

# 用热中子引起的瞬发 $\gamma$ 射线和带电粒子进行元素分析

石宗仁

(中国原子能科学研究院)

1932年查德威克(Chadwick)发现了中子。这以后不久,他的学生D. E. Lea用中子照射石蜡时发现了质子俘获热中子放出的2.23MeV  $\gamma$ 射线,这是最早的(n,  $\gamma$ )反应研究。由于缺少高通量中子源,所以实际上(n,  $\gamma$ )反应研究并没有得到发展。直到第二次世界大战后,建成了反应堆,研究工作才有了起色,但是当时使用的 $\gamma$ 射线探测器是高效率、低分辨性能的NaI(Tl)晶体或者是极低效率、极高分辨性能的弯晶体谱仪,用这样的探测器来进行元素分析是困难的。1970年前后,中等效率、高分辨性能的Ge(Li)探测器的出现,使(n,  $\gamma$ )反应研究得以广泛地开展起来。同时,人们在热中子俘获截面及 $\gamma$ 射线能谱研究中取得的大量数据,也为瞬发 $\gamma$ 射线进行元素分析创造了条件<sup>[1,2]</sup>。

近年来,反应堆上出现了高通量、低快中子和 $\gamma$ 射线成分的热中子束,于是在许多反应堆上相继建立起来了热中子瞬发 $\gamma$ 射线元素分析装置,并且分析了多种样品。特别值得指出的是,小型轻便的高强度的放射性中子源、抗中子辐照性能的N型高纯Ge探测器和高计数率电子仪器的出现,以及对中子和 $\gamma$ 射线在大块物质中的运输所进行的计算,都为远离反应堆的现场应用准备了条件。例如,进行矿物成分的现场分析,钻井勘探,煤和石油的在线监测和控制以及疾病的诊断等等。

通过测量热中子反应引起的带电粒子能谱,可以了解表层内元素随深度的分布,例如测量注入硼在硅晶体表面的分布等,这种技术特别适用于轻元素(如锂、硼等)的分析,它简单并且是非破坏性的(而众所周知的质子背散射和质子荧光分析仅适用于中重元素的分析)。它还

可用于某些晶体(如氟化锂)的沟道和阻塞效应的研究。

## 一、热中子引起的瞬发 $\gamma$ 射线分析原理<sup>[3-6]</sup>

质量数 $A$ 的核俘获热中子,形成高激发态的复合核( $A+1$ ),其寿命约为 $10^{-15}$ s,当它退激到基态时,放射出许多 $\gamma$ 射线,其能量从几百keV至8MeV左右。特定的核具有特定的 $\gamma$ 射线,测量它就可以识别核素。这种分析方法称为热中子引起的瞬发 $\gamma$ 射线分析,简称瞬发 $\gamma$ 分析。若( $A+1$ )核是放射性核,则可测量放射核的衰变 $\gamma$ 射线,称为缓发中子活化分析,通称中子活化分析。

瞬发 $\gamma$ 分析中有两个重要参数:其一是理论灵敏度,它决定了各种元素的可测性;其二是可测元素的最小质量或最小可测限,它不仅与理论灵敏度有关,还与中子通量、探测效率、样品成分及环境本底有关。

元素的特定 $\gamma$ 射线峰面积 $A_\gamma$ 可写为

$$A_\gamma = \Phi_n \varepsilon_\gamma f_n f_r N_0 M \frac{\sigma I_0}{A} \cdot \Delta t, \quad (1)$$

其中 $\Phi_n$ 为中子通量(单位为中子数/cm<sup>2</sup>·s), $\varepsilon_\gamma$ 为 $\gamma$ 射线探测效率, $f_n$ 为中子衰减和多次散射修正, $f_r$ 为 $\gamma$ 射线在样品中自吸收修正, $N_0$ 为阿伏伽德罗常数, $M$ 为待测元素在样品中的总质量, $\sigma$ 为热中子俘获截面, $I_0$ 为待测元素在(n,  $\gamma$ )反应中放出的特定能量的 $\gamma$ 射线分支比, $A$ 为待测元素的质量数, $\Delta t$ 为测量时间间隔。

理论灵敏度<sup>[7]</sup>定义为

$$S = \frac{\sigma I_0}{A}, \quad (2)$$

$\sigma$  的单位为 bar ( $1\text{bar} = 10^{-24}\text{cm}^2$ ),  $A$  的单位为 g, 故  $S$  的单位为 bar/g.  $\sigma$  和  $I_0$  值可以查表得到.

