

## 以硝酸锰为探测剂的中子吸收法测定 B<sup>10</sup>\*

李 芥 春

(中国科学院化学研究所)

自然界中的锰皆为 Mn<sup>55</sup>, 经 Mn<sup>55</sup>(n, γ) Mn<sup>56</sup> 反应 (Mn<sup>56</sup> 的半衰期为 2.58 小时, β 射线能量为 2.81 兆电子伏, γ 射线能量为 0.8 兆电子伏, 热中子活化截面<sup>[12]</sup>σ 为 13.4 靶) 产生的放射性强度可用下式<sup>[13]</sup>表示:

$$\frac{dN}{dt} = I\sigma N_0 - \lambda N,$$

式中 N<sub>0</sub> 为 Mn<sup>55</sup> 的原子数; N 为 Mn<sup>56</sup> 的原子数, λ 为 Mn<sup>56</sup> 的衰变常数; I 为中子流的强度, 以 N<sub>t</sub> 表示刚照射完毕时 Mn<sup>56</sup> 的原子数, A<sub>t</sub> 表示 t 时刻的 Mn<sup>56</sup> 的每秒衰变次数, 则经中子照射 t 时间后,

$$A_t = \lambda N_t = I\sigma N_0(1 - e^{-\lambda t}).$$

本实验所用的照射时间为 1.5 小时, 故

$$A_t = I\sigma N_0(1 - e^{-0.693 \times 1.5/2.58}) = 0.337 I\sigma N_0 \approx I\sigma N_0/3.$$

此时若有吸收中子的元素, 如 B<sup>10</sup> [产生 B<sup>10</sup>(n, α) Li<sup>7</sup> 的截面<sup>[12]</sup>为 4010 靶] 存在, 势必减弱 I, 从而降低 A<sub>t</sub>. 而 B<sup>11</sup> 几乎不吸收热中子<sup>[14]</sup> (反应截面 < 0.05 靶). 如预先于一定量不同浓度的标准硼溶液中加入一定量的锰盐溶液, 作出工作曲线, 则从 Mn<sup>56</sup> 放射性的减弱程度, 即可求出未知样品的 B<sup>10</sup> 含量.

前人曾用氧化镭<sup>[1-3]</sup>、金属铀<sup>[4-7]</sup>、金属铈<sup>[8]</sup>、硫酸锰<sup>[9]</sup> 溶液等作探测剂. 试验用的含 B<sup>10</sup> 的样品为氟化硼, 经水解后, 用钙离子沉淀去氟. 为了避免剩余钙离子与硫酸根生成沉淀, 影响放射性的测量, 我们采用溶解度更大的硝酸锰为探测剂, 间接测定 B<sup>10</sup>, 较详细地研究了中子慢速层的厚度及中子源与样品间的几何配置, 得到了较好的分析结果.

### 实 验 及 结 果

#### 1. 仪器及试剂

仪器 国产 64 进位定标器, CTC-6 型卤素计数管, 镭铍中子源 (含镭 199 毫克).

石蜡箱 采用下列两种形式的石蜡箱 (见图 1).

(1) 石蜡箱 a 是 高为 50 厘米的木箱, 中心放一根与外部相通的铜管, 其内置放中子源. 箱的一侧的中部置一木抽屛, 抽屛内置放一根短铜管, 以便置放聚乙烯液槽.

(2) 石蜡箱 b 的高为 40 厘米, 四侧置抽屛, 其他同上.

减速板 减速板为面积与抽屛内部纵断面相同的有机玻璃片. 用卡尺量板上三点, 取平均值为其厚度.

硝酸锰 三級, 北京化工厂出品. 配成 10℃ 时的饱和溶液, 加适量浓硝酸, 使之成为所需的硝酸酸性溶液, 装于瓶内, 放置在恒温槽中, 维持在 20℃.

硼酸 一級, 北京化工厂出品, 加适当量的三乙醇胺 (三級, 新中化工厂), 配成 B<sup>10</sup> 的浓度

\* 参加实验工作的还有王庆广同志.

