

微堆循环中子活化分析方法的建立与应用

姜怀坤^{1,2} 姜云^{1,2} 张春法² 张文娟¹

1 (山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室 济南 250013)

2 (山东省地质科学研究院 济南 250013)

摘要 仪器中子活化分析是一种非破坏性的分析方法。一些元素辐照后产生短半衰期(<60 s)放射性核素,其他元素既产生长寿命核素也产生短寿命核素。这些短寿命核素,单次测量误差较大。为了减少误差,提高灵敏度,可采用循环中子活化分析的方法。通过一个连接到样品传送器、探测器以及微型反应堆辐照管道,并可自动控制照射时间和计数时间的装置,根据某些元素的核参数,试验确定了照射时间、计数时间和循环周期次数,从而建立了基于微型堆的循环活化分析方法。研究了 17 种元素的循环活化分析条件,并应用于实际样品的测定。探讨了循环超热中子活化分析的方法实验。通过对国家标准参考物质的分析,证实了该方法的可靠性和灵敏度高、精度好、分析周期短的优点。循环中子活化分析是只有短寿命核素元素的有效分析方法,其精度优于单次短照活化分析。对同时有短寿命和长寿命核素的元素,该方法可以缩短分析周期,从几天到几周缩短至几分钟。

关键词 循环中子活化分析(Cyclic neutron activation analysis, CNAA), 微型核反应堆, 方法验证, 应用

中图分类号 TL99, TL411⁺.7, P631.6⁺21

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2014.hjs.37.050204

微型核反应堆具有通量稳定、调节容易、启停简便等特点,很适合进行中短寿命核素的中子活化分析。在测量半衰期为秒级的核素过程中,放射性强度衰减很快,单次测量累积的计数很少,统计误差较大。循环活化分析(Cyclic neutron activation analysis, CNAA)采用多次辐照—测量过程,增加计数积累,提高方法的灵敏度,降低基体对被测元素的本底影响,改善分析方法的检出限和测量精确度。在国外已有一定的研究^[1],如加拿大 SLOWPOKE 堆利用该方法成功应用于生化、环保、材料等领域的样品分析^[2]。国内也有研究人员作过实验研究^[3],也有的进行农产品中氟含量的循环活化分析^[4],但能够实现自动控制,并用于实际样品分析的报道不多。

1 实验部分

1.1 仪器设备

微型核反应堆, MNSR-C 型, 中子通量 $1 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。同轴高纯锗 N 型探测器, 对 ^{60}Co 1 332 keV 峰分辨率为 2.0 keV, 相对效率为 30%, 峰康比为 50:1。ORTEC DSPEC jrTM 型 8 192 道 γ 能谱测量系统。循环活化分析控制系统。

1.2 标准和样品制备

取待测元素的标准溶液,滴在小滤纸片上烘干,用经 (1+1) HNO_3 处理的聚乙烯薄膜包制成为 10 mm×10 mm 标准样靶,装入聚乙烯样品盒,固定于底部封好,称 0.1 g 试样同标准类似制成样品靶。

1.3 测量

将装有靶样的样品盒放入循环中子活化分析系统,在设定的辐照时间、冷却时间、计数时间、循环次数等条件下进行测量,用 IEA/SPA 分析软件对获取的 γ 谱进行分析和数据处理。

待测元素的实验条件见表 1。

2 结果与讨论

2.1 方法基本原理

循环中子活化分析的基本原理是将待测样品按辐照—冷却—测量过程,作多次往复循环,并将各次循环测量所得的 γ 能谱相叠加,从而使待测核素的特征峰的净计数大大增加,提高方法的灵敏度,改善分析的检出限。

第一作者: 姜怀坤, 男, 1966 年出生, 1989 年毕业于成都理工大学, 核技术应用

通讯作者: 姜云, E-mail: jy800502@sina.com

收稿日期: 2014-01-26, 修回日期: 2014-03-04

表 1 循环中子活化分析实验条件
Table 1 Experimental conditions of CNA.

