

# 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<sup>14</sup>MeV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 $2.2 \times 10^{13}$ 中子/秒。在中子源强不断提高的过程中，<sup>14</sup>MeV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：<sup>14</sup>MeV中子活化分析已进入痕量多元素分析技术的行列。

<sup>14</sup>MeV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）<sup>14</sup>MeV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 $10\text{ms} \sim 10\text{s}$ 以内的核约440个，其中<sup>14</sup>MeV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<sup>24</sup>Na和<sup>38</sup>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<sup>14</sup>MeV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 $10^{10}\text{n/s}$ ，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<sup>14</sup>MeV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。<sup>1</sup>

## 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 $10^9\text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ，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：<sup>14</sup>MeV中子活化分析有希望成为一种多元素分析技术。表1为<sup>14</sup>MeV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<sup>14</sup>MeV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		IA												He					
周期		1 H																	
		IA																	
		2 Li	Be																
		3 Na	Mg																
		II B		IV B		VB		VI B		VII		I B		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, a) 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  $10^{10} \text{n/s}$  提高到  $2 \times 10^{11}$ ,  $4.8 \times 10^{11}$ , 再到  $6 \times 10^{11} \text{n/s}$ , 计划提高到  $10^{12} \text{n/s}$ ; 兰州大学现代物理系正在建造  $10^{12} \text{n/s}$  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<sup>+</sup>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<sub>1/2</sub>。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

$14\text{MeV}$ 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 $\gamma$ 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 $14\text{MeV}$ 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 $14\text{MeV}$ 中子分析范围。

循环活化分析法的基本思想是对同一样品的反复活化与反复测量，从而增加了 $\gamma$ 计数，提高了分析灵敏度。 $n$ 次辐射后测到的 $\gamma$ 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 $\gamma$ 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 $^{16}\text{O}(n, p)$   $^{18}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}(n, p)$   $^{18}\text{N}$ ,  $^{207m}\text{Pb}(n, n')$   $^{207m}\text{Pb}$ 等；后者能分析10毫秒以下的核素，如 $^{208}\text{Pb}(n, 2n)$   $^{205m}\text{Pb}$ 。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 $14\text{MeV}$ 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. Wainercli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 $14\text{MeV}$ 中子对选择性的影响

