

## NIST1577c 牛肝标准参考物质的多元素中子活化分析

肖才锦,倪邦发,田伟之,王平生,黄东辉,张贵英,  
刘存兄,聂 鹏,张海青,陈 喆,秦亚丽

(中国原子能科学研究院 核物理研究所,北京 102413)

**摘要:** 采用中子活化分析方法分析美国 NIST1577c 牛肝标准参考物质。利用中国原子能科学研究院重水反应堆对样品进行辐照,用高纯锗伽马谱仪对样品进行分析。采用有证标准物质 NIST1577、1577a、1632c 和 1633a 对牛肝样品分析进行质控,得到了参考物质的多元素分析结果。本实验测定的结果与 NIST 测定的结果在不确定度范围内一致。

**关键词:** 中子活化分析;标准参考物质;NIST1577c

**中图分类号:** TL816; O657.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7512(2009)03-0169-04

## Multielemental Analyzing of a Standard Reference Material NIST1577c by Neutron Activation Analysis

XIAO Cai-jin, NI Bang-fa, TIAN Wei-zhi, WANG Ping-sheng, HUANG Dong-hui,  
ZHANG Gui-ying, LIU Cun-xiong, NIE Peng, ZHANG Hai-qing, CHEN Zhe, QIN Ya-li  
(Department Nuclear Physics, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** The reference material NIST1577c was analyzed by neutron activation analysis. Multielemental concentrations were determined using relative method based on chemical standards, with  $k_0$  method as reference. NIST 1577, 1577a, 1632c and 1633a were used for quality control of 1577c. The results of multielemental concentrations for the reference materials were obtained and compared with NIST. The results of this experiment and that of NIST were consistent in the extension of uncertainty.

**Key words:** neutron activation analysis; standard reference material; NIST1577c

参考物质是批量制备的均匀、稳定物质,其中一种或多种物理或化学特性已经说明的不确定度测定。经认证机构认证的参考物质称之为有证标准物质。有证标准物质通常以基准方法认证,或是在不同的实验室以不同原理的分析方

法对元素含量进行测定后认证。中子活化分析以其高准确度多元素分析能力,在标准物质认证中使用频率最高<sup>[1-5]</sup>。中子活化用于对标准参考物质测定时,采用含量已知的单个或多元素化学标准与样品同时辐照,用相对法进行分析。相对

法 NAA 是标准物质认证的一种比较基准法<sup>[2-3]</sup>。 $k_0$ -NAA 法只需要一种核素作为比较器,结合热/超热中子注量率比( $f$ )监测器,就能同时测定多种元素的含量<sup>[6-8]</sup>。它是用中子活化分析标准物质时的一种备用方法。

美国国家标准局(NIST)20 世纪 70 年代制成的牛肝有证标准物质 1577 是生物样品痕量元素分析的重要质控物质。1577 是第一个经过认证的哺乳动物组织的标准物质,主要用于对生物组织中营养或诊断的关键元素和毒性元素的分析质控。1982 年被 1577a 取代,1991 年研制的升级产品 1577b 使用近 20 年后也已经用完。最近,NIST1577c 作为更新的版本推出,在国际各分析实验室测定。本实验室参与对这种新的标准物质的多元素测定,以检验本实验室的分析能力和水平。

## 1 实验方法

### 1.1 样品的制备

取 12 个牛肝 1577c 样品,每个样品约为 120 mg。其中 6 个样品用高纯聚乙烯膜口袋包装用于短照;6 个样品用铝箔包装用于长照。

NIST 标准参考物质 1577a、1632c 和 1633a 用于牛肝样品的分析质控。另外称取约 600 mg 牛肝 1577c 样品置于以无水  $\text{CaSO}_4$  为干燥剂的干燥器中干燥直至恒重,测定样品水分含量。

