

大样品中子活化分析的理论依据和误差修正

张海青, 秦亚丽, 倪邦发, 田伟之, 王平生, 黄东辉, 张贵英,
刘存兄, 肖才锦, 孙洪超, 聂鹏, 陈喆

(中国原子能科学研究院核物理研究所, 北京 102413)

摘要:中子活化分析(NAA)是最重要的核分析技术之一。目前,国内和国际上绝大多数NAA实验室只能对小样品(mg~g或 μL ~mL)进行分析。本工作概要介绍大样品中子活化分析的原理,重点介绍了由于体积增大而带来的中子注量率自屏蔽、 γ 射线自吸收等修正因子的算法,以及对样品不均匀性的修正方法。

关键词:大样品中子活化分析;热中子自屏蔽; γ 射线自吸收;不均匀性

中图分类号:O657 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-6931(2010)10-1238-05

Theory and Error Correction for Large Sample Neutron Activation Analysis

ZHANG Hai-qing, QIN Ya-li, NI Bang-fa, TIAN Wei-zhi, WANG Ping-sheng,
HUANG Dong-hui, ZHANG Gui-ying, LIU Cun-xiong, XIAO Cai-jin,
SUN Hong-chao, NIE Peng, CHEN Zhe

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-50, Beijing 102413, China)

Abstract: Neutron activation analysis (NAA), as one of the most important inorganic trace analysis techniques, has been widely used in various fields. At present, however, it has been implemented only on relatively small sample sizes (typically, several hundred mg or μL) in all domestic and large majority of foreign NAA laboratories. In this paper, the necessity, the theory and the practice of large sample NAA (LSNAA) were briefly introduced. Corrections for thermal neutron self-shielding, γ -ray self-attenuation, and other factors involved in LSNAA were discussed.

Key words: large sample neutron activation analysis; thermal neutron self-shielding; γ -ray self-attenuation; inhomogeneity

反应堆中子活化分析可测定 60~80 个元素,探测极限通常处在 10^{-15} ~ 10^{-6} g 范围内。

近年来,中子活化分析以其高灵敏度、高准确度、非破坏性、无试剂空白污染和多元素同时分

析等优点广泛地应用于地球化学、宇宙学、环境科学、考古学、医学、材料科学和法医学等领域。目前,国内和国外大多数中子活化分析(NAA)实验室取样量范围通常只限于 mg~g 或 $\mu\text{L}\sim\text{mL}$ 量级。然而,当所分析的样品太过珍贵以至于不能破坏或样品过大又不便分(拆)解进行取样分析时,获取有代表性的 mg 量级的子样就成了一个难题。因此,需要建立用于直接分析大样品的方法,作为传统中子活化分析技术的重要补充。

迄今为止,对于高达 kg 或升级的较大样品的直接分析方法在分析界极为罕见。这主要是因为不论是入射的激发粒子(射线)还是出射的信号均需有很强的穿透能力,以使得它们在样品中的吸收减到最小。只有中子、电磁辐射和磁场可能满足这些要求。基于这些入射的激发粒子(射线)/探测信号的分析技术包括核磁共振(NMR)、X 射线荧光(XRF)、光子活化分析(PAA)和中子活化分析。由于激发粒子(射线)和作为探测信号的特征 X 射线被样品的强吸收能力而导致小的穿透深度,故 XRF 不适用于大样品分析。NMR 对于测定低原子序数元素($Z\leq 20$)可用,但对于更高原子序数的元素,需要非常强的磁场。另外两种活化分析技术(NAA 和 PAA),不论是入射的中子(或光子),还是出射的 γ 射线(或中子),均有足够强的穿透能力。其中,用 PAA 分析技术可同时测定几种元素,但由于活化截面很小,不能对多种元素进行高灵敏测定。NAA,特别是反应堆热中子活化分析,既有入射中子和特征 γ 射线的强穿透能力,又对多种元素有高的分析灵敏度,因此,大样品中子活化分析(LSNAA)有着很广的研究和应用前景。

1 LSNAA 技术的发展

1991 年,在维也纳举行的第八届活化分析现代趋势国际会议(International Conference on Modern Trends in Activation Analysis)上,Bode 等^[1]首次提出中子活化分析要挑战 kg 量级的样品,并提出建于代尔夫特反应堆工程研究所的专门用于测量大样品的设施建设方案。2007 年,另一个专门用于 LSNAA 的装置于希腊 GRR-1 落成^[2]。目前,国内尚无完整的