可测元素的最小质量为

$$M_{\min} = \frac{A_{r\min}}{\Phi_n \epsilon_r f_n f_r N_0 S \Delta t}. \quad (3)$$

只有当峰面积  $A_r$  大于峰下的本底计数的统计偏差时, 这个峰才是可探测的. 通常定义  $A_{r\min} = 3.29\sqrt{B}$ ,  $\sqrt{B}$  为本底计数的标准偏差, 被探测峰的可信度为 99.9%.

最小可测限定义为

$$D = \frac{M_{\min}}{M_t}, \quad (4)$$

其中  $M_t$  为样品的总质量, 表 1 列出了最小可测限, 数据取自美国国家标准局的热中子瞬发  $\gamma$  元素分析装置.

表 1 各种元素的最小可测限

$D(\text{mg/g})$	元 素
$10^{-3}$	Gd
$10^{-4}$	B, Cd, Sm
	Eu
	Dy, Hg
$10^{-3}$	Cl, Hf, Yb
	Co, Rh, Ag, In, Nd, Er, Ir
	Sc, Ti
	V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Y, Au
$10^{-2}$	H, Na, Si, S, K, Ga, As, La, Er, Tm, W,
$10^{-1}$	N, Mg, Al, P, Ca, Zn, Nb, Te, Cs, Ba
	Pr, Tb, Ho, Lu, Ta, Re, Pt, Th, U
1	Be, Ge, Br, Sr, Mo, Pb, Sb, I, Ce, Os, Tl, Pb
10	C, Rb, Zr, Ru
	He, Li, F, O, Sn, Bi

从表 1 可看出, 除少数元素如 He, O 和 Bi 等很难测量外, 其它元素均可分析. 根据最小可测限  $D$  的大小, 大致可把这些元素分为三类: (1) 可做痕量元素分析 ( $D < 10^{-3}\text{mg/g}$ ); (2) 可做微量元素分析 ( $D = 10^{-3} - 10^{-1}\text{mg/g}$ ); (3) 可做少量元素分析 ( $D > 10^{-3}\text{mg/g}$ ).

## 二、实验装置

实验装置包括四个部分: 1. 中子源; 2. 样品; 3.  $\gamma$  射线探测器; 4. 电子仪器和数据获取系统.

中子源, 样品和探测器三部分有两种安排方式: 一种称为内靶几何, 如图 1(a) 所示, 样品离中子源很近, 产生的  $\gamma$  射线经准直器引到探测器, 它的优点是微小可测质量小, 缺点是更换样品不方便, 剩余放射性强; 另一种称为外靶几何如图 1(b) 所示, 中子经准直器被引到样品上, 探测器离样品近, 它的优点是易于更换样品, 可测大块物质, 剩余放射性小. 在反应堆上, 一般选取外靶几何.

