

文章编号: 0253-9950(2004)03-0129-12

中子活化分析在当代 无机痕量分析计量学中的作用 · 相对法中子活化分析(NAA)作为比较基准法资格的论证

田伟之, 倪邦发, 陈细林, 王平生,
张兰芝, 黄东辉, 刘存兄, 张贵英, 刘立坤

中国原子能科学研究院 核物理研究所, 北京 102413

摘要:从三个方面讨论了 NAA 在现代无机痕量分析计量学中的地位和作用: (1) 相对法 NAA 作为比较基准法资格的论证; (2) 参量法 NAA 作为相对法 NAA“辅助”方法的特殊功能; (3) NAA 在适用于微分析质量控制的新一代标准物质表征中的作用。作为首篇, 本文对 NAA, 特别是纯仪器 NAA(INAA) 的原理、不确定度和溯源性作一分析, 说明相对法 NAA 在当前最高水平上满足了“物质质量咨询委员会”(Consultative Committee for Amount of Substance, CCQM) 关于比较基准法的判据。举例分析了 NAA 的溯源性和不确定度, 进一步证明 NAA 的比较基准法资格, 并讨论了 NAA 作为比较基准法的优点、当前的适用范围和可能的未来进展。最后列出了几个有关的计量学术语的定义和国际规范。

关键词: 中子活化分析; 溯源性; 不确定度; 比较基准法

中图分类号: O657.4 **文献标识码:** A

近 30 年来, 无机痕量分析质量的长足进步, 主要得益于有证标准物质 (Certified Reference Material, CRM) 在分析质量控制中的广泛使用。自 1904 年美国颁布了第一个 SRM 4[°]m (低碳钢) (由于历史的原因, 美国国家标准局 (NBS, 现名 NIST) 认证的 CRM 仍称 SRM) 以来, 至今在全世界范围内已经生产和认证了数千种用于分析质量控制的各类 CRM。随着科技进步和全球化发展对物质质量可比性、溯源性要求的日益增长, 作为物质质量传递基准的 CRM 必将发挥更加重要的作用。

目前, CRM 存在的主要问题之一是痕量和超痕量元素标准值在数量和质量上的不足。对 175 种主要国际生物 CRM 的考察表明, 83 种天然存在元素中的 34 种没有不确定度好于 10 % 的标准值^[1] (值得注意的是, 这 34 种元素中的多数可用 NAA 测定)。由于在现有的生物 CRM 中找不到完整的稀土元素数据, 在国家重大基金项目“农用

稀土生态和毒理效应基础研究”开始之初, 不得不启动一个题为“国家标准物质 GBW08503 (小麦粉) 和 GBW09101 (人发) 中稀土元素认证”的子项目^[2]。

由于 NAA 的相对基体无关性和对多种痕量元素测定的高准确度, 该方法在参考物质 (Reference Material, RM) 认证分析中一直起着重要作用。初步统计表明, NAA 在参考物质认证中的使用的频度高达 30 % ~ 50 %, 居任何单一方法之首。然而迄今为止, NAA 尚未被承认为基准方法^[3] (Primary Method)。这一情况导致了如下的现实: 由于没有第二种“不同原理的方法”的结果, NAA 以高准确度测定的元素不能被认证; 或者, NAA 以高准确度测定的某些元素数据, 不得不与另一种“不同原理方法”得到的较低准确度的结果结合, 以较差的不确定度给出该元素的标准值。

本文给出了 ISO 对“权威法” (Definitive Method) 的定义和 CCQM 对“比较基准法”

收稿日期: 2004-01-05; 修订日期: 2004-06-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (19 975 078, 19 905 015)

作者简介: 田伟之 (1940 -), 男, 天津人, 研究员 (博士生导师), 核化学专业。

(Primary Ratio Method) 的说明。归纳起来,“基准法”(或“权威法”)的两个核心判据是:(1)分析结果可以溯源到 SI 单位;(2)分析结果具有最高的计量学质量(即最小的不确定度)。据此,本文将对相对法 NAA 的比较基准法资格作一论证。

1 中子活化分析的基本原理

反应堆中子活化分析是利用反应堆中子轰击待分析的样品,通过核反应使其中多种元素(每种元素的至少一种同位素)生成放射性核素,根据这些核素衰变过程中发射特征射线的性质和强度,对相应元素进行定性、定量分析。

1.1 定性分析

由于现代高分辨 Ge γ 射线谱仪的使用, γ 射线全能峰的能量已经成为核素鉴定的最重要(往往是唯一)依据。例如,Na 的定性鉴定是利用 Na 的唯一天然同位素 ^{23}Na (称之为靶核素)的如下核反应(称之分析反应)进行: $^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$ 。生成核 ^{24}Na (称之 Na 的指示核素)是一个 β - γ 放射核。活化样品的 γ 能谱中,1 368 (或 2 754) keV 峰的存在,可以作为 ^{24}Na 的指示,而峰强度(面积)是否按照 ^{24}Na 的半衰期衰减,则可作为该峰是否完全由 ^{24}Na 贡献的进一步验证。

为了确认产生 1 368 keV 峰的事件全部来自 ^{24}Na 衰变,需要仔细研究发射与 1 368 keV 相近能量 γ 射线的所有可能的其它核素(干扰核素)的存在。若这一干扰不能忽略,则需进行校正,以便得到纯粹由指示核素 ^{24}Na 贡献的 1 368 keV 峰计数率,这就是所谓的 γ 能谱干扰校正。

指示核素 ^{24}Na 除了由 Na 元素通过分析反应 $^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$ 生成外,也可能通过反应堆快中子引起的 $^{24}\text{Mg}(n,p)^{23}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Si}$ 和 $^{28}\text{Si}(n,\alpha p)^{24}\text{Si}$ 干扰反应,分别由 Mg、Al 和 Si 产生。 ^{235}U 的某些裂变产物与一些元素的指示核素相同,亦可能对这些元素的测定构成干扰。这些干扰反应对指示核素的贡献需要进行测定和必要的扣除,以得到纯粹由分析反应产生的指示核素,这就是所谓的核反应干扰校正。

1.2 定量测定

经上述两项校正后的分析峰计数率(A, s^{-1})与相应元素质量(m, g)之间的关系,可以用如下的活化公式表示:

$$A = (m/M) \cdot \theta \cdot N_A \cdot \varphi \cdot \sigma \cdot r \cdot \varepsilon \cdot S \cdot D \cdot C \quad (1)$$

