学现代物理系正在建造 10^{12}n/s 的中子源。虽然国内外发展强中子源的目的不尽相同, 但是14MeV中子活化分析都是要考虑的内容之一。

2. 建立样品辐照、传送及数据处理系统

为了在样品活化时得到最大的中子通量而又不受D⁺束漂移的影响, 就要合理地设计样品辐照装置。目前中子源和样品间最小距离约为0.25cm, 样品接受的最高通量为 $5 \times 10^{12} \text{n/s} \cdot \text{cm}^2$, 这相当于一般堆中子通量。为了辐照均匀, 样品应处于转动状态。

样品辐照后要送到测量室进行γ测量。对于短寿命核素的分析, 其传送时间应小于被测核的半衰期 $T_{1/2}$ 。目前的传送装置多是气动的, 最高速度为60ms/10M。国内现有的“跑兔”系统传送速度为1s/10M, 这对于短寿命核素的分析是很不利的。为了大量的分析样品, 一些实验室建立起双“跑兔”系统, 或是单管道多站式 (有冷却和不同的测量站)。

目前γ谱的获取和处理都是由小型计算机完成的。整个过程由自控系统控制, 基本上是自动地给出分析结果。如全苏肥料和农业土壤研究所的分析装置每八小时可分析200~500个籽种样品 (同时分析五个元素)。

总之, 随着短寿命核素应用范围的扩

大, 自动的与快速可靠的样品辐照、传送及数据处理系统仍在完善之中。

3. 实验方法的改进与发展

14MeV中子活化分析的基本方法——相对比较法和绝对法, 同热中子活化分析是一样的。除了研究改进 γ 计数技术、各种修正因子、反康普顿谱仪、符合加合技术及数据处理方法之外, 为了发挥14MeV中子核反应的特点——生成大批短寿命核素, 循环活化分析技术有了进一步的发展, 这就有效地拓宽了14MeV中子分析范围。

循环活化分析的基本思想是对同一样品的反活化与反复测量, 从而增加了 γ 计数, 提高了分析灵敏度。 n 次辐射后测到的 γ 计数 A 的表达式为:

$$A = A_1 \left[\frac{n}{1 - e^{-\lambda t}} - \frac{e^{-\lambda t}(1 - e^{-n\lambda t})}{1 - e^{-\lambda t}} \right],$$

式中 A_1 为第一次活化后的 γ 活性, t 为两次活化之间的时间。显然, 当 $t \gg T_{1/2}$ 时, A 随着循环次数 n 的增加而直线增加。

近十年以来, 国内外有关循环活化分析的文章近百篇。其循环的方式有二种: 一是由气体推动样品往返于中子源和探测器之间; 一是样品不动, 中子源工作于脉冲状态。前者可以分析0.1秒的核素, 如 $^{18}\text{O}(n, p)^{18}\text{N}$, $^{18}\text{O}(n, p)^{18}\text{N}$, $^{207}\text{Pb}(n, n')^{207\text{m}}\text{Pb}$ 等; 后者能分析10毫秒以下的核素, 如 $^{208}\text{Pb}(n, 2n)^{205\text{m}}\text{Pb}$ 。另外, 为了降低长寿命核素的干扰, 有人提出了多样品循环法, 即一种样品可以有很多个, 分别进行辐照、测量, 将各个样品的计数相加以提高灵敏度。这种方法还处于试验中。

总之, 在14MeV中子活化分析中, 采用循环法是很有利的, 它可以将反应截面只有10~几百毫靶的核素的探测极限下延到0.01~0.1ppm级。

三、向痕量多元素分析进军

自从R. Booth预示了 $5 \times 10^{12} \sim 5 \times 10^{13}$ n/s的强中子源的可能性之后, 一些国家对

其用于痕量多元素分析的可能性进行了探讨。1976年第五次国际活化分析会议上, R. E. Wainercly等谈到了提高灵敏度的问题。他们探讨了不同反应道对排除干扰增加灵敏度的关系, 如表2所示灵敏度可提高1~2个量级。同时也指出: 在高通量中子下, 即使一些低活性元素的分析也可到示踪级。如B、S、As、Nb、Pd、Sn、Lu、Ta、Ir、Pt、Au、Hg、Pb等。

