

放射化分析

毕木天 編著

科学出版社

放射化学分析

毕木天編著

科学出版社

1959

內 容 簡 介

放射化分析是目前最灵敏的分析方法, 这种方法是利用核反应进行分析的, 我国原子反应堆的建成提供了开展这方面研究工作的条件。

现代科学技术的发展对超純物質的要求日益提高了, 而超純物質中的超微量雜質的測定就成了亟待解決的問題; 放射化分析是解決这方面問題的有利武器。

本书系統地介紹了放射化分析的原理、方法、灵敏度、应用范围及优、缺点等; 并且提供了比較完整的文献, 汇编成表, 以便从事这方面研究工作的同志查閱。

放 射 化 分 析

編著者 毕 木 天

出版者 科 学 出 版 社

北京朝陽門大街117号
北京市書刊出版業營業登記證出字第061号

印刷者 中 国 科 学 院 印 刷 厂

总經售 新 华 书 店

1959年2月第一版

书号: 1611 字数: 63,000

1962年3月第三次印刷

开本: 850×1168 1/32

(京) 7,501—8,750

印张: 2 1/2

定价: 0.46 元

序

放射化分析方面的工作，在我国还没有发展起来，但这方面的工作是很重要的，它与近代的科学技术有很密切的关系，毫无疑问，在我国一定会发展这方面的工作。本书的写作目的，是打算将这門科学方法加以介绍、评论，并提供比较完全的参考文献。

本书原是一篇较长的文章，本来打算在期刊上发表，但因文章太长，而我国目前尚未创办可登载长篇评论性文章的适宜刊物，因此，不揣简陋拟以单行本印行。

本书的写作曾蒙苏联专家 В. Д. Нефедов 同志启发和鼓励，在搜集文献期间，又曾蒙多方面的指教。本书初稿写完以后，又承蒙科学院研究员馮錫璋先生和北京大学徐光宪教授、高小霞副教授及孙亦樑先生批阅指正，并鼓励刊印单行本，谨在此一并誌謝。

作者水平很差，文中如有錯誤之处，尚希前輩专家和讀者同志指正。

作者誌于十月革命节 40 週年前夕。

1957 年 11 月

目 录

一、引言	1
二、基本原理和方法	3
1. 放射化方程	4
2. 绝对测定法	6
3. 比较测定法	14
4. 定性分析	15
5. 放射化分析的步骤	15
三、放射化分析的灵敏度	19
四、放射化分析法的分类	24
1. 中子照射法	25
2. 带电粒子照射法	30
3. γ 射线照射法	31
五、放射化分析的优、缺点和限制	61
六、展望	66
七、参考文献	67