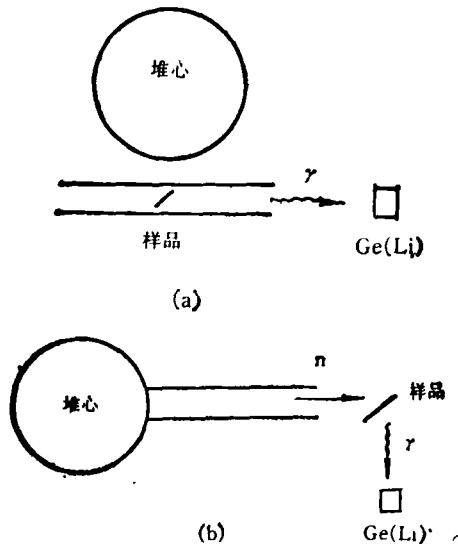


图 1 瞬发  $\gamma$  分析的实验安排  
(a) 内靶几何; (b) 外靶几何

用于瞬发  $\gamma$  分析的中子源有反应堆中子源、放射性中子源和脉冲中子产生器三类. 热中子束的好坏用热中子通量、热中子与快中子数目比以及  $\gamma$  射线剂量三个指标来衡量. 实验上, 用不包镉片和包镉片 (0.5—1.0mm 厚) 的  $1/\nu$  中子探测器的计数比来表示热中子与快中子数目比, 计数比通称镉比, 可近似地认为镉比等于热/快比. 高通量、高镉比和低  $\gamma$  射线剂量的热中子束被认为是高品质的热中子束.

反应堆热中子束通过若干种方式得到：1. 裂变中子经石墨慢化，最后中子与石墨达到热平衡，变为热中子，这种热中子束称为热柱；2. 用单晶过滤器（如单晶硅、石英和单晶铋等）进行过滤，中子束经过几十厘米长的单晶后，快中子被散射出去， $\gamma$ 射线被吸收，热中子则比较顺利地通过；3. 用中子导管得到热中子束。热中子遇镜面会发生全反射，而快中子和 $\gamma$ 射线不满足全反射条件，所以被阻止，中子导管可长达100m。

一般情况下是通过  ${}^9\text{Be}(\alpha, n)$  反应得到放射性中子源， $\alpha$ 粒子来源于重元素（如  ${}^{238}\text{Pu}$  和  ${}^{241}\text{Am}$  等）的放射性。中子能量大约从零至10MeV，平均能量为5MeV左右。铀同位素 ( ${}^{252}\text{Cf}$ ) 是自发裂变中子源， $1\mu\text{g}$  的  ${}^{252}\text{Cf}$  可产生  $2.2 \times 10^6$  个中子/s，平均能量为2.3MeV，寿命为2.6年， $\gamma$ 射线与中子数目比为1。下面四个参数是选择放射性中子源的依据：中子强度（单位时间放出的中子数目）、平均能量、中子与 $\gamma$ 射线数目比和源的寿命。来自放射性中子源的中子与轻元素核相互作用，中子损失能量，变为热中子。这些轻物质称为中子减速剂，也称慢化物质，如水、石蜡、聚乙烯、重水和石墨等即是。为了减少中子从四周飞逸，常常在周围放置一定厚度的反射物质（如铍），这种物质具有较大的中子散射截面。为了得到好的热中子束，对慢化体的大小、形状和材料要进行挑选并经过计算。图2表示内靶几何安排的中子源装置。图3表示了用于铜矿石含量分析的外靶几何装置<sup>[6]</sup>。这两种装置简单轻便，特别适用于于

