



吉林大学

求實創新勵志圖強

快中子活化分析方法在食品安全领域的应用



许旭

吉林大学物理学院
指导教师 陆景彬

第十七届全国核物理大会·武汉·2019/10

1. 研究背景

2. 实验

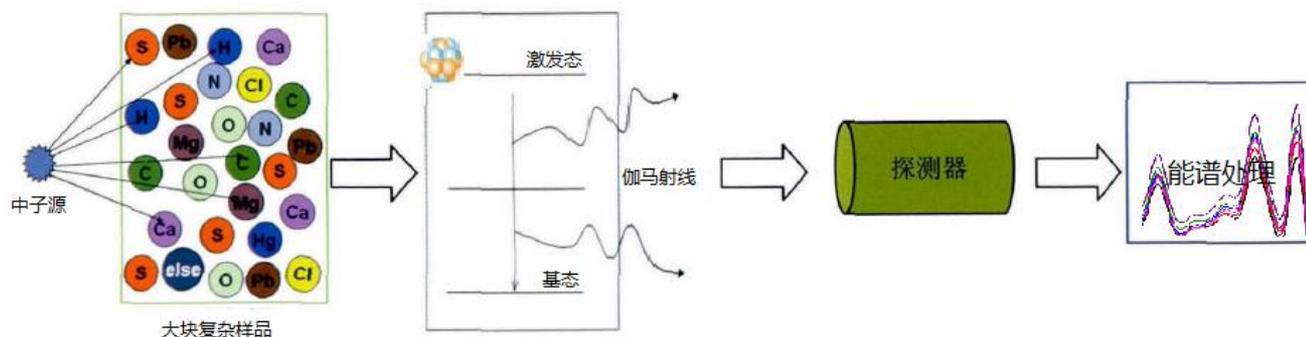
3. 数据处理

4. 结论和展望

1. 研究背景



中子活化分析，是利用中子源出射的中子，轰击被测样品的原子核，中子与原子核发生核反应并产生特征 γ 射线，根据特征 γ 射线的能量可以确定元素的种类，根据特征 γ 射线的强度可以确定该元素的含量大小。中子活化分析根据源的不同可为反应堆活化分析，快中子活化分析，同位素中子源活化分析等。



两种中子活化分析比较

	中子通量	反应方式	伽马探测器	主要应用领域
反应堆中子活化分析	$10^{12}-10^{14}$	(n, γ)	HPGe探测器为主	实验痕量测量
14 MeV中子活化分析	10^7-10^8	(n,p) (n, α) (n,2n) (n,n')	闪烁探测器为主	工业物料测量

面粉及面制品是常见的主要食品，粮食面粉质量是食品安全卫生的重要问题之一，关系着人民群众的身体健康。在面粉生产过程中有的厂家生产工艺落后，会在面粉中添加2%–3%的滑石粉作为分散剂防止面粉粘结，市场上更有不法生产厂家为了增白增重在面粉中掺高达入20%的滑石粉以牟利，长期大剂量服会发生肾硅酸盐结石，滑石粉进入人体可引起异物性肉芽肿甚至致癌。在生产、运输、销售等环节对面粉中是否含有滑石粉进行检验具有重要的意义。

比毒奶还黑 山东成吨滑石粉直接掺进面粉

编辑：中国烟台新闻网 2012-12-06 12:17:37 来源：半岛网

滑石粉源源不断运进面粉厂，掺入面粉中销往周边地区。7月1日下午本报热线接到平度读者举报后，记者进行了暗访，平度市质监部门联合警方将平度市良金面粉厂依法查处，执法人员在仓库内当场查获滑石粉 200余袋，以及200多袋尚未出售的面粉。



央视每周质量报告:面粉蹊跷 花生豆不香脆(图)

2006年01月09日 14:28

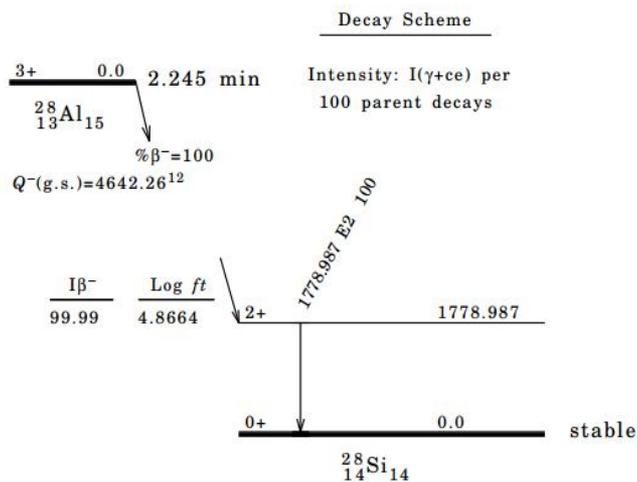




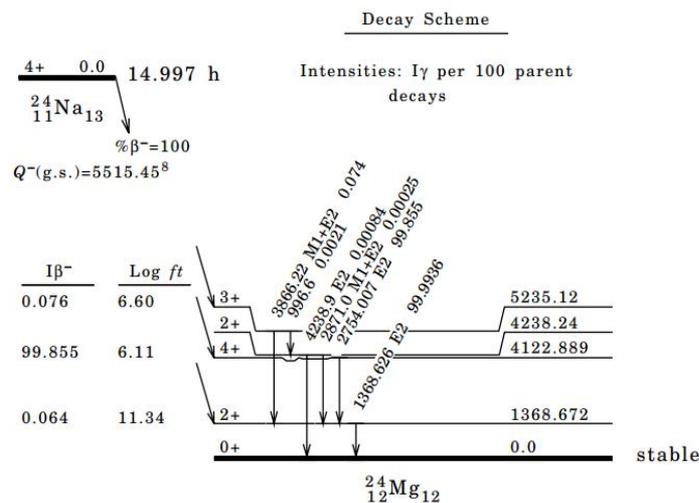
滑石粉的成分为 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ ，而其中的Si元素和Mg元素在面粉本身中的含量极少，所以可以通过检测Si元素和Mg元素的含量来确定滑石粉的含量。

14MeV中子辐照滑石粉发生的主要核反应

靶核	丰度%	反应方式	子核	截面mb	半衰期	特征射线keV
^{24}Mg	78.6	(n,p)	^{24}Na	196.6	14.997 h	1369 2754
^{28}Si	92.27	(n,p)	^{28}Al	266.2	2.245 min	1779