放射化分析法的发展至今只有廿余年的历史,匈牙利的放射化学家 Hevesy 和 Levi^[94] 在 1936 年首先創建了这种方法。他們从 1935 年就研究用中子照射希土元素而发生的反应^[92,93],在 1936 年他們正式用 300 毫居里的 Ra—Be 中子源测定了 Y_2O_3 中希土元素鐳 (Dy) 和 Gd_2O_3 中的鎔 (Eu)。所利用的核子反应为 $Dy^{164}(n, \gamma) Dy^{165}$ (半衰期 $T_{1/2} = 2.4$ 小时) 和 $Eu^{151}(n, \gamma) Eu^{152}$ ($T_{1/2} = 9.2$ 小时)。1938 年 Seaborg 和 Livingood^[191], 1939 年 Goldshmidt 和 Djourkovitch^{[74]*}, 1940 年 Гринберг^[254] 都进行过放射化分析的研究。这些都是最早期的工作。随着原子能事业的发展 and 粒子加速器及反应堆的建立,放射化分析得到了迅速的发展。英国的 Smales^[199-220], 苏联的 Алимарин 和 Яковлев^[250,262], 美国的 Brooksbank 和 Leddicotte^[76-31,128-133], 法国的 Süe^[275-231] 等对放射化分析的貢獻都很大,尤以 Smales 发表的著作为最多。对放射化分析加以介紹、評論和总结的文章已經发表了很多;这些文章对于推广和发展放射化分析都起了很大的作用。Boyd^[23] 在 1949 年对放射化分析的原理和方法做了較詳細的介紹,并举了例子。Smales^[199] 在 1949 年对以前的工作做了总结。Taylor 和 Havens^[14,231] 对应用在化学分析中的中子能譜学做了詳細的論述,并对中子放射化分析做了較詳細的总结和評論^[14]。Daudel^[53], Leddicotte 和 Reynolds^[128,130], Süe^[225], Herr^[87] 也都做了較詳細的評論。Brooksbank 和 Leddicotte^[77] 論述了离子交換色层分离在放射化分析中的配合应用。Smales^[219] 在 1953 年对放射化分析的应用范围做了評論。Leveque 和 Goenvac^[134] 特別探討了利用短寿命放射性同位素进行放射化分析的問題。我們知道,放射化分析对于那些沒有較长寿命的放射性同位素的元素是不适用的,操作起来有困难。而这两位作者成功地利用了 Cl^{35} ($T_{1/2} = 38$ 分), Hf^{179m} ($T_{1/2} = 19$ 秒) 和 F^{20} ($T_{1/2} = 12$ 秒), 分別测定了 Cl, Hf 和 F 的含量。

* Chemical Abstract, 33,4545^b (1939) 中有錯誤,对这篇文章的发表年代誤印作 1929 年。原文实际在 1939 年发表于法文雜誌 Bull. Soc. chim. 6, 718(1939)。

位素的含量(一种元素可能有多种同位素,有时只利用其中某一同位素,使之发生核反应);(2)照射粒子流的强度;(3)所测元素,或其某一同位素对该照射粒子的“放射化截面”[表示反应机率的术语,以平方厘米表示,每 10^{-24} 平方厘米定为一个单位,称作“靶恩”(Barn)]和(4)照射时间。以下我们就放射化分析的基本方式(测量放射性同位素的放射性)来推导一下上述四种因素之间的定量关系。

1. 放射化方程

当我们把含有待测元素的试样放到照射粒子流 f 中的时候,该元素(或其某一同位素)的某些原子核即会变成放射性的。但同时这些放射性的原子核会发生蜕变。当放射性原子的生成速度和其蜕变速度相等时,则达到了平衡,放射性即不再增加。放射性原子的生成速度为 $f\sigma N$,其蜕变速度为 λN^* ,则放射性原子的增长速度为

$$dN^*/dt = f\sigma N - \lambda N^* \quad (1)$$

式中 N 是经受照射的该同位素的原子核数目(如果某一元素无其他同位素,则就是元素的原子核数目); N^* 是该同位素经过核反应而生成的放射性原子核的数目; f 是照射粒子流强度,以每秒通过每平方厘米的中子数(n /厘米²/秒)表示; σ 是该同位素在所用的确定的粒子流 f 之下,生成放射性原子核的放射化截面,以平方厘米(或以靶恩)表示; λ 是放射性蜕变常数,以秒⁻¹表示; t 以秒为单位。

照射一定的时间 t 以后,我们就能得到一定数量的放射性原子。将方程(1)对时间积分可以算出这个数目。在一般情况下,所生成的放射性原子的数目比起 N 来说小得多,为了计算方便起见,我们设 N 保持不变为常数。此外我们设 $x = f\sigma N - \lambda N^*$,然后对 t 微分:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{\lambda dN^*}{dt} \quad \text{或} \quad \frac{dN^*}{dt} = -\frac{1}{\lambda} \frac{dx}{dt}$$