式中, A 为分析峰计数率, s^{-1} ; m 为待测元素的质量, g ; M 为待测元素的相对原子质量; θ 为靶核素的同位素丰度; N_A 为阿伏伽德罗常数; φ 为样品接受的中子注量率, $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; σ 为分析反应的有效截面, m^2 ; r 为 γ 分支比; ε 为分析峰探测效率; S 为饱和因子, $S = 1 - e^{-0.693 t_i / T_{1/2}}$; D 为衰变因子, $D = e^{-0.693 t_d / T_{1/2}}$; C 为测量因子, $C = (1 - e^{-0.693 t_m / T_{1/2}}) / (0.693 t_m / T_{1/2})$ 。式中, t_i , t_d , t_m 分别为照射时间,衰变时间,测量时间; $T_{1/2}$ 为指示核素的半衰期(衰变常量 $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$)。

由于有关的核参数(如 σ) 准确度不高,以及某些实验参量(如 φ) 难于准确测定,式(1)很少在分析中使用。实际上,通常使用的是所谓“相对比较法”,即将已知量待测元素(称之标准)与样品在相同条件下照射和测量,从而可以对样品和标准中的待测元素分别列出式(1)。二者相比,约去完全相等的项(M, N_A, r 以及多数情况下的 S) 后,有如下的简单关系成立:

$$\frac{A_s}{A_u} = \frac{(m \cdot \theta \cdot \sigma \cdot \varphi \cdot \varepsilon \cdot D \cdot C)_s}{(m \cdot \theta \cdot \sigma \cdot \varphi \cdot \varepsilon \cdot D \cdot C)_u} \quad (2)$$

式中,下角标 s 和 u 分别表示标准和未知样品。

因而样品中待测元素的质量 m_u 可表示为:

$$m_u = \frac{m_s \cdot R(\theta) \cdot R(\sigma) \cdot R(\varphi) \cdot R(\varepsilon) \cdot R(D) \cdot R(C)}{R(A)} \quad (3)$$

式中, $R(X) = \frac{X_s}{X_u}$ 。

2 相对法 NAA 结果的溯源性和不确定度分析

式(3)中用于计算待测元素质量 m_u 的 8 个参量的溯源性和不确定度分析如下:

m_s : 标准中的待测元素质量以直接基准法测定,并经国家认证机构认证。使用的天平经国家标准砝码(与国际质量单位保持经常的比对和量值传递)校准。因而, m_s 的不确定度可以溯源到 SI 质量单位(kg)。

认证的标准溶液中元素浓度的不确定度可好于 0.2%,用于滴制标准的溶液重量不确定度可小于 0.2%,故 m_s 的相对标准不确定度可好于 0.3%。

$R(\theta)$: 几乎在所有情况下,靶同位素丰度在标准和样品中相等,故 $R(\theta) \approx 1$ 。在极特殊情况

下,个别元素,如 U, S 等靶核素,在标准和样品中同位素丰度不等,且未知,此时 NAA 不能进行元素测定。值得注意的是,对 19 种 NAA 可测定的单天然同位素元素 (F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Th), $R(\theta) \approx 1$, 而这些元素恰是同位素稀释质谱法 (IDMS) 难于测定的。两种核素分析方法有很好的互补性。

$R(\sigma)$: 绝大多数情况下, $R(\sigma) = 1$ 。当标准和样品接受的中子能谱不同时, $R(\sigma) \neq 1$ 。通常,这只在由某个(些)元素大的共振中子吸收截面导致明显的共振中子自屏蔽时发生。利用 Chernik-Vernon 公式可对样品(和、或标准)中所含元素的最突出的共振峰进行估计^[4]。估计的不确定度可用 SI 长度单位 m 表示。共振参数可参考文献 [5, 6]。由于这一估计的近似性,当共振中子注量率自屏蔽影响大于 1% 时,样品被认为不适于高准确度 NAA。

$R(\varphi)$: 多数情况下, $R(\varphi) = 1$ 。如下 3 种效应将使标准和样品接受不等的平均中子注量率,从而导致 $R(\varphi) \neq 1$: (1) 中子注量率的空间梯度; (2) 热中子注量率自屏蔽; (3) 超热中子注量率自屏蔽。它们引入的不确定度可分别以 SI 长度单位 m(对空间梯度), 以及长度和时间的单位 $m^{-2} s^{-1}$ (对中子注量率自屏蔽) 表示。

通过样品和标准间的“夹芯”监测器, 可对中子注量率梯度进行精确的测定和校正。校正后的残留不确定度可小于 0.1%。热中子和超热中子注量率自屏蔽因子可分别用 Zweifel 方程^[7] 和 Chernik-Vernon 公式^[4] 估计。此校正小于 1% 时, 校正后的残留不确定度 < 0.1%。否则, 样品不适用于作高准确度 NAA。

$R(\epsilon)$: 多数情况下, $R(\epsilon) = 1$ 。标准和未知样品在测量位置(几何)和(或) γ 射线自吸收上的差异, 可能导致 $R(\epsilon) \neq 1$ 。 $R(\epsilon)$ 的不确定度可用 SI 长度单位 m(对测量位置(几何)) 和 SI 时间单位 s(对射线自吸收, 放射性活度单位 $Bq = s^{-1}$) 表示。

测量位置(几何)的不确定度可以控制在 0.1%。 γ 射线自吸收依赖于样品组成、几何位置以及分析 γ 射线的能量, 可用 Hubbell^[8] 编制的各类无机和有机吸收体对 1 keV ~ 20 MeV γ 射线吸收系数表进行估计。标准通常由薄且轻的材料(如滤纸)制成, $E_\gamma > 100$ keV 时的 γ 射线自吸收可以忽略。在高准确度 INAA 中, 计算 γ 射线

自吸收应小于 3%, 以使校正后 $R(\epsilon)$ 的残留不确定度小于 0.1%。

$R(D)$: 此项不确定度由 t_d 和 $T_{1/2}$ 的不确定度传递, 二者均可用 SI 时间单位 s 表示。现代测量仪器均可达到 0.01 s 的记录时间间隔, 不确定度为 0.005 s(矩形分布) 或 0.003 s(折合为标准不确定度)。对 10 s 或更长的时间间隔(通常 t_i, t_d, t_m 均在此范围), 相对标准不确定度小于 0.03%(可忽略)。NAA 涉及的 69 种核素半衰期值的一个最新编评考察表明, 其中 55 种核素(包含了绝大多数 NAA 指示核素) 半衰期的相对不确定度 $U(T_{1/2})$ (或 $U(\lambda)$) 小于 0.15%^[9]。半衰期对 $R(D)$ 的不确定度 $U(R(D))$ 贡献为:

$$U(R(D)) = (\partial R(D) / \partial \lambda) \cdot U(\lambda) = \lambda t_d U(\lambda) = (\ln 2 \cdot t_d / T_{1/2}) \cdot U(\lambda) \quad (4)$$