^{28}Al 的衰变纲图



^{24}Na 的衰变纲图

2. 实验



吉林大学

(1) 仪器

小型D-T中子发生器

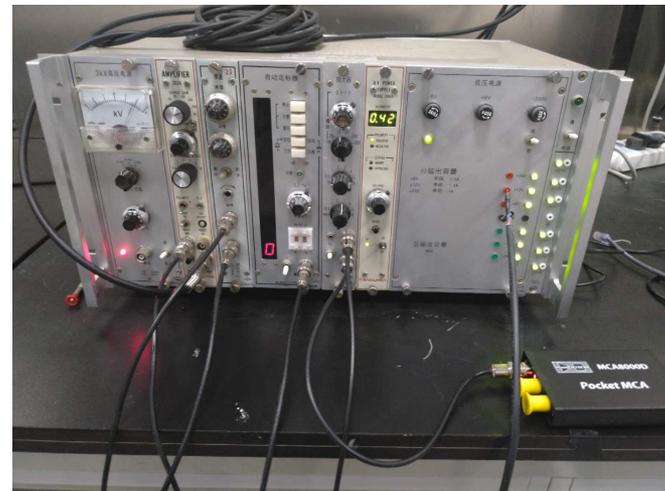
3英寸NaI(Tl)探测器

2英寸LaBr₃(Ce)探测器

HPGe探测器

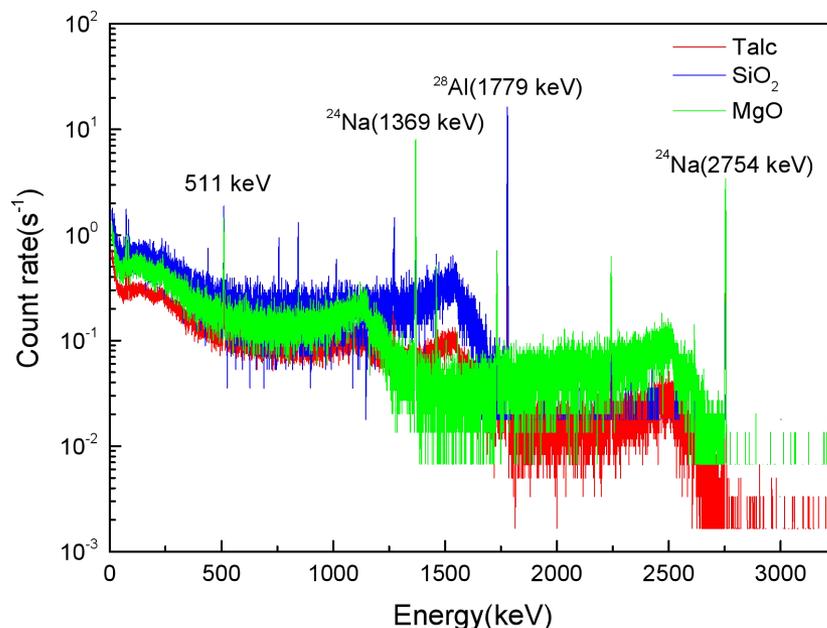
BF₃长中子计数器

³He正比计数器



(2) 制样

使用中子活化相对测量法，用纯度为98%的SiO₂和纯度为99%的MgO对比相同质量厚度的滑石粉样品的活化 γ 能谱，验证滑石粉样品的Si、Mg含量。

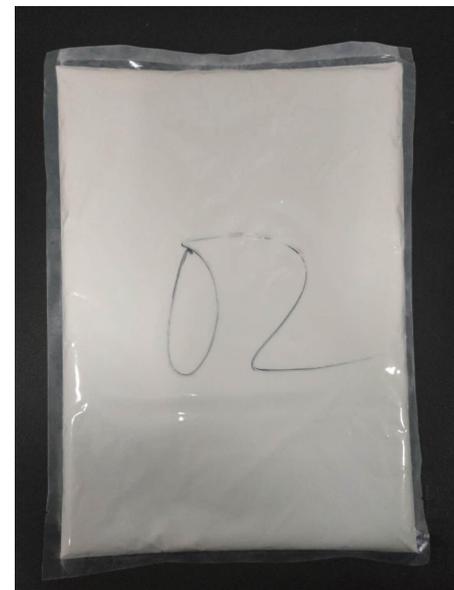


HPGe测量1 kg滑石粉、SiO₂和Mg的中子活化 γ 能谱

中子活化法和化学法测量滑石粉中Si、Mg含量结果对比

元素	特征峰/keV	滑石粉样品计数	SiO ₂ /MgO样品计数	实验值	化学检测值	误差
Si	1779	1853 ± 57.6	7572 ± 99.2	11.33%	11.50%	-1.52%
Mg	1369	10126 ± 106.3	30898 ± 188.5	19.74%	19.80%	-0.30%
	2754	5248 ± 75.0	16097 ± 135.2	19.64%		-0.81%

滑石粉含量从2%-20%以2%的含量梯度制取10组样品，并制取纯面粉样品和纯滑石粉样品各一组，装入聚乙烯材料制成的薄透明袋真空塑封，每袋样品长31cm宽22cm厚1.7cm，质量1kg，每组共36袋。样品编号00-11。由上表可知Si含量范围为0.23%-2.30%，Mg含量范围为0.40%-3.96%。





(2) 辐照和测量时长选择

中子活化物理过程为：原子数量为 N_0 的稳定核素被14 MeV中子流 ϕ 辐照，活化截面为 σ ，产生放射性核素数量为 N_1 ，放射性核素以半衰期 $T_{1/2}$ 衰变为稳定核素，辐照时间为 t_b 。

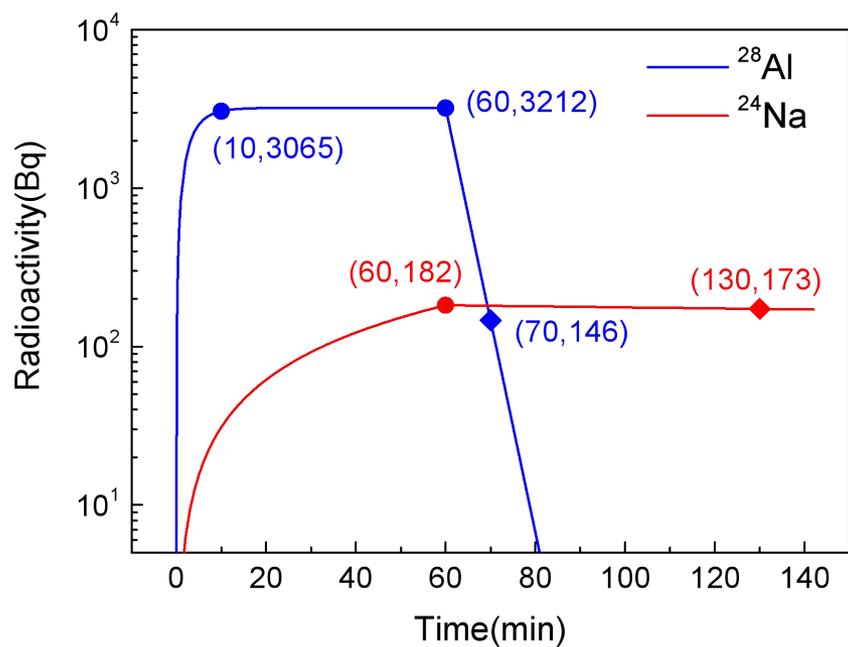
放射性生长公式为：

$$A(t_b) = \lambda N_1(t_b) = \phi \sigma N_0 (1 - e^{-\lambda t_b})$$

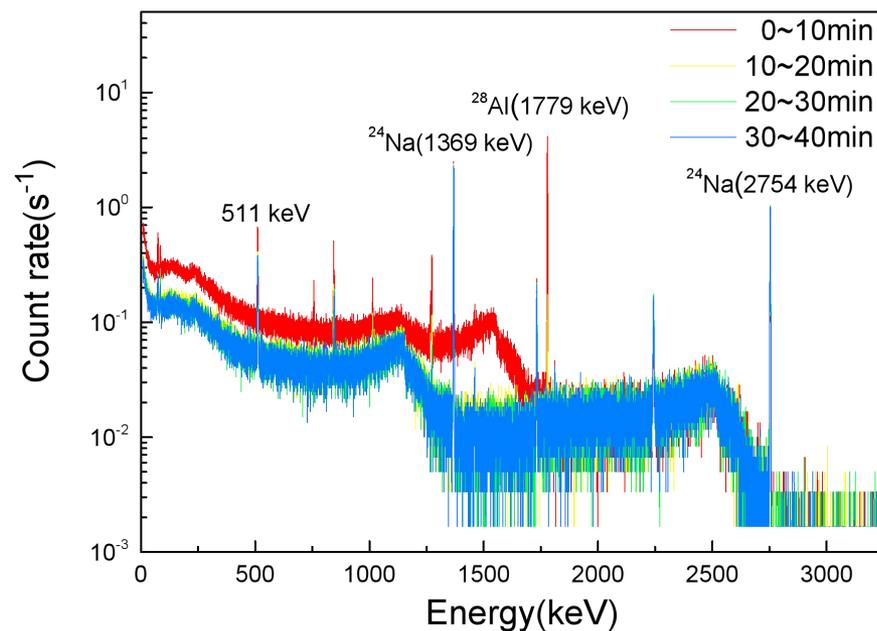
停止辐照放射性衰变公式为：

$$A'(t_b, t) = \lambda N_1(t_b) e^{-\lambda t} = \phi \sigma N_0 (1 - e^{-\lambda t_b}) e^{-\lambda t}$$