而根据式 (1)

$$\frac{dN^*}{dt} = f\sigma N - \lambda N^*$$

我們又設

$$f\sigma N - \lambda N^* = x$$

$$\therefore -\frac{1}{\lambda} \frac{dx}{dt} = x \quad (2)$$

或写作

$$\frac{dx}{x} = -\lambda dt \quad (3)$$

現在积分得到

$$\ln x = -\lambda t + C \quad \text{或} \quad x = Ce^{-\lambda t} \quad (4)$$

$$\therefore Ce^{-\lambda t} = f\sigma N - \lambda N^* \quad (5)$$

为了确定常数 C 的值, 我們让 $t = 0$,

則

$$N^* = 0$$

所以

$$C = f\sigma N$$

于是我們得到

$$f\sigma Ne^{-\lambda t} = f\sigma N - \lambda N^* \quad (6)$$

或写作

$$\lambda N^* = f\sigma N - f\sigma Ne^{-\lambda t} \quad (7)$$

即

$$N^* = \frac{f\sigma N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (8)$$

放射性 A_t 相当于在照射了 t 時間以后形成的 N^* 个放射性原子每秒蜕变的数目, 即 λN^* , 所以

$$A_t = \lambda N^* = f\sigma N (1 - e^{-\lambda t}) \quad (9)$$

蜕变常数 λ 和半衰期 $T_{1/2}$ 有以下的关系,

即

$$\lambda = 0.693/T_{1/2} \quad (10)$$

以 $T_{1/2}$ 代入, 則

$$A_t = f\sigma N (1 - e^{-0.693t/T_{1/2}}) \quad (11)$$

当照射時間比半衰期长很多时, 則

$$A_t = A_\infty = f\sigma N \quad (12)$$

A_∞ 是最大的放射性, 或称饱和放射性. 如果照射時間等于半衰期 ($T_{1/2}$), 則

$$A_{T_{1/2}} = f\sigma N (1 - e^{-0.693t/T_{1/2}}) = 0.5f\sigma N \quad (13)$$

即相当饱和放射性的一半。如果照射时间等于 10 个半衰期时, 则 (13) 式中括号内的因数等于 0.999, 而这时的放射性几乎和饱和放射性相等。括号内的因数称为饱和因数, 以 S 表示。因此, 照射任何时间 t 以后, 所得到的放射性也可以表示如下:

$$A_t = f\sigma NS = A_{\infty} S \quad (14)$$

2. 绝对测定法

如果我们做定量分析, 而所测定的元素在天然存在下没有其它的稳定同位素时, 则公式 (11) 或 (14) 中的 N 即为该元素的原子数, 设 W 为所测元素的重量 (克); M 为克原子量, 则我们根据关系式

$$N = 6.02 \times 10^{23} \frac{W}{M} \quad (15)$$

代入 (11) 或 (14) 式, 则

$$A_t = 6.02 \times 10^{23} f\sigma WS/M \quad (16)$$

如果我们停止照射以后, 又经过了一段时间到 t' 时才进行测量, 则根据放射性同位素的蜕变规律

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (17)$$

可知此时所剩下的放射性原子数, 为

$$N_t^* = N^* e^{-\lambda t'} \quad (18)$$

则此时的放射性为

$$\begin{aligned} A_{t'} &= \lambda N_t^* = \lambda N^* e^{-\lambda t'} = A_t e^{-\lambda t'} \\ &= 6.02 \times 10^{23} \frac{f\sigma WS}{M} (e^{-0.693t'/T_{1/2}}) \end{aligned} \quad (19)$$

根据此时的放射性 $A_{t'}$, 则所测元素的重量 W 可按下式算出:

$$W = \frac{A_{t'} M}{6.02 \times 10^{23} f\sigma S (e^{-0.693t'/T_{1/2}})} \quad (20)$$

但是如果所测定的元素在天然存在下有数种稳定同位素共存, 而我们利用的只是其中的一种同位素, 我们根据这一种同位素经过核反应而产生的放射性计算该元素的重量时, 则必须要考虑到