元素	反应道		灵敏度
	L	H	
Mg	$^{24}\text{Mg}(n, p)^{24}\text{Na}$	$^{25}\text{Mg}(n, p)^{25}\text{Na}$	150
	15		
Al	$^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$	$^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$	50
	3		
Si	$^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$	$^{29}\text{Si}(n, p)^{29}\text{Al}$	45
	4		
Ti	$^{50}\text{Ti}(n, p)^{50}\text{Sc}$	$^{49}\text{Ti}(n, p)^{49m}\text{Sc}$	320
	7		
Zn	$^{64}\text{Zn}(n, 2n)^{63}\text{Zn}$	$^{68}\text{Zn}(n, p)^{68}\text{Cu}$	70
	1		
K	$^{39}\text{K}(n, 2n)^{38}\text{K}$	$^{41}\text{K}(n, \alpha)^{38}\text{Cl}$	190
	6		
S	$^{34}\text{S}(n, p)^{34}\text{P}$	$^{34}\text{S}(n, \alpha)^{31}\text{Si}$	13000
	1000		
Ga	$^{69}\text{Ga}(n, 2n)^{68}\text{Ga}$	$^{71}\text{Ga}(n, 2n)^{70}\text{Ga}$	8
	2		
Y	$^{89}\text{Y}(n, n')^{89}\text{Y}$	$^{89}\text{Y}(n, 2n)^{88}\text{Y}$	100
	1000		
Ag	$^{107}\text{Ag}(n, 2n)^{106}\text{Ag}$	$^{109}\text{Ag}(n, p)^{109}\text{Pd}$	20
	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 $5 \times 10^{12} \text{n/s}$ 的中子管及快跑免系统之后，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<sup>3</sup>ppm，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 $5 \times 10^{10}$

$\text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ，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 $5 \times 10^3 \text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 $t = 4$ 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(SMR 1577) 和飘尘(SMR 1633) 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

元素	B	C	F	Na	Na	Mg	Al	Si	Si	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Zn	Rb	Zr	Ba
短 寿 命 元 素	F			Mg		P						Mn		Sr				
同 位 素	<sup>11</sup> B	<sup>10</sup> N	<sup>19</sup> O	<sup>20</sup> F	<sup>23</sup> Ne	<sup>25</sup> Na	<sup>27</sup> Mg	<sup>28</sup> Al	<sup>29</sup> Al	<sup>34</sup> mCl	<sup>38</sup> K	<sup>44</sup> K	<sup>52</sup> V	<sup>53</sup> Fe	<sup>63</sup> Zn	<sup>84</sup> Rb	<sup>89</sup> mZr	<sup>137</sup> mBa
中 元 素	Mg	P	K	Ca	Ca	Sc	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr	Mo	Ba
中 同 素	Al		Ca	Sc				Pb		Zn	Ga			Sr			Sb	
同 命 元 素	<sup>24</sup> Na	<sup>31</sup> Si	<sup>39</sup> Ar	<sup>42</sup> K	<sup>42</sup> K	<sup>44</sup> mSc	<sup>48</sup> Sc	<sup>20</sup> Pb		<sup>65</sup> Ni				<sup>85</sup> mSr	<sup>85</sup> mSr	<sup>89</sup> Zr	<sup>90</sup> Mo	<sup>133</sup> mBa
长 元 素	Na	Ca	Cr	Mn	Co	Co	Ni	As	Rb	Sr	Zr	Mo	Sb	Cs	Ba	Ce	Hf	Hg
长 同 素	Ti	Ti	Fe	Fe	Zn	Ni		Se	Sr	Y	Cd	Nb	I	Au			Te	
