

多元素中子俘获瞬发 γ 射线分析方法的研究*

刘雨人 谢亚丽 赵云枝 刘继萍

(黄河水利委员会水利科学研究院 郑州 450003)

孟伯年

(中国原子能科学研究院 北京 102413)

摘要 进一步提出被测元素瞬发 γ 射线特征峰的面积与其含量的关系式。经实验证明对各常见元素的仪器分析回归值与化学分析值的均方根偏差皆小于0.5wt%。在铁矿石的分析实验中发现了慢化体的作用,它可明显地提高分析灵敏度。该套中子俘获瞬发 γ 谱仪对H瞬发 γ 峰(2.223MeV)的FWHM为3keV。

关键词 中子俘获瞬发 γ 射线,元素分析,在线测量

中子与含多元素物质相互作用的物理过程很复杂,能产生瞬发 γ 射线的反应为中子俘获(n, γ)反应和非弹性散射($n, n' \gamma$)反应。由于目前条件的限制,本文只叙述利用(n, γ)反应产生的 γ 射线进行元素含量分析的研究。在(n, γ)反应中,对某元素的作用来说,慢中子通量不能看成常数,而是受存在的其他元素对中子慢化和吸收的影响。同时各元素都有可能产生多种能量的瞬发 γ 谱线,并且产生逃逸峰(单逃和双逃)以及发生康普顿散射和质量吸收等效应,使这种谱分析工作变得十分复杂。实际上各元素的特征峰的面积与其含量的关系不成正比,为此研究者们不断努力寻求准确的关系式^[1,2]。

为了获得对各元素的含量具有一定灵敏度的特征瞬发 γ 峰,我们通过一系列实验选择最佳的测量几何条件和设置最佳核电子学仪器参数。

1 方法原理

以热中子或超热中子照射被分析样品时,样品中各元素的原子核俘获中子,发生(n, γ)反应,在很短的时间(约 10^{-14} s)内放出具有特征能量的 γ 射线,称瞬发 γ 射线;用高分辨本领的 γ 能谱分析仪探测后,根据特征峰的能量和峰的面积即可进行定性和定量分析。这一原理早已被前人提出,并称为瞬发 γ 射线中子活化分析法(PGNAA)^[3]。

在定量分析中认为被测量元素特征峰的面积(用测量时间内峰的总计数表示)与该元素的含量有以下关系^[4]

$$N = (c N_1 / M) \sigma \phi \alpha \varepsilon J t \quad (1)$$

式中, N 为特征峰在测量时间 t 内的总计数, c 为某元素的含量(g/L), N_1 为洛嘉米特常数, σ 为热中子俘获截面, ϕ 为中子通量密度, α 为某核素的丰度, ε 为探测器的效率, J 为 γ 量子产额, M 为原子量。在过去的工作中 σ 、 ϕ 、 α 、 ε 、 J 、 M 、 t 和 N_1 均认为常数,故将 N 与 c 看成具有线性关系。

但是,前面已经提到,因受到存在的其他元素的影响, ϕ 不能看成常数,后来Salgado

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期:1997-03-31,修回日期:1997-07-14

等^[1]对式(1)作了改正

$$R_{ij} = [(N_A \rho W_j I_{ij} \varepsilon_i) / (100 M_j)] \int_v \int_E \phi(E, r, c) \sigma_j(E) P_i(r) dE dv \quad (2)$$

式中, R_{ij} 为探测器对第 j 元素与热中子发生 (n, γ) 反应发射的第 i 谱线的计数率; N_A 为阿伏伽德罗常数; ρ 为样品密度; W_j 为第 j 元素的含量(wt%); M_j 为第 j 元素的原子量; I_{ij} 为每个中子作用产生能量为 E_i 的 γ 射线平均数; ε_i 是探测器对 γ 射线的探测效率; $\phi(E, r, c)$ 是在 r 点相应的介质组成为 c (g/L)时, 依赖于热中子能量的通量函数; $\sigma_j(E)$ 为第 j 元素的微分截面; $P_i(r)$ 为 γ 射线在 r 点的发射率。