中子通量 Neutron flux / $\text{n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	照射时间 Irradiation time / s	计数时间 Collection time / s	循环次数 Cycling times / n	测定元素 Determining elements
1×10^{11}	4-6	5-7	5-9	Hf, Sc, Dy, Rb, W, Rh, Au, Br, F, Ge, Pd, Y, Ag, Se
1×10^{12}	3	3		Er, Pb, In

循环活化分析的基本量是探测器对于来自活化产物放射性在几个依次相续的辐照—冷却—测量周期内所累积到的响应数, 循环活化分析方程如下:

$$AnT = \frac{N\Phi\sigma\varepsilon}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t_i})(e^{-\lambda t_d})(1 - e^{-\lambda t_c}) \quad (1)$$

$$\left[\frac{n}{1 - e^{-\lambda T}} - \frac{e^{-\lambda T}(1 - e^{-n\lambda T})}{(1 - e^{-\lambda T})^2} \right]$$

式中, N 为靶核数目; Φ 为中子通量; σ 为反应截面; λ 为衰变常数; ε 为探测器效率; t_i 为辐照时间; t_d 为冷却时间; t_c 为测量时间; n 为循环次数; T 为循环周期, $T \geq t_i + t_d + t_c$ 。

2.2 循环活化分析系统

据循环中子活化分析对时间和过程控制的特定要求, 基于微堆活化分析仪器设计了一个专用控制装置, 以单片机 8031 为核心控制器, 实现时间和过程控制, 与 γ 能谱测量系统和样品传输 B 型跑兔控制系统相连, 自动完成循环中子活化分析过程^[2-3]。

需设置的参数包括循环次数(1-99)、辐照时间(1-9 999 s)、测量时间(1-9 999 s), 在其允许范围内, 可通过程序根据需要设定。

循环中子活化分析系统框图和流程图如图 1、图 2 所示。

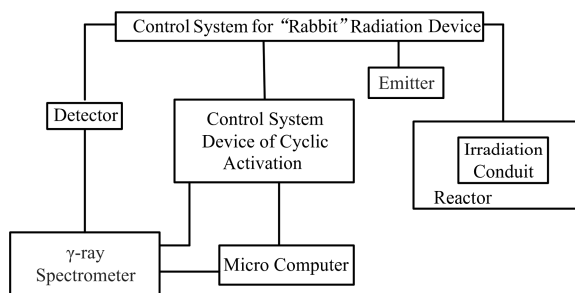


图 1 循环中子活化分析系统框图
Fig.1 Block diagram of cyclic neutron activation system.

2.3 循环活化分析目标元素的选择

根据文献[2]、[5], 从可利用循环活化的元素核素中选取 17 种进行试验, 测试条件为中子通量

$1 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 照射时间 $t_i=3 \text{ s}$, 测量时间 $t_c=3 \text{ s}$, 循环次数 $n=10$, 其灵敏度($\text{counts} \cdot \mu\text{g}^{-1}$)和核参数如表 2。

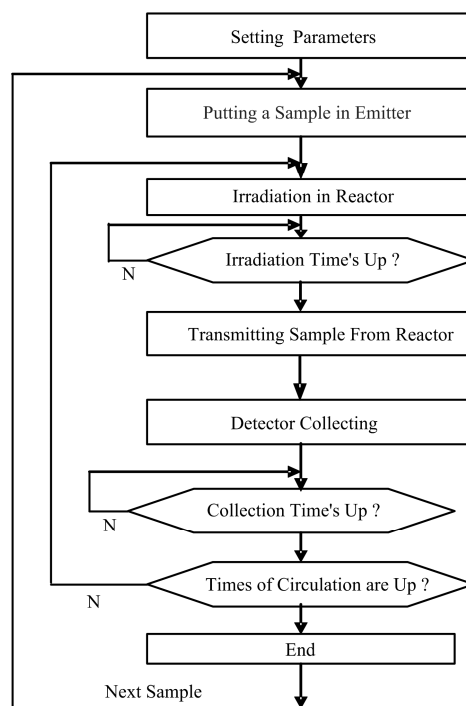


图 2 循环中子活化分析系统流程图
Fig.2 Flow diagram of the cyclic neutron activation system.

