

# 活化分析方法的新进展

颜家骏

(中国科学院近代物理研究所)

**摘要:** 近几年来,活化分析方法取得了引人注目的进展。在所用活化束流源的种类、辐照和测量条件的最佳化、数据获取和分析结果可靠性的提高以及应用范围的展宽等方面,都进行了卓有成效的探索。本文将简要评述在放射化学中子活化分析(RNAA)、仪器中子活化分析(INAA)、瞬发 $\gamma$ 中子活化分析(PGNAA)、超热中子活化分析(ENAA)、快中子活化分析(FNAA)、仪器光子活化分析(IPAA)和带电粒子活化分析(CPAA)中的最新进展。

## 一、放射化学中子活化分析(RNAA)

### 1. 方法学的突破

常规的RNAA包括一组或特指元素的辐照后分离,其目的在于减小光谱干扰和降低基线活性水平。尽管中子活化分析(NAA)抗试剂污染和实验室污染的优点仍在开拓之中,分析学家却必须处理高放射活性物质。因此,单纯使用仪器中子活化分析已经不能满足所有要求了。由于可得到的高纯试剂和清洁间日益增多,新的辐照前分离和浓缩程序也就增加,这就减少了对高放射活性物质的处理,许多新型的NAA必将应运而生。它们是不同的放射化学方法,但首先考虑的又不只是降低光谱干扰。我们将介绍RNAA、辐照前分离和浓缩技术。

### 2. 放射化学分离

RNAA研究环境样品和生物样品时使用过22种放射化学分离程序,Pietra等<sup>[1]</sup>已作过评述。这些分离程序把待研究元素分离成一些组,能够测定样品中所含的50种元素之多;也能设计成只测定某些特定元素。Möbius等讨论了用非常稀释的液体进行分离时的一些有关问题,并给出了用于超铀元素分离的程序。Blotcky等提出辐照前处理的若干问题,指出聚乙烯容器适合贮放样品,样品

是直接贮放还是冻干贮放取决于待确定的元素。Parr讨论了在用放射化学分离前样品溶解过程中,象As、Hg、Sb和I这类挥发元素的丢失。Tonouchi估计,在辐照前生物样品加工过程中,Cs的丢失可高达30%。Turel提出了测定Au的新方法,Miyata提出了用于测定Cu、Mn和Zn的RNAA方法。

### 3. 分子活化分析

在分子活化分析方法中,辐照前分离能够标征分子形式中的元素。Blotcky等已用此法同时测定了尿中的亚硒酸盐和三甲基硒代酸盐离子。用TLC分离核苷酸和用PAGE分离蛋白质含有象<sup>55</sup>Mn、<sup>151</sup>Eu或<sup>164</sup>Dy这类可活化核的标记物就能够分离出分子种类,然后用中子对化合物进行辐照和用自动射线照相法进行探测。Stone进行了有益的探索,他提出了用PAGE标征生物大分子和用INAA探测通常与蛋白质相连接的一些金属元素的方法。

## 二、仪器中子活化分析(INAA)

### 1. 辐照束流源

近几年来,很短的或脉冲反应堆辐照的应用,成了相当热门的话题。Grass等<sup>[2]</sup>对地质样品和空气悬浮微粒进行了分析。他在短时活化分析中探测的示踪剂放射性核素,

其半衰期为亚秒到20秒。Bode描述了用于短半衰期放射核素测量的微机控制装置。Westphal提出了用于很高计数率的 $\gamma$ 射线谱仪和得到高分辨率的新方法。Truglio用INAA研究多种生物的和环境的标准,并用于确定根据短时产物放射性核素进行INAA的探测极限,此法的总分析时间仅用1.5秒到190秒。Nielsen通过半衰期20ms的 $^{12}\text{B}$ 来测定NBS材料和肥料中的B。Huang用中子辐照产生的短寿命放射性核素,研究混合扩散系统中的杂质剖面。Parry把短寿命放射性核素测量中使用本征Ge探测器和同轴Ge(Li)探测器这两种情况进行了比较。用44种元素进行的对比研究表明,在用Ge平板探测器测量X射线和低能 $\gamma$ 射线时,只是对Br、Rh、Nd和Nb的情况灵敏度才有明显的提高。