前人曾用蒙特卡罗模拟方法证明在所考虑的实验条件下, R_{ij} 基本上依赖于 H 的成分 V_H (g/L)。对于某 γ 射线来说, 忽略了另外元素的干扰, 式(2)可简化为

$$W_j = R_{ij} / A_{ij} \rho (a + b V_H) \quad (3)$$

我们考虑到物料中各元素间的干扰, 采用多元素校正回归方程

$$W_j = (K_{ij} R_{ij} + K_{i+1,j+1} R_{i+1,j+1} + \dots + d) / [\rho (a + b V_H)] \quad (4)$$

式中, K_{ij} 、 $K_{i+1,j+1}$ 、 $\dots$ 和 d 均为经验常数。

关于 ρ 的测量, Salgado等^[1]曾利用围绕 ^{252}Cf 中子源的 Pb , 由 $(n, n'\gamma)$ 反应产生的能量为2615keV γ 射线进行测量。我们曾利用 $\rho \propto \sum C_j$ 即 $\rho \propto \sum K_{ij} R_{ij}$ 的关系进行计算(可选几个主要 γ 峰的面积之和与 ρ 建立关系)。

2 谱仪系统和测量装置

2.1 谱仪系统

谱仪系统的选择孟伯年^[5]已作过专门的论述。对谱仪性能的关键要求是在高计数率下(如可输出 $10^5/\text{s}$)具有高分辨本领(对 ^{60}Co 1.332MeV, $\text{FWHM} < 2\text{keV}$)。采用图1的配置, 基本达到了这些要求。

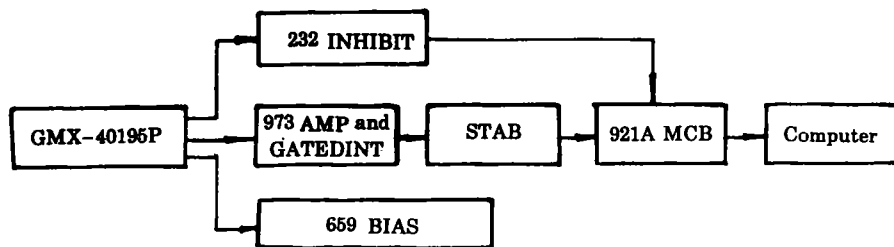


图1 实验中用于工业过程在线分析的 γ 谱仪框图

Fig.1 Block diagram of spectrometer system for on-line analysis in industrial experiment

2.2 测量方案选择

测量方案采用插入式(图2(a))、反射方式(图2(b))或透射方式(图2(c))。插入式在工业流程中应用, 有时很难适应现场条件; 反射式方案或透射式方案虽然容易适合工业生产现场条件, 但源的利用率较低, 为了获得足够高的计数率, 必须加大源的通量, 与插入式相比一般有5倍之差。为此应尽量采用插入式方案。

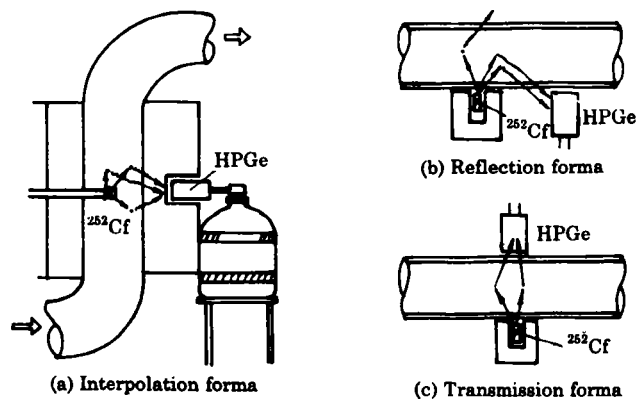


图2 插入式(a)、反射式(b)和透射式(c)方案示意图

Fig.2 Schematic diagram of interpolation form (a), reflection form (b) and transmission form (c)