以1 kg滑石粉为例，Si和Mg的质量分数分别为11.5%和19.8%， ^{28}Si 和 ^{24}Mg 的元素丰度分别为92.23%和78.99%，在理想情况下，忽略中子慢化，14 MeV中子对 ^{28}Si 和 ^{24}Mg 的(n,p)反应截面分别为 $\sigma_1=0.2662$ b和 $\sigma_2=0.1966$ b，中子通量以 $\phi=10^8$ n·s $^{-1}$ 计，源距样品10 cm，可得样品辐照后的理论放射性活度生长与冷却情况。



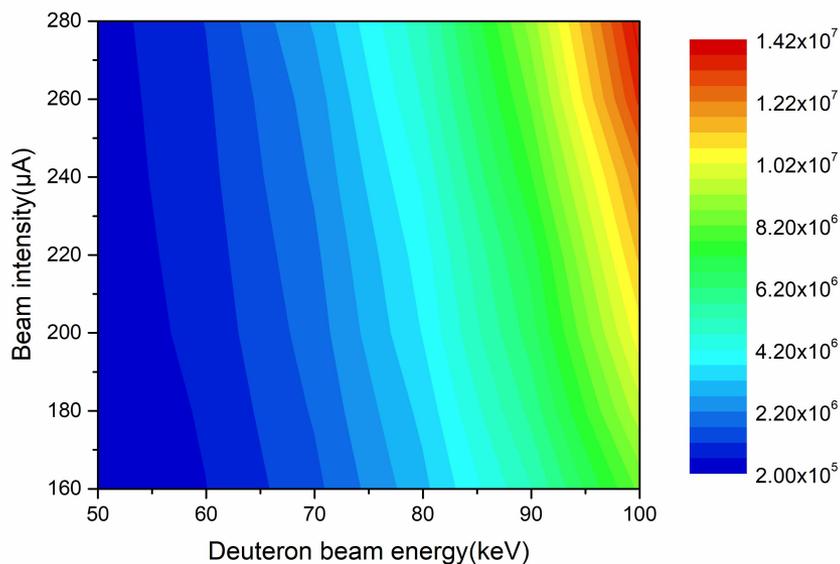
样品辐照放射性生长冷却曲线



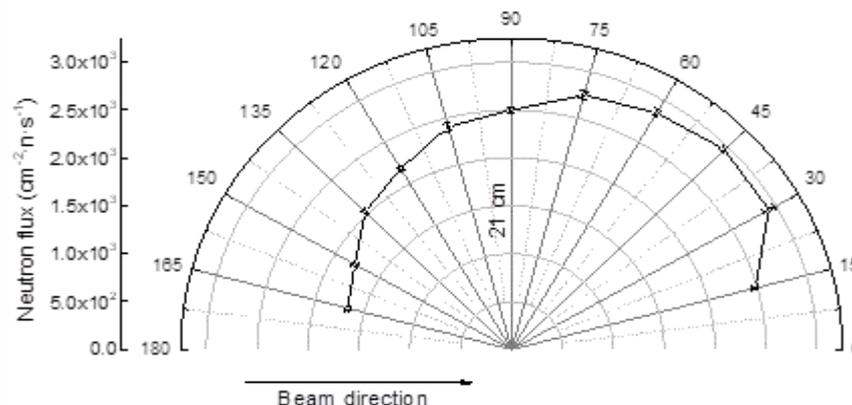
滑石粉样品活化能谱随时间变化

(3) 中子通量测定及优化

使用 $5 \times 5 \times 0.05 \text{ cm}^3$ 的铁活化片测定了D-T中子发生器产额，并刻度 BF_3 正比计数器，得到D-T中子发生器产额曲线及中子通量随出射角度的变化关系。