各为百分之 0.007 (I), 0.01 (II), 0.02 (III), 0.04 (IV), 0.06 (V), 0.08 (VI), 0.1 (VII) 的硼酸水溶液。

## 2. 半衰期的测定

取 20 毫升硝酸锰及 5 毫升水于聚乙烯液槽中, 混匀后, 在石蜡箱 a 中照射 14 小时 50 分。移 15 毫升于玻璃液槽内, 用卤素计数管 (见图 2) 测量其放射性。在同样条件下, 只将水换成

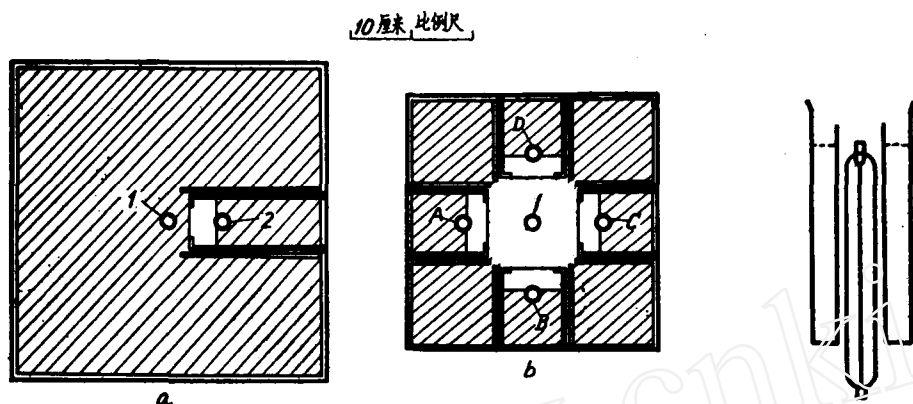


图 1 石蜡箱及样品配置俯视图  
1—中子源; 2, A, B, C, D—样品液槽。

图 2 计数管与玻璃液槽

VII 溶液进行照射。移出后, 与前者经同样时间 ( $t$ ) 后记录其脉冲数 ( $x$ )。仪器事先经  $\chi^2$  法检定。校准死时间, 然后求出其计数率的对数值 ( $y'$ )。记录  $n$  次后, 以  $y'$  对  $t$  作图 (图 3), 可得一直线:

$$y' = mt + b, \quad (1)$$

用最小二乘法求此直线的斜率  $m$ 。

放射性衰变可用下式表示:

$$N = N_0 e^{-\lambda t},$$

式中  $\lambda$  为衰变常数;  $N_0$  为  $t$  等于零时的计数率;  $N$  为  $t$  时的计数率。取对数:

$$\log N = -\frac{\lambda}{2.303} t + \log N_0.$$

此式的斜率为  $-\lambda/2.303$ , 而半衰期  $t_{1/2}$  为

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}, \quad (2)$$

或

$$t_{1/2} = \frac{0.301}{-m}.$$

其标准偏差<sup>[10]</sup>为

$$\sigma_{t_{1/2}} = \frac{0.693\sigma_{\lambda}}{\lambda^2}, \quad (3)$$

$$(\sigma_{\lambda} = [z_i t_i^2 - (\sum z_i t_i)^2 / \sum z_i]^{-\frac{1}{2}}).$$

将数据代入(2), (3)式计算, 结果为

$$t_{1/2(\text{Mn})} \pm \sigma_{t_{1/2}} = 2.56 \pm 0.014 \text{ 小时},$$

$$t_{1/2(\text{Mn+B})} \pm \sigma_{t_{1/2}} = 2.58 \pm 0.012 \text{ 小时}.$$

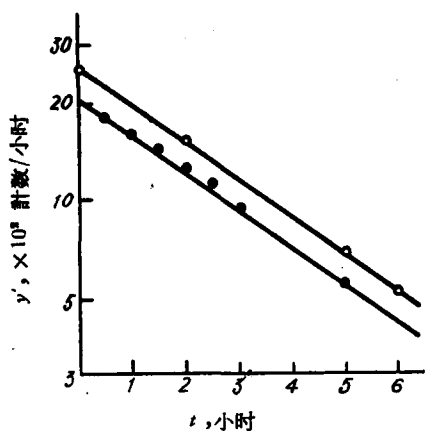


图 3 半衰期的测量

○—硝酸锰加水; ●—硝酸锰加硼酸。

$t_{1/2(Mn)}$  为测得锰的半衰期,  $t_{1/2(Mn+B)}$  为测得锰加硼后的半衰期。文献值为 2.58 小时。由此可见所用硼酸及硝酸锰等试剂中,除锰外,无其他显著量的可活化杂质。

### 3. 减速板厚度、样品与中子源的几何配置

$\sigma$  为中子能量的函数,为了找到合适能量的中子,以及加快分析速度,特作了如下两个实验。实验所用溶液皆为硝酸锰溶液 5 毫升,水 10 毫升 [或  $B^{10}$  溶液 (在实验 a 中为 V 溶液, b 中为 VI 溶液) 10 毫升],照射 1.5 小时,然后取 10 毫升置于图 2 所示的玻璃液槽中,进行计数。

