

# 质子活化分析快速测定钽、铌中的氮

林森浩 鲍锦荣 章家鼎

(中国科学院上海原子核研究所)

钽和铌在高温时会熔解入微量的氮气, 这些氮气位于晶体的空位, 它会影响钽和铌的物理、机械和化学性质。很难用一般方法测定难熔金属中的微量气体。

带电粒子及光子活化分析都可测定金属中的氮含量。常用的核反应及可能的干扰反应列于表 1。前面四种核反应都被广泛应用。由于它们产生的都是半衰期较短的纯  $\beta^+$  辐射体, 所以, 仅靠选择适当的入射粒子能量, 有时干扰核反应仍很难避免。K. Strijckmans 等<sup>[1]</sup>根据第五种核反应, 用 12MeV 质子束测定难熔金属中的氮气, 灵敏度可达  $0.4 \sim 0.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。V. Vandecasteele 等<sup>[2]</sup>用同样的核反应测定了铝-钛合金中的氮气。

表 1 用光子和带电粒子测定氮的主要核反应

| 核 反 应                                     | 阈 能<br>(MeV) | 衰变形式                               | 半 衰 期   | 干扰核反应                                   | 阈 能<br>(MeV) |
|-------------------------------------------|--------------|------------------------------------|---------|-----------------------------------------|--------------|
| $^{14}\text{N}(\gamma, n)^{13}\text{N}$   | 10.5         | $\beta^+$                          | 9.97min | $^{16}\text{O}(\gamma, t)^{13}\text{N}$ | 25           |
| $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$   | 3.1          | $\beta^+$                          | 20.4min | $^{11}\text{B}(p, n)^{11}\text{C}$      | 3.0          |
| $^{14}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$        | 5.8          | $\beta^+$                          | 2.05min | $^{16}\text{O}(d, t)^{15}\text{O}$      | 10.6         |
| $^{14}\text{N}(d, \alpha n)^{11}\text{C}$ | 5.9          | $\beta^+$                          | 20.4min | $^{10}\text{B}(d, n)^{11}\text{C}$      | $Q > 0$      |
| $^{14}\text{N}(p, n)^{14}\text{O}$        | 6.3          | $\beta^+ \gamma (2.313\text{MeV})$ | 70.5sec | $^{16}\text{O}(p, t)^{14}\text{O}$      | 22           |

根据  $^{14}\text{N}(p, n)^{14}\text{O}$  核反应测定微量氮气的优点在于,  $^{14}\text{O}$  核素不是纯  $\beta^+$  辐射体, 它还有能量为 2.313MeV 的特征  $\gamma$  射线, 所以, 当质子能量低于 22MeV 时, 不会有其他干扰核反应; 其次,  $^{14}\text{O}$  核素的半衰期为 70.5 秒, 可以进行快速分析, 而且不需要经过化学分离, 样品是无损的。本报告根据  $^{14}\text{N}(p, n)^{14}\text{O}$  核反应, 以尼龙(6)作为标准。选择  $^{14}\text{O}$  核素的 2.313MeV 能量的特征  $\gamma$  射线进行测量, 以测定钽和铌中的微量氮。根据平均截面法<sup>[3]</sup>, 原子序数  $Z < 95$  时, 其平均截面的变化不大于 8%, 故可近似地认为平均截面与靶材料无关。在标准及样品的表面处入射粒子的能量相同时, 样品中待测元素的含量可由下式给出,

$$C^x = C^s \cdot R_{eff}^s \cdot \bar{I}^s \cdot S^s \cdot n_0^x / n_0^s \cdot R_{eff}^x \cdot \bar{I}^x \cdot S^x$$

式中  $C$  为含量 ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $R_{eff} = R - R_{th}$  为入射粒子的有效射程 ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ );  $S = 1 - e^{-\lambda t}$  为饱和因子,  $n_0$  为辐照停止时的放射性 (cpm)。上标  $x$  和  $s$  分别为样品和标准。

此方法测得钽和铌中氮含量分别为  $13 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  及  $134 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 方法的灵敏度钽为  $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 铌为  $6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

## 实 验

1) 标准 我们采用上海德胜塑料厂生产的尼龙(6)作为氮的标准, 其分子式为  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON})_n$ , 组份如表 2 所示。对于含有  $n$  种组份的化合物, 带电粒子在其中的射程  $R$  可由下式给出

$$R^{-1} = \sum_{i=1}^n f_i / R_i$$

表 2 尼龙(6)的组份

| 元 素       | C     | O     | N     | H    |
|-----------|-------|-------|-------|------|
| $f_i(\%)$ | 63.71 | 14.16 | 12.38 | 9.75 |