### 1.2 元素化学标准品的制备

用感量为百万分之一的微量天平准确称取适量高纯金属或光谱纯化合物,溶解后定量滴在滤纸上,烘干,用高纯聚乙烯膜包装,和样品一起供照射使用。高纯锆片和铁丝分别用于  $k_0$ -NAA 法的中子通量监测器和比较器。

### 1.3 辐照和测量

牛肝样品及其标准和质控样品的辐照在中国原子能科学研究院重水反应堆进行。

短照在水平孔道上进行,热中子注量率  $\varphi_{\text{th}}$  约为  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。热中子与超热中子注量率比( $\varphi_{\text{th}}/\varphi_e$ )约为 200。辐照时间为 30 s,辐照后分别经过 120 s 和 1 h 的衰变后进行测量。

长照在重水反射层孔道进行,热中子注量率  $\varphi_{\text{th}}$  约为  $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 $\varphi_{\text{th}}/\varphi_e$  约为 30。照射时间为 3 h,分别在 3、7 和 25 d 进行测量。其分析纲图列于表 1。

表 1 1577c 的中子活化分析纲图

| 注量率/ $(\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ | 照射时间 | $\varphi_{\text{th}}/\varphi_e$ | 衰变时间  | 测量时间/s | 测定元素                 |
|---|------|---------------------------------|-------|--------|----------------------|
| $1 \times 10^{13}$                          | 30 s | 200                             | 120 s | 700    | Cu、Mg、Cl、S、Ca        |
|   |      |                                 | 1 h   | 2 000  | Na、K、Br              |
| $4 \times 10^{13}$                          | 3 h  | 30                              | 3 d   | 600    | Na、K、Mn、Br           |
|   |      |                                 | 7 d   | 2 800  | Mo                   |
|   |      |                                 | 25 d  | 25 000 | Fe、Se、Rb、Zn、Co、Cs、Sb |

高纯锗  $\gamma$  谱仪(分辨率 1.75 keV,效率 48%)系统用于所有样品的  $\gamma$  射线测量。SPAN 软件用于  $\gamma$  能谱分析。ADVNA 法软件用于相对法和  $k_0$ -NAA 元素含量计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结果

短照时,牛肝样品和化学标准一起辐照。采用 Mn 元素化学标准作为中子注量率监测器,用于  $k_0$ -NAA 法的计算。长照采用高纯铁丝作为比较器,Zr 片作为  $\varphi_{\text{th}}/\varphi_e$  监测器。样品分析同时采用  $k_0$ -NAA 法和相对法 NAA 对元素含量

进行计算。牛肝样品经过无水  $\text{CaSO}_4$  的干燥,10 d 后至恒重,测定的水分含量为 2.0%。中子活化分析牛肝样品的分析结果列于表 2。此分析结果已经对水分含量进行了校正,是基于干燥样品的分析结果。由表 2 可知,本工作结果与 NIST 的 Zeisler 所测结果相符。

### 2.2 讨论

采用中子活化对牛肝样品进行分析的时候,要考虑生物样品中的磷对分析的影响。 $^{31}\text{P}$  俘获中子后生成  $^{32}\text{P}$ ,其半衰期为 14.262 d,为纯  $\beta$  衰变。这些  $\beta$  射线会对样品的测量贡献很高的本底,特别是对半衰期与之相近的元素。实际测量