(1) 用石蜡箱 a, 顺次增加样品与中子源间有机玻璃片的厚度,如前同样照射,测量脉冲数。以 A 表示硝酸锰溶液加水的计数率, B 表示硝酸锰加 V 溶液的计数率,分别以  $B/A$  及  $A - B$  与有机玻璃片厚度作图 (图 4)。

$B/A$  为  $B^{10}$  所引起的锰的活化率的降低,  $A - B$  对应于  $B^{10}$  所吸收的中子的量。由图 4 得知,在本石蜡箱的条件下,不加有机玻璃片是最好的,且可扩大立体角,获得较高的计数率,也就是用以测定  $B^{10}$  的最灵敏之点。

(2) 用石蜡箱 b 作了四个实验。

(i) B, D 两处为石蜡, C 处为水, A 处为锰盐加水 (或  $B^{10}$  溶液)。

(ii) B, D 两处仍为石蜡, C 处为锰盐加  $B^{10}$  溶液, A 处为锰盐加水 [或  $B^{10}$  溶液 (VI)]。

(iii) B, C, D 三处皆为石蜡, A 处为锰盐。

(iv) B, D 两处为锰盐加  $B^{10}$  (VI) 溶液, C 处为石蜡, A 处为锰盐加水 (或  $B^{10}$  溶液)。

以上实验的结果见表 1。

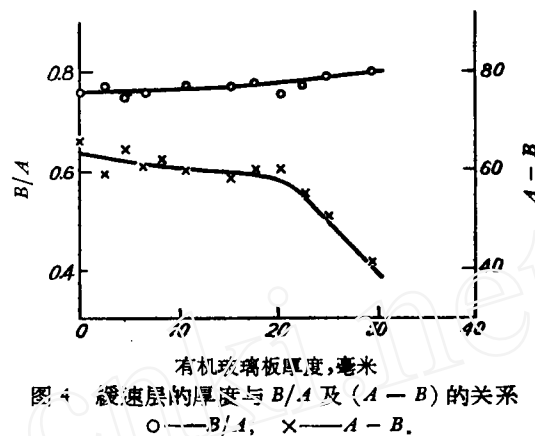


图 4 减速层的厚度与  $B/A$  及  $(A - B)$  的关系  
○— $B/A$ , ×— $A - B$ 。

表 1 样品与中子源之间的几何配置对计数率 (计数/分) 的影响\*

	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
水	129.9	128.7	136.6	122
$B^{10}$ (VI)	98.2	96.5	—	95

\* 表内数据皆为两次以上数据的平均值,已减去本底。

由表 1 中 (i), (ii) 可知, C 处无论是水还是锰盐加  $B^{10}$  溶液,都不影响 A 处锰盐的活化率,故可以同时 1.5 小时内照射两个样品,而不互相影响。用此法可以把分析速度加快一倍。

从 (iii), (iv) 的结果得知,在图 1b 的情况下,是不能同时照射三个样品的。

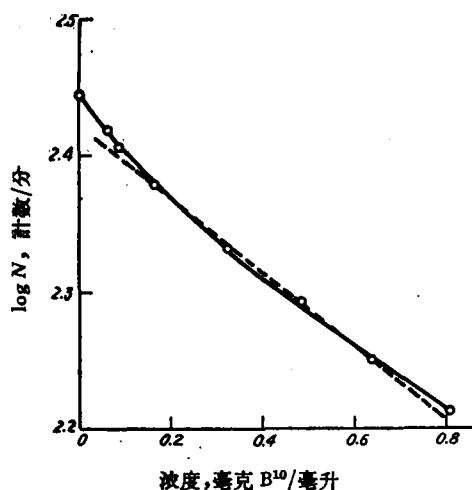
### 4. 照射时间的影响

用石蜡箱 a, 在最好的条件下取硝酸锰及水 [或  $B^{10}$  溶液 (I)] 照射不同的时间,算其有硼与无硼时的计数率之比 (见表 2)。

表 2 不同照射时间的影响

时间, 小时	1	5	15.5
比值	0.963	0.972	0.966

实验结果表明照射时间对计数率的比值几乎没有影响。

浓度,毫克B<sup>10</sup>/毫升图5 工作曲线  
虚线为理论值。

### 5. 工作曲线

取各种 B<sup>10</sup> 浓度的硼酸水溶液各 20 毫升, 分别与 5 毫升硝酸锰溶液混合, 先后置于前述的石蜡箱  $\alpha$  内, 照射 1.5 小时后取 15 毫升, 按前法测量 20 分钟 ( $T$ )。总计数为  $x$ , 计数率为  $y$  (即  $x/T$ )。取其数值  $y'$  与 B<sup>10</sup> 浓度值  $x$  [相当于(1)式中的  $i$ ] 作图 (图 5), 并算出其直线部分的斜率  $m$  及截距  $b$ , 半吸收浓度  $c_{1/2}$  [相当于(2)式的  $i_{1/2}$ ] 及其标准偏差  $\sigma_{c_{1/2}}$  [相当于(3)式中的  $\sigma_{i_{1/2}}$ ]。其数据见表 3。