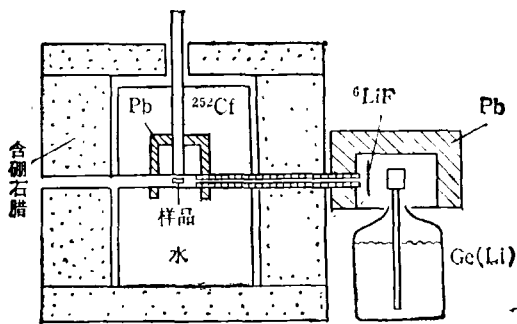


图2 放射性中子源内靶几何装置

一般实验室或现场分析。当用放射性中子源分析煤、石油和人体中的成分时，可利用它们本身的碳氢化合物做减速剂。

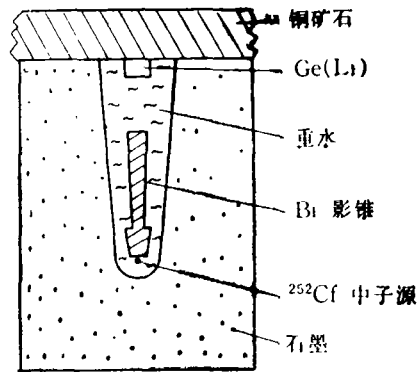


图3 用于铜矿石分析的外靶几何装置

脉冲中子产生器是利用  $\text{T}(d, n){}^4\text{He}$  反应产生能量为14MeV的中子。这些中子（快中子）首先与核发生非弹性散射，使核激发放出 $\gamma$ 射线，经过多次非弹性和弹性散射，快中子变成了热中子。从快中子到热中子需要一段时间（30—200 $\mu\text{s}$ ），这段时间称为中子年龄，它与物质的成分有关，最后热中子被俘获放出 $\gamma$ 射线。所以，利用脉冲性质可同时得到快中子非弹性散射 $\gamma$ 射线谱、中子年龄及俘获 $\gamma$ 射线谱三方面的信息，通过综合分析，可提高元素分析的能力。但是，脉冲中子产生器结构复杂、价格昂贵且寿命短，因而应用起来不方便。

样品支架及样品容器应该用热中子俘获截面小和密度小的物质如聚四氟乙烯、石墨和铝等。另外还应尽量减少样品周围的物质，使本底尽量少些。

一般用  $\text{Ge}(\text{Li})$  或高纯  $\text{Ge}$  探测器，探测器周围常用10cm厚的金属铋或铅屏蔽本底 $\gamma$ 射线，在探测器前面放置大约1cm厚的 ${}^6\text{LiF}$ ，以吸收样品散射的热中子。当需要高效率探测（例如人体总含氮量的测量）时，可用大体积  $\text{NaI}(\text{Tl})$  晶体。

电子学线路及数据获取系统为常规仪器，国内外均有产品出售。在线分析煤、石油和矿物时，需要用高计数率电子仪器，目前国外已有商品。

### 三、瞬发 $\gamma$ 分析的特点

瞬发  $\gamma$  分析具有下列优点:

1. 与中子活化分析方法相比,它不受剩余核性质的影响,无论剩余核是稳定的,或者是短寿命的;是长寿命的,或者是纯  $\beta$  衰变的,均可以分析。而中子活化分析方法不能分析这些元素。

2. 具有非破坏性。对于人体组织(例如肝和肾中的镉含量的分析)和珍贵文物的鉴定,往往不能直接取样,所以分析必须是非破坏性的。

3. 可以分析大块物质。中子和  $\gamma$  射线具有极强的穿透力,故可分析大块物质,从而避免了多处取样的麻烦并减少了取样误差。

4. 在一次测量中可以同时分析多种元素,最多可达五十种<sup>[9]</sup>。

5. 热中子照射样品,立刻产生俘获  $\gamma$  射线,因而可用于在线分析,例如对流动过程中的煤和石油的分析。

瞬发  $\gamma$  分析还有下列缺点:

1. 除少数元素外,对大多数物质不能做痕量元素分析。

2. 由于在束测量,本底高,对探测器要进行屏蔽。

3.  $\gamma$  射线能谱复杂,需要计算机解谱,不能利用余核寿命鉴别元素。

4. 热中子束中的快中子对 Ge(Li) 探测器有辐照损伤。

### 四、应 用

目前已有十个实验室建立了反应堆热中子瞬发  $\gamma$  分析装置,有代表性的是 Los Alamos, Maryland-NBS 及 Missouri 大学的三个装置<sup>[5]</sup>。他们对大量的样品进行了分析,内容大致涉及核科学、生物科学、地球化学及空间科学等。