2.4 测量条件的选择

由式(1), 延长辐照时间 t_i 和计数时间 t_c , 增加循环次数 n 都使测量的计数增加, 但由于实际样品特别是地质样品中基体成分的存在, 增大到一定值后, 基体成分的本底增加大于目标核素的净计数的增加, 反而使待测元素的检出限 L_D 增大。适当选择 t_i 、 t_c 、 n 参量, 可使探测器的响应达到最优值^[2-3]。循环活化分析的 L_D 与 t_i 、 t_c 、 n 的关系如图 3 所示。

图 3(a) 的测试条件为: 土壤标准物质 GBW07402 作为待测样品, $\varphi=1 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t_c=5 \text{ s}$, $n=6$ 次。由图 3(a), 随 t_i 的增加所选几种元素的 L_D 有下降趋势, 1-4 s 降势较陡, 后逐渐趋缓, 7-8 s 达最佳状态。

表 2 循环活化分析元素的核参数及灵敏度
Table 2 Nuclear parameters and sensitivity of elements for cyclic activation.

靶核 Target nucleus	丰度 Abundance / %	反应截面 Reaction cross-section / 10^{-24} cm^2	放射核素 Radioactive nuclide	半衰期 Radioactive half-life / s	γ 射线能量 γ -ray energy / keV	灵敏度 Sensitivity / $\text{counts} \cdot \mu\text{g}^{-1}$
^{109}Ag	48.17	88	^{110}Ag	24.4	658	6 120
^{19}F	100	0.009 6	^{20}F	11.0	1 634	61
^{178}Hf	27.1	50	$^{179\text{m}}\text{Hf}$	18.7	214	8.9×10^4
^{85}Rb	72.17	0.047	$^{86\text{m}}\text{Rb}$	61.2	556	324
^{206}Pb	24.1	0.03	$^{207\text{m}}\text{Pb}$	0.81	570(^{207}Bi)	88 mg^{-1}
^{45}Sc	100	9	$^{46\text{m}}\text{Sc}$	18.7	142.5	7.4×10^4
^{76}Se	9.0	21	$^{77\text{m}}\text{Se}$	17.4	162	9 350
^{166}Er	33.4	15	$^{167\text{m}}\text{Er}$	2.28	208	1 217
^{164}Dy	28.1	1 800	$^{165\text{m}}\text{Dy}$	75.6	108	3.4×10^4
^{74}Ge	36.5	0.16	$^{75\text{m}}\text{Ge}$	48	140	198
^{103}Rh	100	134	^{104}Rh	42.3	556	1.4×10^4
^{106}Pd	27.3	0.013	$^{107\text{m}}\text{Pd}$	21.3	214	90
^{182}W	26.3	21	$^{183\text{m}}\text{W}$	5.3	105	196
^{79}Br	50.69	(n,n')	$^{79\text{m}}\text{Br}$	4.9	207	188
^{197}Au	100	(n,n')	$^{197\text{m}}\text{Au}$	7.2	278.5	271
^{115}In	95.7	91	$^{116\text{m}}\text{In}$	2.16	162	9 000
^{89}Y	100	(n,n')	$^{89\text{m}}\text{Y}$	16.1	908	131