該元素的同位素組成,在這種情況下,(11)式或(14)式中的 N 已經不能代表該元素的原子數,而是代表該同位素的原子核數. 如果我們設 θ 為這一同位素在該元素中所占的百分數,即所謂“豐度”(abundance);以 N_E 表示該元素在試樣中的全部原子數(即包括它的所有同位素的原子核數目),則

$$N = \theta N_E = 6.02 \times 10^{23} \theta \frac{W}{M} \quad (21)$$

將(21)式代入(14)式然後再代入(19)式即可得到:

$$A_i' = 6.023 f \sigma \theta \frac{W}{M} S(e^{-0.693t'/T_{1/2}})$$

或
$$W = \frac{A_i' M}{6.02 \times 10^{23} f \sigma \theta S(e^{-0.693t'/T_{1/2}})} \quad (22)$$

如果該元素沒有其它共存的同位素,則事實上 $\theta = 1$,而公式(22)即等於公式(20),所以公式(22)是普遍的形式.

直接用待測元素的原子數 N_E 進行以上的計算,可能方便一些,此時就不能用以上的同位素放射化截面“ σ ”,而要用原子放射化截面(atomic-activation cross section),設用“ σ_A ”表示; σ_A 即同位素放射化截面 σ 乘上所利用的該同位素的豐度,有的文獻中直接列表給出這種數據. 這樣(22)式即變成

$$W = \frac{A_i' M}{6.02 \times 10^{23} f \sigma_A S(e^{-0.693t'/T_{1/2}})} \quad (23)$$

這裡也提一下,當所測元素沒有其他共存的同位素時,則 $\theta = 1$,而 $\sigma_A = \theta \sigma = \sigma$.

從(22),(23)兩式可以看到,如果我們知道了 $M, \sigma, \theta, T_{1/2}, f, A_i'$,就可計算出我們所測定的元素的含量. $M, \sigma, \theta, T_{1/2}$ 都有表可查^[42, 71, 75, 96, 104, 191, 196, 255], f, A_i' 可測量.

現在再討論一下放射化分析中的三個理論問題:一個是在以上我們推导放射化公式時曾假定 N (待測元素,即靶子的原子數)是常數;事實上在有放射性原子生成時, N 會減少一些,這個問題如何對待?第二個問題是我們在推导以上各方程時忽略了一個因

素，即次級放射性同位素的問題。我們知道，經過核反應所產生的放射性同位素（稱作一級放射性同位素），再受到照射粒子的襲擊時，有可能產生另外的放射性同位素（次級放射性同位素），這樣對於測定會發生什麼樣的問題？第三是我們測量放射性時總是測量一小段時間，而得到的是這一小段時間內的平均放射性，例如我們從 t' 測到 t'' ，中間是 5 分鐘，那麼我們測出的放射性是否可算做開始測量時間 t' 時的放射性？還是算作結束測量時間 t'' 時的放射性？換句話說，就是如果將實際測得的平均放射性代入公式 (22) 中進行計算時，能否直接代入 t' 的數值？以下簡短的分別討論一下這三個問題。

(1) 如果照射時間不很長，同位素的放射化截面不很大，則的確可以把 N 看作常數，因為生成的放射性原子很少，即 N 之減少的量很小，完全可以忽略不計。對於放射化截面非常大的同位素，而且照射時間很長時，則需要做一個校正。但在一般情況下這種校正並不需要。現在舉個例子來說明一下。例如取 10 毫克銅在 $10^{12}n/\text{厘米}^2/\text{秒}$ 的中子流中照射 128 小時（相當 Cu^{64} 的 10 個半衰期）。在這一期間 Cu^{63} 的原子核消失數目為：

$$\begin{aligned} f\sigma Nt &= (10^{12})(3.9 \times 10^{-29}) \left(\frac{0.691 \times 0.010 \times 6.02 \times 10^{23}}{62.69} \right) (128 \times 3600) \\ &= 1.19 \times 10^{14} \end{aligned}$$

