

基于 PGNAA 的化学武器识别

汤亚军¹, 贾文宝^{1,2}, 黑大千^{1,2*}, 李佳桐¹, 程 璨¹, 蔡平坤¹, 孙爱赞¹, 赵 冬¹, 胡 强¹

1. 南京航空航天大学核分析技术研究所, 江苏 南京 211106
2. 江苏省高校放射医学协同创新中心, 江苏 苏州 215000

摘 要 未知化学武器弹药的定性识别在维护社会安全方面是十分重要的, 可指导化学武器的分类处理。瞬发伽马射线中子活化分析(PGNAA)技术利用分析活化产生的伽马射线能谱可以实现对物质中元素的不损, 快速检测, 在化学武器识别中具有独特的优势。因此, 本研究基于 PGNAA 技术进行了化学武器弹药类型识别装置的设计, 同时使用逻辑树判别方法对化学武器样品进行定性分析。首先, 基于高纯锗(HPGe)探测器与 Cf-252 中子源, 使用蒙特卡罗 MCNP 程序对装置结构进行设计优化, 主要包括中子源容器尺寸、伽马屏蔽体厚度以及探测器相对位置等。为了最大化样品活化产生的特征伽马射线, 需要提高样品位置处的热中子通量, 采用聚乙烯作为慢化体, 模拟结果显示聚乙烯厚度达到 6 cm, 宽度达到 12 cm 时, 样品中热中子通量达到较高水平。为了降低周围材料活化噪声的干扰, 选择铅作为屏蔽结构, 模拟显示铅屏蔽厚度达到 5 cm 时, 可满足屏蔽要求。同时, 探测器与样品之间的距离也会影响对伽马射线的探测, 最终模拟确定探测器与样品之间的距离为 28 cm 时, 特征信号计数最高。根据优化结果搭建测量装置, 使用分析纯试剂根据真实化学武器元素含量配制化学武器模拟样品, 通过对 5 种化学武器模拟样品的测量获得伽马能谱。对能谱中的特征峰处理过程中, 基于特征峰对元素进行分析, 针对计数统计性较好的元素(如 H, Cl, S)的特征峰, 使用高斯及多项式拟合的方式对特征峰处的高能量康普顿平台进行扣除, 获得特征伽马射线的全能峰信息。而对统计性较差的元素特征峰(如 N 元素的 10.829 MeV), 采用能量区间加和法, 对该能量下的全能峰至单逃逸峰之间的计数求和, 进而可确定该元素在样品中的存在情况, 最后利用建立的逻辑树判别方法根据元素存在信息对样品类型进行判别。实验结果表明, 利用该优化的装置可以获得 5 种模拟样品的能谱, 结合能谱分析方法可以得到化学武器模拟样品中的 H, Cl, S 和 N 等元素的存在信息, 最后使用逻辑树判别方法可以对化学武器样品种类进行判别。

关键词 化学武器; PGNAA; 核素识别; 装置优化设计; 特征峰拟合分析

中图分类号: O582 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)12-3653-06

引 言

在处置遗弃武器弹药的过程中, 常常会因为标识不清而无法分辨弹药的类型, 尤其是内部含有危险化学试剂的时候, 处理不当会对人员、环境带来严重的后果, 所以有必要在处理之前对化学武器类型做出准确判别。常规检测化学武器未知弹药的方法有表面增强拉曼散射技术、声表面波传感技术、离子迁移谱技术^[1-5], 这些技术都是通过检测弹药挥发到空气中的微量物质来获取弹药类型信息, 对密封性较好

的罐体检测效果不理想。利用中子技术检测武器弹药中比较成熟的产品有美国爱达荷实验室开发的 PINS(portable isotopic neutron spectroscopy)系统^[6], 自 1991 年应用以来, 已成功检测出数百枚埋藏地下的未知弹药。何铁^[7]等设计了一套基于快中子的化学战剂识别装置, 采用伴随 α 粒子技术对能谱本底扣除, 大幅度降低噪声的干扰, 但探测系统及后端处理系统较为复杂, 对探测系统的时间分辨能力要求较高。