LSNAA 方案及测量装置。

2 数据处理方法

与传统 NAA 相比,无论是照射过程还是测量过程,样品体积的增大均引发了随之而来的一些问题。这些问题包括:在照射过程中,样品范围内的中子注量率梯度、热中子注量率在样品周围的下降和样品内的自屏蔽,超热中子的自热化效应,超热中子贡献的影响等;在测量过程中,样品内 γ 射线自衰减和样品的几何效应导致探测器对样品各点探测效率不同所带来的对特征 γ 射线发射率测定的影响,以及基体和(或)待测元素在样品中不均匀分布的影响等。

2.1 样品周围热中子注量率的下降和样品内中子自屏蔽效应的修正

在定量的中子活化分析中,需要知道照射过程中样品内部的中子注量率分布。但由于 LSNAA 所坚持的不破坏性原则,故不可能在样品内部放置注量率监测器进行测量,只能测量样品表面的中子注量率。

当样品基质的主要组成已知时,扩散方程为:

$$\nabla \cdot D(x, y) \nabla \cdot \varphi(x, y) - \Sigma(x, y)\varphi(x, y) = 0 \quad (1)$$

式中: D 为扩散系数; φ 为中子注量率; Σ 为宏观吸收界面; x, y 为相应点的坐标。

样品的扩散长度和扩散系数可计算得到,于是用扩散方程的数值解可计算出二维或三维几何的中子注量率分布,例如,使用 CITATION 程序。对圆柱体样品内部和周围的中子注量率分布的部分计算结果示于图 1^[3]。这里运用的中子扩散理论只适用于中子吸收能力不是很强的样品的计算^[1]。

从图 1 可见,与参考样品石墨相比,水样品内、外部的中子注量率均受到了干扰。

然而在很多情况下,这些参数是未知的,因此需要分析不同样品的扩散方程。文献^[3]给出了几种几何体的解法。这里仅讨论多种同心圆环介质扩散方程的解法(图 2)。

当 $\rho=R_N$ 处的注量率已知时,整个几何图形内的注量率分布可由式(2)所示的扩散方程计算:

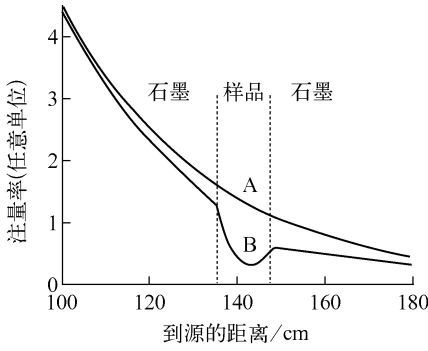


图1 置于石墨中的圆柱体样品内外中子注量率的受扰

Fig.1 Disturbance of fluence rate outside and inside cylindrical samples in graphite surrounding

A 表示石墨样品, B 表示水样品

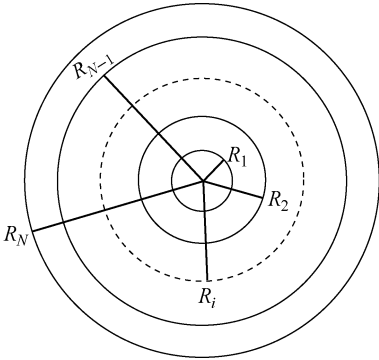


图2 N种同心圆环介质

Fig.2 Geometry with N concentric circular nonmultiplying media

$$\nabla \cdot D(\rho, \theta) \nabla \cdot \varphi(\rho, \theta) - \Sigma(\rho, \theta) \varphi(\rho, \theta) = 0 \quad (2)$$

式中: ρ 为某点的极径; θ 为该点的极角。

扩散系数 D 和宏观吸收截面 Σ 均与 θ 无关, 由分离变量法 $\varphi(\rho, \theta) = P(\rho)\Theta(\theta)$, 式(2)可写成:

$$\frac{\rho}{D(\rho)P} \cdot \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{D(\rho)dP}{d\rho} \right) + \frac{1}{\Theta} \cdot \frac{d^2\Theta}{d\theta^2} - \frac{\Sigma(\rho)}{D(\rho)} \rho^2 = 0 \quad (3)$$

