

APCP分析程序使中子活化实验条件最佳化

张元勋 李铭尧 吴 勇

(中国科学院上海原子核研究所)

关键词: 中子活化 微量元素 计算程序

反应堆中子活化分析(NAA)是近年来迅速发展的核分析技术, 由于该方法取样量少、快速、准确、灵敏度高、具有多元素同时分析等优点, 适合于生物样品中微量元素的分析研究。实验中, 如果感兴趣的元素很多, 往往要全面考虑到各个待测元素的放射性核素, 选用合适的中子通量和辐照时间、衰变时间、计数时间。在这种情况下, 正确合理选择最佳化实验条件是十分重要的。传统的方法是通过反复实验尝试和误差方法来取得, 这将变得非常费时费力。而反应堆中子活化预置计算程序(简称 APCP) 则能在实际分析前, 在给定的中子通量和其他条件下, 利用现代计算机进行理论计算, 确定最佳实验方案, 避免可能的误差和大大节省时间。

一、程序的移植

APCP程序的基本原理早在1973年已经发表^[1], 以后被一些分析实验室编制成程序并得到了改进和发展^[2-5]。我们这个用FORTRAN-4语言所写的版本来自国际原子能机构(IAEA), 它最初在IBM系统的中型计算机上使用, 为了能在我所PDP-11计算机上使用, 我们作了一系列技术上的改进: 原程序具有5496个记录, 38个子程序, 占用内存250K字节, 而PDP-11是16位字长的小型计算机, 用于用户程序的最大直接可编地址是32KW, 系统约定按2字节存放的最大整数为32767。为了突破这些限制, 我们将原程序中所有的DIMENSION语句改为VIRTUAL语句, 进行数组说明, 虽然虚数组也服从最大为32K的限制, 但通过4KW的窗口变换, 使其内存中可访问到83KW的数据。并在F77编译时加了/I4开关, 使得程序中的整形变量象IBM机器那样按4个字节存放, 使可存放的整数范围大大扩大了。程序还采用了覆盖技术, 其中根段包括主程序APCPRI和SHOCND等3个子程序, 覆盖段1包括LIBDAT和EXPCND等9个子程序, 覆盖段2包括MATRIX和SMTABL等13个子程序, 复盖段3包括NAA和COMPTN等12个子程序。移植后的程序保留了原程序的所有功能。

二、程序的描述

APCP程序理论上分成两部分。第一部分为人机对话, 用户通过终端设备将一次计算时各种不同的信息如实验参数和样品近似组分送入程序。程序的第二部分是利用精确的理论核关系、探测器响应函数和内存的核数据来预告对应的脉冲高度谱。最后在输出报告中, 打印出每个谱的特性和其他有关信息。

程序中所用的数据由两部分组成, 一是永久存入的数据, 二是由用户通过键盘送入的实验参数。永久存入的数据包括: (1)所有有关的核数据(多达60个元素), 对每一个元素包括原子量, 同位素丰度, 热、超热、裂变谱中子活化截面; (2)对每个 (n, γ) 反应产物, γ 射线的能量和发射的百分数; (3)所有 (n, γ) 反应产物的半衰期; (4)拟合5%和15%Ge(Li)探测器的

各种曲线方程的响应函数。用户输入的数据包括：(1)样品基体中近似元素成分，每个元素浓度作为它的重量分数而输入(我们已整理编集了毛发、动物内脏器官组织、植物叶等近二十种生物基体的典型元素成分数据)；(2)输入在辐照位置的热、超热或裂变谱中子通量(3个中2个为零)；(3)待测样品的重量(g)；(4)所用的Ge(Li)探测器(5%或15%)表面和样品间的距离(cm)；(5)预置的辐照时间 t_i 、衰变时间 t_d 和计数时间 t_c (最多可设置17套时间条件组)。