James使用得克萨斯州立大学的TRIGA研究堆得到快传输堆脉冲。他讨论了脉冲形状的变化、快样品传输系统的设计和结构以及采用脉冲方法时INAA的增强因子。对于半衰期短于42秒的产物放射性核素来说,增强因子大于1。用分析几个环境样品和参考标准的方法,对上述方法进行了检测。Grass使用短时稳态和脉冲辐照研究参考标准物质和环境样品,用延迟中子计数测定U,用测量20ms的 $^{12}\text{B}$ 测定B,用对C浓缩后和测量7.8s的 $^{197\text{m}}\text{Au}$ 测定Au,而用测量20ms的 $^{24\text{m}}\text{Na}$ 测定Na。

Garg等<sup>[3]</sup>开创了同位素中子源用于INAA的探索。Nascimento用 $21.1\mu\text{g}^{252}\text{Cf}$ 源研究一些动物的微量元素补充。Krishnan用两个 $100\mu\text{g}^{252}\text{Cf}$ 源测定活体中的Ca。Nomai用低通量中子辐照矿物,用INAA测定矿物中的痕量杂质。

## 2. 单比较核素标定法

这种方法的进展引人注目。群体 $K_0$ 标定法实质上是一种根据活化分析基本方程而来的吸收标定方法。核数据的不可靠性有时与复合核常数有关,对绝大多数元素而言 $K_0$ 的测定精度为5%。Corte研究了 $K_0$ 标定法的精

度和可使用性、非1/E超热通量分布、计数参数、辐照期间通量的波动和其它有关因素。他们在 $K_0$ 法数据简化和探测效率计算方法方面都取得突出进展。他们改进了中子计量学应用中的 $^{94}\text{Zr}$ 和 $^{96}\text{Zr}$ 的核数据,重新测定 $^{97}\text{Zr}$ 的半衰期为 $16.744 \pm 0.011$ 小时。Hien用反应堆热中子测定10种元素的 $K_{0,\text{Au}}$ 因子。在评价计算中子谱中Koyama把U、Sb、Cr、Co和Lu用作监测器。Nelson提出了完整的INAA方案,已经把PC型微机用于单放射性核素的测量。

## 3. 仪器和软件

在INAA所用的仪器中,Wogman已把 $^{252}\text{Cf} - ^{235}\text{U}$ 燃料的亚临界中子倍加器用于活化分析,曾使用过的通量密度达 $10^9$ 中子/厘米<sup>2</sup>·秒。该系统还使用Ge(Li)和HPGe探测器以及反符合屏蔽。用该系统已测量过环境样品中的65种以上的元素,在有些情况下精度已达亚 $\mu\text{g/g}$ 的水平。Garmann已研究出在地质学样品的 $\gamma$ 谱中降低 $\beta$ 干扰的方法。Suzuki已推出用于INAA的新型 $\gamma$ 谱仪,Meyer已推出用于INAA的研测Sn和Ir的多参数符合谱仪。

在INAA所用的软件中,Bothe已推出用于计算元素浓度的基本程序,Grossman已把图解程序用于控制选定光子峰的分析 and 评价地质样品分析中的探测器的性能。Kennedy已研制出用于短寿命放射性核素活化分析的新系统,能够自动进行死时间校正。Nieschmidt推出的新系统使用了VAX计算机,能够进行偶然事件和符合计数叠加以及样品精密尺寸的校正。另外,许多软件已分别用于数据收集、康普顿本底测定和区分、 $\gamma$ 谱处理、反康普顿 $\gamma$ 谱仪以及半衰期不同的放射性核素间的分辨,都已取得了比较满意的结果。