求解式(3)中的 θ 相关部分, 得到式(4):

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} = -n^2\Theta \quad (4)$$

当以 $\theta=0$ 为对称轴时, 其解为:

$$\Theta_n(\theta) = \cos n\theta \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (5)$$

而 D 和 Σ 均是分段常数, 运用式(4), ρ 相关部分可化为:

$$\rho^2 \frac{d^2 P_i}{d\rho^2} + \rho \frac{dP_i}{d\rho} - \left(\frac{\Sigma_i}{D_i} \rho^2 + n^2 \right) P_i(\rho) = 0 \quad (R_{i-1} \leq \rho \leq R_i; i = 1, \dots, N) \quad (6)$$

式中: $R_0 = 0$ 。

式(6)的解是修正贝塞尔函数。代入 $L_i^2 = D_i/\Sigma_i$, 每种介质的计算结果可表示为:

$$P_{i,n}(\rho) = \alpha_{i,n} I_n \left(\frac{\rho}{L_i} \right) + \beta_{i,n} K_n \left(\frac{\rho}{L_i} \right) \quad (n = 0, 1, \dots; i = 1, \dots, N) \quad (7)$$

联立式(5)和(7)得:

$$\varphi_i(\rho, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\alpha_{i,n} I_n \left(\frac{\rho}{L_i} \right) + \beta_{i,n} K_n \left(\frac{\rho}{L_i} \right) \right] \cos n\theta \quad (8)$$

表面和边界条件如下。

1) 中子注量率和中子流在 $\rho=R_i (i=1, \dots, N-1)$ 边界处应是连续的, 运用函数 $\cos(n, \theta)$ 的正交性, 得如下结果:

$$\alpha_{i,n} I_n \left(\frac{R_i}{L_i} \right) + \beta_{i,n} K_n \left(\frac{R_i}{L_i} \right) = \alpha_{i+1,n} I_n \left(\frac{R_i}{L_{i+1}} \right) + \beta_{i+1,n} K_n \left(\frac{R_i}{L_{i+1}} \right)$$

及

$$\frac{D_i}{L_i} \alpha_{i,n} \frac{dI_n \left(\frac{R_i}{L_i} \right)}{d\rho} + \frac{D_i}{L_i} \beta_{i,n} \frac{dK_n \left(\frac{R_i}{L_i} \right)}{d\rho} = \frac{D_{i+1}}{L_{i+1}} \alpha_{i+1,n} \frac{dI_n \left(\frac{R_i}{L_{i+1}} \right)}{d\rho} + \frac{D_{i+1}}{L_{i+1}} \beta_{i+1,n} \frac{dK_n \left(\frac{R_i}{L_{i+1}} \right)}{d\rho}$$

2) 在边界 $\rho=R_N$ 处的注量率可认为是函数 $\cos(n, \theta)$ 的级数展开:

$$\varphi_i(\rho, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \gamma_n \cos n\theta \quad (9)$$

其中:

$$\gamma_n = \alpha_{N,n} I_n \left(\frac{R_N}{L_N} \right) + \beta_{N,n} K_n \left(\frac{R_N}{L_N} \right) \quad (n = 0, 1, \dots)$$

此式是解决本问题的关键。

文献[4]给出了两种矩形介质(一种包含在另一种之内)的扩散方程解法, 实际样品要复杂得多。

2.2 γ 射线强度的修正——对样品内 γ 射线自衰减和样品几何效应影响的修正

Jaegers 和 Landsberger^[5] 基于数学计算进行了自吸收修正。他们假定 γ 射线垂直于探测器表面入射。但是, 这种方法只有当源的尺寸与探测器的晶体尺寸相比可以忽略时, 或源与探测器间的距离远大于源的尺寸时才适用。另

外,还有一些条件也可能严重影响精度,尤其是当源的半径大于等于探测器晶体的表面半径时。

对于源半径大于探测器半径的问题,Zik-ovskiy^[6]对 Marinelli-Beaker 型源的自吸收和几何尺寸扩大所带来的影响做了修正,但只考虑了样品的体积和密度,未考虑样品的组成。

Bode 等^[7]得出一个适用于低能光子谱学的经验公式,利用同一放射核放出的不同种光子能量的相对强度来修正自吸收效应。对主要发射高能光子的放射核及只发射单能光子的放射核该公式则无能为力。