1977年, P. K. Hopke, R. E. Williams和R. A. Meyer提供了LLNL RTNS-I中子源($2 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)分析痕量元素

表2 高(H)低(L)通量14MeV中子对选择性的影响

元素	反应道	灵敏度
Mg	L $^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$	150
	H $^{25}\text{Mg}(n, p)^{25}\text{Na}$	15
Al	L $^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$	50
	H $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$	3
Si	L $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$	45
	H $^{29}\text{Si}(n, p)^{29}\text{Al}$	4
Ti	L $^{50}\text{Ti}(n, p)^{50}\text{Sc}$	320
	H $^{49}\text{Ti}(n, p)^{49\text{m}}\text{Sc}$	7
Zn	L $^{64}\text{Zn}(n, 2n)^{63}\text{Zn}$	70
	H $^{68}\text{Zn}(n, p)^{68}\text{Cu}$	1
K	L $^{39}\text{K}(n, 2n)^{38}\text{K}$	190
	H $^{41}\text{K}(n, \alpha)^{38}\text{Cl}$	6
S	L $^{34}\text{S}(n, p)^{34}\text{P}$	13000
	H $^{34}\text{S}(n, \alpha)^{31}\text{Si}$	1000
Ga	L $^{69}\text{Ga}(n, 2n)^{68}\text{Ga}$	8
	H $^{71}\text{Ga}(n, 2n)^{70}\text{Ga}$	2
Y	L $^{89}\text{Y}(n, n')^{89}\text{Y}$	100
	H $^{89}\text{Y}(n, 2n)^{88}\text{Y}$	1000
Ag	L $^{107}\text{Ag}(n, 2n)^{106}\text{Ag}$	20
	H $^{109}\text{Ag}(n, p)^{109}\text{Pd}$	1

的初步实验结果，共鉴别了50多个核素，肯定了14MeV高通量中子的分析能力。

1978年，在Gkss Research Center Geesthacht (西德) 建立了强度为 $5 \times 10^{12} \text{n/s}$ 的中子管及快跑兔系统之后，他们研究了短寿命核素的潜力。从灵敏度来看，14MeV中子生成的78个核处于20ppb— 10^3ppm ，而堆中子生成60个核则分布于0.2ppb—50ppm (计算中假设条件：14MeV中子通量 5×10^{10}

$\text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ，循环时间 $t = 2000\text{s}$ ， Ge(Li) 效率15%，样品至探测器10cm。热中子通量为 $5 \times 10^9 \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $t = 4$ 天，其它条件同上。)

1980年，R. E. Williams, P. K. Hopke和R. A. Meyer分析了标样果叶 (SMR 1571)、bovine Liver (SMR1577) 和飘尘 (SMR1633) 中的24个元素，其结果同堆中子及光子分析完全相符。

1981年，第六次国际活化分析会议上

表 3 由RTNS—I中子活化测定的同位素

短寿命元素	B	C	F	Na	Na	Mg	Al	Si	Si	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Zn	Rb	Zr	Ba
同位素	¹¹ B	¹⁶ N	¹⁹ O	²⁰ F	²³ Ne	²⁵ Na	²⁷ Mg	²⁸ Al	²⁹ Al	^{34m} Cl	³⁸ K	⁴⁴ K	⁵² V	⁵³ Fe	⁶³ Zn	⁸⁴ Rb	^{90m} Zr	^{137m} Ba
中寿命元素	Mg	P	K	Ca	Ca	Sc	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr	Mo	Ba
同位素	²⁴ Na	³¹ Si	⁴¹ Ar	⁴² K	⁴³ K	^{44m} Sc	⁴⁸ Sc	⁵⁶ Mn	⁵⁷ Ni	⁶⁴ Cu	^{69m} Zn	⁶⁷ Cu	⁶⁸ Ga	^{85m} Kr	^{85m} Sr	⁸⁹ Zr	⁹⁰ Mo	^{133m} Ba
长寿命元素	Na	Ca	Cr	Mn	Co	Co	Ni	As	Rb	Sr	Zr	Mo	Sb	Cs	Ba	Ce	Hf	Hg
同位素	²² Na	⁴⁵ Ca	⁵¹ Cr	⁵⁴ Mn	⁵⁸ Co	⁵⁹ Fe	⁵⁷ Co	⁷⁴ As	⁸⁵ Rb	⁸⁷ Sr	⁹⁵ Zr	⁹² Nb	^{120m} Sb	¹³² Cs	¹³¹ Ba	¹³⁹ Ce	¹⁷⁵ Hf	²⁰³ Hg
同位素	⁴⁶ Sc	⁴⁷ Ca	⁵¹ Cr	⁵⁴ Mn	⁵⁸ Co	⁶⁵ Zn	⁶⁶ Co	⁷⁵ Se	⁸⁸ Y	^{115m} Cd	¹²⁶ I	¹⁹⁶ Au	¹³³ Ba	¹⁴¹ Ce	²⁰² Tc			