2.3 测量装置的结构与性能

根据一系列实验获得的最佳几何条件数据而设计的测量装置如图3所示。

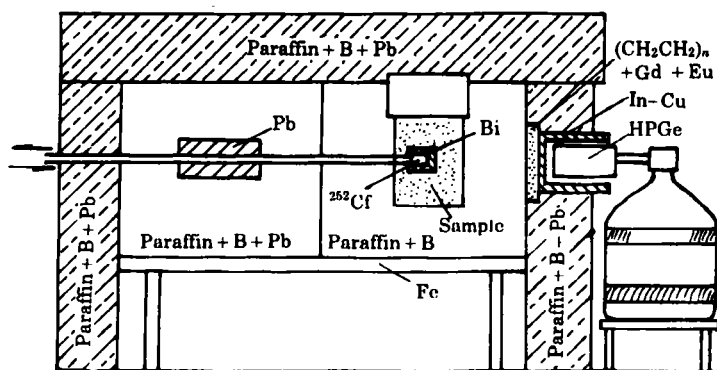


图3 PGNAA测量装置结构示意图

Fig.3 Schematic diagram of PGNAA measurement assembly

2.3.1 放射源。我们试用了三种中子源： ^{252}Cf 、Am-Be、中子发生器。Am-Be中子源的寿命虽长，但中子通量较低， $3.7 \times 10^{11}\text{Bq}$ 源的中子通量为 $2.1 \times 10^7/\text{s}$ ；中子发生器的中子通量虽然可以达到较高水平($1 \times 10^9 - 1 \times 10^{10}/\text{s}$)，但寿命比较短，只有几百小时； ^{252}Cf 中子源的半衰期为2.65a， $100 \mu\text{g}$ ($2 \times 10^9\text{Bq}$)源的中子通量为 $2.3 \times 10^8/\text{s}$ 。我们采用 $100 \mu\text{g}$ 的 ^{252}Cf 中子源，测量装置周围0.5m处的剂量小于国家允许值，使用、保管和运输时皆十分安全。

2.3.2 探头。采用探测效率为40%的高纯锗探测器，在其周围采取屏蔽措施，可使中子照射到探测器上的剂量较低(一般中子通量小于 $50/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)，因此中子对探测器的损伤很小。根据ORTEC公司提供的资料计算，预计使用1年后能量分辨率(FWHM)不会明显减退，这已在郑州铝厂的现场试用中证明。

2.4 分析软件

我们根据式(4)编制了自动处理数据的在线分析软件，其方框图如图4所示。

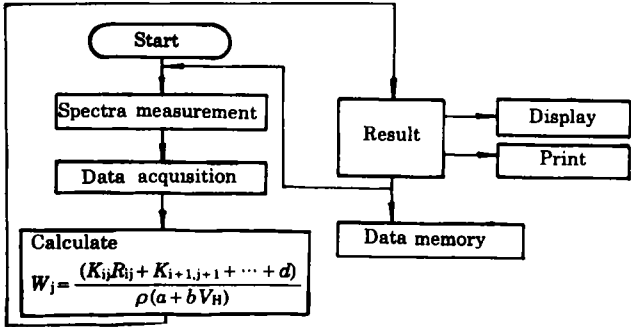


图4 PGNAA在线分析软件框图

Fig.4 Block diagram of PGNAA on-line analysis software

3 结果与分析

3.1 γ 谱获取结果

实验证明采用晶体管恢复PENTAFET-G型电荷灵敏前置放大器和带反堆积及道亏校正电路的TC245放大器的高纯锗探测器微机多道谱仪进行物料元素的在线分析是可行的。如在图3的测量几何条件下,当采用中子通量为 $1.15 \times 10^8/\text{s}$ 的 ^{252}Cf 中子源时,该谱仪总的输出计数率在 $2 \times 10^4 - 5 \times 10^4/\text{s}$ 之间,相对死时间为15%—30%;测量H瞬发 γ 峰(2.223MeV)的分辨率(FWHM)为3keV。测量铁矿石样品时获取的典型 γ 谱见图5。

