

19种核素的复合参数 K_0 值的测定

陈 达 黎荫铭 张泽波 屠 荆

(西北核技术研究所)

本文介绍反应堆中子活化分析中核素的复合参数 K_0 因子的测量方法及简要原理。给出了19种核素的 K_0 实测值。结果与文献值作了比较,对大多数核素而言,在5%内吻合。

关键词 中子活化分析, K_0 值。

一、前 言

反应堆中子活化分析工作自1945年至今经历了三个重要发展阶段,目前已趋于成熟^[1]。分析工作的领域涉及到生物学,地球化学,环境科学,材料工艺学以及示踪剂、考古等诸方面。活化分析中不仅采用热中子,超铀中子,亦有用14MeV^[2]以及高通量快中子反应堆活化分析手段,其中反应堆中子活化分析工作占据着绝对优势。

通常,活化分析采用经典的相对方法。该方法的优点是精确度较高。但标准样品的制备周期长、费时费工,有时很难与待测样品做得一致。1965年, Girardi^[3]首次提出单一参比体Co代替多标准的分析方法,即所谓 K 值法。随后, Brume^[4], Alian^[5], Linekn^[6]等先后开展了单一参比体活化分析工作。这种方法在分析工作上迈出了一大步,但是方法本身对照射和测量条件十分苛刻,它只适用于在同一堆上,同一孔道位置上照射,并固定测量条件,而且无法编评推广、使用。

1975年比利时根特瑞克斯大学核科学研究所Hoste等与匈牙利布达佩斯中心物理研究所的Simonits等联合开展了复合参数 K_0 因子的测量^[7],经历了5年时间,发表了35种同位素的 $K_0(Au)$ 值^[8,9]。随后又新测定了一批同位素的 $K_0(Au)$ 值,并对原先35个 $K_0(Au)$ 值进行修订,合并为72个同位素的 $K_0(Au)$ 值^[10]。1986年哥本哈根会议上Corte^[11]发表了112个同位素的 $K_0(Au)$ 值的测定和评价。这是迄今为止最全面的 K_0 值测定工作。 K_0 因子可以作为普通常数编评、使用。伦敦大学反应堆中心Ahmad^[12]测定了部分同位素的 $K_0(Au)$ 因子,除⁹⁷Zr外,大多数在5%之内吻合。在我国,周云鹿等^[13]测定了15种同位素的 $K_0(Ru)$ 值,其结果与Simonits所发表的值相差较大。田伟之等^[14]于1978年在国内首次报道了在不同 f 值孔道内测定了24种核素34条 γ 线的 $K_0(Au)$ 值,并对本方法适用范围,误差传递等问题进行了讨论。倪邦发等^[15]于1984年报道了23种核素的 $K_0(Au)$ 值测定结果并用 K_0 法分析了美国标准参考物质中20个元素,在误差范围内与文献符合较好。

从现有发表的数据来看,有的同位素的 K_0 值分散甚大,超出了误差范围,需要有更多的

1986年11月22日收到。

实验室开展这方面的工作,同时也是检验各实验室在样品制备、称重,效率标定及测量各个基本环节上有没有系统偏差。我们利用本实验室较好的测试设备,在对探测效率严格标定的基础上开展了20余种核素的 $K_0(\text{Au})$ 因子的测量工作,样品在中国原子能科学研究院重水反应堆上照射,出堆后运回所内测量分析。

二、原理及方法

1. K_0 因子的定义

同位素的丰度为 θ ,原子量为 M ,重量 $W(\mu\text{g})$ 的样品,在堆内照射 T 小时后出堆冷却 t 小时,在 t_m 收集时间内,能量为 E 的 γ 射线全能量峰的平均计数率 A_p 为:

$$A_p = \frac{W}{M} N_0 \theta (\Phi_{th} \sigma_0 + \Phi_r I_0) (1 - e^{-\lambda T}) e^{-\lambda t} \cdot \left(\frac{1 - e^{-\lambda t_m}}{\lambda t_m} \right) \varepsilon_p \cdot r_d \quad (1)$$

$$\text{设 } A_{sp} = \frac{A_p}{WSDC} \quad (2)$$

$$S = 1 - e^{-\lambda T}$$

$$D = e^{-\lambda t}$$

$$C = \frac{1 - e^{-\lambda t_m}}{\lambda t_m}$$

则有

$$A_{sp} = \frac{N_0 \theta r_d \sigma_0}{M} (\Phi_{th} + \Phi_r \frac{I_0}{\sigma_0}) \varepsilon_p \quad (3)$$