表 4 几种方法分析Elbe River悬浮物结果比较

元素	热中子	快中子	X 荧光分析	$\bar{X} \pm 2\sigma$ (权平均)
Na	11700 ± 300	8800 ± 990		12183 ± 758
Mg		1370 ± 5500		
Al	56600 ± 800	52600 ± 5600		(56600 ± 800)
Si		181000 ± 2600		
Cl	14400 ± 400	16300 ± 2400		(14400 ± 400)
K	18200 ± 600	18500 ± 3600		18160 ± 557
Ca	43400 ± 4700	39200 ± 9000	37212 ± 1175	39700 ± 4000
Sc	10.8 ± 0.3	9 ± 2		10.4 ± 0.4
Ti	3500 ± 700	3550 ± 350	3547 ± 143	3535 ± 40
Cr	163 ± 69	230 ± 80	81 ± 9	123 ± 24
Mn	2525 ± 50	2900 ± 260	2525 ± 119	2501 ± 69
Fe	40300 ± 1100	41900 ± 2400	37908 ± 882	39204 ± 1878
Co	16.6 ± 0.3	21 ± 8	< 40	16.8 ± 1.1
As	25.6 ± 1.2	31 ± 3	28 ± 5	27.8 ± 3.4
Sr	168 ± 13	190 ± 19	218 ± 9	195 ± 32

R. E. Williams等报告了新的实验结果,从生物和飘尘样品中共观察到41个元素(77个核)(见表3)。同时, Gkss Research Center Geesthacht也报告了部分结果。对易北河(Elbe River)里的悬浮物元素分析同热中子和X荧光分析法分析结果大体相符合(见表4)。在他们早先估计的78个元素中,大约一半是可以定量分析的,其下限为1 μ g或者更低。虽然这两个实验室的中子通量相差二个量级,但他们的实验结果都表明:14 MeV中子活化分析已由常量分析进入多元素痕量分析的技术行列。而且是一种可靠的、精确的分析方法。前者的优势是通量高,后者是快“跑兔”。其效果是相同的。

1982年至1983年,兰州近代物理研究所先后观察了小麦、黄豆、土壤、水样中的常量及微量元素N、P、K、Si、Mg、Ca、Pb、Cd、Hg、As等,有的元素灵敏度可达ppm级。

当然,14MeV中子活化分析还是有技术难点的,如干扰的排除问题。虽然从已有核数据出发能够预计到干扰的来源及大小,并且有不少方法可以排除或降低干扰,但对基

体不同的样品其方法也是很不同的,只有在具体实验中去探索。

参 考 文 献

1. H. U. Fanger, R. Pepelnik, W. Michaelis, J. Radioanalytical Chemistry Vol 61, №1-2 (1981) 147-163
2. J. Csiki, M. Buczko, Z. Body, A. Demeny, Atomic Energy Review 1969, №4 93-127
3. D. W. Heikkinen, C. M. Logan, IEEE, Vol NS-28, №2 (1981)
4. R. A. Srapenyants, I. B. Saveliev, J. Radioanalytical Chemistry Vol 38 (1977) 247-255
5. R. E. Wainerdi, R. Zeisler, E. A. Schweikert, Modern Trends In Activation Analysis Vol1, (1976) 193
6. R. E. Williams, P. K. Hopke, R. A. Meyer, J. Radioanal. Chem., Vol 72, №1-2 (1982) 183-194
7. R. Pepelnik, H. U. Fonger, W. Michaelis, B. Anders, J. Radioanal. Chem. Vol 72, №1-2 (1982) 393-403