一旦程序开始执行，APCP首先从永久存入的数据库中取出有关信息拷贝到小的更容易处理的数组中，在预定的通量、探测器和计数几何位置下，对每一套 t_i 、 t_d 、 t_c 条件，程序计算每个输入元素形成的每个放射核中每支 γ 射线在计算开始时(SOC)的总计数率(cps)，接着从进一步考虑中消去那些低于0.01%总计数率的产物。然后将给定的样品重量和计数周期，分别累加在康普顿区域和光电峰的计数(对高能 γ 射线，累加计算逃逸峰和511keV峰贡献)上，最后在考虑了每个峰下康普顿连续高度和峰的半宽度(FWHM)后，计算每个峰的绝对和相对标准误差。在输出的打印报告中，列出来自一个个康普顿边界能量的累积康普顿连续水平。按能量大小为序，依次列出核素、能量、光电峰净积分计数、标准误差和相对标准误差。如果光电峰与一个或更多其他光电峰重叠或者落在康普顿边界上，则报告中分别用星号标出。程序还计算打印出在计数开始时以及经过100分、1000分、100000分钟衰变后，对样品活性贡献最大的5个核素，并分别列出这5个核素在离样品10cm处的 γ 射线辐照剂量率(mR/h)。

三、APCP的实验检验与应用实例

APCP计算程序在PDP-11计算机上移植成功后，我们分别进行了实验检验和预算工作。一是考察对样品中元素成分已知的 γ 射线能谱，APCP程序预算的准确性如何？即理论预算和实验测量之间是否一致。二是APCP程序如何用于中子活化分析？即选择最佳化实验条件和指导分析的能力。

为了试验程序模式的准确性，我们将三种生物标准参考物质(IAEA H-8马肾，NBS 1577a小牛肝，NBS 1573果树叶)的标称值分别输入到APCP程序中进行计算。同时，我们还进行了实验分析测定。为了便于比较，实验测定和理论计算选用同一套条件(中子通量 $\phi=4 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $t_i=510 \text{ min}$ ， $t_d=28800 \text{ min}$ ， $t_c=60 \text{ min}$ ，每份样品称重(干基)为100mg，5% Ge(Li)探测器离样品表面间的距离为0.5cm)。得到的结果经整理后列于表1。由表1可见，对三种参考物质实验探测和程序识别几乎得到相同的元素数(除果树叶预算较宽外)。同时，每个光电峰积分计数的平均比(实验/预算)在每一种情况下都是接近1，三种参考物质的总平均比为 1.06 ± 0.04 。可见该模式提供了一个满意的 γ 射线脉冲高度谱的准确描述。

为了得到最好分析精度，可以在实验前将各种预置的条件组送入APCP程序计算，程序的输出报告为我们提供了一系列信息，用来指导实际分析。通过比较各条件组的预算结果，我们立即可看到，在样品基体中对任何给定的感兴趣元素，哪一套条件组提供最好的测量精度。

表1 APCP用于三种参考物质的实验检验

参考物质	输入 APCP 的元素 数目	探测到的元素数 ($<40\% \sigma_{rel}$)		光电峰积分 计数之比 实验/预算	计算 的光电峰 数目
		实验	预算		
NBS 1573a 小牛肝	17	6	6	1.028 ± 0.18	9
IAEA H-8 马肾	19	8	8	1.103 ± 0.28	13
NBS 1573 果树叶	16	7	8	1.04 ± 0.29	9
三种样品总平均值				1.06 ± 0.04	

对发射二种以上 γ 射线产物的元素,哪一个放射性核素提供对该元素最好的测量精度,以及对于发射二种能量以上的同种放射性核素,能很快找出该核素最高测量精度的 γ 射线能量。这对实际分析十分有用,我们在用中子活化法短照(使用SLOWPOKE微型反应堆)测定人体组织样品中微量元素硒时,由于 ^{77m}Se 半衰期极短(仅0.29分钟)而且含量低,为了达到最佳实验效果,我们设置了两组中子通量和10套条件组,运用APCP程序对三种参考物质进行预算。从表2可见,当时条件组 $t_i=1\text{min}$, $t_d=0.1\text{min}$, $t_c=1\text{min}$, $\phi=8\times 10^{11}\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,可以达到最佳实验状态。此时,样品中 ^{77m}Se 161.6keV能量的光电峰积分计数与其他条件组相比为最高,并且具有最低相对标准误差 σ_{rel} 。实验中,我们正是采用了这套条件组并取得了很好的分析结果。类似这样的例子,我们在通量较高($\phi\sim 5\times 10^{13}\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)的大堆上进行中照和长照测定生物样品人发、脑、肺、肝、肾、血清中微量元素时,都进行了理论预算,以选择出最佳方案。