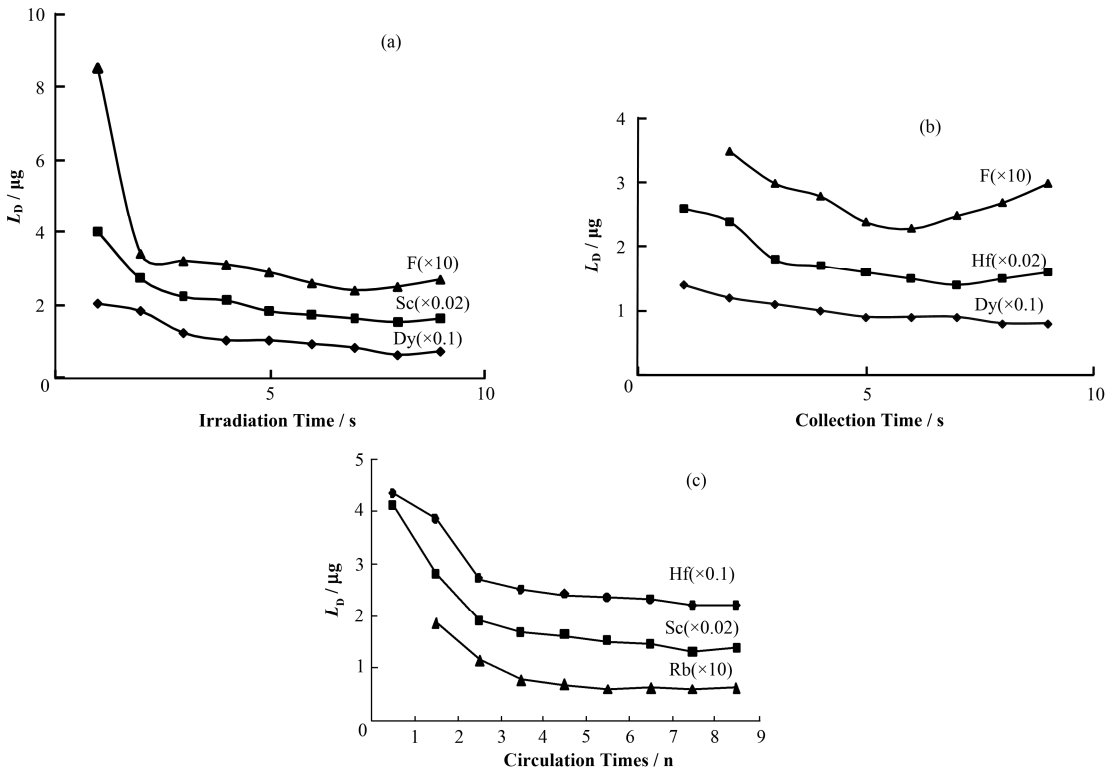


图 3 检出限与辐照时间 t_i (a)、计数时间 t_c (b)、循环次数 n (c) 的关系曲线
Fig.3 Curve of relationship between detection limit and irradiation time (a), collection time (b), cycle times (c).

图 3(b) 的测试条件为：土壤标准物质 GBW07402 作为待测样品， $\phi=1\times10^{11}\text{ n}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， $t_i=6\text{ s}$ ， $n=6$ 次。从图 3(b) 可看到，随 t_c 的增加 L_D 在 1–5 s 呈下降趋势，5–7 s 达最低值，后反而逐渐上升。

图 3(c) 的测试条件为：岩石标准物质 GBW07103 作为待测样品， $\phi=1\times10^{11}\text{ n}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， $t_i=6\text{ s}$ ， $t_c=6\text{ s}$ 。从图 3(c) 可看到，当 $n=1$ 时就是单次活化分析，随循环次数 n 的增加 L_D 有下降趋势，1–4 次降势较陡，后逐渐趋缓，7–8 次平缓达最佳状态，而此时的 L_D 已比 $n=1$ 时降低了 2 倍以上，可见适当循环次数的 CNAA 比单次活化分析对检出限的改善是很明显的。

由此，对于一般样品，循环活化分析选择的测

量条件可为 $t_i=4\text{--}6\text{ s}$ ， $t_c=5\text{--}7\text{ s}$ ， $n=5\text{--}8$ 次。可根据实际样品的基体成分和目标元素来具体确定 t_i 、 t_c 、 n 的值。

2.5 铝对测量的影响

同一测量条件下，本法对不同样品同一元素的检出限也不相同，这是因为它们的基体成分的差异。对于循环活化分析来讲，最主要的干扰基体元素之一是 Al。以 $t_i=5\text{ s}$ 、 $t_c=7\text{ s}$ 、 $n=6$ 次的实验条件，选择 Al_2O_3 含量不同的水系沉积物、土壤和岩石为待测样品测定 Dy、F、Hf、Sc 的检出限，实验结果见表 3。

表 3 检出限受 Al 影响(μg)
Table 3 Affection of detection limit from Al (μg).