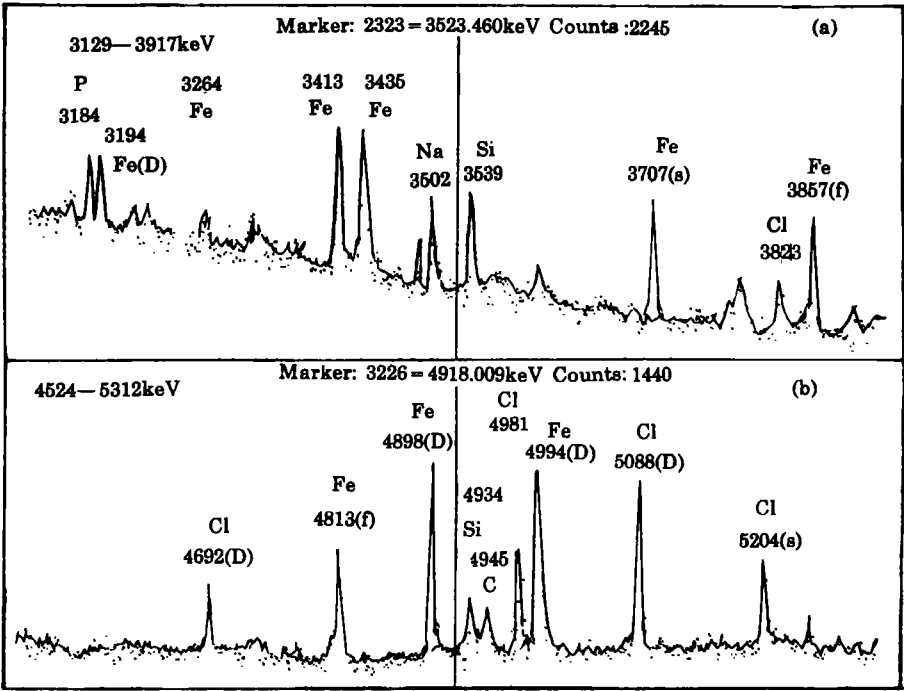


图5 测量铁矿石样品获取的典型 γ 谱

Fig.5 A typical γ spectrum on measuring iron ore

3.2 误差分析

我们采用多元素校正回归方程与常规处理方法对 Al_2O_3 含量分析数据处理的结果对比见表1。

表1 采用多元素校正回归方程与常规处理方法对 Al_2O_3 含量分析数据处理的结果对比

Table 1 Comparison between Al_2O_3 PGNAA results from the multicomponent regression equation (MRE) and the routine method (wt%)

样品号 Sample No.	称重法A Weighing	多元素回归方程B PGNAA by MRE	B-A偏差 B-A error	常规处理方法C PGNAA by routine method	C-A偏差 C-A error
1	24.73	24.92	+ 0.19	22.31	-2.42
2	23.70	24.26	+ 0.56	22.10	-1.60
3	22.76	22.96	+ 0.20	21.82	-0.94
4	21.87	21.81	-0.06	21.49	-0.38
5	21.06	20.98	-0.08	21.30	+ 0.24
6	24.70	24.10	-0.60	23.06	-2.64
7	24.30	24.21	-0.17	23.09	-1.29
8	24.08	23.28	-0.80	23.97	-0.11

在上述得到的优化条件下分析铁矿石样品，PGNAA的分析回归值 W'_j 与常规化学分析值 W_j 的对比结果见图6(通过回归方程改为对氧化物分析)。从图6中的数据看出，