瞬发  $\gamma$  分析对某些少数元素有极高的灵敏

度,硼是其中的一个,它因此而获得了广泛的应用。例如,生物的正常细胞和非正常细胞对硼的吸收不同,探测硼的含量,可以识别细胞情况;硼对植物生长有明显的影响,分析土壤中硼的含量,以便改良土壤;半导体材料中或者玻璃中硼含量的多少直接影响半导体材料或玻璃的性能,例用瞬发  $\gamma$  分析,可确定硼的最佳含量等等。瞬发  $\gamma$  分析对稀土元素也有极高的灵敏度,近年来人们研究了稀土元素痕量指示剂,研究了它们对节食和减肥的作用。

用放射性中子源做成活动的瞬发  $\gamma$  分析装置可用于现场测量,例如测量人体中或者谷物中的含氮量(氮是蛋白质的组成部分,而蛋白质与人体新陈代谢功能有关), $^{14}\text{N}(n, \gamma)$  反应放出能量为 10.8MeV 的  $\gamma$  射线是很容易被探测的。为了减少人体所受剂量,常用大型 NaI(Tl) 探测器,使人体受的剂量低到 32m Rem。现在国际卫生组织把肾中镉的含量作为临界性检验。 $^{113}\text{Cd}(n, \gamma)^{114}\text{Cd}$  的反应截面为 19910bar, 测量出  $\gamma$  射线中的 559keV 线,可了解到镉的含量。在肝和肾中最小可测质量为 2.5—1.5mg, 人体受剂量大约为 400m Rem。

为了充分利用煤的资源,常将优质煤、褐煤及泥浆混合,但是混合比需要监测及控制,在国外已有商业用的在线分析煤的装置 (conac), 用它可测出 H, N, S, Fe, Al, Ti, Ca, Na, K, Ni 和 Cr 等元素,由此可以算出发热量和灰分。类似方法也可用于在线监测和控制水泥与塑料的混合比。

另外,瞬发  $\gamma$  分析方法已被用于钻井勘探、海底矿物测量、月球表面分析、金属表面的含氢量和石墨中的杂质元素分析等。

### 五、热中子表层元素深度分布的测量<sup>[10-13]</sup>

热中子与某些元素相互作用可以产生带电粒子如质子、氘或  $\alpha$  粒子,常用  $x$  代表这些粒子。带电粒子的能量  $E_x$  可以根据动量和能量守恒原理计算:

$$E_x = \frac{A_c - A_x}{A_c} Q, \quad (5)$$

其中  $A_c = A + 1$ ,  $A$  为元素核的质量数,  $A_c$  为复合核的质量数,  $A_x$  为产生的带电粒子的质量数,  $Q$  为正反应能。

当带电粒子通过物质表层出射时, 由于它引起原子电离而损失能量, 损失多少与它经过的表层厚度有关, 在表层深处产生的带电粒子损失能量多, 所以测量带电粒子能谱, 就可以导出不同深度待测元素的浓度。

实验安排如图 4(a) 所示。待测样品置于真空室内, 热中子从侧面入射, 样品待测表面面向带电粒子探测器 (通常用金-硅面垒型探测器)。图 4(b) 为实验结果, 横坐标为测到的带电粒子产生的位置 (或者它的能量), 纵坐标为带电粒子的计数, 计数正比于探测元素的浓度。计数  $N_x$  可表达为

$$N_x = \Phi_n a \sigma Q n \Delta X \Delta t, \quad (6)$$

$n$  为单位体积内待测原子的密度,  $\Delta X$  为表层内的厚度元,  $a$  为样品受中子照射的面积,  $Q$  为探测器对样品所张的立体角。最小可探测的  $n \Delta X$  值定义为灵敏度:

$$(n \Delta X)_{\min} = \frac{N_{x\min}}{\Phi_n a Q \sigma \Delta t}. \quad (7)$$

表 2 给出了可分析的元素, 反应式子  $A(n, x_1)x_2$ , 出射带电粒子  $x_1$  和  $x_2$  的能量, 反应截面及灵敏度。灵敏度是在  $N_x = 0.1$  计数/s,  $\Phi_n = 3 \times 10^8$  中子/cm<sup>2</sup>·s,  $Q = 0.1\%$  和  $a = 1\text{cm}^2$