## 4. 冷中子束的应用前景

由于冷中子束的能量较低,有效反应截面就较高。辐照装置距离较远和使用制导管,这就大大降低了快中子和 $\gamma$ 射线引起的本

底。尽管它主要用于瞬发 $\gamma$ 射线中子活化分析, Rembrandt已用于辐照和常规延迟活化分析探测。该法最广泛的应用是探测金属中的B和密封圈的涂层及其中的U。无论图解测定还是定量测定它都可以进行。图解分析时的空间分辨约为 $25\mu\text{m}$ 。它也能用于测定Li、N、S和O。最近Clarke还把INAA用于 $^3\text{He}$ 和 $^4\text{He}$ 的质谱测量,其中的 $^3\text{He}$ 来自 $^3\text{H}$ 的衰变, $^4\text{He}$ 气体来自中子与 $^6\text{Li}$ 或 $^{10}\text{B}$ 的反应。目前反应堆已成功用于测定人体血液中的Li和B、血液成分和一些生物样品。现在人们正跃跃欲试,考虑酝酿把其它的热中子( $n, \alpha$ )反应用于生物样品研究。

### 三、瞬发 $\gamma$ 中子活化分析 (PGNAA)

PGNAA也是八十年代中期非常活跃的领域之一,至今它在活体分析和在线分析中的应用已经相当广泛了。在Juelich核研究中心的FRJ-2反应堆上,已用冷中子装置进行了一系列探索实验。Lindstron<sup>[4]</sup>已很好地总结了业已取得的进展。

瞬发中子和瞬发带电粒子的活化分析都已发展成为研究地球外星际的远距离分析工具。用中子发生器和回旋加速器产生的直到78MeV能量的中子,已经用PGNAA测量了预期的行星成分。Hlavac<sup>[5]</sup>用14.6MeV中子轰击混凝土块样品,在中子非弹性散射后放出 $\gamma$ 射线,然后测量这些 $\gamma$ 射线的时间谱和能谱。在生物样品PGNAA中, Nicolaeu考虑了靶和束流的均匀性以及靶与探测器间的立体角。使用中子俘获瞬发 $\gamma$ 射线的 $\gamma$ 射线发射断层扫描方法,现在已经尝试用于得到样品中元素分布的两维重建。

在PGNAA的在线分析领域中, Watter-son讨论了用于矿石分析的许多方法。Votava进行了煤灰成分的测定, Arai提出了用 $^{252}\text{Cf}$ 源进行连续煤分析的装置。Yuan利用蒙特卡罗模拟模型,预测了在输送带上煤的

分析中非散射 $\gamma$ 射线的强度。Rainbow提出了如何把蒙特卡罗模拟用于PGNAA铁矿石分析系统。

在地质学研究中, PGNAA用于地质样品中选定稀土元素的测定,对B的分析最近也有报导。Spychala已把PGNAA尝试用于沉积物研究, Grigorev已用于海洋藻类的研究。最近, Underwood推出了一种新的地质钻井的测井工具,此时把5居里 $^{241}\text{Am}-\text{Be}$ 源用于测S。Riley用PGNAA测定硼硅酸盐玻璃中的B,而Nishikawa测量了高温炉内部的元素成分。Gordon用PGNAA研究海洋大气的悬浮微粒, Downey用 $^{252}\text{Cf}$ 中子源测定溶剂中的H。

### 四、超热中子活化分析(ENAA)

当今世界上许多研究用反应堆装置中,现在都有屏蔽辐照区域以便进行ENAA。尽管人们对Cd屏蔽辐照装置已有详细描述和研究,许多分析学家仍然把单个的辐照样密封在热中子过滤板上并在辐照后移开过滤板材料。由于在过滤板上感生的放射性水平过高,这对分析学家和反应堆操作人员都非常不利。今后的方向似乎是应用固定的、在堆芯的辐照管道。

Cd、B(象 $\text{B}_4\text{C}$ 和 $\text{Cd}+\text{B}$ 都可用作ENAA样品密封盒的过滤板, Okada已进行了比较研究。在经2至5分钟的反应堆辐照之后,用Ge(Li)探测器对约50种放射性核素进行了探测。实验发现,用Cd过滤板可以提高探测Ag、Au、I、In、Se、Sm、Sn和Yb的灵敏度,而用B或 $\text{B}+\text{Cd}$ 过滤板都可以改进探测As、Ba、Br、Mo、Ni、Rb、Sn、Sr、Zr的灵敏度。Chisela研究了使用 $\text{B}_4\text{C}$ 过滤板进行ENAA的有关问题,烧结物式和粉末过滤板的冷却都是合乎需要的。在含B过滤板中 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反应产物的累积,可能影响其后辐照中过滤板的重复使用。