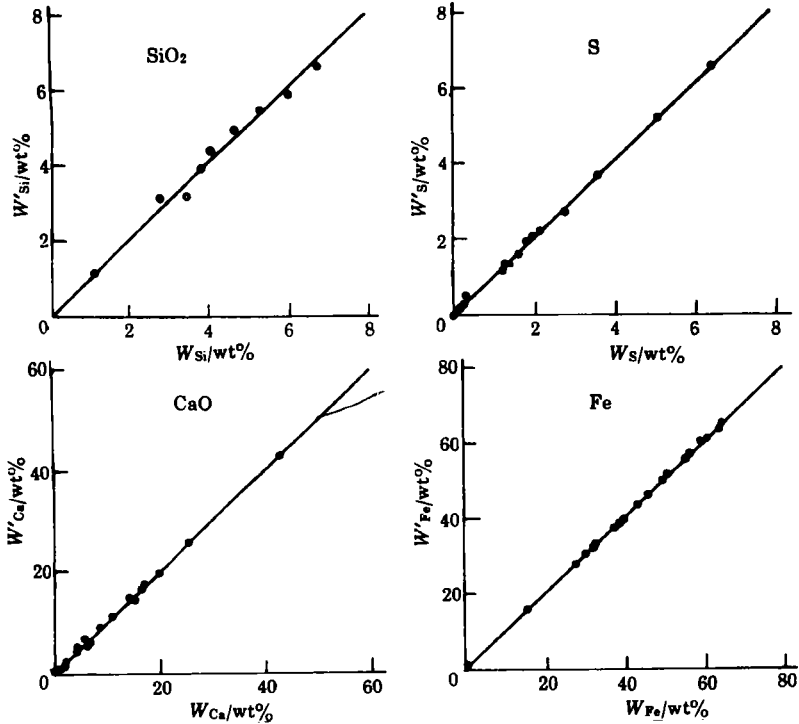


图6 某些铁矿石和煤样品的PGNAA分析值与常规化学分析值对比图

Fig.6 The PGNAA vs the routine chemical analysis for some iron-ore and coal samples

PGNAA法对分析铁矿石和煤中各主要元素或氧化物都具有一定的精度(氧除外)。如当测量时间采用10min时，分析 Al_2O_3 、Fe、 SiO_2 、CaO、S、MgO和 TiO_2 时的分析标准误差分别为:0.3%、0.3%、0.3%、0.3%、0.05%、0.5%和0.1%。

在分析煤样品的实验中初步证明, 灰分、水分、含碳量和含硫量等的分析精度分别为0.3wt%、0.5wt%、0.5wt%和0.05wt%, 皆能满足国标要求。

3.3 慢化体和反射体的作用

在分析铁矿石的实验中, H的特征峰(2223keV)的面积 N_H 随着水分 W_{H_2O} 的增加而减少, 其他元素如Fe等的特征峰(7645keV)的面积 N_{Fe} 随着水分 W_{H_2O} 的增加而增加(图7)。这一现象是由于H元素对中子的慢化作用引起的。实际上水分的增加相当于慢中子通量增加, 因此我们在快中子发射的初始端加上了慢化体(聚乙烯), 提高了分析灵敏度(图8)。预计选用D材料后, 可减小H的俘获 γ 峰的面积, 相对地说增大了慢中子通量。

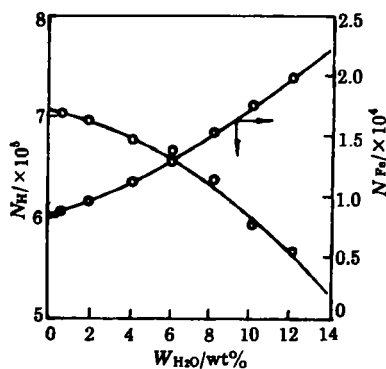


图7 样品中水分变化与H和Fe特征峰面积的关系
Fig.7 The water concentration versus H or Fe photopeak area

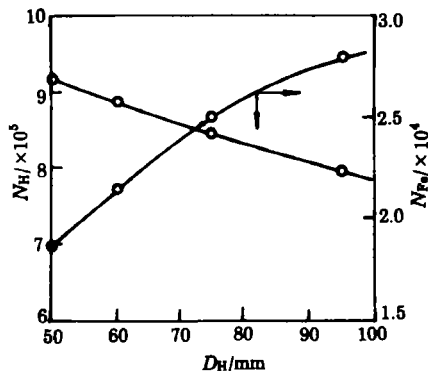


图8 慢化体厚度 D_H 变化与H和Fe特征峰面积的关系
Fig.8 Thickness of slowing body D_H versus photopeak area