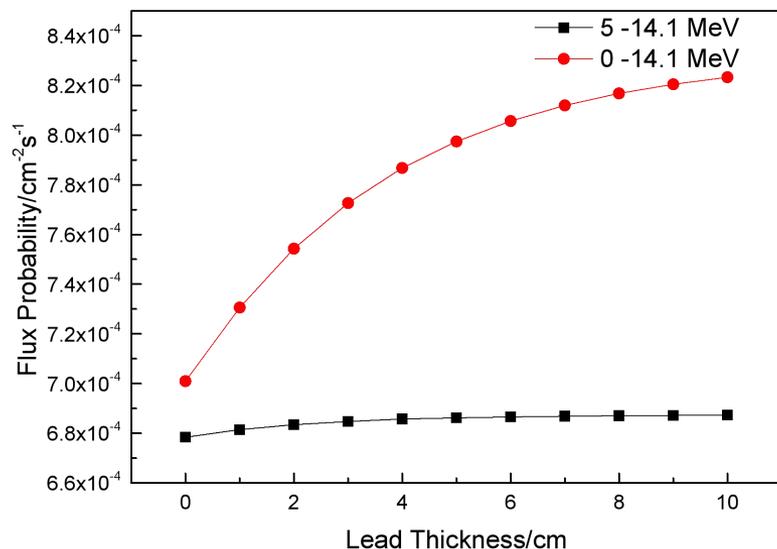


中子产额与加速高压、束流强度的关系

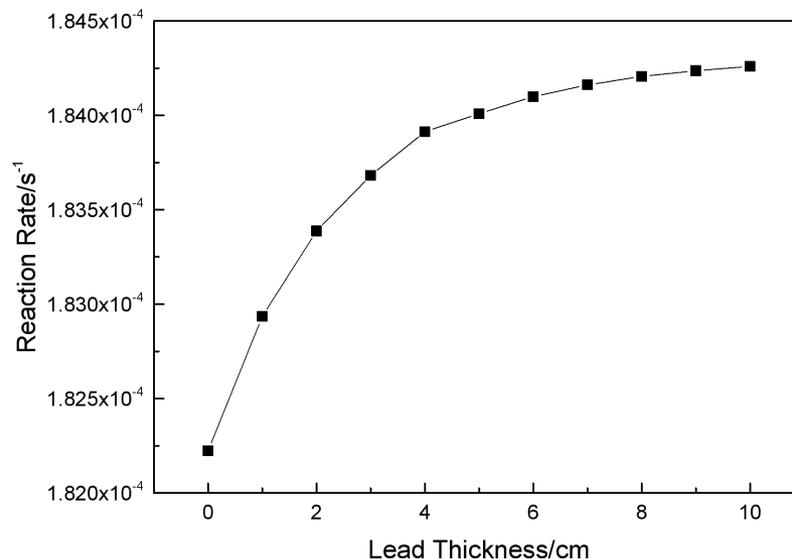


中子通量随角度的变化情况

使用MCNP模拟不同厚度铅块对14MeV中子的反射效果，增加样品方向的中子通量。



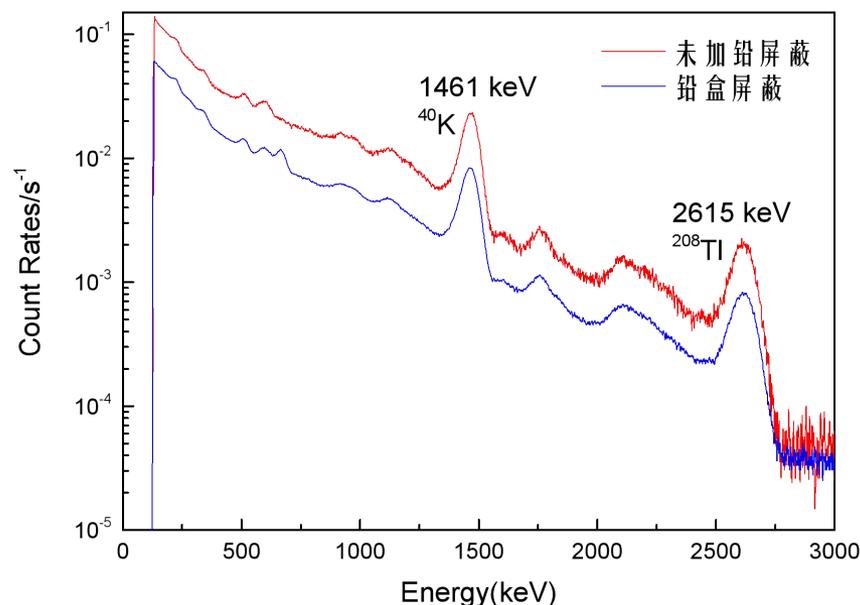
中子通量随反射铅厚度变化曲线



²⁸Si(n,p)²⁸Al反应率随反射铅厚度变化曲线

(4) 降低环境 γ 本底

为减少环境本底对测量的影响，提高探测下限，将探测器放入 $50\times 40\times 40\text{ cm}^3$ ，上端开口，壁厚3 cm的铅盒内。NaI探测器全谱计数率从 80.87 s^{-1} 降至 36.83 s^{-1} 。



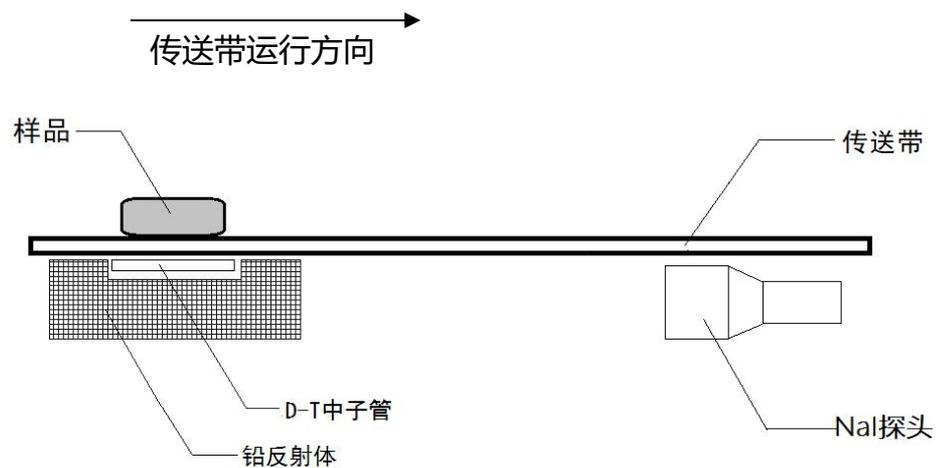
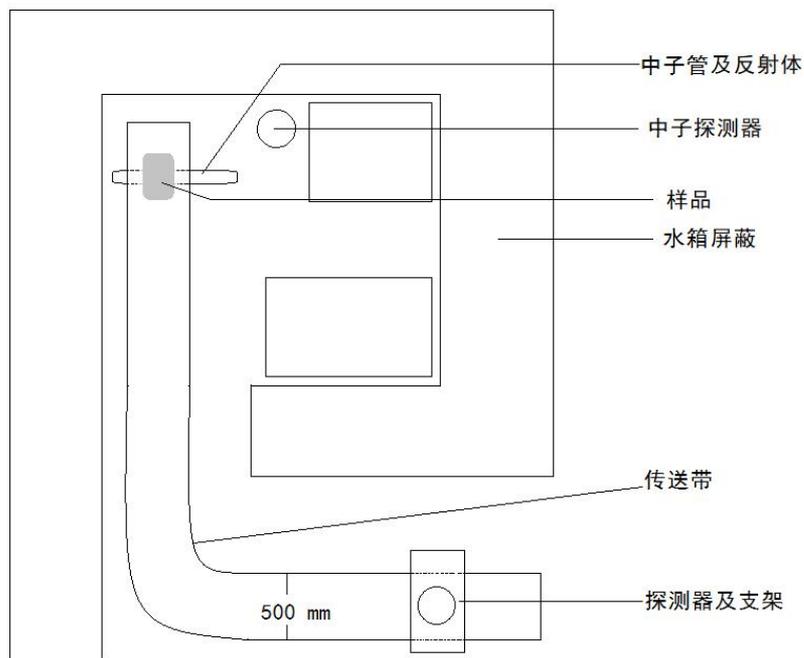
增加铅屏蔽前后NaI探测器本底计数变化