当选用Au作参比体,用*表示,则有

$$\frac{A_{sp}}{A_{sp}^*} = \frac{\theta r_d \sigma_0 M^*}{\theta^* r_d^* \sigma_0^* M} \cdot \frac{\Phi_{th} + \Phi_r \frac{I_0}{\sigma_0}}{\Phi_{th} + \Phi_r (\frac{I_0}{\sigma_0})^*} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p^*} \quad (4)$$

$$\text{令 } K_0 = \frac{\theta r_d \sigma_0 M^*}{\theta^* r_d^* \sigma_0^* M}, \quad f = \frac{\Phi_{th}}{\Phi_r}, \quad Q_0 = \frac{I_0}{\sigma_0}$$

$$\text{得 } K_0 = \frac{A_{sp}}{A_{sp}^*} \cdot \frac{f + Q_0}{f + Q_0^*} \cdot \frac{\varepsilon_p^*}{\varepsilon_p} \quad (5)$$

式中 σ_0 , I_0 为热中子截面及共振积分; ε_p 为全能量峰效率; λ 为衰变常数 (h^{-1}); Φ_{th} 及 Φ_r 分别为热中子通量及超热中子通量; r_d 为核衰变时发出能量为 E 的 γ 射线辐射几率。

在反应堆中, f 值一般为十几至200左右,而大多数同位素的 Q_0 值为十分之几至几十,因而由于 Q_0/f 值的误差传递至 K_0 的误差被缩小了,如 $\Delta f/f = 5\%$, $\Delta Q_0/Q_0 = 10\%$ 左右时,对 K_0 的误差贡献约1%。 $\varepsilon_p/\varepsilon_p^*$ 为Ge(Li)探测器全能量峰效率的相对比值,当 $E_r > 200\text{keV}$ 时,误差可控制在0.5%—0.7%左右,在 $E_r < 200\text{keV}$ 时,误差可达1%至1.5%不等。

2. f 值的测定

本工作采用一组样品(多元素)利用最小二乘法线性拟合求解 f 值。设每个核素的活化速率为 $R^{(i)}$,则有下列关系式

$$\frac{R}{\sigma} = \Phi_{th} + \Phi \cdot \frac{1}{\sigma} \quad (7)$$

利用不同的 I/σ 值(从0.145至248)作为 x 值,测量值 R 除以 σ 作为 y ,求解截距 Φ_{th} 及斜率 Φ ,则可得到 f 值。表1列出了参与解谱的核素及数据。从表1数据解得热中子通量 $\Phi_{th} = 5.24 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$; 超镉中子通量 $\Phi_c = 1.08 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$; $f = \Phi_{th}/\Phi_c = 48.6$ 。