样品 Samples	水系沉积物 Stream sediment GBW07310	水系沉积物 Stream sediment GBW07311	岩石 Rock GBW07103	土壤 Soil GBW07405
Dy	0.076	0.082	0.083	0.118
F	18	22	23	27
Hf	0.015	0.018	0.024	0.041
Sc	0.021	0.024	0.031	0.055
$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	2.84	10.37	13.4	21.58

由表 3 可看到，随着样品中 Al 含量的增加，4 种元素 Dy、F、Hf、Sc 的检出限也逐渐增加，说明短寿核素的基体对 CNAA 检出限的影响是明显的。

2.6 循环超热中子活化分析(CENAA)

对于循环活化分析来讲，最主要的干扰基体元素是 Al、Mg、Cl、Mn、Ti、V 等，但元素的 I/σ_0 较小^[5]，采用循环超热中子活化分析(Cyclic epithermal neutron activation analysis, CENAA)，可以降低这些基体元素造成的本底影响，从而进一步改善其检出限。

微型堆为高浓铀作燃料、铍作反射层、轻水欠慢化型反应堆，中子谱较硬，辐照孔道内除热中子外还存在有较大份额的超热中子和快中子^[6–7]。对于超热中子和快中子活化分析灵敏度高于热中子的核素(如 $^{109}\text{Ag}\rightarrow^{110}\text{Ag}$ ， $^{19}\text{F}\rightarrow^{20}\text{F}$ ， $^{166}\text{Er}\rightarrow^{167\text{m}}\text{Er}$)和某些情况下热中子活化难以分析的核素(如 $^{89}\text{Y}(\text{n},\text{n}')^{89\text{m}}\text{Y}$)的分析，超热中子活化分析会大大改善它们的检出限^[6,8]。

镉与硼（及其化合物）均可作为热中子的屏蔽材料，后者运用较多^[9]，但不利于在微堆上作几到十几秒的短照活化，因为微型堆后备反应性小，硼及其化合物进入反应堆辐照孔道内引起中子通量的波动，控制棒在几秒之内来不及调整和抵消这种扰动，显然影响测量的精度与准确性。在微堆的内辐

照座安装超热中子活化孔道即镉跑兔管就长久性解决了此问题。这样用镉屏蔽热中子，有利于共振峰能量 $<2\text{ eV}$ 的核素的分析。

镉比的定义为：

$$R_{\text{Cd}}=(\Phi_{\text{epi}}I+\Phi_{\text{th}}\sigma_0)/\Phi_{\text{epi}}I=1+\Phi_{\text{th}}\sigma_0/\Phi_{\text{epi}}I \quad (2)$$

式中， R_{Cd} 为镉比； Φ_{epi} 为超热中子通量； Φ_{th} 为热中子通量； I 为超热中子反应截面； σ_0 为热中子反应截面。

微堆内辐照孔道金的镉比测得为 2.72，而 Au 的 σ_0 为 $98.8(10^{-24}\text{ cm}^2)$ ， I 为 $1550(10^{-24}\text{ cm}^2)$ 。由式 (2) 可推出当堆满功率($\Phi_{\text{th}}=1\times10^{12}\text{ n}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)运行时，超热辐照孔道内的超热中子通量约为 $\Phi_{\text{epi}}=3.7\times10^{10}\text{ n}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

在 B 型“跑兔”的分路器部分将循环活化系统与超热中子活化孔道连接，即可进行 CENAA 的实验工作。以水系沉积物 GBW07311 为待测样品，热中子循环活化条件为： $\Phi=1\times10^{11}\text{ n}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， $t_i=5\text{ s}$ ， $t_c=5\text{ s}$ ， $n=5$ 次；超热中子循环活化条件为： $\Phi=1\times10^{12}\text{ n}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ， $t_i=10\text{ s}$ ， $t_c=10\text{ s}$ ， $n=6$ 次。测得部分元素的循环热中子活化分析(Cyclic thermal neutron activation analysis, CTNAA)、CENAA 两种方法的检出限列入表 4。

表 4 热中子、超热中子循环活化的检出限
Table 4 L_D of CTNAA and CENAA ($\omega_B / 10^{-6}$).