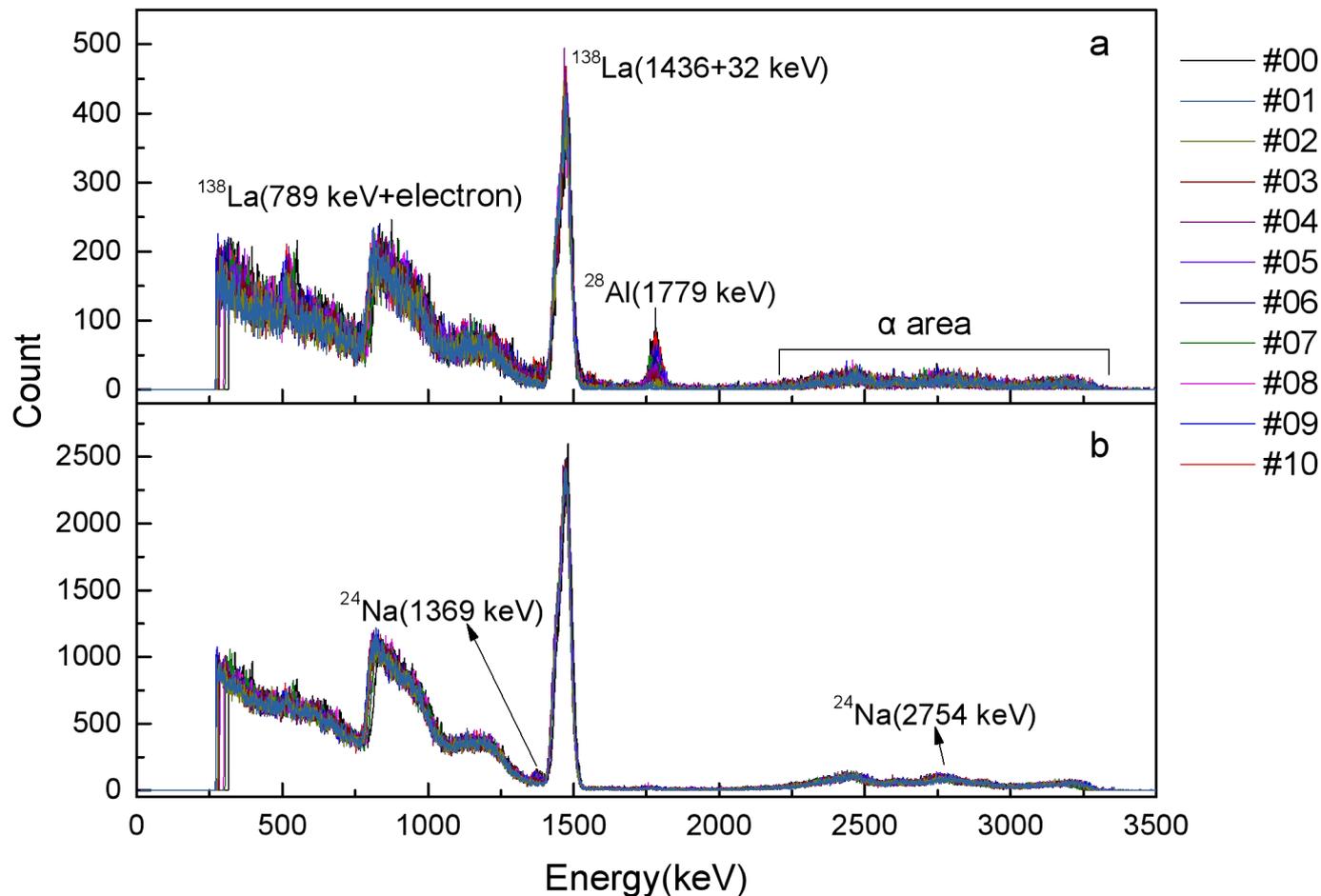
(5) 实验

1. NaI、LaBr探测器放入铅盒开机后稳定一小时，测量10h的本底 γ 能谱，开启BF₃正比计数器稳定一小时。
2. 开启D-T中子发生器在离子源电流260 μ A、加速极高压100 kV下工作，此时中子产额约 $1.32 \times 10^7 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
3. 取样品00-11共12组，每组样品厚度从1层增到6层($1.47-8.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$)共进行72次辐照，每次辐照1 h，中子产额由BF₃长中子计数器监测。
4. 每次辐照完成后将样品取出放入铅盒，用NaI、LaBr探测器先测量10min获得能谱，此时主要是²⁸Al的特征射线，再测量60 min获得能谱，此时²⁸Al的特征射线基本衰变消失，只剩余²⁴Na的特征射线。

实验装置示意图

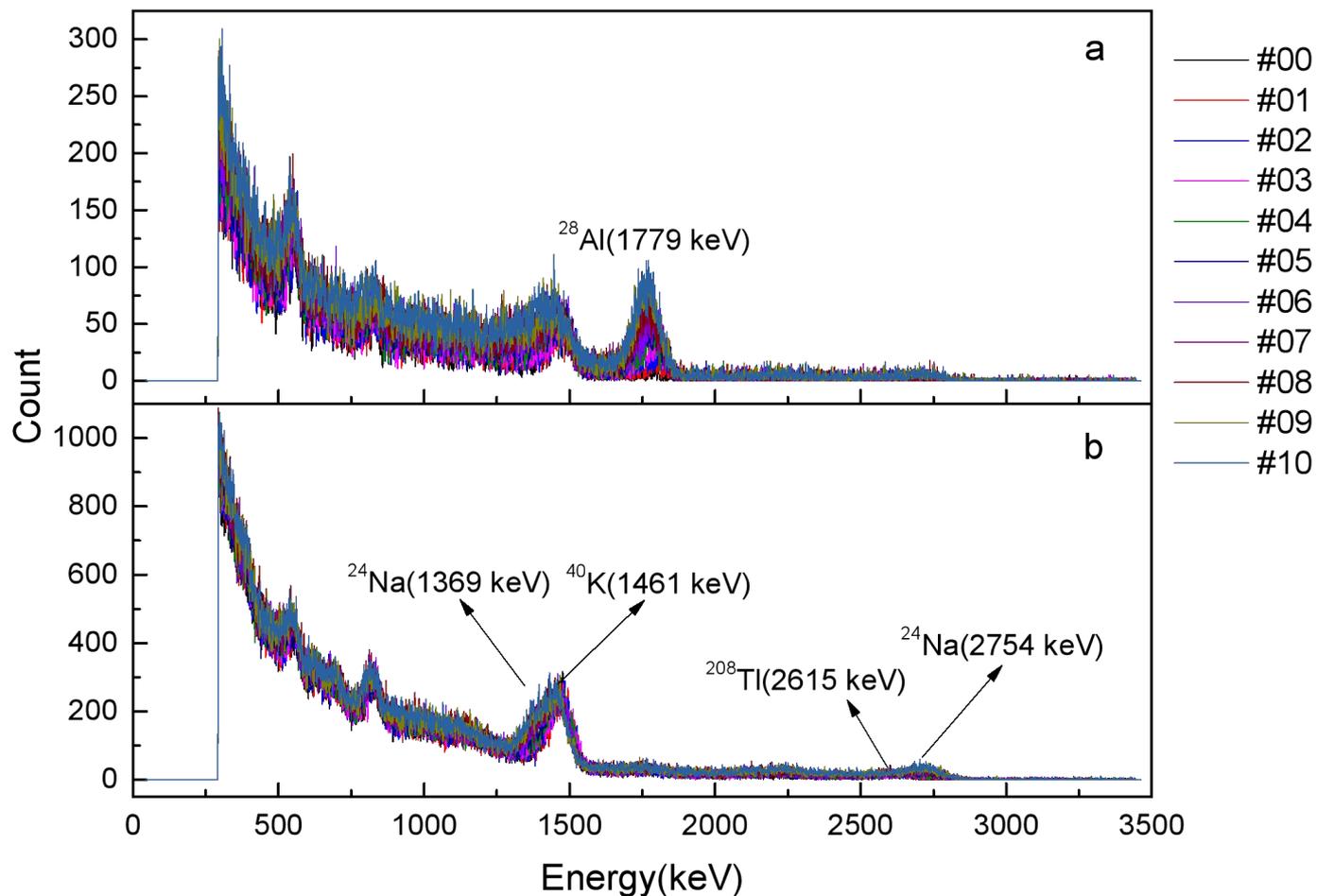


3. 数据处理



a:LaBr测前10 min能谱 ($5.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$) b:LaBr测后1 h能谱 ($5.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

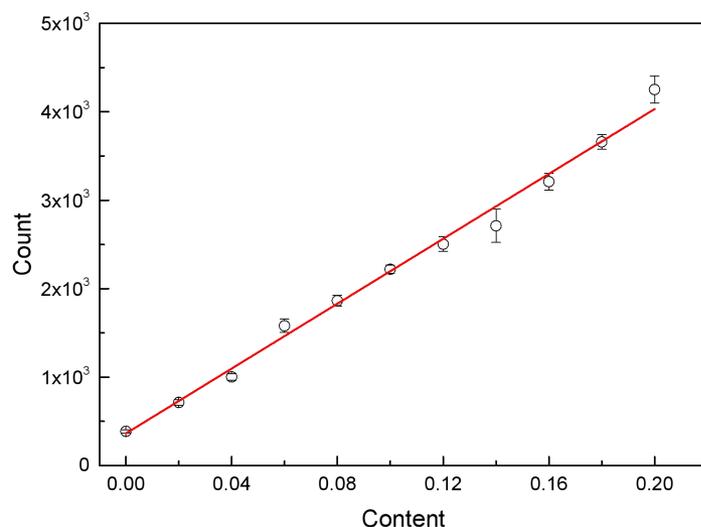
3. 数据处理



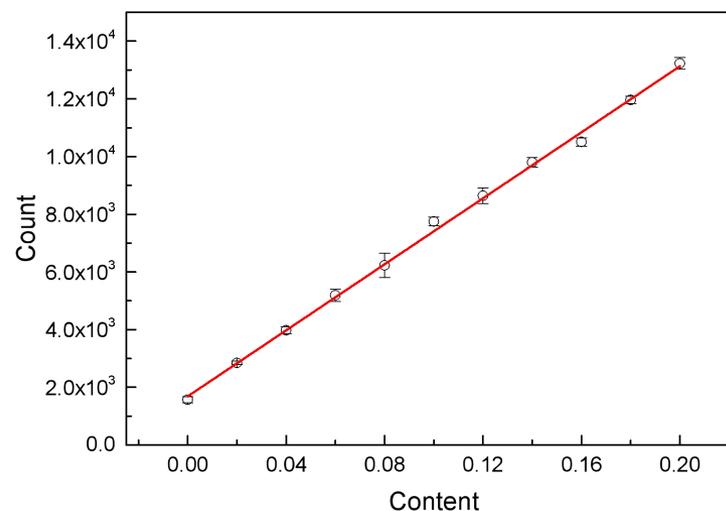
a: NaI测前10 min能谱 ($5.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$) b: NaI测后1 h能谱 ($5.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