Tian<sup>[6]</sup>系统研究了ENAA最佳辐照条件

的许多有关因素。Zaghloul 研究出一种 ENAA 的新方法, 使用单标准样品和小 Cd 样品来尽量减小与用大 Cd 辐照密封器有关的问题。人们现在正致力于对超热中子谱的累积和特点进行重要校正。在分析样品中核的中子吸收截面存在非重叠共振峰, Tokay 由此推出了一种用于 ENAA 的减小干扰的新技术。实际上使用合适的中子过滤板就能减小干扰。

Chisela 已报导了用 B<sub>4</sub>C 或 BN 过滤板进行生物样品 ENAA 的大量实验。Bellido 等进行了对煤的 ENAA 分析, 而 Atalla 已用热中子和超热中子的 NAA 测定了地质样品中的 21 种元素。

## 五、快中子活化分析(FNAA)

FNAA 最常用的方法, 至今仍然是利用高压倍加器产生 14 MeV 中子, 所用反应是  $^3\text{H}(\text{d}, \text{n})^4\text{He}$  反应。Fepelnik<sup>[7]</sup> 对 14 MeV 中子分析的灵敏度和有关干扰问题都进行了广泛的研究。Kondo 检测了用于 FNAA 的循环活化方法的适用性。他给出了对于 17 种不同元素的 28 种核素的灵敏度。Cecil 研究了应用  $^2\text{H}(\text{d}, \text{p})^3\text{H}$  反应的 FNAA。Schmidt 已经用高功率密封中子发生器通过  $^3\text{H}(\text{d}, \text{n})^4\text{He}$  反应得到  $6.5 \times 10^{12} \text{n/s}$ 。Pepelnik 给出了快中子截面的最新实验测量结果。

最近用 14 MeV FNAA 方法, Bahal 等分别测量分析了空气尘埃样品、岩石、矿石和土壤。对于煤和碳氢化合物中的一些主要元素, Randle 使用瞬发  $\gamma$  射线探测后继 14 MeV 中子活化分析进行了成功的检测尝试。Ehmann 使用几种不同的 14 MeV FNAA 方法, 测定了煤中有机束缚氧的含量。

FNAA 在工业中的应用日趋广泛。Toloyessy 等用于测定焊接工作环境的气溶胶、玻璃中 Al 的含量、玻璃板上 Si 膜的厚度, 也已用于自动分析肥料和食物中的 N、P、K 和 Si。另外还进行过特殊尝试, 就是利用来自

$^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$  反应的质子的质子径迹计数, 通过 FNAA 来测定聚合物中 N 的分布。

## 六、仪器光子活化分析(IPAA)

由于符合 IPAA 要求的高强度光子源的限制, 这种方法在 1986 年以后才崭露头角。在分析高纯度金属和标准材料的场合下, IPAA 和其它核分析方法的比较权衡, Segebade<sup>[8]</sup> 已有详细述评。实验发现, IPAA 特别适用于轻元素、Tl 和 Bi 的分析, 并且比 NAA 更容易得到合适的灵敏度。U 和 Th 光致裂变引起裂变碎片在 IPAA 中的干扰是个严重问题, Davydov 对此进行了深入研究。实验表明, 在测定 Au 和 Ag 时, 上述干扰是个重要的误差来源。现在已经提出了计算光致裂变对记录活性贡献的方法。

Ulin 用光子活化分析方法, 测定了活体中全身 O、N 和 C。在这些研究中使用了正电子发射体  $^{15}\text{O}$ 、 $^{11}\text{C}$  和  $^{13}\text{N}$  放射性核素, 这些核素是由来自 45 MeV 电子加速器的强 x 射线束诱发的。计算机曲线拟合算法已经用于解决来自分离的产物放射性核素各自的贡献。对于人体和动物的有关实验现正在继续深入之中。