式中 0.691 是 Cu^{63} 的豐度，因為在天然銅中， Cu^{63} 占 69.1%， Cu^{65} 占 30.9%。 3.9×10^{-29} 是 $\text{Cu}^{63}(n, \gamma)\text{Cu}^{64}$ 的反應截面（即放射化截面）。

在 10 毫克銅中， Cu^{63} 的原子核數 N 為 6.6×10^{19} ，所以在這個反應中 Cu^{63} 的核數只消失了 1.8×10^{-6} （即百萬分之 1.8）。如果同時尚有其他反應發生，而也使 N 減少時，當然也應考慮在內。

(2) 經過核反應產生的一級放射性同位素不僅由於本身的蛻變而會消失一部分，而且受到照射粒子的作用也可能由於進一步生成次級放射性同位素而消失一部分。在該粒子流的作用下，一

級放射性同位素的有效蛻變常數^[68,187]應該是 $\lambda + f\sigma^*$ 。而在飽和狀態下的放射性(即 A_∞)要比 $f\sigma N$ 略小,而應該是 $f\sigma N\lambda/(\lambda + f\sigma^*)$ 。 σ^* 是一級放射性同位素生成次級放射性同位素的放射化截面。對於放射化截面的數量級為 10 靶恩(10×10^{-24} 平方厘米)的一級放射性同位素,在中子流為 $10^{12}n/\text{厘米}^2/\text{秒}$ 的強度下,所引起的消失並不顯著。但是在測量放射性時,却必須要考慮到經過這種次級反應所生成的新同位素。當飽和時,一級放射性同位素的原子數目 N^* 等於 $f\sigma N/\lambda$ 。如 N^* 個一級同位素原子再繼續被照射到飽和時,則所生成的次級同位素的原子數 N^{**} 將等於 $f\sigma^*N^*/\lambda^{**}$,其放射性為 $\lambda^{**}N^{**}$,或為 $f\sigma^*N^*$ 。如果根據 $N^* = f\sigma N/\lambda$ 以 $f\sigma N/\lambda$ 代 N^* 時,所得到的次級放射性同位素的飽和放射性為

$$A_\infty^{**} = \frac{f\sigma N}{\lambda} f\sigma^* = \frac{f^2 N \sigma \sigma^* T_{1/2}}{0.693}$$

如果生成次級放射性同位素的放射化截面很大時,則其放射性在總放射性中將要占有相當顯著的一個百分數。我們試舉例說明一下:如果用中子照射放射化截面為 98 靶恩的 Au^{197} 時,即生成半衰期為 2.7 天的 Au^{198} (β , 0.963 兆電子伏特; γ , 0.412 兆電子伏特)。雖然所生成的 Au^{198} 原子數很少,但它進一步生成 3.2 天的 Au^{199} (β , $0.30, 0.25$ 兆電子伏特; γ , 0.159 兆電子伏特)的放射化截面卻非常大,為 $35,000$ 靶恩。結果在所測量的 β 放射性中, Au^{199} 的 β 放射性却占有很顯著的一個百分比^[173]。如果取 1 毫克 Au ,在 $1 \times 10^{12}n/\text{厘米}^2/\text{秒}$ 的中子流中照射至飽和, Au^{198} 和 Au^{199} 的放射性分別為

$$A_{198} = f\sigma N = \frac{(10^{12})(98 \times 10^{-24})(1 \times 10^{-3})(6.02 \times 10^{23})}{197}$$

$$= 3.0 \times 10^8 \text{ 蛻變/秒}$$

$$A_{199} = \frac{f^2 N \sigma \sigma^* T_{1/2}}{0.693}$$

$$= \frac{(10^{12})^2 (1 \times 10^{-3}) (6.02 \times 10^{23}) (98 \times 10^{-24}) (35000 \times 10^{-24}) (2.38 \times 10^5)}{197 \times 0.693}$$