(1) 含量-计数标定

对前10 min能谱，由于1779 keV位置处本底很低，且受特征射线干扰很少，可直接求峰面积。

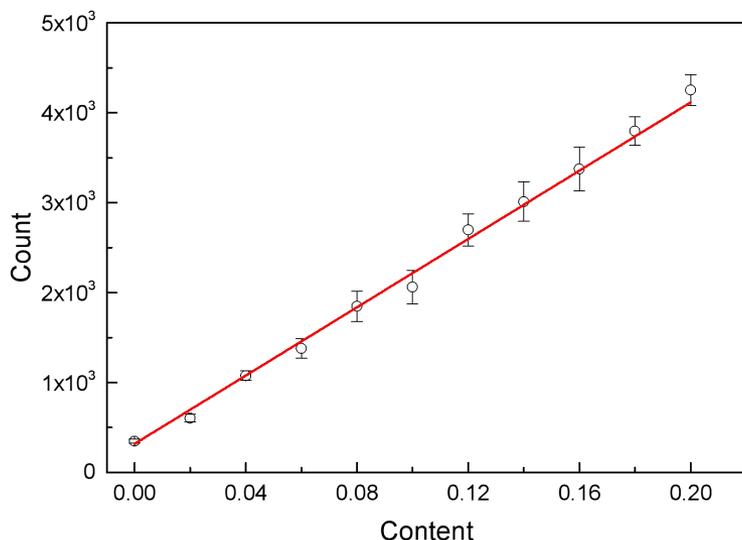


LaBr测1779 峰面积与滑石粉含量关系
($5.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

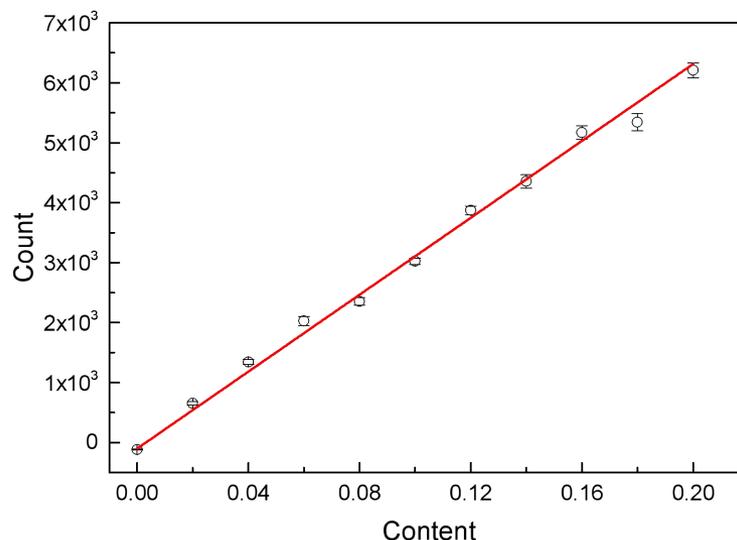


NaI测1779 峰面积与滑石粉含量关系
($5.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

后1 h能谱，对LaBr探测器，2754 keV特征峰落在探测器 α 本底区而1369 keV特征峰与探测器本底特征峰1436 keV基本可以分开，因此选择1369 keV特征峰进行标定。对NaI探测器，1369 keV特征峰与本底 ^{40}K 特征峰1461 keV重峰，2754 keV特征峰受本底影响较少，因此选择2754 keV特征峰进行标定。



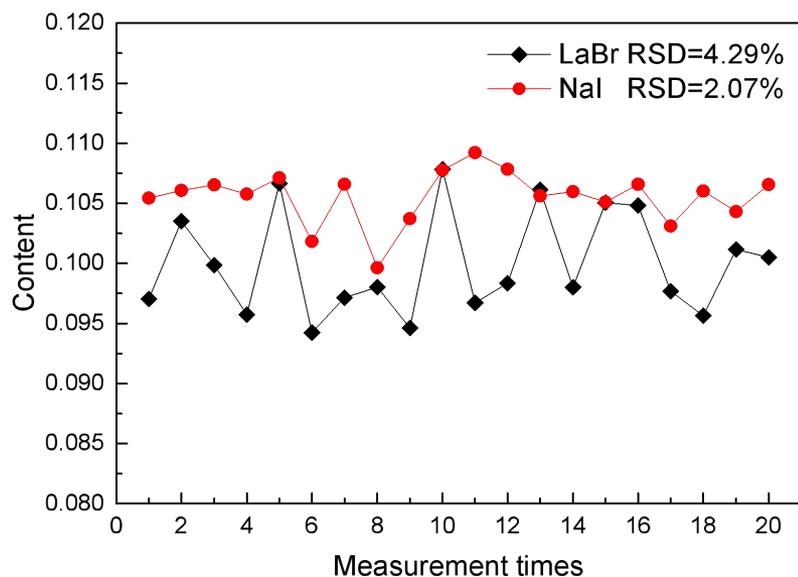
LaBr测1369 keV峰面积与滑石粉含量关系 ($5.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$)



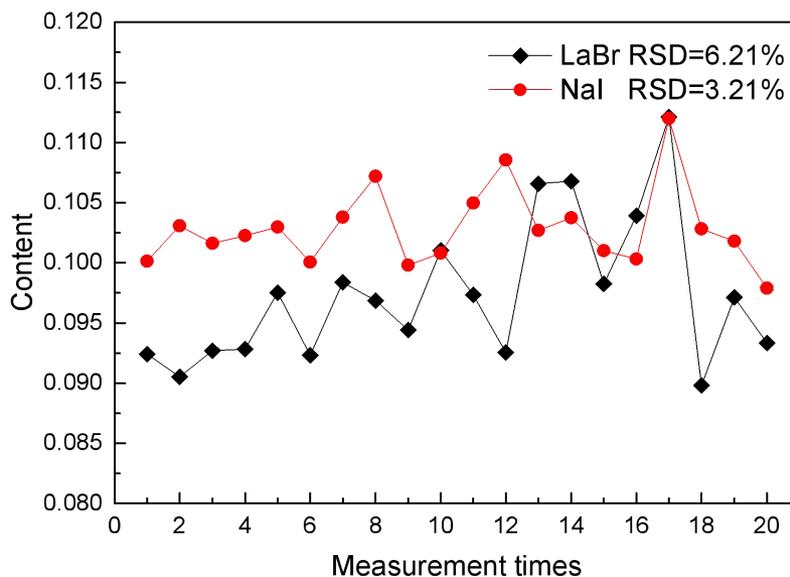
NaI测2754 keV峰面积与滑石粉含量关系 ($5.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$)