表 2 NIST1577c 中子活化分析的元素含量

| 元素 | 含量/(mg · kg <sup>-1</sup> ) | 扩展不确定度   | NIST Zeisler 测定值 <sup>[9]</sup> | 扩展不确定度 <sup>[9]</sup> |
|----|-----------------------------|----------|---------------------------------|-----------------------|
| Br | 11.2                        | 0.22     | —                               | —                     |
| Ca | 126                         | 13       | 142                             | 5.5                   |
| Cl | 2780                        | 58       | 2840                            | 68                    |
| Co | 0.30                        | 0.006 6  | 0.310 4                         | 0.006 8               |
| Cs | 0.021                       | 0.001 2  | 0.022 2                         | 0.000 7               |
| Cu | 281                         | 6.2      | 283.9                           | 3.1                   |
| Fe | 198                         | 4.6      | 198.2                           | 3.0                   |
| K  | 10 600                      | 300      | 10 480                          | 114                   |
| Mg | 631                         | 16       | 640                             | 10                    |
| Mn | 10.3                        | 0.2      | 10.18                           | 0.10                  |
| Mo | 3.23                        | 0.087    | 3.20                            | 0.13                  |
| Na | 2 000                       | 40       | 1 996                           | 34                    |
| Rb | 35.5                        | 0.85     | 35.96                           | 0.47                  |
| S  | 7 400                       | 670      | 7 770                           | 160                   |
| Sb | 0.003 2                     | 0.000 61 | 0.003 06                        | 0.000 30              |
| Se | 1.63                        | 0.27     | 1.94                            | 0.04                  |
| Zn | 177                         | 3.5      | 180.0                           | 2.6                   |

时,可以在样品下面用聚乙烯吸收  $\beta$  射线,尽量减少其影响。P 贡献的本底对其他核素伽马射线贡献的本底在解谱的时候要认真考虑。需选取合适的本底计算方法。

对 Se 进行分析时, $^{74}\text{Se}(n,\gamma)^{75}\text{Se}$  俘获反应生成的特征  $\gamma$  射线为 264.7 keV,正好位于 $^{32}\text{P}$  贡献的陡峭本底斜坡上。常规的本底拟合方法可能会给峰面积的计算带来不小的误差。本工作采用几种不同的算法用计算机软件拟合和手算相结合,以提高峰面积计算的准确性。同时,由于 $^{75}\text{Se}$  的半衰期为 119.77 d,比 $^{32}\text{P}$  的半衰期长得多,因此在样品衰变 90 d 后对样品重新进行测量,此时 $^{32}\text{P}$  的干扰已经很小,Se 的测量准确性会有提高。对 Se 的分析还存在另一个重要问题, $^{75}\text{Se}$  衰变放出多条  $\gamma$  射线,而且级联很严重,采用  $k_0$ -NAA 法进行分析时,低架位测量时由于  $\gamma$  射线级联的影响,需要作级联校正。

#### 参考文献:

- [1] 田伟之. 中子活化分析[M]//中子物理学——原理、方法与应用. 丁大钊,叶春堂,赵志祥等编. 北京:原子能出版社,2001:859-940.
- [2] 田伟之,倪邦发,陈细林,等. 中子活化分析在当代无机痕量分析计量学中的作用: I. 相对法中子活

化分析(NAA)作为比较基准法资格的论证[J]. 核化学与放射化学,2004,26(3):129-140.

- [3] 田伟之,倪邦发,王平生,等. 中子活化分析在当代无机痕量分析计量学中的作用: II. 参量法 NAA: 相对法 NAA 的理想辅助方法[J]. 核化学与放射化学,2004,26(4):193-197.
- [4] 田伟之,倪邦发,王平生,等. 中子活化分析在当代无机痕量分析计量学中的作用: III. NAA 用于多元素取样行为的定量表征[J]. 核化学与放射化学,2005,27,(2):65-69.
- [5] 倪邦发,王平生,田伟之. 中子活化分析作为标准物质定值权威方法的研究[J]. 原子能科学技术,1996,30(5):462-468.
- [6] 倪邦发,商卫红,孙用均. 单比较器方法中的  $k_0$  值的测定及标准参考物质的分析[J]. 核技术,1986,(6):41-45.
- [7] 倪邦发,王平生. 中子活化分析大洋多金属结核标准物质的研究[J]. 岩矿测试,1997,16(3):170-173.
- [8] 曹雷,倪邦发,田伟之,等. 人发、小麦国家标准物质中超痕量稀土元素的 NAA 定值研究[J]. 原子能科学技术,2001,35(6):462-468.
- [9] Zeisler R, James WD, Mackey EA, et al. NAA characterization of the new bovine liver SRM[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2008, 278 (3): 783-787.