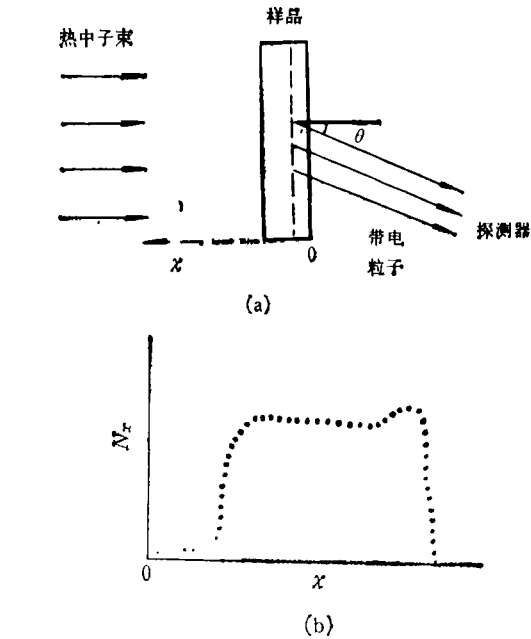


图 4 (a) 测量热中子表层元素深度分布的实验安排图; (b) 实验结果

条件下的计算结果。

产生带电粒子的位置与它的能量有如下关系:

$$x = \frac{\Delta E \cos \theta}{C}, \quad (8)$$

$$\Delta E = E_x - E, \quad (9)$$

其中  $x$  为产生带电粒子的位置,  $\theta$  为探测器与表面法线方向的夹角,  $\Delta E$  为带电粒子从表面射出所损失的能量,  $C$  为带电粒子在样品内的比能量损失 (即粒子在单位长度上损失的能

表 2 用于热中子表层深度分布测量的元素及灵敏度

元 素	反应 $A(n, x_1)x_2$	粒子能量 (keV)		$\sigma(\text{bar})$	灵 敏 度 原子数 $\text{m}/\text{cm}^2$
		$x_1$	$x_2$		
He	$^3\text{He}(n, p)^3\text{T}$	573	191	5327	$6.3 \times 10^{13}$
Li	$^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{T}$	2056	2728	940	$3.5 \times 10^{14}$
B	$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$	1472	840	3836	$8.7 \times 10^{13}$
Be	$^7\text{Be}(n, p)^6\text{Li}$	1439	206	48000	$6.9 \times 10^{12}$
Na	$^{23}\text{Na}(n, p)^{23}\text{Ne}$	2248	102	36000	$9.3 \times 10^{12}$
Ni	$^{59}\text{Ni}(n, \alpha)^{56}\text{Fe}$	4753	340	12	$2.8 \times 10^{16}$
N	$^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$	584	42	1.8	$1.8 \times 10^{17}$
O	$^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$	1415	404	0.235	$1.4 \times 10^{18}$
S	$^{32}\text{S}(n, \alpha)^{29}\text{Si}$	3081	411	0.14	$2.4 \times 10^{18}$
Cl	$^{35}\text{Cl}(n, p)^{35}\text{S}$	598	17	0.49	$6.8 \times 10^{17}$
K	$^{40}\text{K}(n, p)^{40}\text{Ar}$	2231	56	4.4	$7.6 \times 10^{16}$