$$= 3.6 \times 10^6 \text{ 蛻變/秒}$$

从上式可看到 Au^{199} 的放射性约为 Au^{198} 的放射性的 1.2%。

但是象以上这种特例的情况究竟是很少的。一般情况都是一级放射性同位素形成次级放射性同位素的截面很小，不值得做校正，但个别情况应予以注意。

(3) 根据以上叙述过的公式(19)，当我们停止照射后，将试样移开粒子流，经过一段时间到 t' 时进行测量放射性，则其放射性根据公式(22)为

$$A_{t'} = A_t e^{-\lambda t'} = f\sigma\theta N(1 - e^{-0.693t/T_{1/2}})(e^{-0.693t'/T_{1/2}}) \quad (24)$$

我们测量放射性是测量一小段时间，例如从 t' 测到 t'' 。在这段时间内，所生成的放射性同位素当然自己要继续蜕变。在这段时间开始时(即 t' 时)，该放射性原子的数目为

$$N_{t'}^* = N_t^* e^{-\lambda t'} \quad (25)$$

式中 N_t^* 为照射 t 时后生成的放射性原子数[参看公式(17),(18)]。

到测量时间末(即 t'') 时，剩留的该放射性原子数为

$$N_{t''}^* = N_{t'}^* e^{-\lambda t''} \quad (26)$$

在这段测量时间 $t' - t''$ 内蜕变掉的数目为

$$(N_{t'}^* - N_{t''}^*) = N_{t'}^* (e^{-\lambda t'} - e^{-\lambda t''}) \quad (27)$$

(27) 式可改写作

$$(N_{t'}^* - N_{t''}^*) = N_t^* e^{-\lambda t'} [1 - e^{-\lambda(t''-t')}] \quad (28)$$

因为

$$A_t = \lambda N_t^* \text{ 或 } N_t^* = A_t / \lambda$$

代入上式，则

$$(N_{t'}^* - N_{t''}^*) = \frac{f\sigma\theta N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t})(e^{-\lambda t'}) [1 - e^{-\lambda(t''-t')}] \quad (29)$$

或以半衰期表示，则

$$(N_{t'}^* - N_{t''}^*) = \frac{f\sigma\theta NST_{1/2}}{0.693} (e^{-0.693t/T_{1/2}})(1 - e^{-0.693(t''-t')/T_{1/2}}) \quad (30)$$

所测元素的重量应为

$$W = \frac{(N_{t'}^* - N_{t''}^*) \times M \times 0.693}{6.02 \times 10^{23} \times T_{1/2} f\sigma S (e^{-0.693t/T_{1/2}})(1 - e^{-0.693(t''-t')/T_{1/2}})} \quad (31)$$

如果我們用計數的方法測知在 $t''-t'$ 期間內的蛻變數 ($N_{t'}^* - N_{t''}^*$), 就可以算出該元素在試樣中的重量了。

一般情況下, 測量放射性的時間間隔 ($t''-t'$) 比起半衰期來要小得多, 即 $(t''-t') \ll T_{1/2}$. 在這種情況下, 就可以簡化處理。我們把(27)式改寫作

$$(N_{t'}^* - N_{t''}^*) = N_t^* e^{-\lambda(t'+t'')/2} (e^{\lambda(t''-t')/2} - e^{\lambda(t'-t'')/2}) \quad (32)$$

根據 e^x 函數的展開式, $e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots + \frac{x^n}{n!}$, 則可將

(32)式中最後一個括號內的两項展開

$$e^{\lambda(t''-t')/2} = 1 + \lambda(t''-t')/2 + \frac{\lambda^2(t''-t')^2/4}{2} \dots$$

$$e^{\lambda(t'-t'')/2} = 1 + \lambda(t'-t'')/2 + \frac{\lambda^2(t'-t'')^2/4}{2} \dots$$