式中, $T_{1/2}$ 为半衰期。当 $U(\lambda) < 0.15\%$, 且 $t_d / T_{1/2} \leq 1, t_d > 10$ s(测量时间短于半衰期, 大于 10 s) 时, $U(R(D)) < 0.1\%$ 。

$R(C)$: 此项的不确定度由 $T_{1/2}$ 和 t_m 的不确定度贡献。

$$U(R(C)) = (\partial R(C) / \partial T_{1/2}) U(\lambda) = 1 - (e^{-\ln 2 \cdot t_m / T_{1/2}} \cdot \ln 2 \cdot t_m) / (1 - e^{-\ln 2 \cdot t_m / T_{1/2}}) \quad (5)$$

当 $U(\lambda) < 0.15\%$, 且 $t_m / T_{1/2} \leq 1, t_m > 10$ s(通常测量时间短于半衰期、大于 10 s) 时, $U(R(C)) < 0.047\%$ 。

$R(A)$: 此项不确定度由样品和标准中待测元素分析峰计数统计和峰面积计算不确定度贡献。二者均可用 SI 时间单位 s^{-1} 表示。

计数统计不确定度是 NAA(和其他核分析技术)中不可避免的, 但可以精确定量表述, 且在一定范围内可以控制的一个不确定度组分。其解析表示为:

$$U(R(A)) = (C_p + 2 C_b)^{1/2} / C_p \quad (6)$$

式中, C_p 和 C_b 分别为净峰面积和峰下本底计数。对于一个在样品和标准谱中均有 250 000 个净计数和相对可忽略本底计数的分析峰, 计数统计不确定度小于 0.3%。

综上, 在有利条件下, 待测元素质量的相对标准不确定度可以保守地估计为:

$$U(m_w) = (U^2(m_s) + U^2(R(\theta)) + U^2(R(\sigma)) + U^2(R(\varphi)) + U^2(R(\epsilon)) + U^2(R(D)) + U^2(R(C)) + U^2(R(A)))^{1/2} = (0.09 + 0 + 0.01 + 0.01 + 0.01 + 0.01 + 0.01 + 0.09)^{1/2} \% =$$

$$0.23^{1/2} \% = 0.48 \%.$$

扩展不确定度(95 %置信度)为 0.96 %,基本上达到了目前唯一被承认的痕量分析基准方法——同位素稀释质谱(IDMS)的痕量分析水平。

根据 CCQM 定义,基准法是“具有最高计量学质量,其操作可以被完整地描述和理解,不确定度可以全面地以 SI 单位表示”的方法;比较基准法是“测量未知量与一个标准的比值,分析过程可以用一个测量方程全面地描述”的基准法。从以上分析可知,NAA 满足了溯源性要求。在有利条件下,亦满足了“最高计量学质量”的要求。因而,NAA 具备比较基准法的资格。

3 相对法 NAA 溯源性和不确定度分析举例

以本实验室对欧共体 IRMM 联合研究所(Institute of Reference Materials and Measurements (IRMM), Joint Research Centre (JRC), Geel, Belgium) Co-Al 合金参考物质中 Co 的 INAA 定值分析为例,对 NAA 的溯源性和在有利条件下可能达到的不确定度作一说明。

IRMM Co-Al 合金系列参考物质共 24 个,分为 3 组。Co 的质量分数分别为 1 % (C 组), 0.1 % (B 组) 和 0.01 % (A 组)。每组为 8 个样品,其中 4 个为 0.1 mm 厚的箔,另 4 个为 0.5 或 1 mm 直径的丝。样品辐照在中国原子能科学研究院重水反应堆进行。热中子注量率 $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 照射时间 4 h, γ 能谱测量使用 HPGe 谱仪(Canberra, 25 %, 2.0 keV), 峰分析使用 SPAN 软件和逐道加合两种方法计算。元素含量测定使用本实验室建立的相对法—— k_0 法兼容软件 ADV-NAA。

3.1 m_s 的不确定度

以国家一级标准物质 GBW 08613 (Co 在水溶液中) 作为 Co 标准溶液。Co 的质量分数为 995.4×10^{-6} , 相对标准不确定度为 0.05 %。准确称取约 30 mg Co 溶液于无灰滤纸, 低温烘干, 制成 Co 标准: Co (CRM)。天平读取不确定度为 10 μg , 相对标准不确定度为 $10/30000/\sqrt{3}$, 即 0.02 %。Co 标准中 Co 质量的相对标准不确定度为 $((0.05^2 + 0.02^2)^{1/2}) \%$, 即 0.054 %。

用两个不同厂家生产的电解 Co (标称纯度 99.999 %) 制备了两个“辅助”标准。以 HNO_3 腐蚀 Co 颗粒表面层, 以除去可能的表面污染和氧化层, 溶解 Co 于 HNO_3 , 制成合适浓度的 Co 标准

溶液, 定量滴于滤纸, 分别制成 Co 标准: Co (E1) 和 Co (E2)。以 NAA 比较三个标准, 结果为 Co (E1)/Co (CRM) = 1.001, Co (E2)/Co (CRM) = 0.999。从而进一步证实了 Co (CRM) 中 Co 的质量和不确定度。

3.2 $R(\theta)$ 的不确定度

靶核素 ^{59}Co 是 Co 的唯一天然同位素, 故 $R(\theta) \equiv 1$, 则 $U(R(\theta)) = 0$ 。

3.3 $R(\sigma)$ 的不确定度

照射位置的超热中子对热中子注量率比为 4.9 %。基于 $^{59}\text{Co}(n, \gamma)$ 反应最大共振峰 (132 keV, $9.700 \times 10^{-25} \text{ m}^2$) 的 Chernik-Vernon 公式估计, 丝状“C”组样品(热中子和超热中子注量率自屏蔽最严重的一组样品)的超热中子注量率自屏蔽因子小于 0.1 %。Co 标准 (Co 含量与“B”组样品相近) 的超热中子注量率自屏蔽因子更小。故此项不确定度的贡献可忽略。

3.4 $R(\varphi)$ 的不确定度

样品和标准之间的中子注量率梯度以高纯铁丝“夹心”监测。最大差别为 0.5 %。校正后的残留不确定度 < 0.03 % (校正的不确定度好于 6 %), 因而可以忽略。

用 Zwifel 方程^[6]和 Chernik-Vernon 公式^[4]分别计算了 Co 含量最高且样品体积最大的“C”丝样品的热中子和超热中子注量率自屏蔽因子, 结果为 0.15 %, 校正后的残留不确定度 < 0.1 %。