本研究采用的瞬发伽马射线中子活化分析(prompt gamma-ray neutron activation analysis, PGNAA)技术可以对多元素实时在线检测分析, 并且具有非破坏性、高灵敏度等特

收稿日期: 2018-10-13, **修订日期:** 2019-02-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0104200), 国家自然科学基金项目(11775113), 南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金项目(kfj20180607)和江苏高校优势学科建设工程项目平台资助

作者简介: 汤亚军, 1993 年生, 南京航空航天大学核科学与技术系硕士研究生 e-mail: tangyajun@nuaa.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: heidq@nuaa.edu.cn

点,在未知弹药检测方面具有独特的优势^[8]。文章设计了一套利用中子作为探针,通过分析中子活化产生的瞬发伽马光谱来对样品核素进行判别的装置,为废置弹药的分类和处理提供依据。

1 系统设计

PGNAA 技术是通过检测中子与物质相互作用放出的特征伽马射线来区分元素种类及含量的一种分析方法,为了获得更多的具有元素特征的特征伽马射线信息,需要对慢化体、样品及探测器位置、必要的屏蔽材料等参数进行优化设计,以便有效降低散射中子、散射光子对测量系统的影响。本研究采用蒙特卡罗 MCNP 程序,通过中子、伽马射线输运的模拟研究,给出了 PGNAA 系统的优化设计方案,见图 1 中所示。下面对模拟设计的相关问题进行简单描述。

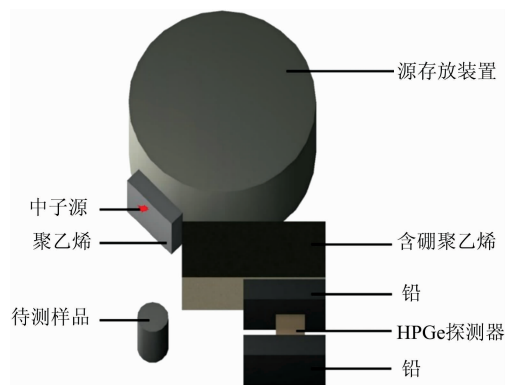


图 1 PGNAA 系统优化设计方案示意图

Fig. 1 The schematic diagram of PGNAA optimized design

1.1 慢化体及屏蔽体优化

装置使用的是 Cf-252 裂变中子源,中子源平均能量是 2.158 MeV,大部分中子能量处于快中子区,为了获得更多的辐射俘获所需要的热中子,需要对慢化体的几何结构进行优化设计。

为了增加样品处的热中子通量,采用氢含量较高,结构性能较好的聚乙烯作为慢化体,改变慢化体厚度与宽度,MCNP 程序计算结果如图 2 所示,随着慢化体厚度与宽度的增加,样品中的热中子通量逐渐增大,达到一定厚度与宽度后,样品中热中子通量增加速率变小,考虑慢化效果及装置成本,选择中子慢化体厚度为 6 cm,宽为 12 cm。

中子与探测器相互作用产生的伽马射线会直接沉积在探测器中,对噪声产生较大的贡献。因此,为降低探测器活化噪声的贡献以及中子损伤,在中子源与探测器之间添加对中子吸收能力较强的含硼聚乙烯作为中子吸收体。然而,添加的中子防护体在与中子反应的过程中,其产生的伽马射线同样为干扰噪声的主要来源之一,为减少此部分对于噪声的贡献,在探测器周围设置伽马屏蔽体。一般而言,在 PGNAA 装置中,通常使用高原子序数、密度较高的材料对伽马射线进行吸收屏蔽,基于此,选择铅作为伽马屏蔽层材料。同时,根据伽马射线衰减规律,伽马射线衰减强度只与屏蔽层厚度