同 位 素	<sup>22</sup> Na				<sup>59</sup> Fe		<sup>57</sup> Co	<sup>75</sup> As		<sup>85</sup> Sr	<sup>95</sup> Zr		<sup>120</sup> mSb	<sup>132</sup> Cs	<sup>131</sup> Ba	<sup>139</sup> Ce	<sup>175</sup> Hf	
命 素	<sup>47</sup> Ca	<sup>51</sup> Cr	<sup>54</sup> Mn		<sup>58</sup> Co			<sup>84</sup> Rb			<sup>92</sup> Nb						<sup>203</sup> Hg	
同 位 素	<sup>46</sup> Sc		<sup>65</sup> Zn		<sup>66</sup> Co		<sup>75</sup> Se		<sup>88</sup> Y	<sup>115</sup> mCd		<sup>126</sup> I	<sup>196</sup> Au	<sup>133</sup> Ba	<sup>141</sup> Ce	<sup>202</sup> Te		

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	$11700 \pm 300$	$8800 \pm 990$		$12183 \pm 758$
Mg		$1370 \pm 5500$		
Al	$56600 \pm 800$	$52600 \pm 5600$		$(56600 \pm 800)$
Si		$181000 \pm 2600$		
Cl	$14400 \pm 400$	$16300 \pm 2400$		$(14400 \pm 400)$
K	$18200 \pm 600$	$18500 \pm 3600$		$18160 \pm 557$
Ca	$43400 \pm 4700$	$39200 \pm 9000$	$37212 \pm 1175$	$39700 \pm 4000$
Se	$10.8 \pm 0.3$	$9 \pm 2$		$10.4 \pm 0.4$
Ti	$3500 \pm 700$	$3550 \pm 350$	$3547 \pm 143$	$3535 \pm 40$
Cr	$163 \pm 60$	$230 \pm 80$	$81 \pm 9$	$123 \pm 24$
Mn	$2525 \pm 50$	$2900 \pm 260$	$2525 \pm 119$	$2501 \pm 69$
Fe	$40300 \pm 1100$	$41900 \pm 2400$	$37908 \pm 882$	$39204 \pm 1878$
Co	$16.6 \pm 0.3$	$21 \pm 8$	$< 40$	$16.8 \pm 1.1$
As	$25.6 \pm 1.2$	$31 \pm 3$	$28 \pm 5$	$27.8 \pm 3.4$
Sr	$168 \pm 13$	$190 \pm 19$	$218 \pm 9$	$195 \pm 32$

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 $1\mu\text{g}$ 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，但对某些干扰，如 $\text{Fe}^{+2}$ 、 $\text{Mn}^{+2}$ 、 $\text{Al}^{+3}$ 、 $\text{Si}^{+4}$ 、 $\text{P}^{+5}$ 、 $\text{S}^{+6}$ 、 $\text{Cl}^{-1}$ 、 $\text{Br}^{-1}$ 、 $\text{I}^{-1}$ 、 $\text{F}^{-1}$ 、 $\text{O}^{+2}$ 、 $\text{N}^{+3}$ 、 $\text{C}^{+4}$ 、 $\text{H}^{+1}$ 、 $\text{D}^{+2}$ 、 $\text{Ne}^{+2}$ 、 $\text{Ar}^{+2}$ 、 $\text{Kr}^{+2}$ 、 $\text{Xe}^{+2}$ 、 $\text{Rb}^{+1}$ 、 $\text{Cs}^{+1}$ 、 $\text{Ba}^{+2}$ 、 $\text{Sr}^{+2}$ 、 $\text{Ca}^{+2}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$ 、 $\text{K}^{+1}$ 、 $\text{Na}^{+1}$ 、 $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{Be}^{+2}$ 、 $\text{B}^{+3}$ 、 $\text{C}^{+4}$ 、 $\text{N}^{+5}$ 、 $\text{O}^{+6}$ 、 $\text{F}^{+7}$ 、 $\text{Cl}^{+8}$ 、 $\text{Br}^{+9}$ 、 $\text{I}^{+10}$ 、 $\text{F}^{+11}$ 、 $\text{Cl}^{+12}$ 、 $\text{Br}^{+13}$ 、 $\text{I}^{+14}$ 、 $\text{F}^{+15}$ 、 $\text{Cl}^{+16}$ 、 $\text{Br}^{+17}$ 、 $\text{I}^{+18}$ 、 $\text{F}^{+19}$ 、 $\text{Cl}^{+20}$ 、 $\text{Br}^{+21}$ 、 $\text{I}^{+22}$ 、 $\text{F}^{+23}$ 、 $\text{Cl}^{+24}$ 、 $\text{Br}^{+25}$ 、 $\text{I}^{+26}$ 、 $\text{F}^{+27}$ 