3.5 $R(\epsilon)$ 的不确定度

样品“A”和“B”在源至探测器距离为 240 mm 处测量。样品/标准测量位置的估计最大不确定度为 0.1 mm。折合效率不确定度(立体角不确定度)为 $0.2/240$, 即 0.08 %。转换为标准不确定度为 $(0.08/\sqrt{3}) \% = 0.05 \%$ 。样品“C”及相应的标准在源至探测器距离为 640 mm 处测量, 这一不确定度为 0.012 %。

直径 1 mm 铝丝(最厚的样品)对 ^{60}Co γ 射线 (1 173, 1 332 keV) 的平均透过率 > 99.3 %, 校正后的残留不确定度 < 0.07 %。

3.6 $R(D)$ 的不确定度

^{60}Co 半衰期为 $(1\,925.1 \pm 0.5) \text{ d}$ 。测量样品与测量标准的时间差小于 1 d。

$$\begin{aligned} U(R(D)) &= \ln 2 \times (t_d/T_{1/2}) \times U(T_{1/2}) \\ &= 0.693 \times (1/1\,925.1) \times (0.5/1\,925.1) \\ &= 0.9 \times 10^{-7}. \end{aligned}$$

3.7 $R(C)$ 的不确定度

每个样品或标准的典型测量时间为 40 000 ~ 50 000 s,即约 0.5 d。

$$U(R(C)) = [(1 - e^{-\lambda \cdot t_m}) \cdot \lambda \cdot t_m / (1 - e^{-\lambda \cdot t_m})] \cdot U(T_{1/2}) = 0.9 \times 10^{-7}.$$

3.8 R(A)的不确定度

样品测量中,⁶⁰Co 的 1 173 和 1 332 keV 峰积累计数超过 100 000,使计数统计不确定度小于 0.3 %。标准的峰计数累计超过 1 000 000,使计数统计不确定度小于 0.06 %。

峰面积用两种独立的方法计算(高斯拟合法

和逐道加法),由方法差估计的峰面积计算不确定度小于 0.2 %。

本分析不存在核反应干扰和 γ 能谱干扰问题。

由以上分析可知, m_u 总相对标准不确定度的保守估计为:

$$((0.054^2 + 0.1^2 + 0.1^2 + 0.07^2 + 0.31^2 + 0.2^2)^{1/2}) \% = 0.405 \%.$$

扩展不确定度($k=2$)为 0.81 %。

24 个 Co-Al 合金参考物质样品的 Co 测定结果列入表 1。

表 1 24 个 Co-Al 合金参考物质中 Co 的 INAA 结果
Table 1 INAA of 24 Co-Al alloy reference materials for Co

No.	样品形状 (Sample shape)	m/ mg	10 ⁶ w (Co)	No.	样品形状 (Sample shape)	m/ mg	10 ⁶ w (Co)
A27	0.1 mm 箔(Foil)	17.877	101.6(102.4)	B2	φ 0.5 mm(Wire)	20.033	1 016(1 020)
A28	0.1 mm 箔(Foil)	27.600	100.7(101.5)	B3	φ 0.5 mm(Wire)	21.110	1 016(1 020)
A25	0.1 mm 箔(Foil)	16.649	100.9(101.7)	B5	φ 0.5 mm(Wire)	20.514	1 009(1 013)
A24	0.1 mm 箔(Foil)	26.270	100.4(101.2)	B6	φ 0.5 mm(Wire)	20.093	1 007(1 011)
A12	φ 1 mm 丝(Wire)	21.012	101.4(102.2)	C26	0.1 mm 箔(Foil)	25.916	9 876(9 856)
A13	φ 1 mm 丝(Wire)	20.630	100.3(101.1)	C22	0.1 mm 箔(Foil)	23.147	9 847(9 827)
A14	φ 1 mm 丝(Wire)	20.183	103.8(104.6)	C20	0.1 mm 箔(Foil)	26.052	9 925(9 905)
A15	φ 1 mm 丝(Wire)	20.898	101.7(102.5)	C19	0.1 mm 箔(Foil)	24.335	9 919(9 899)
B23	0.1 mm 箔(Foil)	26.281	1 005(1 009)	C11	φ 1 mm(Wire)	21.317	9 787(9 748)
B28	0.1 mm 箔(Foil)	24.291	1 005(1 009)	C12	φ 1 mm(Wire)	21.162	9 896(9 856)
B29	0.1 mm 箔(Foil)	21.947	1 004(1 008)	C18	φ 1 mm(Wire)	27.879	9 940(9 900)
B30	0.1 mm 箔(Foil)	26.659	1 005(1 009)	C9	φ 1 mm(Wire)	21.614	9 952(9 912)

注(Note):括号中的值为 k_0 法计算结果,仅供参考(The data in parenthesis are calculated values by k_0 method)

4 相对法 INAA 在溯源性和不确定度方面的优势和局限性

4.1 特殊优势

(1) INAA 的非破坏性完全避免了痕量分析溯源链中最薄弱的一环——样品溶解过程中待测元素的可能丢失(吸附、胶体生成、不完全溶解等)或污染(容器、试剂、环境等)。

(2) 由活化粒子(中子)和测量辐射(γ 射线)对物质的强穿透能力以及对多种元素的高灵敏度和选择性决定的相对基体无关性,使得 NAA 成为唯一的适用于微克至公斤级样品量的非破坏多

元素分析技术。

(3) 在有利条件下,除计数统计以外的所有不确定度组分均可忽略(如上述 Co-Al 合金中 Co 的 NAA)。计数统计本身可以精确地定量测定,且可通过实验安排控制在一定范围内。

(4) 反应堆提供的高中子注量率,多种元素大的(n,γ)活化截面,以及现代 Geγ 谱仪的高探测效率,决定了 NAA 对多种元素测定的高灵敏度和精密度。

(5) 堆中子致核反应道的独一性((n,γ) 是对几乎所有元素的唯一反应道)和 Ge 探测器的高分辨率,决定了 NAA 优良的分析选择性。

(6) 绝大多数研究性反应堆孔道中子注量率的空间均匀性和时间恒定性,为分析的高准确度提供了重要前提。

(7) 宽范围指示核素半衰期(亚秒至若干年)允许这些核素分别在跟踪测量的数个能谱中灵敏地显示,大大简化了每个能谱的复杂程度,从而降低了能谱干扰和峰分析的不确定度。

(8) 同一个元素可以通过两个或更多个分析 γ 射线、指示核素或测量模式测定,相互对比可以探测并减小有关的系统不确定度,从而提供了可贵的自检功能。

(9) NAA 以元素的核性质为基础,与基于原子谱学和化学性质的所有其它分析方法有不同的不确定度来源。这一特性使 NAA 与其他方法在相互检验系统不确定度方面有极佳的互补性。