### 6. 干扰元素的影响

取 5 毫升硝酸锰溶液, 加干扰元素溶液 20 毫升, 进行照射、测量, 结果见表 4 的第二行。以水代替硝酸锰, 其他条件相同, 进行照射、测量, 方法如前, 结果见表 4 的第三行。

表 3 \* 算工作曲线及其  $c_{1/2}$ ,  $\sigma_{c_{1/2}}$  所用的数据

$x_i$	$x_i/T$	$x_i$	$y_i$	$x_i y_i$	$x_i^2$	$y_i^2$	$x_i x_i^2$	$x_i x_i$
5160	258	0.01	2.4112	0.0241	0.0001	0.5160	51.60	
4814	240.7	0.02	2.3814	0.0476	0.0004	1.9256	96.28	
4322	216.1	0.04	2.3347	0.0934	0.0016	6.9152	172.88	
3932	199.6	0.06	2.2936	0.1376	0.0036	14.1552	235.92	
3560	178	0.08	2.2504	0.1800	0.0064	22.7840	284.80	
3324	166.2	0.10	2.2206	0.2221	0.0100	33.2400	332.40	
25112		0.31	13.8919	0.7048	0.0219	79.5360	1173.88	

\* 表中  $x$  值皆为二次或二次以上计数的平均值, 并已减去本底。

计算结果  $m = -2.233$ ,  $b = 2.4143$ , 得实验式

$$y' = -2.233x + 2.4143,$$

$$\log y = -2.233x + 2.4143,$$

$$y = 259.6 \times 171^{-x} \quad (4)$$

$$c_{1/2} = 0.134 \text{ (即 } 1.07 \text{ 毫克 B}^{10} \text{ / 毫升),}$$

$$\sigma_{c_{1/2}} = 0.0052 \text{ (即 } 0.041 \text{ 毫克 B}^{10} \text{ / 毫升),}$$

$$0.674 \sigma_{c_{1/2}} = 0.0035 \text{ (即 } 0.028 \text{ 毫克 B}^{10} \text{ / 毫升).}$$

表 4 干扰元素的影响

单位: 计数/分, 已减去本底。

2.8M NH <sub>4</sub> Cl	1.4M NH <sub>4</sub> Cl	0.28M NH <sub>4</sub> Cl	2M H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0.9M Fe <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	1.25M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
265	263	—	263	262	262
39	21	4	-2	3	-1

### 7. 重复性实验

放射性计数总是带有统计的涨落, 为了检验操作中对测量计数的离差情况与测量的统计涨落加在一起所带来的误差, 特作了十次 5 毫升硝酸锰加 20 毫升水的实验。依前法进行照射和测量, 结果列于表 5。

结果表明, 如仪器工作正常, 误差的来源基本上为测量的统计误差 [ $(\sqrt{5600}/5600) \times 100 \approx 1.4\%$ ]。

表 5\* 重复性实验

次 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
計數/分	282.2	278.4	280.1	280.2	279.2	281.9	279.9	277.2	277.9	282.3
平 均 值	279.9									

\* 表中数据为测量 20 分鐘的計數率(計數/分)減去本底。

全距=282.3-277.2=5.1,  $k=1$ ,  $n=10$ , 查表<sup>[11]</sup>得:

$t=0.731$ , 故  $0.73 \times 5.1 = 3.7$ , 結果为  $279.9 \pm 3.7$  (約 1.4%)。

## 8. 样品分析

在与作工作曲綫相同的条件下作样品分析。得数据后查图 5 或取其計數率的对数值  $y'$ 。把工作曲綫中直綫部分的斜率  $m$  及截距  $b$  代入(4)式, 即可求出。