略去高次項, 則

$$e^{\lambda(t''-t')/2} - e^{\lambda(t'-t'')/2} = \lambda(t''-t') \quad (33)$$

將(33)式代入(32)式, 則

$$N_{t'}^* - N_{t''}^* = N_t^* e^{-\lambda(t'+t'')/2} \cdot \lambda(t''-t') \quad (34)$$

這樣一來, 我們一般在實際上可以在一小段時間內測得的每秒平均蛻變數如下:

$$\frac{(N_{t'}^* - N_{t''}^*)}{(t''-t')} = \lambda N_t^* e^{-\lambda(t'+t'')/2} = A_t e^{-\lambda(t'+t'')/2} \quad (35)$$

現在公式(24)變成了

$$A_t = \frac{(N_{t'}^* - N_{t''}^*)}{(t''-t')} = f\sigma\theta NS(e^{-0.693(t'+t'')/2/T_{1/2}}) \quad (36)$$

公式(36)說明, 在通常情況下, 我們從 t' 到 t'' 所測得的平均放射性, 近似地等於 t' 到 t'' 之間的中間時間的放射性, 即 A_t (此時 A_t 已經不代表 t' 時的放射性, 而代表實際測出的平均放射性)。所以應用公式(22)進行計算時, 應該以 $(t'+t'')/2$ 代替式中的 t 。

如果測量時間 ($t''-t'$) 差不多等於半衰期 $T_{1/2}$, 或者還要更長些, 則對於所測出的放射性的有效時間, 要進一步計算一下。

有效時間 t_e 可以如下推导出来: 先将方程(28)的两端除以 $(t'' - t')$ 以得到平均放射性

$$\frac{(N_{t'}^* - N_{t''}^*)}{(t'' - t')} = \frac{N_{t'}^* e^{-\lambda t'} [1 - e^{-\lambda(t'' - t')}] }{(t'' - t')} \quad (37)$$

在有效時間 t_e 时, 相当于所测出的 $\frac{(N_{t'}^* - N_{t''}^*)}{(t'' - t')}$ 之真正的放射性应当是

$$\lambda N_{t_e}^* e^{-\lambda t_e} = A_{t_e} = \frac{N_{t'}^* - N_{t''}^*}{t'' - t'} = A_{t'} \quad (38)$$

上式中的 $A_{t'}$ 代表实际测出的放射性. 将(37)式代入(38)式, 则

$$\lambda N_{t_e}^* e^{-\lambda t_e} = \frac{N_{t'}^* e^{-\lambda t'} [1 - e^{-\lambda(t'' - t')}] }{(t'' - t')} \quad (39)$$

或改写作

$$e^{-\lambda t_e} = \frac{e^{-\lambda t'} [1 - e^{-\lambda(t'' - t')}] }{\lambda (t'' - t')} \quad (40)$$

将上式两端取对数, 则

$$-\lambda t_e = -\lambda t' + \ln \frac{[1 - e^{-\lambda(t'' - t')}] }{\lambda (t'' - t')} \quad (41)$$

或

$$t_e = t' + \frac{1}{\lambda} \ln \frac{\lambda (t'' - t')}{[1 - e^{-\lambda(t'' - t')}] } \quad (42)$$

以半衰期表示, 则

$$t_e = t' + \frac{T_{1/2}}{0.693} \ln \frac{0.693(t'' - t')}{T_{1/2} [1 - e^{-0.693(t'' - t')/T_{1/2}}]} \quad (43)$$

如果在很少有的情况下, 测量時間远大于半衰期, 即 $(t'' - t') \gg T_{1/2}$ 时, 则(43)式可化簡为

$$t_e = t' + \frac{T_{1/2}}{0.693} \ln \frac{0.693(t'' - t')}{T_{1/2}} \quad (44)$$

如果 $(t'' - t') = T_{1/2}$, 则

$$\begin{aligned} t_e &= t' + \frac{T_{1/2}}{0.693} \ln \frac{0.693}{0.5} \\ &= t' + 0.47 T_{1/2} \end{aligned} \quad (45)$$