4.2 主要局限

(1) 标准和样品中靶核素的同位素丰度不同且未知(这是极个别的情况)时,由于失去了溯源能力,NAA(以及所有以核素为基础的分析方法)不能直接用于元素分析。

(2) 由于有关核参数差异极大,不同元素的分析灵敏度相差几个数量级。此外,给定元素的分析灵敏度亦强烈依赖于样品中共存元素的干扰。由于不能通过堆中子活化生成合适的放射性核素,某些元素(H,He,Li,Be,B,C,N,O,Ne,Si,P,Kr,Y,Nb,Te,Xe,Tl,Pb,Bi)不能以 NAA 进行高灵敏测定。因而,NAA 只对一定的基体/待测元素组合具有“最高的分析计量学质量”。实际上,这一点也适用于任何分析方法,包括所有已经认

定的基准方法。

5 NAA 作为比较基准法的当前适用范围和可能的未来扩展

如前所述,除了“样品和标准中靶核素同位素丰度相等或已知”这一前提外,NAA 无条件地满足基准法对“溯源性”的要求。然而对于“最高计量学质量”的要求,则只能在“有利条件下”方可满足。参考目前唯一承认的痕量分析基准方法,同位素稀释质谱(IDMS)的当前水平,假定将“最高计量学质量”量化为对痕量($<100\text{ mg/kg}$)元素测定的相对不确定度(置信度 95%)好于 1%,NAA 作为基准方法的限制条件大致为:(1) 样品和标准中待测元素靶核素的同位素丰度必须相同或精确已知(即 $R(\theta) \equiv 1$)。 (2) 固体样品(利用 INAA 的非破坏性和基体无关性之优势,避免液体和气体样品难于进行反应堆中子辐照之劣势)。 (3) 式(3)右侧 8 个因子对 m_u 的不确定度总贡献小于 0.5%(相对标准不确定度)。除 $R(\theta) \equiv 1$ (条件 1)外,参考以上对 Co-Al 合金 NAA 的分析,这 0.5%的不确定度在另外 7 个因子间的可能分配大致为:

- (1) $U(R(\varphi)) \leq 0.224\%$ (中子注量率梯度 0.1%;中子注量率自屏蔽 0.2%,参考表 2 对典型样品量典型地质类物质的中子注量率自屏蔽估计);
- (2) $U(R(\epsilon)) \leq 0.224\%$ (测量几何 0.1%; γ 自吸收 0.2%,参考表 3 的估计);
- (3) $U(R(\sigma)) \leq 0.1\%$;
- (4) $U(R(A)) \leq 0.3\%$;
- (5) $U(R(C))$ 和 $U(R(D)) \leq 0.1\%$;
- (6) $U(m_u) \leq 0.2\%$ 。

表 2 热中子注量率自屏蔽因子估计
Table 2 Evaluation of thermal neutron flux self-shielding factor

元素 (Element)	BCR-1				AGV-1			
	$10^6 w$	A_r	$10^{28} \sigma / \text{m}^2$	I^{-1} / cm^{-1}	$10^6 w$	A_r	$10^{28} \sigma / \text{m}^2$	I^{-1} / cm^{-1}
H	0	1.01	0.332	0	0	1.01	0.332	0
Li	12.9	6.94	71	1.98×10^{-4}	12	6.94	71	1.84×10^{-4}
Be	1.73	9.01	0.01	2.88×10^{-9}	2	9.01	0.01	3.33×10^{-9}
B	6	10.8	755	6.29×10^{-4}	7	10.8	755	7.34×10^{-4}
C	80	12	0.003 7	3.70×10^{-8}	55	12	0.003 7	2.54×10^{-8}
N	37	14	1.88	7.45×10^{-6}	41	14	1.88	8.26×10^{-6}
O	454 800	16	0.000 2	8.53×10^{-6}	472 400	16	0.000 2	8.86×10^{-6}
F	480	19	0.01	3.79×10^{-7}	420	19	0.01	3.32×10^{-7}

续表

元素 (Element)	BCR-1				AGV-1			
	$10^6 w$	A_r	$10^{28} \sigma / \text{m}^2$	l^{-1} / cm^{-1}	$10^6 w$	A_r	$10^{28} \sigma / \text{m}^2$	l^{-1} / cm^{-1}
Na	24 300	23	0.525	8.32×10^{-4}	31 500	23	0.525	1.08×10^{-3}
Mg	20 800	24.3	0.069	8.86×10^{-5}	9 220	24.3	0.069	3.93×10^{-5}
Al	72 100	27	0.241	9.65×10^{-4}	90 700	27	0.241	1.21×10^{-3}
Si	253 800	28.1	0.16	2.17×10^{-3}	276 700	28.1	0.16	2.36×10^{-3}
P	1 600	31	0.2	1.55×10^{-5}	2 100	31	0.2	2.03×10^{-5}
S	412	32.1	0.52	1.00×10^{-5}	3 100	32.1	0.52	7.53×10^{-5}
Cl	60	35.5	33.8	8.57×10^{-5}	120	35.5	33.8	1.71×10^{-4}
K	14 000	39.1	2.07	1.11×10^{-3}	24 100	39.1	2.07	1.91×10^{-3}
Ca	49 700	40.1	0.44	8.18×10^{-4}	35 300	40.1	0.44	5.81×10^{-4}
Sc	32.8	45	24	2.62×10^{-5}	12.1	45	24	9.68×10^{-6}
Ti	13 300	48	5.8	2.41×10^{-3}	6 430	48	5.8	1.17×10^{-3}
V	404	51	5	5.94×10^{-5}	123	51	5	1.81×10^{-5}
Cr	16	52	3.1	1.43×10^{-6}	12	52	3.1	1.07×10^{-6}
Mn	1 410	55	13.2	5.08×10^{-4}	740	55	13.2	2.66×10^{-4}
Fe	93 800	55.8	2.62	6.61×10^{-3}	47 300	55.8	2.62	3.33×10^{-3}
Co	36.3	59	38	3.51×10^{-5}	15.1	59	38	1.46×10^{-5}
Ni	13	58.7	4.6	1.53×10^{-6}	17	58.7	4.6	2.00×10^{-6}
Cu	19	63.5	3.85	1.73×10^{-6}	60	63.5	3.85	5.46×10^{-6}
Zn	129	65.4	1.1	3.25×10^{-6}	88	65.4	1.1	2.22×10^{-6}
Ga	22	69.7	2.8	1.33×10^{-6}	20	69.7	2.8	1.21×10^{-6}
Ge	1.5	72.5	2.45	7.60×10^{-8}	1.25	72.5	2.45	6.34×10^{-8}
As	6 400	74.9	4.3	5.51×10^{-4}	8 400	74.9	4.3	7.23×10^{-4}
Se	0.086	78.9	12.3	2.01×10^{-8}	0	78.9	12.3	0
Br	0.072	79.9	6.7	9.06×10^{-9}	0.34	79.9	6.7	4.28×10^{-8}
Rb	47.1	85.5	0.73	6.03×10^{-7}	67	85.5	0.73	8.58×10^{-7}
Sr	330	87.6	1.21	6.84×10^{-6}	662	87.6	1.21	1.37×10^{-5}
Y	39	88.9	1.31	8.62×10^{-7}	21	88.9	1.31	4.64×10^{-7}
Zr	191	91.2	0.185	5.81×10^{-7}	225	91.2	0.185	6.85×10^{-7}
Nb	14	92.9	1.16	2.62×10^{-7}	15	92.9	1.16	2.81×10^{-7}
Mo	1.2	95.9	2.5	4.69×10^{-8}	3	95.9	2.5	1.17×10^{-7}
Ru	0.001	101	2.56	3.80×10^{-11}	0	101	2.56	0
Rh	0.000 2	103	149	4.34×10^{-10}	0	103	149	0
Pd	0.01	106	8	1.13×10^{-9}	0	106	8	0
Ag	0.02	108	63	1.75×10^{-8}	0.104	108	63	9.10×10^{-8}
Cd	0.127	112	2 450	4.15×10^{-6}	0.061	112.4	2450	1.99×10^{-6}
In	0.092	115	191	2.30×10^{-7}	0.041	114.8	191	1.02×10^{-7}
Sn	2.1	119	0.625	1.66×10^{-8}	4.2	118.6	0.625	3.32×10^{-8}
Sb	0.62	122	5.7	4.36×10^{-8}	4.4	121.7	5.7	3.09×10^{-7}