表2 微型堆NAA测定 ^{77m}Se 实验条件选择

$t_i(\text{min})$		0.5	0.5	0.5	1	1	1	1	1	1	8
$t_d(\text{min})$		0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	1
$t_c(\text{min})$		1	1	1	0.5	0.5	0.5	1	1	1	6.5
$\phi=4\times 10^{11}$ ($\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	^{57}Ta 牛肝 $\sigma_{rel}(\%)$	75 4.9	59 5.8	46 7.0	75 7.2	59 8.3	46 8.7	97 1.8	77 5.8	60 7.1	0 0
	NIES 人发 σ_{rel}	147 7.0	116 8.7	91 10.8	147 8.0	116 9.7	91 11.8	192 7.2	151 9.0	119 11.0	0 0
	H-8 马肾 σ_{rel}	491 1.5	387 1.7	305 2.0	491 2.6	387 2.9	305 3.3	610 1.4	501 1.6	397 1.8	90 29.0
$\phi=8\times 10^{11}$ ($\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	^{57}Ta 牛肝 σ_{rel}	149 3.4	118 4.1	93 5.0	149 5.1	118 5.9	93 6.9	195 3.1	153 4.1	121 5.0	0 0
	NIES 人发 σ_{rel}	295 5.0	232 6.1	183 7.6	295 5.7	232 6.8	183 8.3	384 5.1	302 6.3	238 7.9	0 0
	H-8 马肾 σ_{rel}	983 1.1	774 1.2	609 1.4	983 1.8	774 2.1	609 2.3	1280 1.0	1010 1.1	794 1.3	181 21.0

四、小 结

1. 在实际分析前,使用反应堆中子活化APCP分析程序,能在给定的中子通量和其他条件下,选择出最佳实验方案,取得最好分析精度。避免可能的误差和节省了劳力和时间。
2. APCP程序不仅对直接仪器中子活化分析有用,而且对包括辐照前化学分离或辐照后放化分离的中子活化分析都适用。在这些情况中,只需从输入成分中排除那些在辐照前或辐照后已经从样品基体中除去的元素。程序也能用于在组分分离中被分出的各组元素。
3. APCP程序输出报告的最后部分还打印出样品中5个主要感应活性在辐照后5个时期离样品10cm处的 γ 射线辐照剂量率,对辐射防护具有参考价值。
4. 应当指出,APCP程序还有待进一步改进,例如对放射性子体的处理方法,包括样品韧致辐射的效应、样品热中子自屏蔽效应,样品中 γ 射线自衰减效应,符合相加峰和反散射峰的处理等都需编制子程序并充实到主程序中去,从而使该分析程序更趋完善。

(下转第22页)

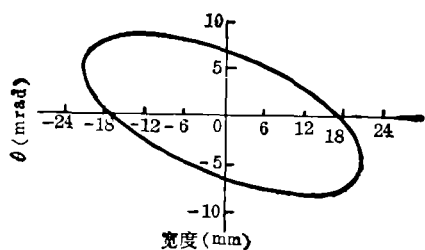


图5 测得水平向束流发射度及有关数据

增加到5%时,在20次剖面测定时,束流发射度的测定相对误差,将由0.8%增至14.5%。但当剖面测定次数减为5次时,相应的发射度测定的相对误差可由4%增至150%。

图6所示为束流发射度测定相对误差与束流剖面测定次数之间的关系。由图6可见束流发射度测定的相对误差,既与剖面测定次数有很大关系,也与二次测定时四极透镜极面处磁场值之差有很大关系。而且这二者是有相互关联的。要取较大的磁场差值,则不能达到很高的测量次数。为使束流发射度测定的相对误差小于10%,应在测定时使四极透镜场强有较大差值,并尽可能增加剖面测定次数。在测量过程中也发现,如果多丝装置刚好位于束流成腰处,则束流发射度的测定精度较好。