即在这种情况下，有效時間比相当于測量期間的中間時間， $(t' + t'')/2$ ，要略小一些。

为了方便起见，也可以做一系列的測量，求出平均蜕变率， $(N_p^* - N_{p'}^*)/(t'' - t')$ ，然后以平均蜕变率的对数作纵坐标，以有效時間作横坐标，作图，可以外推求出刚刚停止照射时的 A_t ，即

$$A_t = f\sigma\theta NS \quad (46)$$

則从此式計算出所測元素的重量如下：

$$W = \frac{A_t M}{6.02 \times 10^{23} f\sigma\theta S} \quad (47)$$

在一般情況下，測量期間比半衰期小時，可以采用測量期間的中間時間。其他情況下可以从(43)式求出有效時間 t_e ，或根据 t_e 作图，求出 A_t 。在通常情況下，采用測量期間的中間時間，不会引起很大的誤差。

以上我們討論了絕對法，即需要測出放射性絕對值的方法。我們知道放射性原子的生成速度是由 $f\sigma N$ 决定的。 f, σ, N 都設为常数。 σ 是粒子能量的函数，粒子能量改变时， σ 也要改变，所以需要能量一定的照射粒子。关于粒子流强度 f 的測量問題，不論是对中子流或带电粒子流都不是十分簡易的，往往很难測得准确。此外，粒子流通过試样时，由于試样本身有一定的厚度，而会引起“自屏蔽效应”，即粒子流通过試样时会被試样外层吸收一部分粒子，則試样内部所受到的 f 就会略弱一些。如果是用中子流，則因其中除热中子外还含有少量快中子，通过試样外层后，热中子会被吸收一部分，因之到达試样内部的中子流，其中的快中子成份就相对地增加了，即发生了所謂“硬化”作用。所有这些都会引起誤差。此外我們知道我們用計数器測放射性时，所測得的計数率与真实的放射性有以下关系：

$$C = A_s f_E f_c f_a f_b f_s f_o$$

式中 C —— 观测到的計数率；

A_s —— 真实放射性；

f_E —— 計数器計数系数；

f_r —— 分辨時間因數;
 f_A —— 吸收因數;
 f_B —— 反散射因數;
 f_S —— 自吸收和自散射因數;
 f_G —— 幾何因數.

因此,欲求出真實的放射性,須做很多的校正。放射性的絕對測量問題本身就是一個很複雜的問題,因為不屬於本書範圍之內,所以不在此討論這個問題,可參閱一些有關的文獻^[19,39,42,191,195,235,253,259,260]。

由於絕對法的複雜困難,所以現在都採用比較法,比較法可抵消很多誤差,並且簡單易行。

Boyd^[22,23]曾列舉了用絕對測量的放射化分析法測定高純鋁中的鈉和錳及高純鐵中的少量碳的例子,可資參考。關於絕對法這裡不再做更詳細的敘述。絕對法的準確度一般為 ± 10 至 $\pm 20\%$,比較法還要略高一些。

3. 比較測定法

以上已經提到絕對測量法是很複雜而不方便的方法,如果用比較法就可避免其中的許多困難問題。比較法是取標準(含有已知量的待測元素)和試樣,在相同條件下同時進行照射;經過同樣的化學處理後,在同樣的條件下分別測量放射性;最後比較放射性,根據下式算出試樣中所測元素的含量:

$$\frac{W_x}{W_s} = \frac{A_x}{A_s} \quad (48)$$

式中 W_x —— 試樣中待測元素的含量;

W_s —— 標準中待測元素的含量;

A_x —— 試樣中的放射性;

A_s —— 標準中的放射性。

標準中的待測元素的含量最好粗略地和試樣中待測元素的含量相近。此外,標準和試樣的組成、狀態、形狀大小、厚薄程度等,也愈