式中  $R_i$  是带电粒子在第  $i$  种组份中的射程 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ )<sup>[4]</sup>。  $f_i$  是化合物中第  $i$  种组份的质量百分数。根据计算, 7.0 MeV 的质子束在尼龙(6)中的射程为  $0.0634 \text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

2) 辐照 辐照是在 1.2 米回旋加速器的外质子束中进行的, 质子能量为 7.8 MeV。样品为直径 18 mm、厚 2 mm 的圆片。辐照前, 将样品放在“跑兔”(样品的支持体)的前端, 气体传送装置把“跑兔”送到辐照位置。辐照时用压缩空气冷却样品表面。辐照结束后, 压缩空气又迅速把跑兔送到测量室。单次传送时间约 10 秒。用束流积分仪测量束流。

为了除去样品表面可能存在的沾污, 辐照后, 用化学腐蚀法除去表面层  $5 \sim 7 \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。为了使标准尼龙(6)与样品表面上的入射质子束能量一致, 通过计算确定辐照时在标准前面放二层  $3 \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  的铝箔。辐照及化学腐蚀条件列于表 3。

表 3 辐照及化学腐蚀条件

| 样 品     | 流 强<br>( $\mu\text{A}$ ) | 辐照时间<br>(min) | 冷却时间<br>(sec) | 腐 蚀 液 *                  | 腐蚀时间<br>(sec) |
|---------|--------------------------|---------------|---------------|--------------------------|---------------|
| Nylon 6 | 0~0.05                   | 1             | 50~70         | —                        | —             |
| Ta      | 5~7                      | 3             | 50~70         | HF/HNO <sub>3</sub> =8:1 | 3             |
| Nb      | 5~7                      | 3             | 50~70         | HF/HNO <sub>3</sub> =1:1 | 3             |

\* 溶液在 100℃ 水浴中预热 3 分钟。

3) 测量 能量为 7.8 MeV 的质子束辐照尼龙(6)、钽和铌样品时, 用 Ge(Li) 探测器测得的  $\gamma$  能谱图如图 1 所示。图 1 表明 Ta 无基体核反应; Nb 会产生  $^{93}\text{Nb}(p, n)^{93\text{m}}\text{Mo}$  核反应。产核的半衰期为 6.95 小时, 衰变时主要  $\gamma$  射线的能量分别为 0.263, 0.684, 1.477 及 2.16 MeV (相加峰)。故宜用 NaI(Tl) 探测器测定 Ta 中氮, 而用 Ge(Li) 探测器测量 Nb 中氮。Ge(Li) 探测器的有效体积为  $100 \text{cm}^3$ , 对  $^{60}\text{Co}$  的  $E_{\gamma}=1.332 \text{MeV}$  光电峰的分辨率为 2 keV。探测器分别与 ADC、多道脉冲分析器、小型计算机匹配。样品与标准的测量都放在探测器的样品架上, 测量 Ta 和尼龙时距离为零, 测量 Nb 时距离为 5 cm。

由于测量时间相等于核素的一个半衰期, 故我们对测量时间的中点法进行校正<sup>[5]</sup>。假定从辐照停止到测量开始的时间间隔为  $t_1$ , 测量时间的中点为  $t_{1/2}$ , 则校正后的冷却时间应该为  $t = t_1 + t_{1/2} + \Delta t$

