

# 仪器中子活化分析技术在氚靶靶膜 材料分析中的应用

李梅, 徐存礼, 刘国平, 王小坤

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 采用仪器中子活化分析技术 (INAA) 对中子发生器用氚靶的靶膜材料 Ti、Y 中的 12 种杂质元素进行了分析。对实验结果中存在的问题进行了讨论, 计算了实验条件下各杂质元素的检出限, 用作质控标准的国标物质测量值与推荐值的相对标准偏差 (RSD)  $\leq \pm 10\%$ 。

**关键词:** 中子活化分析; 氚靶; 钛; 钇

中图分类号: TL33 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931 (2010) S0-0559-04

## Applications of Instrument Neutron Activity in Film Material of Tritide Targets

LI Mei, XU Cun-li, LIU Guo-ping, WANG Xiao-kun

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Twelve trace impurity elements in metal titanium and yttrium were determined by instrument neutron activity analysis (INAA), which are used as the tritide film materials of the neutron generator. Some problems in experiment were analysed. The detection limit (DL) values were calculated. The measurement results for standard reference material show that the determined values are almost accordant with the recommended value, with RSD not more than  $\pm 10\%$ .

**Key words:** neutron activity analysis; tritide target; titanium; yttrium

密封中子管是一种常用的中子发生器, 已广泛应用于冶金、生物化学、中子治疗、石油勘探等诸多领域。而氚靶作为中子发生器的关键部件, 在使用过程中, 要求其具有较高的氚密度和热稳定性; 在贮存过程中, 要求靶膜具有好的固  $^3\text{He}$  的能力; 在遭受振动和冲击情况下氚靶应具有低的掉粉率。为获得满足上述要求, 尤其是高固氚能力、低掉粉率的氚靶, 人们在靶膜材料、优化靶膜的结构参数和制靶工

艺方面进行了多年探索。

常用的吸氚膜材料是钛和锆, 此外, 铪及铪、钇、镧等稀土元素也可用作吸氚膜材料。作为过渡金属的钛, 是迄今为止所发现的吸氢密度最高的单质金属材料, 钛的价格便宜, 钛膜制备较为容易, 它常用作中子发生器用氚靶的吸氚膜材料<sup>[1]</sup>。

对于靶膜材料, 它的纯度将直接影响到氚靶吸氚贮氚以及固  $^3\text{He}$  的能力, 因此, 在使用

收稿日期: 2010-07-07; 修回日期: 2010-09-02

基金项目: 中国工程物理研究院 42105 基金资助项目

作者简介: 李梅 (1978—), 女, 陕西岐山人, 助理研究员, 放射化学专业

前必须对靶膜材料中的杂质元素进行分析。铪、铪等材料,仪器中子活化分析法(INAA)具有特别的优势,基体材料活化后半衰期很短,不对分析产生干扰,且无需对样品进行溶解分离,分析步骤简单<sup>[2]</sup>。因此,本文采用INAA法对铪和铪两种靶膜材料中的杂质元素进行了分析。

## 1 试剂与仪器

用于配制标准溶液的 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 均为光谱纯, $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 的纯度 $\geq 99.9\%$ , $\text{CeO}$ 纯度 $\geq 99.99\%$ , $\text{TaO}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 均为高纯试剂,实验采用的硝酸、硫酸等试剂为优级纯,实验用水为二次蒸馏水,国家标准参考物质07312、07313均购自国家标准物质研究中心。

TG128精密天平,感量0.02 mg,上海天平仪器厂;同轴型高纯锗 $\gamma$ 谱仪,相对探测效率70%,分辨率1.85 keV ( $^{60}\text{Co}$ , 1.33 MeV),分析软件为 grammavision 32。

## 2 实验方法

### 2.1 样品和标准的制备

铪和铪为薄片状金属,厚度约为1 mm,铪样品每片约180 mg,铪样品每片约50 mg,随机选取上述样品,用丙酮、稀酸清洗表面,经二次蒸馏水反复冲洗、晾干,准确称量,用高纯铝箔包裹。

准确称取各待测元素的氧化物,用酸加热溶解配成各元素的标准浓溶液,制靶前按照活化后各放射性核素半衰期的长短,分别配成短照混合标准溶液和长照混合标准溶液。将制备好的标准溶液定量滴在3层约 $\phi 5$  mm的新华定量滤纸上,红外灯下烘干,短照标准封于聚乙烯薄膜中,长照样品用高纯铝箔包裹。所使用的高纯铝箔及聚乙烯薄膜事先用丙酮和蒸馏水反复浸泡、冲洗干净后,晾干使用。

分析质量控制标准选用我国一级标准物质 GBW-07312 及 GBW-07313。

### 2.2 入堆辐照

将制备好的样品和标准夹心式排列,用铝箔包裹,置于高纯铝罐中,氩弧焊封,充氦检漏;送入反应堆照射,采用水平孔道,中子注

定,常用的方法有 ICP-AES、AAS 等,但对于量率约 $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,实验参数列于表1<sup>[4-5]</sup>。