、 $\text{Cl}^{+28}$ 、 $\text{Br}^{+29}$ 、 $\text{I}^{+30}$ 、 $\text{F}^{+31}$ 、 $\text{Cl}^{+32}$ 、 $\text{Br}^{+33}$ 、 $\text{I}^{+34}$ 、 $\text{F}^{+35}$ 、 $\text{Cl}^{+36}$ 、 $\text{Br}^{+37}$ 、 $\text{I}^{+38}$ 、 $\text{F}^{+39}$ 、 $\text{Cl}^{+40}$ 、 $\text{Br}^{+41}$ 、 $\text{I}^{+42}$ 、 $\text{F}^{+43}$ 、 $\text{Cl}^{+44}$ 、 $\text{Br}^{+45}$ 、 $\text{I}^{+46}$ 、 $\text{F}^{+47}$ 、 $\text{Cl}^{+48}$ 、 $\text{Br}^{+49}$ 、 $\text{I}^{+50}$ 、 $\text{F}^{+51}$ 、 $\text{Cl}^{+52}$ 、 $\text{Br}^{+53}$ 、 $\text{I}^{+54}$ 、 $\text{F}^{+55}$ 、 $\text{Cl}^{+56}$ 、 $\text{Br}^{+57}$ 、 $\text{I}^{+58}$ 、 $\text{F}^{+59}$ 、 $\text{Cl}^{+60}$ 、 $\text{Br}^{+61}$ 、 $\text{I}^{+62}$ 、 $\text{F}^{+63}$ 、 $\text{Cl}^{+64}$ 、 $\text{Br}^{+65}$ 、 $\text{I}^{+66}$ 、 $\text{F}^{+67}$ 、 $\text{Cl}^{+68}$ 、 $\text{Br}^{+69}$ 、 $\text{I}^{+70}$ 、 $\text{F}^{+71}$ 、 $\text{Cl}^{+72}$ 、 $\text{Br}^{+73}$ 、 $\text{I}^{+74}$ 、 $\text{F}^{+75}$ 、 $\text{Cl}^{+76}$ 、 $\text{Br}^{+77}$ 、 $\text{I}^{+78}$ 、 $\text{F}^{+79}$ 、 $\text{Cl}^{+80}$ 、 $\text{Br}^{+81}$ 、 $\text{I}^{+82}$ 、 $\text{F}^{+83}$ 、 $\text{Cl}^{+84}$ 、 $\text{Br}^{+85}$ 、 $\text{I}^{+86}$ 、 $\text{F}^{+87}$ 、 $\text{Cl}^{+88}$ 、 $\text{Br}^{+89}$ 、 $\text{I}^{+90}$ 、 $\text{F}^{+91}$ 、 $\text{Cl}^{+92}$ 、 $\text{Br}^{+93}$ 、 $\text{I}^{+94}$ 、 $\text{F}^{+95}$ 、 $\text{Cl}^{+96}$ 、 $\text{Br}^{+97}$ 、 $\text{I}^{+98}$ 、 $\text{F}^{+99}$ 、 $\text{Cl}^{+100}$ 、 $\text{Br}^{+101}$ 、 $\text{I}^{+102}$ 、 $\text{F}^{+103}$ 、 $\text{Cl}^{+104}$ 、 $\text{Br}^{+105}$ 、 $\text{I}^{+106}$ 、 $\text{F}^{+107}$ 、 $\text{Cl}^{+108}$ 、 $\text{Br}^{+109}$ 、 $\text{I}^{+110}$ 、 $\text{F}^{+111}$ 、 $\text{Cl}^{+112}$ 、 $\text{Br}^{+113}$ 、 $\text{I}^{+114}$ 、 $\text{F}^{+115}$ 、 $\text{Cl}^{+116}$ 、 $\text{Br}^{+117}$ 、 $\text{I}^{+118}$ 、 $\text{F}^{+119}$ 、 $\text{Cl}^{+120}$ 、 $\text{Br}^{+121}$ 、 $\text{I}^{+122}$ 、 $\text{F}^{+123}$ 、 $\text{Cl}^{+124}$ 、 $\text{Br}^{+125}$ 、 $\text{I}^{+126}$ 、 $\text{F}^{+127}$ 、 $\text{Cl}^{+128}$ 、 $\text{Br}^{+129}$ 、 $\text{I}^{+130}$ 、 $\text{F}^{+131}$ 、 $\text{Cl}^{+132}$ 、 $\text{Br}^{+133}$ 、 $\text{I}^{+134}$ 、 $\text{F}^{+135}$ 、 $\text{Cl}^{+136}$ 、 $\text{Br}^{+137}$ 、 $\text{I}^{+138}$ 、 $\text{F}^{+139}$ 、 $\text{Cl}^{+140}$ 、 $\text{Br}^{+141}$ 、 $\text{I}^{+142}$ 、 $\text{F}^{+143}$ 、 $\text{Cl}^{+144}$ 、 $\text{Br}^{+145}$ 、 $\text{I}^{+146}$ 、 $\text{F}^{+147}$ 、 $\text{Cl}^{+148}$ 、 $\text{Br}^{+149}$ 、 $\text{I}^{+150}$ 、 $\text{F}^{+151}$ 、 $\text{Cl}^{+152}$ 、 $\text{Br}^{+153}$ 、 $\text{I}^{+154}$ 、 $\text{F}^{+155}$ 、 $\text{Cl}^{+156}$ 、 $\text{Br}^{+157}$ 、 $\text{I}^{+158}$ 、 $\text{F}^{+159}$ 、 $\text{Cl}^{+160}$ 、 $\text{Br}^{+161}$ 、 $\text{I}^{+162}$ 、 $\text{F}^{+163}$ 、 $\text{Cl}^{+164}$ 、 $\text{Br}^{+165}$ 、 $\text{I}^{+166}$ 、 $\text{F}^{+167}$ 、 $\text{Cl}^{+168}$ 、 $\text{Br}^{+169}$ 、 $\text{I}^{+170}$ 、 $\text{F}^{+171}$ 、 $\text{Cl}^{+172}$ 、 $\text{Br}^{+173}$ 、 $\text{I}^{+174}$ 、 $\text{F}^{+175}$ 、 $\text{Cl}^{+176}$ 、 $\text{Br}^{+177}$ 、 $\text{I}^{+178}$ 、 $\text{F}^{+179}$ 、 $\text{Cl}^{+180}$ 、 $\text{Br}^{+181}$ 、 $\text{I}^{+182}$ 、 $\text{F}^{+183}$ 、 $\text{Cl}^{+184}$ 、 $\text{Br}^{+185}$ 、 $\text{I}^{+186}$ 、 $\text{F}^{+187}$ 、 $\text{Cl}^{+188}$ 、 $\text{Br}^{+189}$ 、 $\text{I}^{+190}$ 、 $\text{F}^{+191}$ 、 $\text{Cl}^{+192}$ 、 $\text{Br}^{+193}$ 、 $\text{I}^{+194}$ 、 $\text{F}^{+195}$ 、 $\text{Cl}^{+196}$ 、 $\text{Br}^{+197}$ 、 $\text{I}^{+198}$ 、 $\text{F}^{+199}$ 、 $\text{Cl}^{+200}$ 、 $\text{Br}^{+201}$ 、 $\text{I}^{+202}$ 、 $\text{F}^{+203}$ 、 $\text{Cl}^{+204}$ 、 $\text{Br}^{+205}$ 、 $\text{I}^{+206}$ 、 $\text{F}^{+207}$ 、 $\text{Cl}^{+208}$ 、 $\text{Br}^{+209}$ 、 $\text{I}^{+210}$ 、 $\text{F}^{+211}$ 、 $\text{Cl}^{+212}$ 、 $\text{Br}^{+213}$ 、 $\text{I}^{+214}$ 、 $\text{F}^{+215}$ 、 $\text{Cl}^{+216}$ 、 $\text{Br}^{+217}$ 、 $\text{I}^{+218}$ 、 $\text{F}^{+219}$ 、 $\text{Cl}^{+220}$ 、 $\text{Br}^{+221}$ 、 $\text{I}^{+222}$ 、 $\text{F}^{+223}$ 、 $\text{Cl}^{+224}$ 、 $\text{Br}^{+225}$ 、 $\text{I}^{+226}$ 、 $\text{F}^{+227}$ 、 $\text{Cl}^{+228}$ 、 $\text{Br}^{+229}$ 、 $\text{I}^{+230}$ 、 $\text{F}^{+231}$ 、 $\text{Cl}^{+232}$ 、 $\text{Br}^{+233}$ 、 $\text{I}^{+234}$ 、 $\text{F}^{+235}$ 、 $\text{Cl}^{+236}$ 、 $\text{Br}^{+237}$ 、 $\text{I}^{+238}$ 、 $\text{F}^{+239}$ 、 $\text{Cl}^{+240}$ 、 $\text{Br}^{+241}$ 、 $\text{I}^{+242}$ 、 $\text{F}^{+243}$ 、 $\text{Cl}^{+244}$ 、 $\text{Br}^{+245}$ 、 $\text{I}^{+246}$ 、 $\text{F}^{+247}$ 、 $\text{Cl}^{+248}$ 、 $\text{Br}^{+249}$ 、 $\text{I}^{+250}$ 、 $\text{F}^{+251}$ 、 $\text{Cl}^{+252}$ 、 $\text{Br}^{+253}$ 、 $\text{I}^{+254}$ 、 $\text{F}^{+255}$ 、 $\text{Cl}^{+256}$ 、 $\text{Br}^{+257}$ 、 $\text{I}^{+258}$ 、 $\text{F}^{+259}$ 、 $\text{Cl}^{+260}$ 、 $\text{Br}^{+261}$ 、 $\text{I}^{+262}$ 、 $\text{F}^{+263}$ 、 $\text{Cl}^{+264}$ 、 $\text{Br}^{+265}$ 、 $\text{I}^{+266}$ 、 $\text{F}^{+267}$ 、 $\text{Cl}^{+268}$ 、 $\text{Br}^{+269}$ 、 $\text{I}^{+270}$ 、 $\text{F}^{+271}$ 、 $\text{Cl}^{+272}$ 、 $\text{Br}^{+273}$ 、 $\text{I}^{+274}$ 、 $\text{F}^{+275}$ 、 $\text{Cl}^{+276}$ 、 $\text{Br}^{+277}$ 、 $\text{I}^{+278}$ 、 $\text{F}^{+279}$ 、 $\text{Cl}^{+280}$ 、 $\text{Br}^{+281}$ 