

铁基样品中锰的中子活化法测定

侯小琳[●]

中国科学院高能物理研究所核分析开放实验室 北京 100080

摘要 采用热中子与超热中子照射相结合的中子活化法测定了铁高含量样品中锰的含量。实验测定和理论计算了铁对锰的干扰系数,两者符合较好。对几个标准物质的分析结果与推荐值相符。该方法适用于 $m_{\text{Fe}}/m_{\text{Mn}}$ 小于 2×10^5 的样品中锰含量的测定。

关键词 锰 铁 中子活化分析 超热中子

锰的分析方法很多,对于岩石、钢铁等样品中锰的测定,常用的方法有原子吸收法、分光光度法、X射线荧光法和中子活化法^[1~4]等。对于铁高含量样品中微量锰的测定,由于铁的快中子阈反应的干扰,常规中子活化法难以测定。笔者建立了一种新的热中子与超热中子照射相结合的中子活化法,用于测定高纯铁、铁铝合金等铁基样品中的微量锰。

1 原理

样品在反应堆中照射后,核反应 $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$ 和 $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ 均可生成 ^{56}Mn 。前一反应为热中子和共振中子引起的反应,后一反应为快中子反应。故全堆谱中子照射后所生成的 ^{56}Mn 的放射性活度($A_{\text{全}}$)为 $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$ 的热中子和共振中子反应的贡献(表示为 A_{Mn})与 $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ 的快中子反应的贡献(表示为 A_{Fe})之和:

$$A_{\text{全}} = A_{\text{Mn}} + A_{\text{Fe}} \quad (1)$$

样品经超热中子照射后(包硼照射)所生成的 ^{56}Mn 的放射性活度($A_{\text{超}}$)为 $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$ 的共振中子反应贡献($A_{\text{Mn}'}$)与 $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ 快中子反应贡献 A_{Fe} 之和:

$$A_{\text{超}} = A_{\text{Mn}'} + A_{\text{Fe}} \quad (2)$$

测得 Mn 的硼比

$$R(B) = A_{\text{Mn}}/A_{\text{Mn}'} \quad (3)$$

(2)式即为:

$$A_{\text{超}} = A_{\text{Fe}} + \frac{A_{\text{Mn}}}{R(B)} \quad (4)$$

由(1)式和(4)式则可求得:

$$A_{\text{Mn}} = (A_{\text{全}} - A_{\text{超}}) \times \frac{R(B)}{R(B) - 1} \quad (5)$$

2 实验

2.1 仪器

实验仪器同文献[5]。

2.2 样品及标准制备

取 $\phi 6$ mm、重约30.00 mg的纯铁片, $\phi 6$ mm、重约15 mg的铁铝合金片和 $\phi 0.05$ mm、长约100 mm、重约30 mg的不锈钢丝各5份,用丙酮、去离子水清洗后封于聚乙烯膜中。

取高纯锰片,溶于1 mol/L HNO_3 中配制成含锰151 mg/L的溶液,取此溶液100 μL 滴于10层 $\phi 8$ mm的定量滤纸上,晾干制成含锰15.1 μg 的锰标准。

质量控制标准选用我国一级标准物质GBW 07103、GBW 07105、GBW 07107(地质

● 侯小琳 男,工程师(博士生),从事中子活化应用技术研究工作。

标样) 各约 50 mg 及 GBW 01401 和 GBW 01402a(纯铁) 各约 30 mg, 所有标准也均封于聚乙烯薄膜中。

2.3 照射及 γ 谱测量

将制备好的样品和标准封于洗干净的聚乙烯样品盒中, 送入微型反应堆内照射孔道照射, 热中子通量($\Phi_{\text{热}}$) 为 $2 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, 照射 5 min, 冷却 40 min 后放于距探头表面 25 mm 的测量架上, 用微机多道 γ 能谱测量系统测量 600 s。为避免样品中锰含量不均匀的问题, 测量后的样品冷却 5 d 后和新的标准外面再包一层聚乙烯薄膜后放于可卸式 BN 屏蔽盒内^[6]。再将此盒放于聚乙烯跑兔盒, 热封后送入微型堆在同一中子通量($\Phi_{\text{热}} = 2 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$) 下照射 20 min, 冷却 40 min 后, 在与全堆谱活化相同的条件下测量。谱分析及元素含量计算同文献[6]。