量),  $E$  为实验上测到的粒子能量。

在表层深度分布测量中, 另一个重要的指标是位置分辨率。假定在某一个位置产生带电粒子, 它的能量为  $E_x$ , 经过一定厚度的样品层到达探测器, 测到的能量同计数的关系有一个分布, 根据(8)和(9)两式它可变换成计数同位置  $x$  的关系, 因而计数同位置也有一个分布。定义半高处的全宽度为位置分辨率, 通常用 FWHM 表示。一般这一分布是高斯函数形式, 参见图 5(a)。图中分辨率约为  $2.36\sigma_G$ , 其中  $\sigma_G$  是高斯分布函数的参数。当带电粒子产生在  $x_1$  和  $x_2$ , 而如果  $x_1$  和  $x_2$  的差小于或等于 FWHM 时, 实验上测到的是一个峰 [图 5(b)];  $x_1$  和  $x_2$  的差大于 FWHM 时, 实验上测到的是两个峰 [5(c)] 从(8)式可知, 位置  $x$  的不确定性来源于能量损失  $\Delta E$  和角度  $\theta$  的不确定性。能量损失的不确定性来源于探测器本身的能量分辨率(一般为 10—20keV)及能量损失的统计涨落; 角度  $\theta$  的不确定性来源于探测器的有限

大小及带电粒子与样品原子多次碰撞引起的角度不确定性。这些量均可从理论上估算。对  $\alpha$  粒子和质子, FWHM 值分别为  $0.05\mu m$  和  $0.10\mu m$ 。

这种分析方法特别适于测量硼在半导体表层分布。 $^{10}B(n, \alpha)^7Li$  反应产生  $\alpha$  和  $^7Li$  粒子。 $\alpha$  粒子能量为 1.47MeV, 比能量损失  $C = 267KeV/\mu m$ , 在硅中可穿过 5—6 $\mu m$  厚的表层。

作者对孙汉城同志的支持和鼓励及邢进强同志给与的帮助表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] S. F. Mughabghab and D. I. Garber, Neutron Cross Section, Vol. 1, BNL-325, (1985).
- [2] M. A. Lone, R. A. Leavitt and D. A. Harrison, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 26(1981), 511.
- [3] R. E. Chrien, Neutron Radiative Capture, eds. A. Michaudon, S. Cierjacks and R. E. Chrien, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, (1984), 187.
- [4] R. C. Greenwood, in Proceedings of the 3rd International Symposium on Neutron Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics, ed. R. E. Chrien and W. R. Kane, Plenum, New York, (1979), 441.
- [5] D. L. Anderson, W. H. Zoller et al., in Proceedings of the 4th International Symposium on Neutron Capture Gamma Ray Spectroscopy and Related Topics, T. von Egidy, F. Gönnerwein and B. Maier, (1981), 655.
- [6] R. M. Lindstrom, in Proceedings of the 5th International Symposium on Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics, ed. S. Raman, American Institute of Physics, New York, (1985), 810.
- [7] D. Duffey, A. EL-Kady, Nucl. Instr. Meth., 80 (1970), 149.
- [8] Seppo Uusitalo, Nucl. Instr. Meth., 188(1981), 439.
- [9] M. P. Failey, Anal. Chem., 51 (1979), 2209.
- [10] J. F. Ziegler, J. App. Phys., 43 (1972), 3809.
- [11] K. Müller, Nucl. Instr. Meth., 129 (1975), 557.
- [12] J. P. Biersack, Nucl. Instr. Meth., 149 (1978), 93.
- [13] J. P. Biersack, Nucl. Instr. Meth., 188(1981), 411.

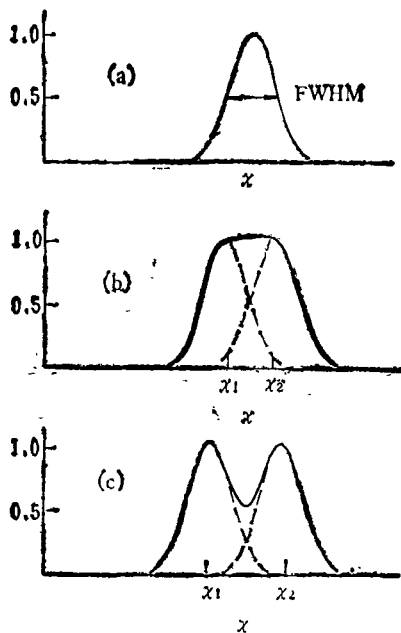


图 5 位置分辨 FWHM 值的定义及实际意义