、 $\text{I}^{+282}$ 、 $\text{F}^{+283}$ 、 $\text{Cl}^{+284}$ 、 $\text{Br}^{+285}$ 、 $\text{I}^{+286}$ 、 $\text{F}^{+287}$ 、 $\text{Cl}^{+288}$ 、 $\text{Br}^{+289}$ 、 $\text{I}^{+290}$ 、 $\text{F}^{+291}$ 、 $\text{Cl}^{+292}$ 、 $\text{Br}^{+293}$ 、 $\text{I}^{+294}$ 、 $\text{F}^{+295}$ 、 $\text{Cl}^{+296}$ 、 $\text{Br}^{+297}$ 、 $\text{I}^{+298}$ 、 $\text{F}^{+299}$ 、 $\text{Cl}^{+300}$ 、 $\text{Br}^{+301}$ 、 $\text{I}^{+302}$ 、 $\text{F}^{+303}$ 、 $\text{Cl}^{+304}$ 、 $\text{Br}^{+305}$ 、 $\text{I}^{+306}$ 、 $\text{F}^{+307}$ 、 $\text{Cl}^{+308}$ 、 $\text{Br}^{+309}$ 、 $\text{I}^{+310}$ 、 $\text{F}^{+311}$ 、 $\text{Cl}^{+312}$ 、 $\text{Br}^{+313}$ 、 $\text{I}^{+314}$ 、 $\text{F}^{+315}$ 、 $\text{Cl}^{+316}$ 、 $\text{Br}^{+317}$ 、 $\text{I}^{+318}$ 、 $\text{F}^{+319}$ 、 $\text{Cl}^{+320}$ 、 $\text{Br}^{+321}$ 、 $\text{I}^{+322}$ 、 $\text{F}^{+323}$ 、 $\text{Cl}^{+324}$ 、 $\text{Br}^{+325}$ 、 $\text{I}^{+326}$ 、 $\text{F}^{+327}$ 、 $\text{Cl}^{+328}$ 、 $\text{Br}^{+329}$ 、 $\text{I}^{+330}$ 、 $\text{F}^{+331}$ 、 $\text{Cl}^{+332}$ 、 $\text{Br}^{+333}$ 、 $\text{I}^{+334}$ 、 $\text{F}^{+335}$ 、 $\text{Cl}^{+336}$ 、 $\text{Br}^{+337}$ 、 $\text{I}^{+338}$ 、 $\text{F}^{+339}$ 、 $\text{Cl}^{+340}$ 、 $\text{Br}^{+341}$ 、 $\text{I}^{+342}$ 、 $\text{F}^{+343}$ 、 $\text{Cl}^{+344}$ 、 $\text{Br}^{+345}$ 、 $\text{I}^{+346}$ 、 $\text{F}^{+347}$ 、 $\text{Cl}^{+348}$ 、 $\text{Br}^{+349}$ 、 $\text{I}^{+350}$ 、 $\text{F}^{+351}$ 、 $\text{Cl}^{+352}$ 、 $\text{Br}^{+353}$ 、 $\text{I}^{+354}$ 、 $\text{F}^{+355}$ 、 $\text{Cl}^{+356}$ 、 $\text{Br}^{+357}$ 、 $\text{I}^{+358}$ 、 $\text{F}^{+359}$ 、 $\text{Cl}^{+360}$ 、 $\text{Br}^{+361}$ 、 $\text{I}^{+362}$ 、 $\text{F}^{+363}$ 、 $\text{Cl}^{+364}$ 、 $\text{Br}^{+365}$ 、 $\text{I}^{+366}$ 、 $\text{F}^{+367}$ 、 $\text{Cl}^{+368}$ 、 $\text{Br}^{+369}$ 、 $\text{I}^{+370}$ 、 $\text{F}^{+371}$ 、 $\text{Cl}^{+372}$ 、 $\text{Br}^{+373}$ 、 $\text{I}^{+374}$ 、 $\text{F}^{+375}$ 、 $\text{Cl}^{+376}$ 、 $\text{Br}^{+377}$ 、 $\text{I}^{+378}$ 、 $\text{F}^{+379}$ 、 $\text{Cl}^{+380}$ 、 $\text{Br}^{+381}$ 、 $\text{I}^{+382}$ 、 $\text{F}^{+383}$ 、 $\text{Cl}^{+384}$ 、 $\text{Br}^{+385}$ 、 $\text{I}^{+386}$ 、 $\text{F}^{+387}$ 、 $\text{Cl}^{+388}$ 、 $\text{Br}^{+389}$ 、 $\text{I}^{+390}$ 、 $\text{F}^{+391}$ 、 $\text{Cl}^{+392}$ 、 $\text{Br}^{+393}$ 、 $\text{I}^{+394}$ 、 $\text{F}^{+395}$ 、 $\text{Cl}^{+396}$ 、 $\text{Br}^{+397}$ 、 $\text{I}^{+398}$ 、 $\text{F}^{+399}$ 、 $\text{Cl}^{+400}$ 、 $\text{Br}^{+401}$ 、 $\text{I}^{+402}$ 、 $\text{F}^{+403}$ 、 $\text{Cl}^{+404}$ 、 $\text{Br}^{+405}$ 、 $\text{I}^{+406}$ 、 $\text{F}^{+407}$ 、 $\text{Cl}^{+408}$ 、 $\text{Br}^{+409}$ 、 $\text{I}^{+410}$ 、 $\text{F}^{+411}$ 、 $\text{Cl}^{+412}$ 、 $\text{Br}^{+413}$ 、 $\text{I}^{+414}$ 、 $\text{F}^{+415}$ 、 $\text{Cl}^{+416}$ 、 $\text{Br}^{+417}$ 、 $\text{I}^{+418}$ 、 $\text{F}^{+419}$ 、 $\text{Cl}^{+420}$ 、 $\text{Br}^{+421}$ 、 $\text{I}^{+422}$ 、 $\text{F}^{+423}$ 、 $\text{Cl}^{+424}$ 、 $\text{Br}^{+425}$ 、 $\text{I}^{+426}$ 、 $\text{F}^{+427}$ 、 $\text{Cl}^{+428}$ 、 $\text{Br}^{+429}$ 、 $\text{I}^{+430}$ 、 $\text{F}^{+431}$ 、 $\text{Cl}^{+432}$ 、 $\text{Br}^{+433}$ 、 $\text{I}^{+434}$ 、 $\text{F}^{+435}$ 、 $\text{Cl}^{+436}$ 、 $\text{Br}^{+437}$ 、 $\text{I}^{+438}$ 、 $\text{F}^{+439}$ 、 $\text{Cl}^{+440}$ 、 $\text{Br}^{+441}$ 、 $\text{I}^{+442}$ 、 $\text{F}^{+443}$ 、 $\text{Cl}^{+444}$ 、 $\text{Br}^{+445}$ 、 $\text{I}^{+446}$ 、 $\text{F}^{+447}$ 、 $\text{Cl}^{+448}$ 、 $\text{Br}^{+449}$ 、 $\text{I}^{+450}$ 、 $\text{F}^{+451}$ 、 $\text{Cl}^{+452}$ 、 $\text{Br}^{+453}$ 、 $\text{I}^{+454}$ 、 $\text{F}^{+455}$ 、 $\text{Cl}^{+456}$ 、 $\text{Br}^{+457}$ 、 $\text{I}^{+458}$ 、 $\text{F}^{+459}$ 、 $\text{Cl}^{+460}$ 、 $\text{Br}^{+461}$ 、 $\text{I}^{+462}$ 、 $\text{F}^{+463}$ 、 $\text{Cl}^{+464}$ 、 $\text{Br}^{+465}$ 、 $\text{I}^{+466}$ 、 $\text{F}^{+467}$ 、 $\text{Cl}^{+468}$ 、 $\text{Br}^{+469}$ 、 $\text{I}^{+470}$ 、 $\text{F}^{+471}$ 、 $\text{Cl}^{+472}$ 、 $\text{Br}^{+473}$ 、 $\text{I}^{+474}$ 、 $\text{F}^{+475}$ 、 $\text{Cl}^{+476}$ 、 $\text{Br}^{+477}$ 、 $\text{I}^{+478}$ 、 $\text{F}^{+479}$ 、 $\text{Cl}^{+480}$ 、 $\text{Br}^{+481}$ 、 $\text{I}^{+482}$ 、 $\text{F}^{+483}$ 、 $\text{Cl}^{+484}$ 、 $\text{Br}^{+485}$ 、 $\text{I}^{+486}$ 、 $\text{F}^{+487}$ 、 $\text{Cl}^{+488}$ 、 $\text{Br}^{+489}$ 、 $\text{I}^{+490}$ 、 $\text{F}^{+491}$ 、 $\text{Cl}^{+492}$ 、 $\text{Br}^{+493}$ 、 $\text{I}^{+494}$ 、 $\text{F}^{+495}$ 、 $\text{Cl}^{+496}$ 、 $\text{Br}^{+497}$ 、 $\text{I}^{+498}$ 、 $\text{F}^{+499}$ 、 $\text{Cl}^{+500}$ 、 $\text{Br}^{+501}$ 、 $\text{I}^{+502}$ 、 $\text{F}^{+503}$ 、 $\text{Cl}^{+504}$ 、 $\text{Br}^{+505}$ 、 $\text{I}^{+506}$ 、 $\text{F}^{+507}$ 、 $\text{Cl}^{+508}$ 、 $\text{Br}^{+509}$ 、 $\text{I}^{+510}$ 、 $\text{F}^{+511}$ 、 $\text{Cl}^{+512}$ 、 $\text{Br}^{+513}$ 、 $\text{I}^{+514}$ 、 $\text{F}^{+515}$ 、 $\text{Cl}^{+516}$ 、 $\text{Br}^{+517}$ 、 $\text{I}^{+518}$ 、 $\text{F}^{+519}$ 、 $\text{Cl}^{+520}$ 、 $\text{Br}^{+521}$ 、 $\text{I}^{+522}$ 、 $\text{F}^{+523}$ 、 $\text{Cl}^{+524}$ 、 $\text{Br}^{+525}$ 、 $\text{I}^{+526}$ 、 $\text{F}^{+527}$ 、 $\text{Cl}^{+528}$ 、 $\text{Br}^{+529}$ 、 $\text{I}^{+530}$ 、 $\text{F}^{+531}$ 、 $\text{Cl}^{+532}$ 、 $\text{Br}^{+533}$ 、 $\text{I}^{+534}$ 、 $\text{F}^{+535}$ 、 $\text{Cl}^{+536}$ 、 $\text{Br}^{+537}$ 、 $\text{I}^{+538}$ 、 $\text{F}^{+539}$ 、 $\text{Cl}^{+540}$ 、 $\text{Br}^{+541}$ 、 $\text{I}^{+542}$ 、 $\text{F}^{+543}$ 、 $\text{Cl}^{+544}$ 、 $\text{Br}^{+545}$ 、 $\text{I}^{+546}$ 、 $\text{F}^{+547}$ 、 $\text{Cl}^{+548}$ 、 $\text{Br}^{+549}$ 、 $\text{I}^{+550}$ 、 $\text{F}^{+551}$ 、 $\text{Cl}^{+552}$ 、 $\text{Br}^{+553}$ 、 $\text{I}^{+554}$ 、 $\text{F}^{+555}$ 、 $\text{Cl}^{+556}$ 、 $\text{Br}^{+557}$ 、 $\text{I}^{+558}$ 、 $\text{F}^{+559}$ 、 $\text{Cl}^{+560}$ 、 $\text{Br}^{+561}$ 、 $\text{I}^{+562}$ 、 $\text{F}^{+563}$ 、 $\text{Cl}^{+564}$ 、 $\text{Br}^{+565}$ 、 $\text{I}^{+566}$ 、 $\text{F}^{+567}$ 、 $\text{Cl}^{+568}$ 、 $\text{Br}^{+569}$ 、 $\text{I}^{+570}$ 、 $\text{F}^{+571}$ 、 $\text{Cl}^{+572}$ 、 $\text{Br}^{+573}$ 、 $\text{I}^{+574}$ 、 $\text{F}^{+575}$ 、 $\text{Cl}^{+576}$ 、 $\text{Br}^{+577}$ 、 $\text{I}^{+578}$ 、 $\text{F}^{+579}$ 、 $\text{Cl}^{+580}$ 、 $\text{Br}^{+581}$ 、 $\text{I}^{+582}$ 、 $\text{F}^{+583}$ 、 $\text{Cl}^{+584}$ 、 $\text{Br}^{+585}$ 、 $\text{I}^{+586}$ 、 $\text{F}^{+587}$ 、 $\text{Cl}^{+588}$ 、 $\text{Br}^{+589}$ 、 $\text{I}^{+590}$ 、 $\text{F}^{+591}$ 、 $\text{Cl}^{+592}$ 、 $\text{Br}^{+593}$ 、 $\text{I}^{+594}$ 、 $\text{F}^{+595}$ 、 $\text{Cl}^{+596}$ 、 $\text{Br}^{+597}$ 、 $\text{I}^{+598}$ 、 $\text{F}^{+599}$ 、 $\text{Cl}^{+600}$ 、 $\text{Br}^{+601}$ 、 $\text{I}^{+602}$ 、 $\text{F}^{+603}$ 、 $\text{Cl}^{+604}$ 、 $\text{Br}^{+605}$ 、 $\text{I}^{+606}$ 、 $\text{F}^{+607}$ 、 $\text{Cl}^{+608}$ 、 $\text{Br}^{+609}$ 、 $\text{I}^{+610}$ 、 $\text{F}^{+611}$ 、 $\text{Cl}^{+612}$ 、 $\text{Br}^{+613}$ 、 $\text{I}^{+614}$ 、 $\text{F}^{+615}$ 、 $\text{Cl}^{+616}$ 、 $\text{Br}^{+617}$ 、 $\text{I}^{+618}$ 、 $\text{F}^{+619}$ 、 $\text{Cl}^{+620}$ 、 $\text{Br}^{+621}$ 、 $\text{I}^{+622}$ 、 $\text{F}^{+623}$ 、 $\text{Cl}^{+624}$ 、 $\text{Br}^{+625}$ 、 $\text{I}^{+626}$ 、 $\text{F}^{+627}$ 、 $\text{Cl}^{+628}$ 、 $\text{Br}^{+629}$ 、 $\text{I}^{+630}$ 、 $\text{F}^{+631}$ 、 $\text{Cl}^{+632}$ 、 $\text{Br}^{+633}$ 、 $\text{I}^{+634}$ 、 $\text{F}^{+635}$ 、 $\text{Cl}^{+636}$ 、 $\text{Br}^{+637}$ 、 $\text{I}^{+638}$ 、 $\text{F}^{+639}$ 、 $\text{Cl}^{+640}$ 、 $\text{Br}^{+641}$ 、 $\text{I}^{+642}$ 、 $\text{F}^{+643}$ 、 $\text{Cl}^{+644}$ 、 $\text{Br}^{+645}$ 、 $\text{I}^{+646}$ 、 $\text{F}^{+647}$ 、 $\text{Cl}^{+648}$ 、 $\text{Br}^{+649}$ 、 $\text{I}^{+650}$ 、 $\text{F}^{+651}$ 、 $\text{Cl}^{+652}$ 、 $\text{Br}^{+653}$ 、 $\text{I}^{+654}$ 、 $\text{F}^{+655}$ 、 $\text{Cl}^{+656}$ 、 $\text{Br}^{+$