3 结果和讨论

笔者^[9]已测得辐照位置 Mn 的硼比为 20.06 ± 0.55 , 表 1 列出了 3 个铁基样品中锰的测定结果。1 号和 2 号两个样品是用于测定反应堆快中子谱及快中子对反应堆不锈钢包壳损伤的探测片, 其所利用的核反应为 $^{54}\text{Fe}(\text{n}, \text{p})^{54}\text{Mn}$, 由于 $^{55}\text{Mn}(\text{n}, 2\text{n})^{54}\text{Mn}$ 反应亦可生成 ^{54}Mn , 故必须已知其中 Mn 含量才能对其结果进行校正。本方法准确、无损地测定了其中微量锰的含量。3 号样被用于测定反应堆辐照孔道中子通量不均匀性^[7], 其利用的核反应为 $^{55}\text{Mn}(\text{n}, \gamma)^{56}\text{Mn}$, 由分析结果可以看出对于该探测器, Fe 对 Mn 的干扰小于 0.4%。

对国家一级纯铁成分分析标准物质 GBW 01401、GBW 01402a 进行了测定, 测定值和推荐值吻合很好, 说明本工作的分析结果可靠。表 1 中所列各样品均平行测定 5 次, 所计算的方法精密度(RSD) 小于 5%。

表 1 样品及标准中锰的含量分析结果

序号	样品名 及编号	表观锰含量		锰含量 校正值	锰含量 推荐值	Fe 含量
		超热中子活化	全堆谱活化			
1	铁-铝合金	0.475 ± 0.018	2.800 ± 0.074	2.45 ± 0.08	—	2.50×10^4
2	纯铁片	13.25 ± 0.45	24.42 ± 0.52	11.75 ± 0.58	—	9.89×10^5
3	不锈钢丝	171.3 ± 1.2	3178 ± 5	3165 ± 6	—	9.74×10^5
4	GBW 07103	24.3 ± 0.5	468.7 ± 3.3	467.7 ± 3.5	463 ± 27	1.497×10^5
5	GBW 07105	67.1 ± 1.6	1322.7 ± 5.2	1321.5 ± 6.5	1310 ± 94	9.372×10^4
6	GBW 07107	9.8 ± 0.3	176.2 ± 2.8	175.1 ± 2.5	173 ± 17	5.315×10^4
7	GBW 01401	15.20 ± 0.30	69.7 ± 1.1	57.3 ± 1.2	59 ± 2	9.90×10^5
8	GBW 01402a	13.8 ± 0.2	22.6 ± 0.2	9.2 ± 0.3	9 ± 2	9.91×10^5

3.1 铁对锰测定的干扰

3.1.1 干扰系数的实验测定

已知样品中 Fe 含量, 当测得表观及校正后的 Mn 含量和照射位置 Mn 的硼比后, 即

可求得实验条件下 Fe 对 Mn 的干扰系数 f (1 g Fe 全堆谱活化后产生的 ^{56}Mn 放射性活度相当于同样条件下 Mn 产生这一活度所需的质量, 其计算式为:

$$f = \frac{\text{样品中铁活化后生成 } ^{56}\text{Mn} \text{ 放射性活度所相当的由 Mn 活化生成 } ^{56}\text{Mn} \text{ 的 Mn 质量分数}}{\text{样品中铁的质量分数}} \\ = \frac{\text{全堆谱活化所得表观 Mn 的质量分数} - \text{Mn 质量分数校正值}}{\text{样品中铁的质量分数}} \quad (6)$$