表1 实验条件

Table 1 Condition of experiment

样品	照射时间/h	冷却时间/h	分析元素
金属铪	2	5	Er、La、Ho、Pr、Gd
	10	48	Ta、Lu、Ce
金属铪	5	5	Mn、As、W
	20	48	Ta、Sb

### 2.3 $\gamma$ 能谱测量及数据处理

样品和标准经冷却后,在同一几何条件下进行 $\gamma$ 谱测量,采用相对法分析。对任一样品,有上下两个标准,分析时选用两个标准的平均值。该实验条件下,待测杂质元素的探测极限采用Curie公式<sup>[6]</sup>计算。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 铪金属中杂质元素分析

INAA法同时测得金属铪中7种杂质元素的含量,结果列于表2。实验表明,铪样品中含有较高的Ta元素,这可能是金属在熔炼过程中,坩埚中所含的Ta元素引起的沾污。其它杂质均为稀土元素,铪属于重稀土元素,在其提炼纯化过程中,很难与其它稀土元素完全分离。

表2 铪样品中杂质元素含量分析结果

Table 2 Concentrations of impurity elements in yttrium

元素	元素含量( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	相对标准偏差/%
Er	19.6 $\pm$ 1.09	5.56
Ho	10.3 $\pm$ 0.47	4.5
Lu	3.27 $\pm$ 0.09	2.83
La	27.8 $\pm$ 1.07	3.83
Pr	1.7 $\pm$ 0.09	5.36
Gd	24.4 $\pm$ 1.45	5.95
Ta	4 320.7 $\pm$ 182.7	4.17

基体的核反应为 $^{89}\text{Y}(n, \gamma)^{90}\text{Y}$ , $^{90}\text{Y}$ 为纯 $\beta^-$ 发射体,虽不影响其他 $\gamma$ 射线的测量,但在测量时其产生的韧致辐射会引起系统死时间的增

大，导致峰形变坏，因此，在实验中加了厚度约为 3 mm 的有机玻璃吸收片，死时间从原来的 40% 降至到 10%，减少了韧致辐射所产生的影响。

测定 Gd，可以利用  $^{152}\text{Gd}(n, \gamma)^{153}\text{Gd}$  以及  $^{158}\text{Gd}(n, \gamma)^{159}\text{Gd}$  核反应<sup>[3]</sup>，若选用测量  $^{153}\text{Gd}$ （半衰期为 242 d），则需进行长时间的照射。但样品中还含有一定量的 Ta 杂质元素，长照后其活化生成  $^{82}\text{Ta}$  活度较强，导致测量死时间过大，峰形变宽变坏，此外， $^{182}\text{Ta}$  的 100.11 keV 能峰还会对  $^{153}\text{Gd}$  的 97.5 keV 和 103.2 keV 峰产生影响。因此，对于 Gd 元素的测量，实验选用短时间照射测量  $^{159}\text{Gd}$ （半衰期为 18.6 h）的 363.56 keV 能量。

### 3.2 金属钛中杂质元素分析

实验同时测定了金属钛中 5 种杂质元素的含量。其中，Sb、As、Ta 元素的分析结果列于表 3。5 个平行样品中 Mn、W 元素的分析结果列于表 4。

表 3 钛样品中 Sb、As、Ta 元素含量分析结果

Table 3 Concentrations of Sb, As, Ta in titanium

元素	元素含量/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	相对标准偏差
As	1.54±0.09	5.8%
Sb	0.59±0.02	3.4%
Ta	10.80±0.62	5.8%

表 4 钛样品中 Mn、W 元素分析结果

Table 4 Concentrations of Mn, W in titanium

元素	平行样测定结果/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )				
	1#	2#	3#	4#	5#
Mn	4.47	7.04	2.85	1.13	3.33
W	8.86	2.17	1.40	1.52	1.24

在平行样的测定中发现，Mn、W 两元素所测数据的离散程度较大，导致此现象的原因可能有两点：1) 堆内中子通量的梯度较大，样品和标准受到了不同通量的照射，导致待测核素的活化程度不同；2) 样品中的 Mn、W 元素的分布存在不均匀的现象。由于本实验采取的辐照方式为夹心式，即标准 1/样品 1/标准 2/样品 2/标准 3，为验证堆内中子通量对测量的影响，表 5 列出了其中 1 组实验数据，4 个标准间  $^{187}\text{W}$

核素的计数率基本平行，其标准偏差 < 1.5%，这表明中子通量的不均匀性带来的影响不大。但对于夹在标准中间的 3 个平行样，每 mg 样品活化生成的  $^{187}\text{W}$  的量其标准偏差却高达 113.75%，从而表明样品中 W 元素存在不均匀的可能。Mn 元素与 W 元素分析结果相同。