为了提高分析灵敏度和精度(即增加被分析元素特征 γ 峰的面积), 有人在样品的周围加上反射体^[6,7]。从采用Be反射体获取的 γ 谱看出有几组Be峰很强, 这对分析其他元素不利。采用石墨作反射体效果较好, 10cm的厚度能使信号计数率增大2倍左右。我们认为采用重水(D_2O)作反射体效果更好。

4 研究成果的意义和发展前景

我们的研究实现了PGNAA技术对铁矿石和煤的在线元素精确分析, 也实现了对水泥、氧化铝生产过程生料配比的精确分析与控制。这类研究在我国刚刚起步^[4,8], 国际上于90年代初在工业应用的关键技术方面才有所突破^[1,2], 这将对产业部门产生巨大的经济效益。例如我们的初期研究成果用于山东铝厂, 可使氧化铝的溶出率明显提高, 年创收在1000万元以上。同时这一技术还可提高我国工业自动化水平, 改善生产环境和减轻工人劳动强度, 并且对核分析技术本身的发展也起到促进作用。例如在核探测技术方面, 需要一种代替高纯锗探测器的常温半导体探测器。因为高纯锗探测器需在液氮温度下工作, 给工业现场应用带来麻烦。预计Cd、Zn、Te常温半导体探测器是最有希望的一种, 目前国内外已开始研制和应用^[9,10]。又例如在中子源方面, 如果中子发生器在使用寿命方面有所提高, 将成为最理想的PGNAA用中子源^[11]。在美国已开始有这方面研究的报道^[12]。另外在谱分析和数据处理方面也随着生产要求的日益提高而不断地发展。总的来说, 应用前景是美好的。

参 考 文 献

- 1 Salgado J, Oliveira C. Nucl Instr Meth Phys Res, 1992, **B66**:465–469
- 2 Shyu C M. Development of monte carlo–library least–squares method of analysis for neutron capture prompt gamma–ray analyzers. PhD Dissertation, North Carolina State University, 1991. 1–101
- 3 Duffy D, FL–Kady A. Nucl Instr Meth, 1970, **80**:149–171
- 4 LIU Yuren, LU Yanxin, XIE Yali, *et al.* J Radioanal Nucl Chem, 1991, **151**(1):83–93
- 5 孟伯年. 核电子学与探测技术, 1995, **15**(1):1–12
- 6 Duffey D, Wiggins D F. Nucl Tech, 1987, **77**:68
- 7 滕征森编. 铜–252的制备及应用. 北京:原子能出版社, 1983. 206–232
- 8 陈伯显, 何景烨, 刘建成, 等. 核电子学与探测技术, 1996, **16**(1):6–12
- 9 Ruhter W D, Gunnink R. Application of cadmium–zinc–telluride detector in U–235 enrichment measurements, UCRL–JC–117227, Preprint, April 1994. 1–20
- 10 张光明. 碲锌镉核辐射探测器及其谱仪. 第8届全国核电子学与探测技术学术年会论文集, 1996. 24–26
- 11 董艾平, 李文杰, 王 强, 等. 核技术, 1995, **18**(6):338–342
- 12 Thorpe A N, Find Report. Grant No.DE–EG–22–85–PC80537, Dec. 1988. 1–40

**Development of multielement neutron–capture prompt
 γ –rays activation analysis method**

LIU Yuren XIE Yali ZHAO Yunzhi LIU Jiping

(*Institute of Hydraulic Research YRCC, Zhengzhou 450003*)

MENG Bonian

(*China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413*)

Abstract

The relationship between content of the measured elements and area of typical peaks of prompt γ –rays is presented. The root–mean square errors on both the regression value of instrumentation analysis and chemical analysis for some common elements are lower than 0.5wt%. Function of the slowing body was found and analysis sensitivity was enhanced obviously in the iron ore analysis. The FWHM of the spectrometer for the H prompt γ –ray peak (2.223MeV) is 3keV.

Key words Neutron–capture prompt γ –ray, Element analysis, On–line measurement