Galloway^[8]给出一个关于体源的光峰探测效率的半经验公式,并用此公式对源的自吸收和源内每个位置固体角的变化所带来的影响均进行了修正。该公式限于半径小于探测器半径的圆柱形体源,且必须与探测器同轴。

一个比较完善的理论是 Taczanow^[9]通过他的模型——中子和光子在 14 MeV INAA 中的自吸收给出的。该模型甚至考虑了探测器对源体积的响应函数。该理论中的唯一限制是假定所有光子均是从前表面进入探测器活性区(探测器晶体周围的材料未予考虑)。

以上方法均有缺陷。因此,需要建立一种更普遍的关于 γ 自衰减和体源效率的修正方法,而对样品的尺寸、形状、方位、源与探测器间的距离及源的基质组成等均无任何限制。

当放射性核素在样品中均匀分布时,绝对效率对探测器本身参数的改变是非常敏感的,但对相对效率则影响不大。因此,点源的探测效率 $\epsilon_{ps}(E_\gamma, x_0, y_0, z_0)$ 与体源的探测效率 $\epsilon_{vs}(E_\gamma, V, M(x_0, y_0, z_0))$ 之比则差别不大。修正因子 C_f 可表示为:

$$C_f(E_\gamma, x_0, y_0, z_0, V) = \frac{\epsilon_{ps}(E_\gamma, x_0, y_0, z_0)}{\epsilon_{vs}(E_\gamma, V, M(x_0, y_0, z_0))} = \frac{\epsilon_{ps}(E_\gamma, x_0, y_0, z_0)}{\frac{1}{V} \iiint_V \epsilon_{ps}(E_\gamma, x, y, z) e^{-\mu(E_\gamma)\lambda(x, y, z)} dV} \quad (10)$$

式中: $\epsilon_{ps}(E_\gamma, x_0, y_0, z_0)$ 是对能量为 E_γ 、位于 (x_0, y_0, z_0) 的点源的光峰探测效率; $\epsilon_{vs}(E_\gamma, V, M(x_0, y_0, z_0))$ 是对体积为 V 、质心为 $M(x_0, y_0, z_0)$ 的体源的光峰探测效率; $\mu(E_\gamma)$ 为线性衰减系数; $\lambda(x, y, z)$ 为 γ 光子离开样品前在样品

内部的穿行距离。

对非点源的修正因子 $C_f(E_\gamma, x_0, y_0, z_0)$, 计算过程为: 1) 对 $\epsilon_{ps}(E_\gamma, x_0, y_0, z_0)$, 在蒙特卡罗软件适用的能量范围内, 可用蒙特卡罗方法计算; 2) 关于线性吸收系数, 当源基质组成已知时, 可根据文献^[10]所描述的方法计算, 源基质组成未知时, 可由实验确定^[11]; 3) 方程中的三重积分可直接用高斯-勒让德方法计算, 也可用蒙特卡罗方法计算, 直接积分比蒙特卡罗方法快得多, 但因被积函数中某些参数的相关性会导致误差的增大, 而蒙特卡罗方法则避免了这一问题。

用所测到的峰面积乘以修正因子即得到均匀大样品对中子和 γ 射线衰减的综合修正值。

2.3 均匀大样品(体源)中中子和 γ 衰减的综合修正因子

对均匀圆柱体, 文献^[4]给出中子和 γ 射线自衰减这两种效应的综合修正因子。

当该圆柱体相对于探测器表面的中心坐标为 (x_0, y_0, z_0) 、且其主轴与 z 轴平行时, 有:

$$C_h(E_\gamma, x_0, y_0, z_0, V) = \frac{\epsilon_{ps}(E_\gamma, x_0, y_0, z_0)}{\frac{1}{V} \iiint_V \epsilon_{ps}(E_\gamma, x, y, z) e^{-\mu(E_\gamma)\lambda(x, y, z)} \Phi_{rel}(\rho, z) dV} \quad (11)$$