和伽马能量有关,在同样屏蔽层条件下,衰减强度与伽马射线强度呈反比。含硼聚乙烯材料与中子发生反应主要产生 H (2.22 MeV) 以及 B(0.478 MeV) 伽马射线,因此,为有效屏蔽含硼聚乙烯材料中产生的伽马射线,需要以 H (2.22 MeV) 特征伽马射线能量为基准进行屏蔽体厚度的优化选择。随着铅屏蔽厚度变化, H 特征伽马射线衰减强度结果如图 3 所示。

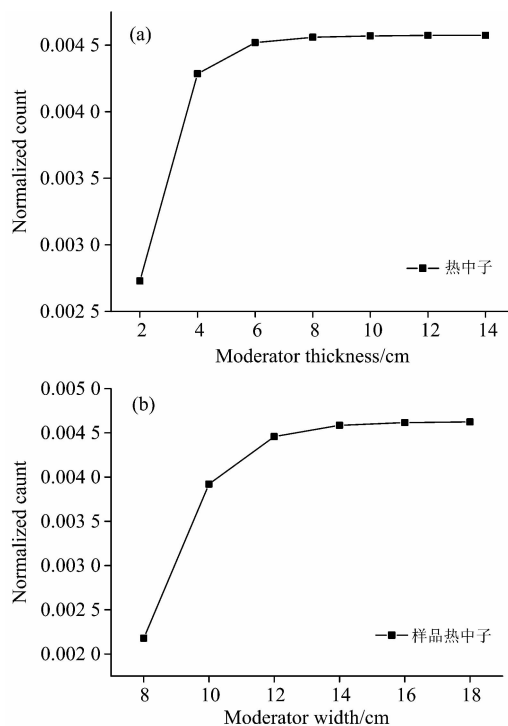


图 2 样品热中子计数与慢化体尺寸关系

(a): 随厚度变化; (b): 随宽度变化

Fig. 2 The relationship between the normalized count and the size of moderator

(a): Thickness; (b): Width

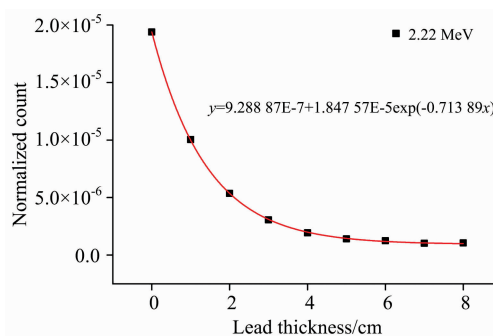


图 3 H 特征信号与屏蔽体厚度关系

Fig. 3 The relationship between the characteristic peak of H and the thickness of shielding

根据图中的模拟数据,拟合伽马射线衰减曲线式(1)

$$y = 9.28887 \times 10^{-7} + 1.84757 \times 10^{-5} e^{-0.71389x} \quad (1)$$

$$(R^2 = 0.99992)$$

(1)

探测器中的氢特征峰计数随屏蔽体厚度的增加而减少，当铅屏蔽体厚度达到 5 cm 时，计数减小率达到 92.73%，可以对周围材料产生的大多数干扰信号进行屏蔽，最终选择 5 cm 的铅作为屏蔽体。

1.2 样品位置优化

装置设计过程中使用的模拟样品为芥子气，其中含有 C, H 和 Cl 等元素，样品初始放置在与中子源平齐的位置处，与慢化体呈 45°角放置，如图 4(a)所示。沿 y 轴方向移动待测样品，改变样品与探测器之间的距离，探测器中 Cl 元素特征伽马计数变化如图 4(b)所示。