## 討 論

### 1. 減速层厚度以及样品与中子源的几何配置

由实验得知: 用石蜡箱  $a$  时, 随減速层厚度的增加,  $B/A$  的变化只稍有上升(见图 4),  $A-B$  則漸漸减小。一般含氫量多的物质如石蜡、水、有机玻璃等对中子的減速能力很大, 只 2—3 厘米<sup>[5,7,8]</sup>厚即可使大部分中子減速至热中子范围, 从而出現一  $B/A$  的最小点。但用本工作的装置及試剂得不到  $B/A$  显著的最小点以及  $A-B$  的最大点, 只是不加減速层的  $B/A$  較小,  $A-B$  較大。这可能是由于样品与探測剂是均匀混合的水溶液, 其本身就具有很強的減速作用。錳的共振峯<sup>[12]</sup>位置在  $10^2-10^3$  电子伏内, 为了更切合用錳盐測  $B^{10}$  的实际情况, 我們不用文献[5]中的鍍片, 而用硼与錳盐的均匀混合溶液。硼的最大吸收截面在 10 电子伏以下的中子能量范围内, 与錳的共振峯正好錯开, 也就是用本实验的装置, 中子流中能被  $B^{10}$  吸收而又最适于活化錳的某些能量的中子較少, 故而不甚灵敏, 分析誤差比較大(見第 10 頁的  $\sigma_{1/2}$ )。这是在样品少时, 以錳为探測剂的中子吸收法的一个缺点。

### 2. 工作曲綫

$B^{10}$  的百分含量在 0—0.01 間, 不与其他浓度之点成一直綫(见图 5), 这一小段的斜率特別大, 也即是最灵敏区。这很可能是能量在 1 电子伏以下的中子在起主要作用, 可惜它們所占比例太少。

为比較今后我們一些工作的灵敏度, 用工作曲綫的近直綫部分(图 5 的虛綫部分)的半吸收浓度  $c_{1/2}$  表示中子吸收法的灵敏程度, 用几率誤差  $0.674 \sigma_{c_{1/2}}$  表示誤差, 本文的  $c_{1/2}$  为 1.07 毫克  $B^{10}$  / 毫升, 几率誤差为 0.028 毫克  $B^{10}$  / 毫升。

### 3. 干扰元素的影响

从表 4 可知, 除氯外相当大量的鉄、鉻与鈣引起計數率的降低, 总是和百分之 0.007—0.01  $B^{10}$  的差不多; 而从表面上看来, 氯使計數率降低的也不多, 但从表 4 第三行可知, 此时氯本身也活化为放射性的, 从而在一定程度上补偿了因氯的存在而降低的錳的活化率。

### 4. 本法的优缺点

本法的优点在于所用探測剂是价廉的錳盐, 用氟化物样品操作簡便, 样品需要量少, 适用于  $B^{10}$  的快速分析。最佳浓度范围为 0.15—0.8 毫克  $B^{10}$  / 毫升, 样品需要量为 12 毫升。

本法的缺点除在討論 1 中所述外, 所用硝酸錳加上硝酸以及溶解硼酸时所加的三乙醇胺的总氮量較高, 而氮的截面<sup>[12]</sup>为 1.88 靶, 比硫酸盐的 0.49 靶約高三倍多, 錳的活化率受到一定的限制。但与文献[9]相比則更灵敏些, 他們的  $c_{1/2}$  为 1.7 毫克  $B^{10}$  / 毫升(从其工作曲綫計算

得来)。

本工作承张青莲、梁树权教授、黄祖洽先生提了很多宝贵意见，庄亚辉同志提示以硝酸铯<sup>[9]</sup>为探测剂和多方的帮助以及杨裕生同志的帮助，谨此志谢。

### 参 考 文 献

- [1] J. Martelly et P. Sue, *Bull. Soc. Chim. France*, Nos. 1—2, 103 (1946).
- [2] P. Sùe et J. Martelly, *Ibid.*, Nos. 5—6, 410 (1946).
- [3] J. Govarts, *Experientia*, **6**, 459 (1950).
- [4] 日下耻, 日本化学会志, **79**, 1266 (1958).
- [5] 日下耻, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 917 (1958).
- [6] 日下耻, 同位体と放射线, **2**, 183 (1959).
- [7] G. Allais et H. Curien, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **17**, 108 (1959).
- [8] 益川, 八木, 化学の領域, **13**, 321 (1959). 中文译文见化学通报, 316 (1961).
- [9] M. Mohne, *Kernenergie*, **5**, 436 (1962).
- [10] G. B. Cook and J. F. Duncan, *Modern Radiochemical Practice*, p. 62, Oxford Univ. Press, 1952.
- [11] E. L. Bauer, *A Statistical Manual for Chemist*, p. 16, Academic press Inc., 1960.
- [12] D. J. Hughes and J. A. Harvey, *Neutron Cross Section*, Associated Univ. Inc., 1955.
- [13] 中国科学院原子能研究所编, 放射性同位素应用知识, 176 页, 科学出版社, 1959.
- [14] G. Friedlander & J. W. Kennedy, *Nuclear and Radio-Chemistry*, p. 404, 1956.

(编辑部收稿日期 1964 年 1 月 26 日)

www.cnki.net