将表1中2、7和8号样品的相关数据代入上式求得Fe对Mn的干扰系数分别为 1.28×10^{-5} 、 1.24×10^{-5} 和 1.33×10^{-5} 。

3.1.2 干扰系数的理论计算

1 g 铁活化后的放射性活度为:

$$A_{\text{Fe}} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times \theta_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} \times \int_{E_{\text{阈}}}^{\infty} \Phi(E) \sigma(E) dE = \frac{6.02 \times 10^{23} \theta_{\text{Fe}} \tilde{\sigma}_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} \int_{E_{\text{阈}}}^{\infty} \Phi(E) dE \quad (7)$$

式中: θ_{Fe} 为 ^{56}Fe 的天然丰度, M_{Fe} 为Fe的摩尔质量, $\tilde{\sigma}_{\text{Fe}}$ 为 ^{56}Fe 的快中子平均截面, $\int_{E_{\text{阈}}}^{\infty} \Phi(E) dE$ 为快中子通量。本实验中样品辐照所用原子能研究院微型堆内照射孔道内快中子通量与热中子通量比为0.198^[7], 即 $\int_{E_{\text{阈}}}^{\infty} \Phi(E) dE = \Phi_{\text{热}} \times 0.198$ 。

1 g Mn活化后生成 ^{56}Mn 的放射性活度为:

$$A_{\text{Mn}} = \frac{6.02 \times 10^{23} \theta_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}} (\Phi_{\text{热}} \sigma_0 \pm \Phi_{\text{超}} I) \quad (8)$$

式中: θ_{Mn} 为 ^{55}Mn 的天然丰度; M_{Mn} 为Mn的摩尔质量; $\Phi_{\text{热}}$ 为热中子通量; σ_0 为 $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$ 反应热中子活化截面; I 为超热中子截面(无限稀释共振积分截面); $\Phi_{\text{超}}$ 为超热中子通量。本实验中样品辐照位置超热中子通量与热中子通量之比为0.032^[8], 即:

$$A_{\text{Mn}} = \frac{6.02 \times 10^{23} \theta_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}} \Phi_{\text{热}} (\sigma_0 + 0.032 I) \quad (9)$$

表2列出了Fe和Mn的核参数, 将其代入下式:

$$\frac{A_{\text{Fe}}}{A_{\text{Mn}}} = \frac{M_{\text{Mn}} \theta_{\text{Fe}} \tilde{\sigma}_{\text{Fe}} \int_{E_{\text{阈}}}^{\infty} \Phi(E) dE}{M_{\text{Fe}} \theta_{\text{Mn}} \Phi_{\text{热}} (\sigma_0 + 0.032 I)} = \frac{1.36 \times 10^{-5}}{1} \quad (10)$$

即1 g Fe活化后生成 ^{56}Mn 的放射性相当于同样条件下 1.36×10^{-5} g 锰产生的放射性, 也就是Fe对Mn的干扰系数为 1.36×10^{-5} 。可以看出理论计算与实验值符合较好。

表2 铁和锰的核参数

靶核	丰度(%)	原子量	核反应	热中子活化截面 (b)	共振积分截面 (b)	快中子截面(b)
^{55}Mn	100	54.94	$^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$	13.2	13.8	—
^{56}Fe	91.7	55.85	$^{56}\text{Fe}(n, \gamma)^{56}\text{Fe}$	—	—	1.07×10^{-3}

3.2 本方法的测定范围

由实验测定和理论计算可知, Fe对Mn的干扰系数为 $1.24 \times 10^{-5} \sim 1.36 \times 10^{-5}$, 按平均实验值 1.30×10^{-5} 计算, 对于铁和锰的质量比($m_{\text{Fe}}/m_{\text{Mn}}$)小于 2.0×10^3 的样品, Fe对Mn测定的干扰小于2.6%, 而分析误差亦在此范围, 故可忽略其干扰。一般地质、环境样品中 $m_{\text{Fe}}/m_{\text{Mn}}$ 通常小于 2.0×10^3 , 故在常规中子活化法测定Mn时, 可以不考虑Fe的干扰。从表1中3个地质标准物质GBW