元素 Element	Dy	Sc	F	In	Rb	Ag	Hf	Y	Er
CTNAA	0.82	0.24	220	0.12	66	1.2	0.18	—	—
CENAA	—	—	92	0.03	9.0	0.20	0.023	14	1.5

由表 4 看出，循环与超热活化的结合，结合了二者的优点，使相关目标元素受基体的本底影响大为降低，检出限得以明显改善。

2.7 方法技术指标

2.7.1 方法的检出限

选用水系沉积物国家一级标准物质 GBW07311 进行测定，CTNAA 和 CENAA 两种方法的检出限

如表 4。

2.7.2 方法的精密度与准确度

选用国家一级标准物质（水系沉积物）GBW07311 进行 12 次测定，测量结果的精密度 (Relative standard deviation, RSD)与准确度（相对误差 Relative error, RE）列于表 5。

表 5 方法精密度与准确度
Table 5 Precision and accuracy of the method (%).

元素 Element	Dy	Sc	F	Hf	In	Rb	Ag
RSD	12	8.8	13–16	6.9–9.1	6–10	6.5–16	6.5
RE	6.4	–6.8	6.2 – –7.3	1.9–3.1	1.1–7.5	3.2 – –8.1	–1

2.8 循环中子活化分析的应用

2.8.1 在地学样品分析中的应用

(1) 地球化学样品岩石、土壤、水系沉积物的循环活化分析。取岩石标样 GBW07103，水系沉积物标样 GBW07311，土壤标样 GBW07405，做循

环活化分析，结果如表 6 所示。

(2) 矿石循环活化分析。对铅矿标准物质、锌矿标准物质及稀土矿管理样做了几个元素的测定，测量条件中子通量 $1 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ， $t_i=3 \text{ s}$ ， $t_c=2 \text{ s}$ ， $n=9$ 次，结果如表 7。

表 6 循环中子活化分析实测地球化学样品结果
Table 6 Determination results of geochemical samples by CNA ($\omega_B / 10^{-6}$).

元素 Element	GBW07103		GBW07311		GBW07405	
	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值
	Measured value	Standard value	Measured value	Standard value	Measured value	Standard value
Dy	11.4±0.2	10.2±0.5	7.66±0.9	7.2±0.8	3.42±0.41	3.7±0.6
Sc	6.4±0.6	6.1±0.6	6.9±0.6	7.4±0.6	16.5±1.5	17.2±2.0
F	2 510±300	2 350±200	1 605±190	1 650±130	558±70	603±43
Hf	6.3±0.5	6.3±0.8	5.5±0.5	5.4±0.5	8.04±0.6	8.1±1.7
In	—	—	1.88±0.2	1.9±0.3	3.9±0.4	4.1±0.6
Rb	423±33	466±26	421±34	408±17	104±14	117±9
Ag	—	—	3.18±0.2	3.2±0.5	4.24±0.3	4.4±0.4

表 7 几种矿石样品的分析结果
Table 7 Determination results of several kinds of ore samples by CNA ($\omega_B / 10^{-6}$).

元素 Element	Pb / %	Ag	F	Er	Y
铅矿石 Lead ore	4.16±0.17	16.1±1.1	2 540±540	—	—
GBW07235	(4.17±0.10*)	(14.7±1.5*)	(2 700±300*)	—	—
锌矿石 Zinc ore	—	14.7±0.9	(1.17±0.11) %	—	—
GBW07237	—	(13.5±1.3*)	(1.20±0.06*) %	—	—
稀土矿 REE ore 6007	—	—	—	87	1 322 (1 354*)

注：*为标准定值或参考值
Note: *Standard value

银矿中 Ag 的测定。对银矿管理样品 JAg-1-JAg-3, 做了循环活化分析, 结果分别为: JAg-1(4.7×10^{-5})、JAg-2(1.87×10^{-4})、JAg-3(4.86×10^{-4})。其参考值分别为 4.6×10^{-5} 、 1.85×10^{-4} 、 4.95×10^{-4} , 可见结果是准确可靠的。

本法与 Ag 的常规 NAA 测定相比, 可显出本法快速的优越性, 照射时间由几小时→几秒, 冷却时间由几天→几秒, 测量时间由 30 min 以上→1 min 之内。检出限也降低了一个数量级。

(3) 微量稀土元素分析。Y、Er、Dy 三个稀土元素适于用循环活化分析测定, 结合照前化学处理, 可使一般地质样品中这三个元素的检出限分别达到 1.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-7} 、 1.0×10^{-8} , 比手动单次短照测量改善 2–3 倍, 满足几乎所有地质样品的微量稀土分析。另外 Sc 不用化学处理, 仪器循环分析可达到分析要求。