表1 参加解谱的核素及数据

核素	$\sigma_0, 10^{-28} \text{ m}^2$	$I_0, 10^{-28} \text{ m}^2$	*R, 个/s	I_0/σ_0	R/σ_0 , 个/cm ² ·s
¹⁶⁹ Tm	107	15.52	2.604×10^{-4}	0.145	2.43×10^{18}
⁴⁵ Sc	26.3	11.3	6.115×10^{-6}	0.430	2.33×10^{18}
⁵⁰ Cr	15.2	8.1	3.592×10^{-6}	0.533	2.36×10^{18}
²³ Na	0.513	0.303	1.223×10^{-4}	0.591	2.22×10^{18}
⁵⁸ Fe	1.31	1.28	2.988×10^{-6}	0.977	2.28×10^{18}
¹³⁹ La	9.34	11.6	2.147×10^{-6}	1.24	2.30×10^{18}
¹⁴⁶ Nd	1.45	2.90	3.491×10^{-6}	2.00	2.41×10^{18}
¹⁸⁰ Hf	13.5	34.0	3.202×10^{-6}	2.52	2.37×10^{18}
¹⁰² Ru	1.16	4.21	3.082×10^{-6}	3.63	2.51×10^{18}
⁶⁴ Zn	0.726	1.42	1.937×10^{-6}	4.36	2.34×10^{18}
⁹⁴ Zr	0.0530	0.268	1.273×10^{-7}	5.06	2.40×10^{18}
¹⁸⁶ W	38.7	530	2.147×10^{-6}	13.7	3.13×10^{18}
¹⁹⁷ Au	98.65	1550	3.126×10^{-4}	15.7	3.17×10^{18}
¹⁰⁹ Ag	3.90	69.0	1.277×10^{-6}	17.7	3.27×10^{18}
¹²³ Sb	4.08	118	1.523×10^{-6}	28.9	3.73×10^{18}
¹²¹ Sb	6.33	209	2.508×10^{-6}	33.0	3.96×10^{18}
¹⁸² Ta	20.4	679	8.977×10^{-6}	33.3	4.41×10^{18}
²³⁸ U	2.75	284	2.304×10^{-6}	103	8.38×10^{18}
⁹⁶ Zr	0.0213	5.28	2.972×10^{-7}	248	1.40×10^{19}

*R为每个原子的反应速率;照射时间12.5h。

3. 样品制备

对于不同元素采用不同的方法制靶,其中铁为纯铁片(99.99%纯度),Zr片、Zn粒及氧化物 Ga_2O_3 , Na_2CO_3 固体靶样化,其它均采用溶液称重滴在高纯铝箔上阴干,然后折叠成小方块放入照射罐内进堆照射。各照射样品的化学形式及大体重量列入表2中。

三、实验结果

1. 仪器及探测器效率

Ge(Li)探测器放置在 $1\text{m} \times 1\text{m} \times 1.8\text{m}$,厚10cm的铅屏蔽室内,屏蔽室内表面用各1mm厚

表2 照射样品制备情况

元 素	化 学 形 式	样 品 形 式	样 品 大 约 重 量, mg
Na	Na ₂ CO ₃ (GR)	Na ₂ CO ₃	20
Sc	高纯金属 (GR)	溶液	20
Cr	优级纯K ₂ Cr ₂ O ₇	溶液	20
Fe	高纯金属	Fe	20
Co	高纯金属	溶液	20
Zn	高纯金属	溶液	20
Ga	光谱纯氧化物	Ga ₂ O ₃	20
Zr	高纯金属	Zr	10
Ru	高纯RuO ₂	溶液	50
Ag	高纯金属	溶液	20
Sb	高纯金属	溶液	50
La	光谱纯La ₂ O ₃	溶液	50
Ce	光谱纯氧化物	溶液	20
Nd	光谱纯氧化物	溶液	30
Tm	光谱纯氧化物	溶液	20
Hf	光谱纯HfO ₂	溶液	20
Ta	高纯金属	溶液	20
W	光谱纯WO ₃	溶液	50

的镭、铜、铝板覆盖, 在60keV至2000keV能区内的本底计数约3计数/s。样品置于Ge(Li)探测器上方距探测器表面14cm处, 忽略和峰效应。Ge(Li)探测器的体积为100cm³, 对⁶⁰Co 1332keV γ射线分辨率为1.99keV, 效率20%。信号经前级放大器2001进入主放大器2010, 送至Canberra公司生产的Scorpio-3000多道分析器系统。数据经PDP-11/34计算机用GAMMAS解重峰程序处理后, 在输出设备上记录峰面积后求出A_p。