表 5 标准及样品中 Mn、W 元素的活化比较

Table 5 Comparison of Mn, W elements between standards and samples

	$^{187}\text{W}$ 比放射性/( $\text{s}^{-1}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ )	$^{56}\text{Mn}$ 比放射性/( $\text{s}^{-1}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ )
标准 1	12.06 (1.01%)	8.90 (1.83%)
标准 2	11.93 (-0.08%)	9.20 (5.26%)
标准 3	11.98 (0.34)	8.33 (-4.69%)
标准 4	11.79 (-1.26%)	8.53 (-2.40%)
样品 1	0.106 (113.75%)	0.037 (-11.9%)
样品 2	0.026 (-48%)	0.064 (52.4%)
样品 3	0.017 (-66%)	0.024 (-42.9%)

### 3.3 国标参考物质测定结果

辐照测量样品的同时，进行标准参考物质中 La、Lu 等各元素含量的分析，仅 Er 元素的测量值与推荐值的偏离达到 14%，其它元素吻合较好（图 1）。由于钛样品中 As 元素的分析比对标准未采用 As 的高纯氧化物，而采用的国标物质中的 As 元素，因此，未能给出 As 元素的测量值。

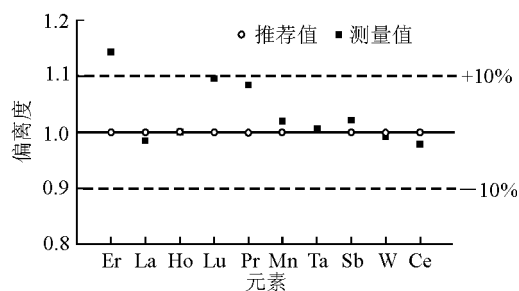


图 1 标准参考物质中各元素测量值与证书推荐值的比较

Fig 1 Comparison of elements concentration in standard reference materials

between measurement value and certificate value

### 3.4 探测极限

用 Curie 公式计算了该实验条件下各杂质

元素的探测极限, 结果列于表 6。元素的探测极限不仅与反应堆的照射条件、测量条件、待测元素固有的核性质有关, 而且与样品中共存元素活化后产生的射线干扰程度密切相关。在本实验中, 堆照位置存在较少份额的快中子, 钛活化后产生了一定量的  $^{47}\text{Sc}$  和  $^{48}\text{Sc}$ , 对本底水平存在一定的影响, 但总体而言, 各元素的检出限基本处在  $10^{-8}$  g, 满足 INAA 痕量分析的水平。此外, 各元素的分析结果均处于探测限以上, 从而证明了测量结果的有效性。

表 6 各元素的检出限

Table 6 Detection limits of impurity elements

元素	检出限/g	元素	检出限/g
Er	0.192	Ho	0.038
La	0.008	Pr	0.041
Lu	0.049	Gd	0.652
Ta	0.081	Mn	0.022
As	0.049	Sb	0.032
W	0.015	Ta	0.097

#### 4 小结

实验同时测定了钛和钷两种靶膜材料中的 12 种杂质元素的含量。结果显示, 钷材中 Ta 元素的含量较高, 达到 0.43%; 钛材中 Mn、W 元素的分布可能存在不均匀的现象; 作为质控的两种国标物质的测定结果与证书推荐值吻合较好; 大多数元素的检出限处在  $10^{-8}$  g。INAA 无需建立化学分析流程, 可多元素同时测定, 操作简便, 可作为靶膜材料分析的常规

检验方法。

#### 参考文献:

- [1] 罗顺忠, 杨本福, 龙兴贵. 中子发生器用氚靶的研究进展[J]. 原子能科学技术, 2002, 36 (4/5): 290-296.  
LUO Shunzhong, YANG Benfu, LONG Xinggui. Research progress on tritide target in neutron generator[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2002, 36(4/5): 290-296(in Chinese).
- [2] 施立群, 周筑颖, 赵国庆. Ti、Mo 合金薄膜的储氢特性和抗氢脆能力[J]. 金属学报, 2000, 36 (5): 530-534.  
SHI Liqun, ZHOU Zhuying, ZHAO Guoqing. Hydrogen storage and hydrogen embrittlement of Ti-Mo alloy films[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(5): 530-534(in Chinese).
- [3] 侯小琳, 张永保. 中子活化法测定铝材料中杂质元素[J]. 岩矿测试, 1994, 13 (4): 269-273.  
HOU Xiaolin, ZHANG Yongbao. Determination of impurity elements in aluminum by neutron activation[J]. Rock and Mineral Analysis, 1994, 13(4): 269-273(in Chinese).
- [4] 核素图表编制组. 核素常用数据表[M]. 北京: 原子能出版社, 1977.
- [5] 马崇智. 放射性同位素手册[M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [6] 霍斯特 J, 德索埃脱 D, 吉布尔斯 R. 中子活化分析[M]. 北京: 原子能出版社, 1978, 307-311.