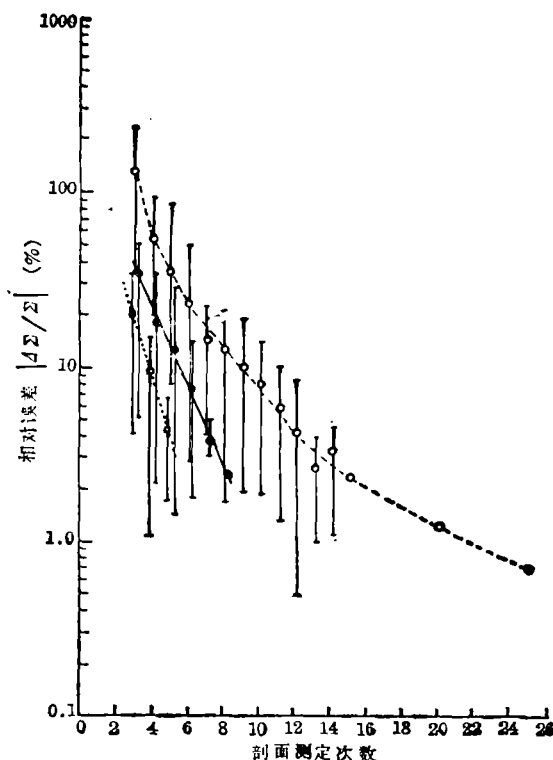


图6 剖面测定次数与发射度测定值的相对误差间关系

参 考 文 献

- [1] K. Ishii *et al.*, *Nuclear Instr. Meth.*, **185**, 1 (1981).
- [2] P. Strehl *et al.*, *IEEE Tran. Nucl. Sci.*, **NS-28**, 3, 2216 (1981).
- [3] E. R. Gray, *ibid*, **NS-18**, 3, 941 (1971).
- [4] G. Baribaud and C. Metzger, *ibid*, **NS-20**, 3, 659(1973).
- [5] R. Anne and M. Van den Bossche, *ibid*, **NS-26**, 2, 2379 (1979).

(1986年7月17日收到)

(上接第38页)

参 考 文 献

- [1] V. P. Guinn, *J. Radioanal. Chem.*, **15**, 473 (1973).
- [2] V. P. Guinn and J. C. Leslie, *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, **27**, 1218 (1977).
- [3] V. P. Guinn and J. Hoste, *Technical Report*, No.197. IAEA, Vienna, 1980, p.105.
- [4] W. S. Lyon *et al.*, *Nuclear activation techniques in the life sciences*, 1978, IAEA, Vienna, 1979, p.615.
- [5] V. P. Guinn *et al.*, *J. Radioanal. Chem.*, **70**, 1-2, 513 (1982).

(1986年7月17日收到)

solid samples by low energy γ spectrometer and the measured results were given. The weight of sample is 20 grams. The lithology of sample and the effect of selfabsorption is negligible. The accuracy of the method is better than 15% for environmental samples. The detection limit of the method is $2.0 \times 10^{-6} \text{g/g}$, $1.6 \times 10^{-13} \text{g/g}$, $2.6 \times 10^{-7} \text{g/g}$, $3.9 \times 10^{-3} \text{g/g}$ for U, Ra, Th, K respectively. The results of measured realistic samples is satisfactory.

Keywords: γ spectrometry microquantitative analysis uranium radium
thorium potassium

Optimization of neutron activation analysis conditions by using an advance prediction computer program

Zhang Yuanxun Li Mingyao Wu Yong
(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

This paper deals with further development and experimental testing of the advance prediction computer program (APCP) on PDP-11 computers. Experimental tests with three reference materials and predictions for reactor neutron activation analysis conditions are described. The program is extremely useful as a guide to optimum experimental conditions, sample sizes and detectable elements for any sample matrix of only approximately known major and minor elemental composition.

Keywords: neutron activation trace elements computer program

Determination of trace mercury in cement and its aqueous extract by neutron activation analysis after sulfhydryl cotton preconcentration

Zhang Jianzhou Li Fengxiang Tian Yitun Li Xiuhui
(Institute of Nuclear Energy Technology, Qinghua University)

The purpose of this project is to study the application of sulfhydryl cotton to separate and concentrate Hg in cement.

Four types of absorbent cotton were selected to prepare for sulfhydryl cotton, which are made in Beijing, Shanghai, Haerbin and Zhengzhou. In order to search for the best purgative way of purification of absorbent cotton, in the experiment different inorganic acids and organic reagents were used as detergent.

The concentrated Hg in sulfhydryl cotton was irradiated in a reactor core and detected by a Ge(Li) detector.

The detection limit of the method is about $0.004 \mu\text{gHg ml}^{-1}$. The recovery rate of the mercury is about 100%.

Keywords: sulfhydryl cotton cement neutron activation analysis
mercury