探测器的效率用¹⁵²Eu, ¹³³Ba, ⁷⁵Se及¹⁸²Ta等多发γ射线同位素源标定, 经拟合后得相对峰效率值, 用法国标准源⁶⁰Co, ¹³⁷Cs等标定绝对效率。在效率标定时峰面积计数均在几十万至10⁶以上, 统计误差小于0.2%, 并用¹³⁷Cs, ⁶⁰Co或¹⁵²Eu监督Ge(Li)峰效率的长期稳定性。¹⁵²Eu及¹³³Ba γ射线的相对强度引自Debertin^[21]和Chauvent^[22], ⁷⁵Se及¹⁸²Ta分别取自文献[23—25]。总的不确定度在(0.03—1.0)%之间。效率曲线分两个能区段拟合: I区为60—244keV, II区为244—1408keV, 拟合方程式为 $\ln \epsilon_p = A(\ln E_i)^2 + B \cdot \ln E_i + C$ 。各个不同距离上效率方程中A, B, C值列于表3。内插效率误差一般可达0.5%—0.7%, I区效率曲线弯曲严重, 在曲线拟合后, 用准确度约为0.5%—1.0%的⁹⁹Mo(140.5keV), ¹⁴¹Ce(145.4keV)及²⁴¹Am(59.6keV)等放射源检验, 偏差在1%左右, 因此低能量端的效率误差对于¹⁴¹Ce, ¹⁴⁷Nd(91.1keV), ¹⁷⁰Tm(84.25keV)可以控制在1%—1.5%范围内。

2. K₀值计算

1983年7月, 1984年3月以及1984年10月先后共进行了三批样品照射分析工作, 1983年7月

所开始的第一次照射系摸索条件,表4中列出了后两次照射条件,用Au作比较器实测 $K_{0(Au)}$ 值列于表5,并与文献值进行了比较。

表3 Ge(Li)探测上方三种距离上效率曲线拟合值($\phi 16\text{mm}$ 圆柱形扁源)

拟合系数 距离, cm	60—244keV			244—1408keV		
	A	B	C	A	B	C
14	-0.99278	9.8263	-30.0464	0.0166841	-1.12165	-0.35390
25	-0.97434	9.70051	-30.9115	0.012540	-1.05565	-1.61032
40	-0.98458	9.82506	-32.1537	0.0115327	-1.03463	-2.55683

表4 样品照射条件

次序	日期	Φ_{th}^*	Φ_e^*	f	α^{**}
1	1984, 3.17至3.18	1.80×10^{18}	6.0×10^{16}	30	0.0089
2	1984, 10.14至10.15	2.36×10^{18}	4.86×10^{16}	48.6	0.0476

• 此处为积分通量(中子/cm²);

• • 采用¹⁸²Ta(1221keV), ⁵⁹Fe(1292keV), ⁶⁶Zn(1115keV)参数根据文献 [19] 计算得到。

四、讨 论

1、本文报告的19种核素34条 γ 射线的 $K_{0(Au)}$ 值与Corte的值相比,除²⁴Na, ⁷²Ga, ⁹⁵Zr, ^{110m}Ag, ¹²⁴Sb, ¹⁷⁰Tm, ¹⁸⁷W外在5%之内吻合,其中¹⁷⁰Tm相差甚远,超出了各自的误差范围。与Ahmad的值比较,除²⁴Na, ¹⁴⁰La(328.8, 487.0keV)外,相差小于2%。

2、对于照射靶样,无论用纯金属或溶液或氧化物,其形式对 K_0 值没有什么影响,但重量必须准确,它的误差直接传递给 K_0 值,从已发表的数据分析, K_0 值歧离甚大的主要原因是重量不准引起的。

3、制备照射靶样的溶液在长期保存时必须保证浓度不变,防止沉淀,吸附,吸水或蒸发等现象发生。本工作中所用溶液在经历一年多时间里,重复制样照射,除⁶⁰Co样品浓度有所变化(后重新配制),其它结果重现性均较好。

4、表5中所列相对误差系由下列各项误差均方合成: $\Delta f/f=5\%$, $\Delta Q_0/Q_0$ 引自文献 [11],相对效率误差 $\Delta(\epsilon_s^*/\epsilon_p)/(\epsilon_s^*/\epsilon_p)$ 分两能区考虑,在效率标定中已讨论了。 A_{sp} 及 A_{sp}^* 与各实测核素有关(含称重、稀释误差0.2%—0.4%不等)均小于0.5%。半衰期误差一般均较小,在 K_0 值误差计算中影响不大。