(2) 测量稳定性

对相同的样品在不同时间内测量的特征峰计数及根据标定曲线计算出对应的含量的相对标准误差称为测量的稳定性，也称为测量精度。



前10 min 测量结果稳定性



后1 h 测量结果稳定性



(3) 探测下限

根据出现第一类差错概率的大小，可以定出判断限大小，通常将判断限定为无放射性时样品净计数的标准差的倍数：

$$L_c = K_\alpha \sigma_0 = K_\alpha \sqrt{2N_b}$$

根据漏测概率的大小，可以确定对应的最小放射性计数 L_D ，又称为测量的探测下限，可以用样品净计数的标准差 σ_D 来表示：

$$L_D = 2L_c + K^2$$

定量测量结果净计数相对标准误差应小于规定数值（一般为10%）于此对应的净计数值 L_Q 可以准确地确认的最少放射性，称为定量下限。有：

$$L_Q = K_Q \sigma_Q = \frac{1}{2} K_Q^2 \left[1 + \left(1 + \frac{4\sigma_0^2(0)}{K_Q^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

习惯上取相对标准偏差 $\frac{\sigma_Q}{L_Q} = \frac{1}{K_Q} = 10\%$ ，有：

$$L_Q = 50 \left[1 + \left(1 + 0.08N_b \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

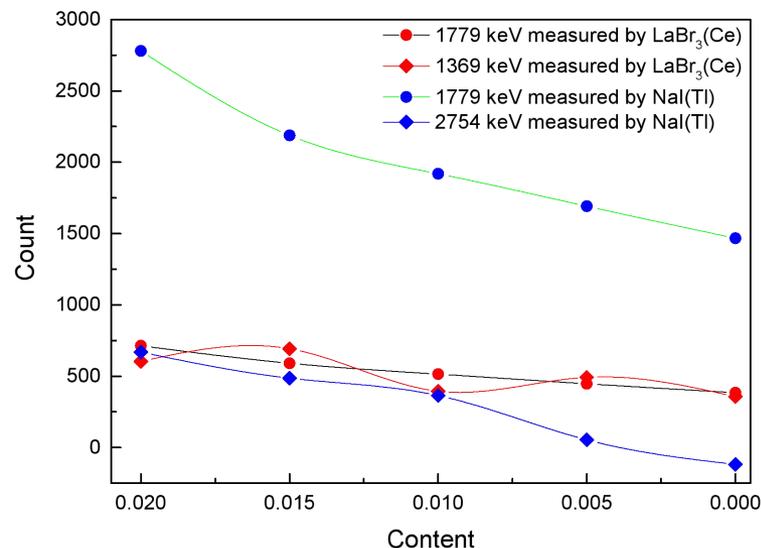


假如取对应置信概率
95%的 $K_\alpha = K_\beta = K = 1.645$ ，且
测量时总把本底计数累计到
很大，则有：

$$L_c = 2.3 N_b^{1/2}$$

$$L_D = 4.6 N_b^{1/2}$$

$$L_Q = 10 N_b^{1/2}$$



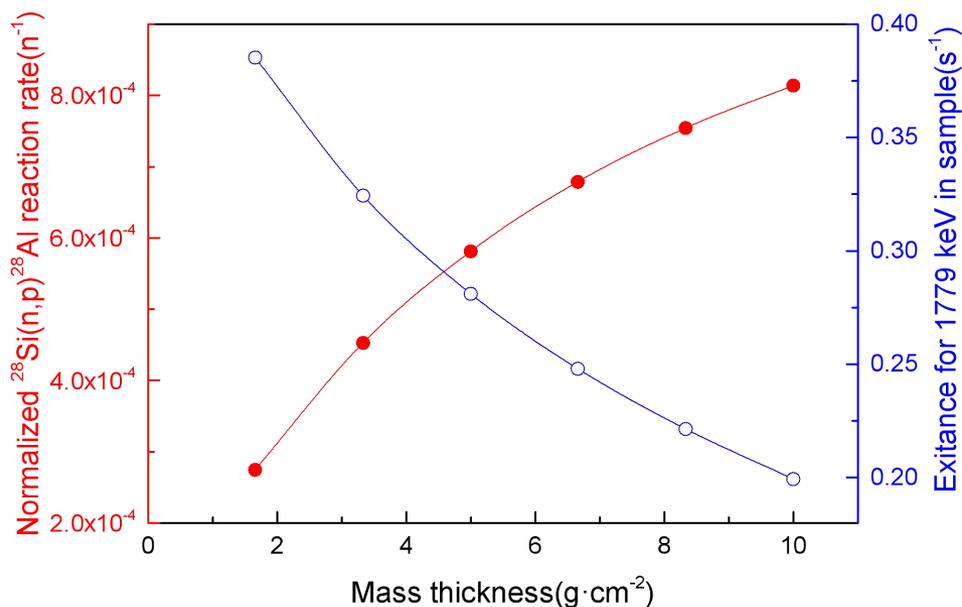
实验测量低滑石粉含量下计数情况

两探测器不同特征峰对应的滑石粉测量下限

探测器	2英寸LaBr		3英寸NaI	
特征峰(keV)	1779	1369	1779	2754
本底计数	382	4324	1459	1859
判断下限	0.31%	0.89%	0.04%	0.21%
探测下限	0.63%	1.78%	0.07%	0.42%
定量下限	1.36%	3.84%	0.15%	0.91%

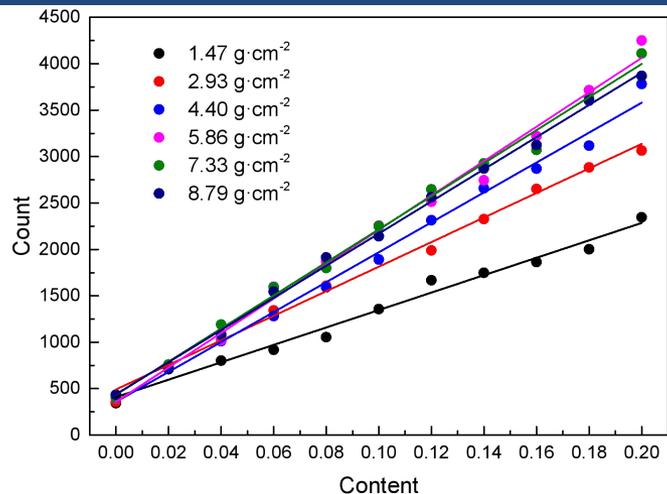
(4) 厚度对测量结果的影响

样品厚度对收集特征 γ 射线的影响主要体现在两方面：①中子通量和能量在样品内部不同位置的变化；②特征 γ 射线的自吸收效应。

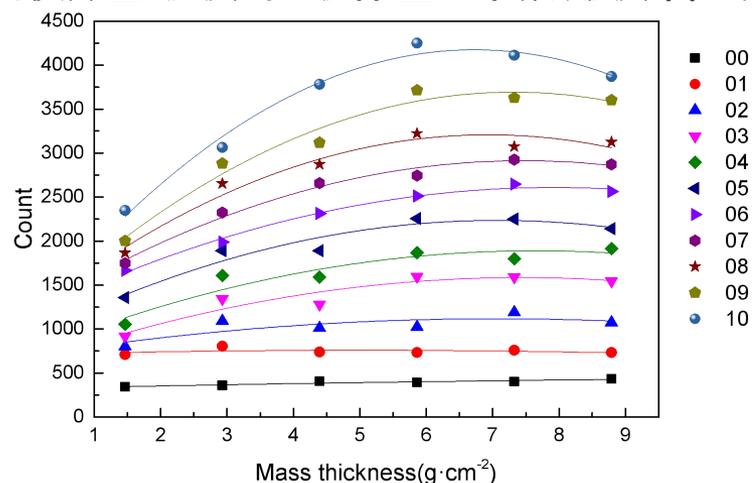


4 π 14MeV中子源在不同质量厚度样品中的 $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ 归一化反应概率