续表

元素 (Element)	BCR-1				AGV-1			
	$10^6 w$	A_r	$10^{28} \sigma / \text{m}^2$	l^{-1} / cm^{-1}	$10^6 w$	A_r	$10^{28} \sigma / \text{m}^2$	l^{-1} / cm^{-1}
Te	0.005 2	128	4.7	2.87×10^{-10}	0.002 2	127.6	4.7	1.22×10^{-10}
I	0.15	127	7	1.24×10^{-8}	0.26	126.9	7	2.15×10^{-8}
Cs	0.97	133	28	3.07×10^{-7}	1.26	132.9	28	3.98×10^{-7}
Ba	678	137	1.2	8.89×10^{-6}	1 221	137.3	1.2	1.60×10^{-5}
La	25	139	8.9	2.40×10^{-6}	38	138.9	8.9	3.65×10^{-6}
Ce	53.7	140	0.73	4.20×10^{-7}	66	140	0.73	5.16×10^{-7}
Pr	6.9	141	11.3	8.29×10^{-7}	6.5	141	11.3	7.81×10^{-7}
Nd	28.7	144	46	1.37×10^{-5}	34	144.2	46	1.63×10^{-5}
Sm	6.58	150	5 600	3.68×10^{-4}	5.9	150	5 600	3.30×10^{-4}
Eu	1.96	152	4 300	8.32×10^{-5}	1.66	152	4 300	7.04×10^{-5}
Gd	6.68	157	46 000	2.93×10^{-3}	5.2	157.2	46 000	2.28×10^{-3}
Tb	1.05	159	46	4.56×10^{-7}	0.71	158.9	46	3.08×10^{-7}
Dy	6.35	163	950	5.57×10^{-5}	3.8	162.5	950	3.33×10^{-5}
Ho	1.25	165	65	7.39×10^{-7}	0.73	164.9	65	4.32×10^{-7}
Er	3.61	167	173	5.60×10^{-6}	1.61	167.2	173	2.50×10^{-6}
Tm	0.59	169	127	6.65×10^{-7}	0.32	168.9	127	3.61×10^{-7}
Yb	3.39	173	37	1.09×10^{-6}	1.67	173	37	5.36×10^{-7}
Lu	0.512	175	112	4.92×10^{-7}	0.28	175	112	2.69×10^{-7}
Hf	4.9	178	105	4.33×10^{-6}	5.1	178.4	105	4.50×10^{-6}
Ta	0.79	181	21	1.38×10^{-7}	0.92	180.9	21	1.60×10^{-7}
W	0.4	184	19.2	6.27×10^{-8}	0.53	183.8	19.2	8.30×10^{-8}
Re	0.000 85	186	86	5.89×10^{-10}	0.000 38	186.2	86	2.63×10^{-10}
Os	0.000 01	190	15.3	1.21×10^{-12}	0	190	15.3	0
Ir	0.000 004	192	440	1.37×10^{-11}	0.000 0110	192.2	440	3.78×10^{-11}
Pt	0.002	195	8.8	1.35×10^{-10}	0.001	195	8.8	6.77×10^{-11}
Au	0.000 66	197	98.8	4.97×10^{-10}	0.000 62	197	98.8	4.66×10^{-10}
Hg	0.012	201	380	3.41×10^{-8}	0.02	200.5	380	5.69×10^{-8}
Tl	0.3	204	3.4	7.49×10^{-9}	0.7	204.3	3.4	1.75×10^{-8}
Pb	13.56	207	0.17	1.67×10^{-8}	36	207.2	0.17	4.43×10^{-8}
Bi	0.046	209	0.034	1.12×10^{-11}	0.054	209	0.034	1.32×10^{-11}
Th	6.04	232	7.56	2.95×10^{-7}	6.5	232	7.56	3.18×10^{-7}
U	1.71	238	7.68	8.28×10^{-8}	1.89	238	7.68	9.15×10^{-8}
$\sum N \sigma_i$				0.021				
$f_{s,f}$				0.999				
$f_{s,c}$				0.986				
$f_s = (rf_{s,f} + hf_{s,c}) / (r + h)$				0.006				

表 3 光子衰减因子
Table 3 Rhoton attenuation factor

材料 (Material)	质量衰减系数 (Mass attenuation coefficient)			衰减因子 (Attenuation factor)		
	MAC/ (cm ² g ⁻¹)			AF		
	100 keV	200 keV	500 keV	100 keV	200 keV	500 keV
水 (Water)	0.171	0.137	0.097	0.974 676	0.979 66	0.985 555
软组织 (Soft tissue)	0.169	0.136	0.096	0.974 969	0.979 807	0.985 703
血 (Blood)	0.169	0.136	0.096	0.974 969	0.979 807	0.985 703
骨 (Bone)	0.18	0.133	0.093	0.973 361	0.980 248	0.986 147
空气 (干) (Air (dry))	0.164	0.123	0.087	0.975 7	0.981 719	0.987 035
SiO ₂	0.168	0.126	0.087	0.975 115	0.981 277	0.987 035
玻璃 (Glass)	0.166	0.125	0.087	0.975 407	0.981 425	0.987 035
水泥 (Cement)	0.178	0.127	0.088	0.973 653	0.981 13	0.986 887
Pb	5.55	0.999	0.161	0.434 961	0.860 837	0.976 139