刘月恒同志参加了本工作的物理测量,在此表示谢意。

表5 实测 K_0 值

核素	E_r , keV	本工作 K_0 (相对误差%)	文献 [11] 的 K_0 值	文献 [12] 的 K_0 值	文献 [15] 的 K_0 值	文献 [13] 的 K_0 值
^{24}Na	1368.6	4.33×10^{-2} (1.6)	4.68×10^{-2}	4.82×10^{-2}	4.68×10^{-2}	5.66×10^{-2}
^{46}Sc	889.3	1.17 (1.50)	1.22	1.18	1.22	1.273
	1120.5	1.18 (1.50)	1.22			
^{51}Cr	320.1	2.59×10^{-3} (1.32)	2.62×10^{-3}		2.65×10^{-3}	1.668×10^{-3}
^{59}Fe	1099.2	7.42×10^{-5} (1.28)	7.77×10^{-5}		7.48×10^{-5}	8.153×10^{-5}
	1291.6	5.55×10^{-5} (1.50)	5.93×10^{-5}			
^{60}Co	1173.2	1.26 (1.42)	1.32	1.25		1.009
	1332.5	1.24 (1.42)	1.32	1.23	1.31	
^{66}Zn	1115.5	5.48×10^{-3} (1.38)	5.72×10^{-3}		5.57×10^{-3}	
^{72}Ga	834.9	4.72×10^{-2} (1.65)	5.24×10^{-2}		4.61×10^{-2}	4.89×10^{-2}
^{88}Zr	724.2	8.44×10^{-5} (1.41)	9.321×10^{-5}			
	756.7	1.06×10^{-4} (1.41)	1.149×10^{-4}		1.12×10^{-4}	
^{103}Ru	497.1	6.83×10^{-3} (1.25)	6.89×10^{-3}		7.37×10^{-3}	
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	657.8	3.91×10^{-2} (2.10)	3.44×10^{-2}		3.76×10^{-2}	
	884.7	3.02×10^{-2} (2.08)	2.65×10^{-2}			2.147×10^{-2}
^{122}Sb	562.1	4.44×10^{-2} (3.10)	4.38×10^{-2}		4.38×10^{-2}	
	592.8	2.41×10^{-2} (3.10)	2.38×10^{-2}			
^{124}Sb	602.7	2.79×10^{-2} (2.33)	2.96×10^{-2}		2.95×10^{-2}	1.960×10^{-2}
^{141}Ce	145.4	3.52×10^{-3} (1.44)	3.66×10^{-3}			
^{147}Nd	91.1	9.76×10^{-4} (2.20)	1.02×10^{-3}			
	531.0	4.57×10^{-4} (1.44)	4.56×10^{-4}			
^{140}La	328.8	2.85×10^{-2} (1.26)	2.87×10^{-2}	3.02×10^{-2}		
	487.0	6.24×10^{-2} (1.22)	6.37×10^{-2}	6.57×10^{-2}		
	815.8	3.18×10^{-2} (1.38)	3.32×10^{-2}			
^{159}Tm	1596.2	0.129 (1.26)	0.134	0.130	0.122	0.1133
	84.25	3.24×10^{-2} (2.8)	4.30×10^{-2}			
^{181}Hf	133.0	2.26×10^{-2} (1.60)	2.37×10^{-2}			
	482.0	4.30×10^{-2} (1.28)	4.56×10^{-2}			
^{182}Ta	1121.1	8.94×10^{-2} (1.73)	8.27×10^{-2}		7.64×10^{-2}	
	1189.1	4.10×10^{-2} (1.87)	3.88×10^{-2}	4.09×10^{-2}		5.60×10^{-2}
	1221.4	6.78×10^{-2} (1.80)	6.45×10^{-2}	6.77×10^{-2}		
^{187}W	1231.0	2.88×10^{-2} (1.94)	2.72×10^{-2}			
	479.5	3.23×10^{-2} (3.38)	2.97×10^{-2}			2.886×10^{-2}
^{193}Au	685.8	3.92×10^{-2} (3.42)	3.71×10^{-2}			
	411.8	$\equiv 1$	$\equiv 1$	$\equiv 1$	$\equiv 1$	