Hollas 推出了 IPAA 的一种引人注目的新应用。该种 IPAA 根据计算延迟光致裂变  $\gamma$  射线, 进行重屏蔽可裂变物质的探测。实验中使用的韧致光子是由来自一个小直线加速器的 10 MeV 电子产生的。实验表明, 已能清楚分辨来自天然 Th、93% 丰度的  $^{235}\text{U}$ 、天然 U 和 93% 丰度的  $^{239}\text{Pu}$  的延迟  $\gamma$  射线谱。

总之, IPAA 的应用发展迅速。它已用于血液、环境样品、空中悬浮粒子、岩石、熔融石、土壤、沉积物、矿石和一些生物医学应用之中。Sato 已把 IPAA 用于测定人体肾脏中的 Br、Cd、Cu、Pb 和 Zr, 在该实验用 LEPS 探测器测量来自  $^{80\text{m}}\text{Br}$ 、 $^{107}\text{Cd}$ 、 $^{64}\text{Cu}$ 、 $^{203}\text{Pb}$  和  $^{89}\text{Zr}$  的 x 射线和低能  $\gamma$  射线。

## 七、带电粒子活化分析(CPAA)

测定轻元素是CPAA最为活跃的领域之一。Strijckmans和 Vandecasteele<sup>[9]</sup>评述了CPAA在测定金属、半导体、矿石和环境样品中轻元素、中等元素和重元素中的应用。Sisterson讨论了如何在靶内活化体积中达到非常精确的定位,描述了如何测量动物体中的Ca和小的化学样品及生物样品中的Ca/P摩尔比。现已进行了用CPAA测量眼睛中的血液流动,证明了此法的适用性和方便性。Von Wimmersperg用质子引起的核反应成功地进行了同位素测定。我们指出,CPAA用于B、O、N和C的测定都是很有吸引力的。Fukushima<sup>[10]</sup>已经系统研究和评价了辐照条件、化学分离和计数方法,以便把用CPAA测定C、N和O做到力求最佳化。Wauters认真考虑了CPAA期间23MeV质子处理矿石和环境样品时可能产生的误差。在He环境下用最小束流强度进行辐照是可取的,这样可以避免由于挥发而造成的系统误差。Diacco推出用<sup>18</sup>O离子束测量Be, Friedli提出用<sup>18</sup>O离子束通过<sup>9</sup>Be (<sup>18</sup>O, 2 $\alpha$ ) <sup>18</sup>O和<sup>32</sup>S (<sup>18</sup>O, t) <sup>47</sup>V反应测量Be和S。值得一提的是,Pham已把<sup>210</sup>Po $\alpha$ 粒子源用于测定多种样品中的Al、F和N。

Barrandon用质子CPAA和 $\alpha$ 粒子CPAA

两种方法研究古代冶金制品。Yagi成功测定了生物物质中的As、Mo、Sr、Ca、Fe、V、Zr、Zn和Ti。现在用 $\alpha$ 粒子也已测定了血液中的Cl、P、Ca和K,最近正致力于环境科学研究之中。CPAA已日益深入于各种工业应用之中。在半导体、合金、金属、机械部件、光学纤维和各种固态金属的研究之中,其发展正方兴未艾。

### 参考文献

1. R. Pietra et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 102(1)(1986)69
2. F. Grass et al., Nucl. Geophys. 1(3) (1987)253
3. A. N. Garg et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 98(1)(1986)167
4. R. M. Lindstrom et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 112(2)(1987)321
5. S. Hlavac et al., Nucl. Instr. and Meth. B28(1987)93
6. W. Z. Tian., J. Radioanal. Nucl. Chem. 103(4)(1986)225
7. R. Pepelnik, Nucl. Geophys. 1(3) (1987) 249.
8. C. Segebade et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 113(1)(1987)61
9. K. Strijckmans, C. Vandecasteele, Anal. Chim. Acta. 195(1987)141
11. H. Fukushima et al., J. Radioanal. Nucl. Chem. 112(2)(1987)415