(4) 贵金属元素分析。Rh 只有两个活化产物, $^{104}\text{Rh}(T_{1/2}=42 \text{ s})$ 和 $^{104\text{m}}\text{Rh}(T_{1/2}=4.3 \text{ min})$, 用 ^{104}Rh 采

取循环活化分析测定 Rh 具有更高的灵敏度。另外, Pd 也可采用本法通过测半衰期为 21 s 的 $^{107\text{m}}\text{Pd}$ 来进行分析, 提高分析速度。

(5) 化探样品中铟的分析。纯仪器循环中子活化分析测定化探样品中的 In, 其检出限为 3×10^{-8} – 6×10^{-8} , 低于或接近 In 在地壳中的自然丰度 4.5×10^{-8} , 合乎化探样品分析规范中对 In 的要求。

2.8.2 在生化样品分析中的应用

生物样品分析。一般生化样品如动物肝脏、毛发、蔬菜、果叶、粮种等其 Al 含量相对较低, 其他基体成分如 Na、K、Cl、Mn 等含量较高, 但采用循环活化分析, 它们的影响大大减小, 某些与人类健康密切相关的微量元素如 Se、F 等, 它们被中子照射后可产生短寿活化产物, 采用这种方法测定 Se、F 效果很好。测定了茶叶、猪肝、人发、甘兰、桃叶等几种生化标准物质中的几个元素, 结果列入表 8。

表 8 几种生化样品的分析结果
Table 8 Determination results of several kinds of biochemical samples by CNAA ($\omega_B/10^{-6}$).

元素 Element	茶叶 Tea GBWO8505		猪肝 Pork liver GBWO8551		人发 Human hair GBWO9101		甘兰 Collard GBWO8504		桃叶 Peach leaf GBWO8501	
	测量 Measured	推荐 Standard	测量 Measured	推荐 Standard	测量 Measured	推荐 Standard	测量 Measured	推荐 Standard	测量 Measured	推荐 Standard
Se	—	—	0.93±0.06	0.94±0.03	0.60±0.07	0.58±0.05	—	—	—	—
F	83.8±11	—	26.5±4.4	—	11.3±2.3	—	86.7±13	—	—	—
Rb	36.2±3.1	36.9±1.3	41±3.7	—	—	—	29.9±3.3	31.7	8.3±1.3	—
Sc	0.12±0.01	0.1	—	—	—	—	—	—	0.18±0.02	—

营养、保健品分析。禽类蛋清、蛋黄、蛋白粉、锌硒碘营养药片中 Se 分析, 有机锗营养液中 Ge 分析等, 都显示了应用循环活化分析的优越性。

2.8.3 CNAA 在其他方面的应用

冶金样品杂质成分分析: 检测了锆氧化物、“光谱纯”锆、锆丝线中的 Hf, 及黄铜中的 Pb 含量; 海产品及其加工产品分析: 分析了鱼粉、牡蛎、鱼肝油等中 F、Ag、Se、Rb 等元素; 环境样品分析: 测定了煤及煤飞灰、气溶胶等中的 Hf、In 等元素; 化工产品分析: 激光晶体中杂质铈的分析, 催化剂中 Rh 的分析等。以上所述, 都证实了循环活化分析的快速、准确、基体元素影响小等优点。

3 结语

对于辐照后只产生短寿核素的元素来说, 循环中子活化分析无疑是其有效的分析方法。对能产生短、中或长寿核素的元素, 采用循环方法可使分析

周期大为缩短, 从数天、几十天到短短的几分钟。比单次短照活化分析, 循环活化分析具有高的灵敏度, 更好的精密度和准确度。在应用方面, 本方法适应性强, 应用领域广泛。