参 考 文 献

- [1] Girardi, F., *J.Radioanal.Chem.*, **69**, 15(1982).
 [2] Pepelaik, R., et al., *J.Radioanal.Chem.*, **72**, 393(1982).
 [3] Girardi, F.et al., *Anal.Chem.*, **37**, 1085(1965).
 [4] De Brum, M.et al., *Anal., Chem.*, **44**, 2382(1972).
 [5] Alian, A. et al., *J.Radioanal.Chem.*, **15**, 535(1973).
 [6] Linekn, D.M., *Int.J.Appl.Radiat., Isot.*, **24**, 343(1973).
 [7] Simonits, A.et al., *J.Radioanal. Chem.*, **24**, 31(1975).
 [8] Simonits, A.et al., *J.Radioanal.Chem.*, **60**, 461(1980).
 [9] Nimr, T.El. et al., *J.Radioanal.Chem.*, **67**, 421(1981).
 [10] Moens, L.et al., *J.Radioanal.Chem.*, **82**, 385(1984).
 [11] De Corte, F.et al., A Compilation of $K_0(A_{00})$, Factors and Related Nuclear Data for 112 Radio-nuclides of Interest in NAA, INW/KFFI Interim Report(June 1986).
 [12] Ahmad, A.et al., *J.Radioanal.Chem.*, **72**, 335(1982).
 [13] 周云鹿等, 核化学与放射化学, **4**(4), 216(1982).
 [14] 田伟之等, 全国第一次活化分析会议资料汇编, 原子能出版社, 北京, 1981年第3页。
 [15] 倪邦发等, 核技术, (6), 41(1986).
 [16] Macnhant, W.et al., *J.Radioanal.Chem.*, **9**, 325(1971).
 [17] De Corte, F.et al., *J.Radioanal.Chem.*, **3**, 205(1969).
 [18] 霍斯特等, 伍任译, 中子活化分析, 原子能出版社, 北京, 1978年, 第40页。
 [19] De Corte, F. et al., *J.Radioanal.Chem.*, **52**, 295(1979).
 [20] De Corte, F.et al., *J.Radioanal.Chem.*, **72**, 275(1982).
 [21] Debertain, K., *Nucl.Instrum.Methods*, **158**, 479(1979).
 [22] Chauvent, B.et al., *Int.J.Appl.Radiat.Isot.*, **34**, 479(1983).
 [23] Meyer, R.A., LLL M-100(1978).
 [24] Yoshizawa, Y.et al., *Nucl.Instrum.Methods*, **212**, 249(1983).
 [25] Schotzig, U.et al., *Nucl.Instrum.Methods*, **169**, 93(1980).

 K_0 MEASUREMENT OF 19 NUCLIDES

CHEN DA LI YIMING ZHANG ZEBO TU JING

(Northwest Institute of Nuclear Technology)

ABSTRACT

K_0 values of 19 nuclides used in reactor neutron activation analysis are determined. These isotopes include ^{24}Na , ^{40}Sc , ^{51}Cr , ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{72}Ga , ^{95}Zr , ^{103}Ru , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{122}Sb , ^{124}Sb , ^{140}La , ^{141}Ce , ^{147}Nd , ^{181}Hf , ^{182}Ta , ^{187}W . The definition of K_0 and measuring method are based on those of Simonits' with certain modifications, e.g, most irradiation target samples are prepared with solution dropped on the aluminum foil. The thermal flux and epithermal flux are obtained using the linear least square method by the activation rates of a set of isotopes instead of three isotopes or Cd-ratation measurement. The irradiation period is about 10 hours.

γ -rays are measured with Ge(Li) detector. The efficiency of detector is calibrated with standard γ -sources. The accuracies of K_0 are less than 5%. These results agree with F. De Cortes' within 5% for most K_0 .

Key words NAA, K_0 .