注 (Notes) :质量厚度 (Mass thickness) $d = 0.3 \text{ g/cm}^2$; 衰减因子 $AF = e^{-MAC \times 0.5 d}$

以上分配只是一个例子。只要总相对标准不确定度 $\leq 0.5\%$, 这一分配可作任意安排。

“最高计量学质量”是一个相对的概念。因而, 0.5% 的相对标准不确定度只是大致的标准。对特定的分析问题, 依当前最佳分析方法能够达到的水平而异。

在表 2 中, 热中子注量率自屏蔽因子 f_s , 定义为样品中的平均热中子注量率与入射到样品的热中子注量率之比。可以利用热中子吸收截面文献值推导的吸收平均自由程 s , 以 Zweifel 方程计算。对于箔片: $f_{s,f} = 1 - Z/2$ 。式中, $Z = d/s$, d 为箔片厚度。

对于圆柱: $f_{s,c} = 1 - 4Z/3$ 。式中, $Z = r/s$, r 为半径, s 为平均自由程, $s^{-1} = \sum N_i \sigma_i$, $N_i = 0.6 Dc_i/A_i$ 。式中, N_i 为每立方厘米元素 i 的原子数; σ_i 为中子吸收截面, 10^{-28} m^2 ; D 为样品的表观密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; c_i 为元素 i 的浓度; A_i 为元素 i 的相对原子质量。

对一个高度为 h 的圆柱 (或直径为 r 的箔片), f_s 可用 Gilat 方程^[10]计算:

$$f_s = (rf_{s,f} + hf_{s,c}) / (r + h)。$$

表 2 给出了对两种典型地质物质, USGS BCR-1 和 AGV-1, 中子注量率自屏蔽因子的估计。计算基于 250 mg, 直径 10 mm 的柱形样品, 表观密度 $2.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($h = 0.13 \text{ cm}$, $r = 0.5 \text{ cm}$)。结果表明, 对常用质量的地质 (以及生物、环境) 样

品, f_s 值大于 0.996。由此引入的未校正不确定度为 0.4% 。校正后的剩余不确定度小于 0.1% 。

以 Hubbell 汇编为基础, 对 100, 200 和 500 keV 射线在 9 种材料样品中的衰减因子 AF 的估计列入表 3 (假定样品中心平面核素发射的 γ 射线的衰减代表整个样品中 γ 射线强度的平均衰减)。对绝大多数材料, $AF > 97.5\%$ 。未校正的不确定度 $< 2.5\%$ 。校正后的残留不确定度 $< 0.1\%$ 。

随着技术的完善和发展, NAA 作为比较基准法的范围仍有进一步扩展的空间。例如:

(1) 在 INAA 框架内

随着对热和超热中子注量率自屏蔽校正方法的进一步完善, 具有较大自屏蔽效应的样品仍可以满意地进行不确定度分析; 而射线自吸收校正的进一步改进, 将使含有更高有效原子序数和 (或) 更大样品量和 (或) 更低分析射线能量的样品或待测元素, 仍可以满意地进行不确定度分析和测定。

随着测量系统性能 (谱仪的分辨能力, 探测效率, 高计数率处理能力, 等) 的提高和谱分析软件的改进, 能够以满意的不确定度测定 (分析) 的元素 (样品) 范围将进一步扩大。

(2) 放射化学 NAA (Radiochemical NAA, RNAA) 的应用

通过照后的放射化学分离, 从活化样品中除去主要干扰核素和 (或) 提取待测核素, 可以大大

减低本底(CB),从而明显改善计数统计($R(A)$)和最终待测元素质量(m_u)的不确定度。

与非核分析方法中使用的一般化学分离比较,放化分离具有如下优点:由于是活化后的分离,基本上消除了由于待测核素的污染引入的正偏差;载体和反载体的添加大大降低了痕量分析中由于吸附、胶体形成等“超低浓行为”带来的负偏差;通过载体回收可方便地测定化学产额,故分离不必是定量的。

然而,放化分离的使用仍将引入附加的不确定度。特别是活化样品中的放射性指示核素与加入相应载体之间有可能没有达到完全的同位素交换平衡,这将导致难于定量表述的(失控的)不确定度。

(3) 辐照前的化学分离 (Chemical NAA, CNAA)

辐照前的化学分离将完全失去 NAA 在痕量分析中“相对低污染、低损失”这一重要优势。然而,下列场合之一常需使用这一操作:(1) 样品中具有热中子和超热中子吸收截面大的元素(如 B, Cd, Li, Au, 稀土元素等)且含量较高,以致引入难以校正的中子注量率自屏蔽效应;(2) 为达到要求的探测极限所需样品量过大;(3) 指示核素为短寿命核素,没有足够的时间进行放化分离,而纯仪器分析(INAA)又测不到;(4) 通过辐照前的化学或生化技术处理,依研究目标将样品中的不同物相或化学物质群(如特定的大分子)进行分离,然后对各部分分别进行 NAA,可以实现元素化学种态分析的目的(由于粒子轰击将造成化学键的破坏,活化分析不能直接用于元素化学种态分析)。

为保证溯源链的完整性, RNAA 和 CNAA 必须对分离流程进行彻底的方法学研究。

6 有关术语定义和国际规范

6.1 溯源性

1993 年由 7 个国际组织的代表组成的专家工作组编写的“国际通用计量学基本术语”^[11]第二版中,对溯源性(Traceability)作了如下定义:溯源性是指一个测量结果或一个标准值,通过具有给定不确定度的连续的比较链条,与给定的参考基准相关联的一种特性;这些参考基准通常是国家标准或国际标准。

6.2 认证途径

通常使用的认证途径有如下三种^[12]:

(1) 在一个实验室,以一种权威方法(如下条定义)测量。通常由两位或更多位分析家独立操作。往往使用一种准确可靠的后援方法为数据的正确性提供附加保证。

(2) 在一个实验室,使用两种或更多种独立的参考方法测量。这些方法相对于最终使用而言必须具有小的估计不准确度。

(3) 由合格实验室组成的实验室网络,使用一种或多种准确度已知的方法测量。

6.3 权威方法

1989 年发布的“ISO 指南 35”对权威(Definitive)方法^[3]给出了如下的定义:用一种测量方法对参考物质认证,要求这种方法(权威法)具有高的科学地位和最高质量的实验室。该方法必须对有关特性的测定足够准确以独自成立。只要可能,方法的准确度须经国际比对证实。方法应有一个可靠的、清楚地说明的理论基础,使报道的结果对最终使用而言有可忽略的系统误差。研究的性质既可以用基本测量单位直接测量,亦可通过以精确的数学方程表示的物理或化学理论关联于基本单位。只要可能,认证实验室应保证测量的基本单位可以溯源到适当的国家标准或国际标准。