参考文献

- 1 Givens W W, Mills W R, Caldwell R L. Cyclic activation analysis[J]. Nuclear Instruments and Methods, 1970, **80**(4): 95–103
- 2 Ryan D E, Chatt A, Holzbecher J. Analysis for trace elements with a slowpoke reactor[J]. Analytica Chimica Acta, 1987, **200**: 89–100
- 3 郭诚湛, 赵海歌. 拓宽微堆的应用[J]. 核科学与工程, 2001, **21**(1): 90–93
GUO Chengzhan, ZHAO Haige. Broadening application on SHENZHEN MNSR[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2001, **21**(1): 90–93
- 4 陈清武, 张鸿, 罗奇. 循环中子活化分析茶叶中的氟含

- 量[J]. 核技术, 2012, **35**(3): 206–210
- CHEN Qingwu, ZHANG Hong, LUO Qi. Cyclic neutron activation analysis of fluorine concentration in Chinese teas[J]. Nuclear Techniques, 2012, **35**(3): 206–210
- 5 卢希庭, 陈志才, 陈进贵. 核素数据手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1981
- LU Xiting, CHEN Zhicai, CHEN Jingui. Radionuclide data handbook[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1981
- 6 侯小琳, 王珂. 微型堆辐照座内快中子通量谱的测定[J]. 核技术, 1997, **20**(7): 385–390
- HOU Xiaolin, WANG Ke. Measurement of fast neutron flux spectrum in irradiation sites of MNSR[J]. Nuclear Techniques, 1997, **20**(7): 385–390
- 7 陈绍能, 李德江, 夏普. 微型反应堆照射座内超热中子通量谱的测定[J]. 核动力工程, 1989, **10**(6): 84–86
- CHEN Shaoneng, LI Dejiang, XIA Pu. Measurement of epithermal neutron flux spectrum in irradiation tube of MNSR[J]. Nuclear Power Engineering, 1989, **10**(6): 84–86
- 8 张永保, 王珂, 傅红宇. 微型中子源反应堆中子谱参数测量[J]. 原子能科学技术, 2008, **42**(5): 447–451
- ZHANG Yongbao, WANG Ke, FU Hongyu. Measurement of neutron spectrum parameters of miniature neutron source reactor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2008, **42**(5): 447–451
- 9 侯小琳, 柴之芳, 王珂. 微量铀的快速超热中子活化法测定[J]. 核技术, 1997, **20**(9): 568–571
- HOU Xiaolin, CHAI Zhifang, WANG Ke. Epithermal neutron activation analysis of trace uranium using short half-life nuclide ^{239}U [J]. Nuclear Techniques, 1997, **20**(9): 568–571

Establishment and application of the cyclic neutron activation analysis method on mini-reactor

JIANG Huaikun^{1,2} JIANG Yun^{1,2} ZHANG Chunfa² ZHANG Wenjuan¹

1(Key Laboratory of Geological Processes for Mineralization of Metal Mineral and

Resources Utilization in Shandong Province, Jinan 250013, China)

2(Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250013, China)

Abstract Background: Instrument neutron activation analysis is a nondestructive analytic method. Some elements after irradiation produce short half-life radio-nuclides ($<60\text{ s}$), and others produce both long-lived and short-lived nuclides. For these short-lived nuclides, the single measurement has big error. **Purpose:** In order to reduce the error, cyclic neutron activation analysis can be used to improve the sensitivity. **Methods:** A device was designed to be connected to the sample transporter, detector and irradiation pipeline in the reactor, which can automatically control the irradiation time and counting time. According to the nuclear parameters of certain elements, irradiation time and counting time and cycle times were determined by experiment. Cyclic activation analysis method was established at the mini-reactor. **Results:** This paper studied cyclic activation analysis conditions of 17 kinds of element, and applied to the determination of actual samples. Cyclic epithermal neutron activation analysis (CENAA) method was discussed too. By the analysis of national standard reference materials, the reliability of this method was confirmed. **Conclusion:** Cyclic neutron activation analysis (CNAA) is an effective analytic method for only short life nuclide elements. For both short and long lived nuclides of elements, the cyclic activation analysis method can make the analytical cycle shorten, from a few days or several weeks to within a few minutes. Cyclic activation analysis has the advantages of high sensitivity, and its precision and accuracy are better than single short irradiation activation analysis.

Key words Cyclic neutron activation analysis (CNAA), Miniature reactor, Method validation, Application

CLC TL99, TL411⁺.7, P631.6⁺21