式中: $\epsilon_{ps}(E_\gamma, x, y, z)$ 为探测器对位于 (x, y, z) 点发出的能量为 E_γ 的 γ 射线的探测效率; V 为体源的体积; $\lambda(x, y, z)$ 为 γ 光子离开样品前在样品内部的穿行距离; ρ 为射线发射点相对于质心的水平距离; Φ_{rel} 为相对于质心的中子注量。算法如下:

$$\rho^2 = (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 \quad (12)$$

$$\Phi_{rel}(\rho, z) = \frac{\Phi(\rho, z)}{\Phi(\rho_0 = \sqrt{x_0^2 + y_0^2}, z = z_0)} = \frac{\Phi(\rho, z)}{\Phi_0} \quad (13)$$

2.4 基体和(或)待测元素在样品内不均匀分布的修正

如果样品不均匀, 中子和 γ 射线自衰减这两种效应的综合修正因子^[4]则为:

$$C_i(E_\gamma, x_0, y_0, z_0, V) = \frac{\epsilon_{ps}(E_\gamma, x_0, y_0, z_0)}{\frac{1}{V} \iiint_V \epsilon_{ps}(E_\gamma, x, y, z) e^{-\int_s^{\mu(E_\gamma, x, y, z)} ds} A(x, y, z) \varphi_{rel}^{inh}(\rho, z) dV} \quad (14)$$

式中: s 为 γ 光子在样品内部所走的路程; $A(x, y, z)$ 是(衡量)元素在样品内的分布函数,且 $\frac{1}{V} \iiint_V A(x, y, z) dV = 1$; $\varphi_{\text{rel}}^{\text{inh}}(\rho, z)$ 是与无样品时的参考中子注量率相比、不均匀样品中的中子注量率分布。

2.5 超热中子的干扰

超热中子共振积分因核素而异而给理论计算带来很大的困难。因此,在反应堆照射大样品时,要充分考虑到这一因素。综合目前国内外的研究技术,解决方法是选择超热中子的影响小到几乎可以忽略的反应堆通道照射^[4]。如果不能满足这一要求,则只能用来分析超热中子共振积分与热中子截面相比小到可忽略的那些待分析核素。

3 结束语

本文介绍了国际上LSNAA数据处理中的一些修正方法,包括中子注量率自屏蔽、 γ 射线自吸收及对样品不均匀性的修正方法,但中子注量率梯度的影响、照射过程中的超热中子带来的干扰、中子自热化带来的影响等方面仍需完善和改进。不仅在计算方面,在照射和测量系统方面,也需要进一步分析和探讨。有关这些方面的工作,将在新建的中国先进研究堆上进一步进行研究。

参考文献:

[1] BODE P, OVERWATER R M W, de GOEIJ J J M. Large-sample neutron activation analysis: Present status and prospects[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1997, 216(1): 5-11.

[2] TZIKA F, STAMATELATOS I E, KALEF-EZRA J. Neutron activation analysis of large vol-

ume samples: The influence of inhomogeneity [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2007, 271(1): 233-240.

- [3] FOWER T B, FONDY D R, CUNNINGHAM G W. Nuclear reactor core analysis code: CITATION, Rev. 2, ORNL-TM-2496[R]. USA: Oak Ridge National Laboratory, 1971.
- [4] OVERWATER R M W. The physics of big sample instrumental neutron activation analysis[R]. Delft; Delft University of Technology, 1994.
- [5] JAEGERS P, LANDSBERGER S. SELFABS: A PC computer code for the determination of the self-absorption fractions of gamma-rays for neutron activation analysis[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 1990, 44: 479-483.
- [6] ZIKOVSKY L. A computer program for calculating Ge(Li) detector counting efficiencies for Marinelli-Beakers[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1989, 132(1): 153-158.
- [7] BODE P, de BRUIN M, KORTOVEN P J M. A method for the correction of self-absorption of low energy photons for use in routine INAA[J]. J Radioanal Chem, 1981, 64(1-2): 153-166.
- [8] GALLOWAY R B. Correction for sample self-absorption in activity determination by gamma spectrometry[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res A, 1991, 300: 367-373.
- [9] TACZANOWSKI S. Neutron and gamma-ray attenuation effects in 14 MeV neutron activation analysis[J]. Nucl Instrum Methods, 1977, 144: 299-304.
- [10] ROBINSON J W. Handbook of spectroscopy: Vol. I [M]. Cleveland, Ohio: CRC Press, 1974.
- [11] DUDERSTADT J L, HAMILTON L J. Nuclear reactor core analysis [M]. New York: John Wiley & Sons, 1976.