6.4 基准法认定

1995 年物质质量顾问委员会(CCQM)第一届会议上^[3],提出了同位素稀释质谱法、电量法、重量法、容量法和凝固点下降测定法作为“具备基准法潜质”的方法。

6.5 基准法定义

1998 年第四届 CCQM 会议上,对基准方法(Primary method)给出了如下定义^[14]:

测量的基准方法应有最高的计量学质量,其操作过程可以被全面地描述和理解,不确定度应用国际标准单位(SI)完整地表述。

1998 年第四届 CCQM 会议上,进一步明确定义了两种基准法:直接基准法(Primary direct method)和比较基准法(Primary ratio method)。

直接基准法:对未知量值进行测量时没有参考标准的介入。

比较基准法:测量未知量值与一个标准的比值,其操作过程必须用一个测量方程全面地说明。

CCQM 在以上的基准方法定义后面加了三条注释:

(1) 直接基准法可以溯源到 SI 的测量,而无

需使用外部参考(如重量法或电量法)。

(2)使用比较基准法与一个可以溯源到SI的参考相结合,能够实现具有溯源性的测量。然而,一个操作过程不能被全面地说明和理解的方法,不能成为比较基准法。

(3)一个直接基准法与一个比较基准法相结合产生仍可保持其基准法质量的测量(如结合高纯添加试剂重量法测定的同位素稀释质谱法)。

参考文献:

- [1] TIAN Wei-zhi, NI Bang-fa, WANG Ping-sheng, et al. Experience in Improving the Accuracy of Reactor NAA [A]. In: Proceedings of Symposium on Harmonization of Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques [C]. Hyderabad India. 1996. 31~37.
- [2] TIAN Wei-zhi, NI Bang-fa, WANG Ping-sheng, et al. Intercomparison and Certification of Some Chinese and International Food and Biological Matrix CRMs for Several Uncertified Ultratrace Elements by NAA [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2001, 249:25~28.
- [3] Consultative Committee for Amount of Substance eds. Report of 1st Meeting of CCQM[C]. Paris, France, 1995. 30.
- [4] Chernik J, Vernon R. Some Refinements in the Calculation of Resonance Integrals [J]. Nucl Sci Eng, 1958, 4:649~672.
- [5] Mughabghab S F. Neutron Cross Sections: Neutron Resonance Parameters and Thermal Cross Sections. Part A: $Z = 1 \sim 60$, Vol. I [M]. New York: Academic Press, 1981.
- [6] Mughabghab S F. Neutron Cross Sections: Neutron Resonance Parameters and Thermal Cross Sections, Part B: $Z = 61 \sim 100$, Vol. I [M]. New York: Academic Press, 1984.
- [7] Zweifel P F. Neutron Self-shielding [J]. Nucleonics, 1960, 13~11:174~175.
- [8] Hubbell J H. Photon Mass Attenuation and Energy-absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV [J]. Int J Appl Radiat Isot, 1982, 33:1 269~1 290.
- [9] Tuli J K. Nuclear Wallet Cards [M]. New York, USA. 2000.
- [10] Gilat J, Gurfinkel Y. Self-shielding in Activation Analysis [J]. Nucleonics, 1963, 21(8):143~144.
- [11] Co-ordinated Working Group From BIPM, IEC, ISO, OIML, IFCC, IUPAC and IUPAP eds. International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology [M]. 1993.
- [12] ISO Guide 35, 2nd ed. Certification of Reference Materials—General and Statistical Principles [A]. 1989. 11.
- [13] ISO Guide 35, 2nd ed. Certification of Reference Materials—General and Statistical Principles [A]. 1989. 12.
- [14] Consultative Committee for Amount of Substance eds. Report of the 4th Meeting of CCQM [C]. Paris, France. 1998.

Role of Neutron Activation Analysis in Metrology of Modern Inorganic Trace Analysis · Qualification of Neutron Activation Analysis (NAA) as a Primary Ratio Method of Measurement

TIAN Wei-zhi, NI Bang-fa, CHEN Xi-lin, WANG Ping-sheng, ZHANG Lan-zhi,
HUANG Dong-hui, LIU Cun-xiong, ZHANG Gui-ying, LIU Li-kun

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

Abstract: The role of NAA in the metrology of modern inorganic trace analysis is to be discussed in a series of three papers, beginning from this one. They are: 1) the qualification of relative NAA as a primary method of measurement; 2) the unique function of parametric NAA as a “back-up” method of relative NAA; and 3) the role of NAA in the characterization of a new generation CRMs suitable for quality control

of microanalysis. The first of the series, the principle, the uncertainties and the traceability of NAA are analyzed. The qualification of NAA at the state of the art level as a primary ratio method is thus justified. An example is given to further verify the position of NAA as a primary ratio method. Advantages and drawbacks, as well as current status and future perspectives, of NAA as a primary method are discussed. Definitions of relevant terms and international norms are attached as appendices for the convenience of the reader.

Key words: neutron activation analysis (NAA); traceability; uncertainty; primary ratio method

新书介绍

核裂变的动力学问题

Dynamical Aspects of Nuclear Fission

J. Kliman 等著。2002 年世界科学出版社出版。

第 5 届“DANF”国际会议于 2001 年 10 月 23 ~ 27 日在喀尔巴阡召开。会议旨在介绍和讨论核裂变动力学领域中新的理论和新的实验成果。会议内容涉及到广泛的物理现象,其中包括低能级与中级能级上的瞬发裂变与诱发裂变,以及热核的碎裂。会上讨论的论题如下:超重元素的合成实验、聚变-裂变过程、二分裂变、三分裂变、富中子核的核结构和奇异反应的特性等。会议还关注了放射性离子束装置研制中的进展情况。

本届会议收集的论文有:超重元素的产生与衰变、聚变的动力学模型与超重元素的合成、聚变-裂变反应中的裂变时间分布、冷聚变中裂变旋转态的激发、新同位素 ^{233}Cm 和 ^{234}Cm 、奇异核结构的相对论性平均场、费米能域中的反应动力学研究、壳结构在超重核反应中的作用,以及多维实验核数据的先进分析等 40 余篇。