07103、07105和07107(岩石)的测量结果也可看出, 其Mn含量的校正值与表观值相差很小, 在分析误差之内。

对于 $m_{\text{Fe}}/m_{\text{Mn}}$ 大于 2×10^5 的样品, 其Fe的 $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ 反应产生的 ^{56}Mn 占总量的74%, 用本方法测定时由Fe测量误差($\sim 5\%$)而引入对Mn测定的误差大于14%, 使得对Mn难以准确定量测定。另外, 对于 $m_{\text{Fe}}/m_{\text{Mn}}$ 在 $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ 的样品用全堆谱中子活化法时, Fe对Mn的干扰从

3%~300%, 难以定量测定。而本法采用热中子与超热中子照射相结合使其适用范围为 $m_{\text{Fe}}/m_{\text{Mn}}$ 为 $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ 。

本方法除可用于铁基样品中锰的测定外, 也可用于相应基体中其它元素的测定, 如硅中铝、铁中铬、镍中钴、铜中钴、铝中钠等。

致谢: 原子能研究院李兆恒老师提供了实验所用纯铁、铁-铝合金片, 并对本工作提出了许多建议; 工作中还得到王珂、高集金同志的帮助, 在此谨表谢忱。

4 参考文献

- 1 El-Hajja A J A, Al-Saleh K A, Arafah D E, et al. Quantitative Analysis of Stainless Steel Using Nuclear Techniques. *Mater Sci Eng.* 1987, 95: 267.
- 2 Vagatsuma K, Klirokawa K. Emission Spectrometric Determination of Mn and Cr in Steel with a Dual-cathode Glow-discharge Lamp. *Anal Chem.* 1989, 61(19): 2137.
- 3 Aksoy A, Alonaddad M N, Naqvi A A, et al. An $^{241}\text{Am}/\text{Be}$ Source-based Thermal Neutron Activation Analysis Facility at King Fahd University of Petroleum and Mineral. *J Radioanal Nucl Chem.* 1994, 181(1): 131.
- 4 Rajurkar N S, Phulsundar A B. Instrumental NAA of Mn in Some Industrially Important Steel Samples. *Radioanal Nucl Chem.* 1989, 137(2): 135.
- 5 侯小琳, 张永保. 中子活化法测定铝材料中杂质元素. 岩矿测试. 1994, 13(4): 296.
- 6 侯小琳. 超热中子活化法测定碘和溴. 岩矿测试. 1995, 14(1): 31.
- 7 侯小琳, 王珂. 微型堆辐照座内快中子谱测定. 核技术 (待发表).
- 8 史永谦, 蓝义正, 李富民. 原型微堆辐照座物理特性参数模拟测定. 原子能科学技术. 1994, 28(4): 341.
- 9 Hou Xiaolin, Wang Ke. MNSR Epithermal Neutron Activation Analysis and Its Application. *J Radioanal Nucl Chem.* (1996, in press.)

(收稿日期: 1995-07-31, 修回日期: 1996-01-05)

Determination of Manganese in Iron Matrix Materials by Neutron Activation

Hou Xiaolin

(Laboratory of Nuclear Analysis Techniques,
Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080)

A new neutron activation method based on thermal and epithermal neutron irradiation was established to determine manganese in iron matrix materials. The interference coefficients of iron to manganese was determined and calculated theoretically. Some pure iron standard reference materials were analyzed and the results were in an agreement with certified values. This method was suitable for the determination of manganese in samples with content ratio of $m_{\text{Fe}}/m_{\text{Mn}}$ lower than 2×10^5 .

Key words: manganese, iron, neutron activation analysis, epithermal, neutron