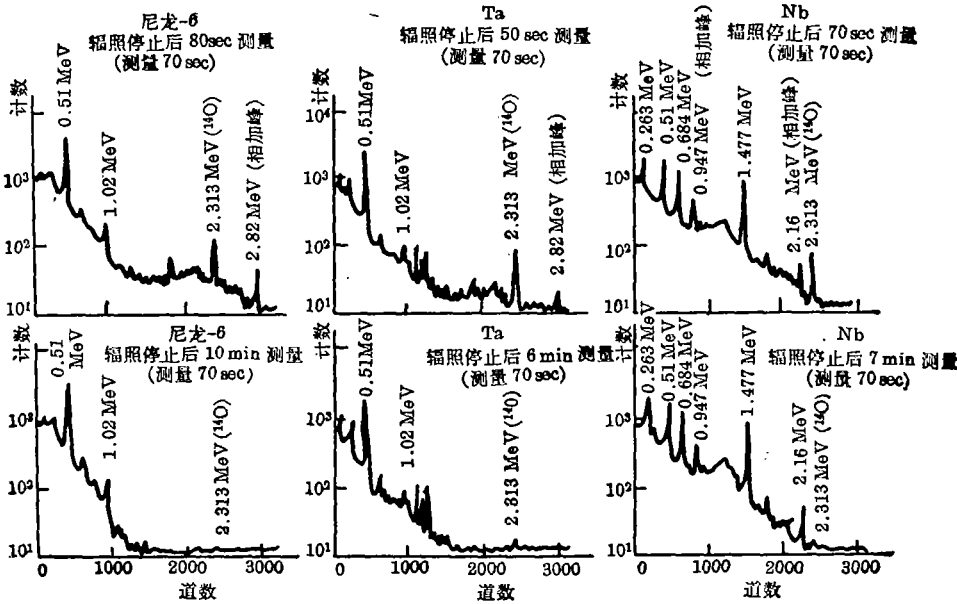


图 1 三种材料不同冷却时间的  $\gamma$  射线能谱图

其中  $\Delta t$  为校正项

$$\Delta t = -1.443\tau_{1/2} \ln[(\text{Sinh} 0.347 \cdot t_{1/2}/\tau_{1/2}) / (0.347 \cdot t_{1/2}/\tau_{1/2})]$$

式中  $\tau_{1/2}$  是  $^{14}\text{O}$  核素的半衰期。

## 结果与讨论

1) 测得的半衰期曲线如图 2 所示。实验表明, 当  $E_p = 7.8\text{MeV}$  时, 利用  $^{14}\text{N}(p, n)^{14}\text{O}$  核反应及其产物  $^{14}\text{O}$  的  $\gamma$  射线 ( $E_\gamma = 2.313\text{MeV}$ ), 可以快速测定 Ta 和 Nb 等难熔金属中微量氮。分析一个样品约 5 分钟。

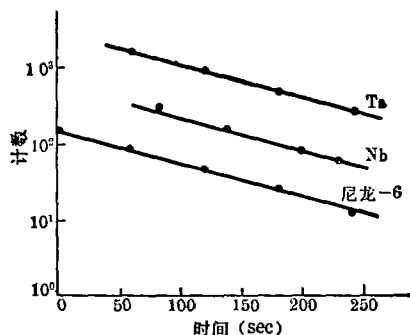


图 2 三种材料中  $^{14}\text{O}$  的半衰期曲线

2) 宝鸡有色金属加工厂提供的高纯 Ta 和 Nb 样品的分析结果列于表 4。根据探测极限  $DL = 3\sqrt{B}$  ( $B$  为本底计数) 判据, Nb 中氮的测量灵敏度为  $6\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Ta 中氮的测量灵敏度为  $0.5\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3) 因为  $^{14}\text{O}$  核素的半衰期为 70.5 秒, 所以在实验过程中冷却时间的计算及对测量的影响, 必须给以足够的重视。

表 4 Ta 和 Nb 样品中微量氮的分析结果

| 基本材料 | 分析次数 | $\text{N}_2 (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | 标准偏差 | 探测器     |
|------|------|------------------------------------------------|------|---------|
| Ta   | 17   | 13.2                                           | 2.6  | NaI(Tl) |
| Nb   | 15   | 134.8                                          | 19.9 | Ge(Li)  |

## 参考文献

- [1] K. Strijckmans et al., *Anal. Chim. Acta*, 89, 255 (1977).
- [2] V. Vandecasteele et al., *Radiochem. Radioanal. Letters*, 38, 261 (1979).
- [3] E. Ricci and R. Hahn., *Anal. Chem.*, 39, 794 (1967).
- [4] C. F. Williamson et al., *CEA-R 3042*, (1966).
- [5] J. H. Fremlin, *Application of Nuclear Physics*, The English Universities press limited, London, 1964, p.147.

(1980 年 3 月 11 日收到)

## Proton activation analysis for nitrogen in Ta and Nb

Lin Sen-hao Bao Jin-rong Zhang Jia-ding

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

### Abstract

Nitrogen was determined in Ta and Nb with charged particle Activation Analysis. The  $^{14}\text{O}$  activity from the reaction  $^{14}\text{N}(p, n)^{14}\text{O}$  is produced by a beam of protons of 7.0 MeV. After chemical etching, the  $^{14}\text{O}$  activity ( $E_\gamma = 2.313\text{MeV}$ ) of the sample was measured by means of a Ge(Li) or NaI(Tl) detector. The half-life of  $^{14}\text{O}$  is 70.5sec. The analysis is nondestructive, and interferences do not arise. This method gives sensitivities of 0.5 and  $6\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  for the analysis of Ta and Nb, respectively. Each analysis lasts about 5min. The method is applicable to determine trace nitrogen without chemical separation.