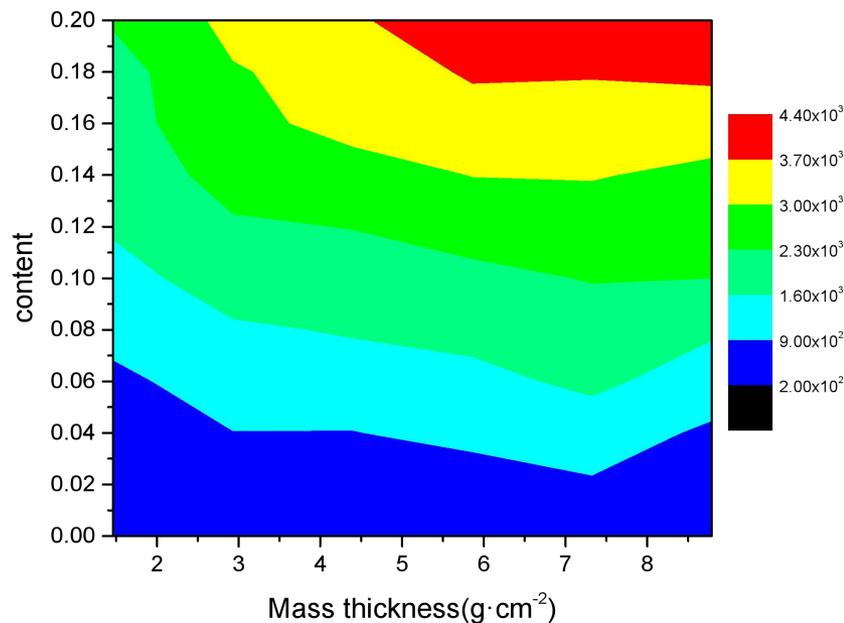
不同质量厚度样品中1779 keV γ 射线归一化出射概率



不同质量厚度下的含量-计数刻度曲线



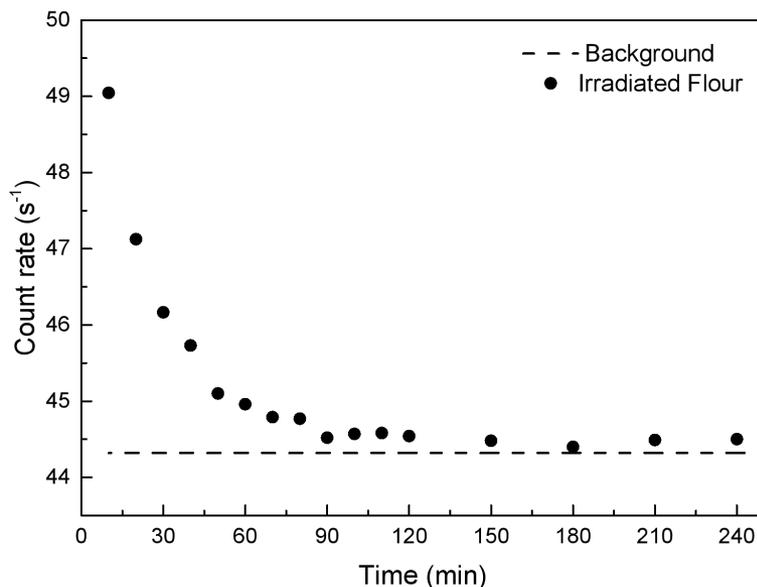
各样品在不同质量厚度下的特征射线计数



含量-质量厚度-计数关系

(5) 面粉经中子照射后的剩余辐射剂量评价

针对纯面粉，在辐照4000 s立刻用 γ /X剂量仪测量的示数与本底剂量相同，均为 $0.02 \mu\text{Sv/h}$ ，即增加的 γ 辐射剂量小于仪器响应阈值。用NaI闪烁探测器对面粉的放射性进行测量结果如下图，可知辐照后面粉的放射性比本底辐射计数高10%左右，在90 min后恢复到环境本底辐射水平，其辐射可视为完全消失，不会对人体造成辐射伤害。



纯面粉中子辐照后的放射性冷却曲线

4. 结论和展望



①可利用14 MeV中子与 ^{28}Si 、 ^{24}Mg 的(n,p)反应产生的特征 γ 射线测量面粉中滑石粉含量，辐照时间定为1 h，测量分为两段，前10 min为 ^{28}Si (n,p) ^{28}Al 的特征射线测量时间，后1 h为 ^{24}Mg (n,p) ^{24}Na 的特征射线测量时间。

②在D-T中子发生器产额约 $1.32 \times 10^7 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$ 下，使用3英寸NaI探测器测量样品特征 γ 射线，样品滑石粉含量2%~20%范围内含量与特征峰计数线性相关系数 > 99%，对同一样品20次测量相对标准偏差最小为2.07%，探测下限达0.07%。

③3英寸NaI探测器由于探测效率优于2英寸LaBr探测器，且无本征本底辐射，因此对活化样品的测量稳定性和探测下限3英寸NaI探测器均优于2英寸LaBr探测器。

4. 结论和展望

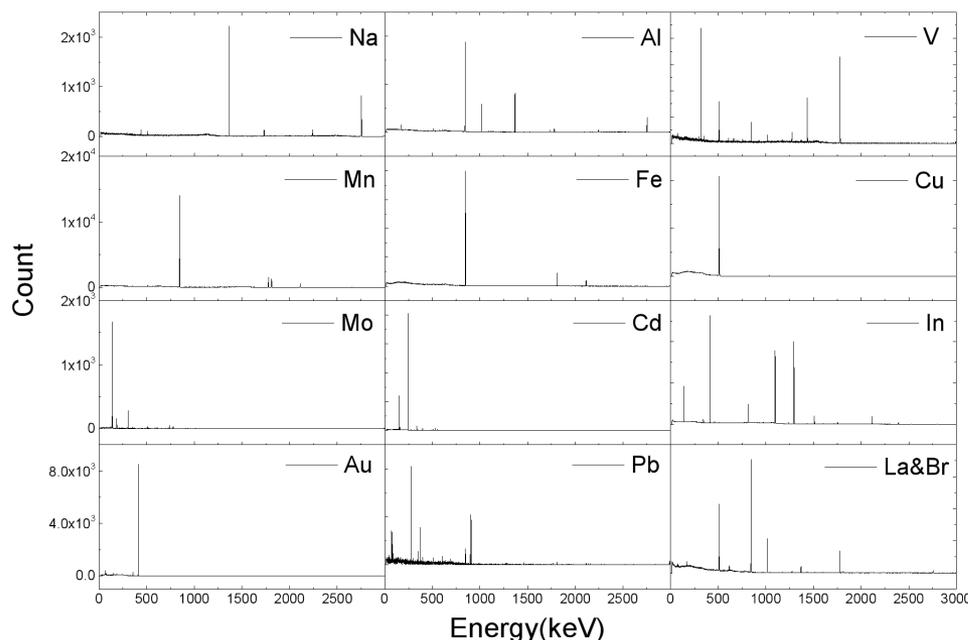


吉林大学

大米重金属超标问题一直受到社会关注，我国相当多耕地被重金属污染。希望使用非反应堆中子源的中子活化方法，测量大米中的镉、铬、硒、铅等元素，设计一种可在线检测大米中重金属含量的小型中子活化装置。在此基础上，可以将14 MeV中子活化可分析的元素逐一进行分析，逐步形成对元素周期表中大部分元素的特征能谱库，并给出测量方法和测量下限，针对不同应用场景可以方便地检测需要的元素含量。



中国土壤污染严重地区
粉色：镉大米污染地区



多种元素的14 MeV中子活化缓发谱



谢谢！