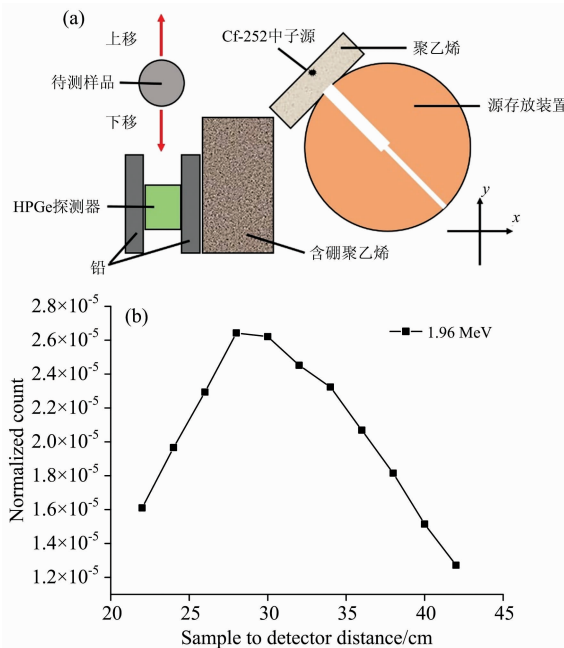


图 4 样品位置优化

(a): 样品移动位置示意图; (b): Cl 特征峰与样品位置关系

Fig. 4 The optimization of sample position

(a): Moving the sample; (b): The relationship between the characteristic peak of Cl and the sample position

样品位置发生改变时，样品活化产生的特征伽马射线被探测器探测到的强度也会发生改变。计算结果如图 4(b)所示，在距探测器 28 cm 处计数最高，此时探测器可获得更多的特征信号计数，所以样品的最终位置为与探测器表面距离 28 cm 处。

2 实验部分

按照优化设计方案搭建了测量装置，装置由 Cf-252 中子源、钨屏蔽体、慢化体、中子防护体及铅屏蔽体组成。测量装置平台如图 5 所示。

模拟的样品放置在不锈钢容器内，容器高 30 cm，半径 4.5 cm，不锈钢外壳厚度为 0.3 cm，样品重 3 kg。使用 AR 级化学药品(包括氯化钠、聚乙烯、升华硫、三聚氰胺、二氧化硅等)按照特定元素配比制作了化学武器仿真样品，各组样品元素含量如表 1 所示。

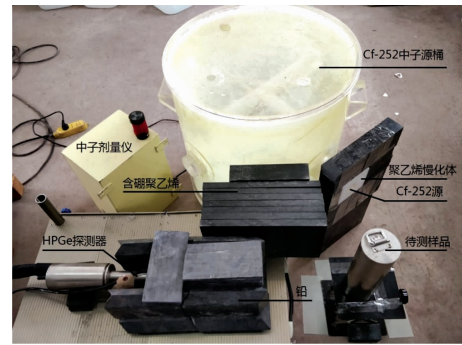


图 5 实验测量装置图

Fig. 5 Experimental setup

表 1 化学武器仿真样品元素配比

Table 1 Elemental composition of simulant chemical weapon

编号	名称	模拟样品元素配比/%							
		C	H	O	N	S	Cl	Si	Na
样品 1	HD	4.42	0.74	/	/	20	45.16	/	29.68
样品 2	L	13.05	2.18	/	/	/	51.15	/	33.62
样品 3	CK	10.77	1.8	/	25.13	0	37.59	/	24.71
样品 4	VX	15.63	2.6	/	36.47	45.3	/	/	/
样品 5	沙子	/	/	53.33	/	/	/	46.67	/

实际测量过程中，仅以样品编号代表各化学武器模拟样品，测量样品之前，使用钴-60 和铯-137 标准源对探测器进行能量响应的标定^[9]。探测系统使用的是 ORTEC 公司生产的效率为 30% 的 N 型高纯锗 (high purity germanium, HPGe) 探测器，配合电制冷系统，以及 DSPEC-50 型号的数字多道谱仪，中子源使用活度为 $6 \times 10^6 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 Cf-252 中子源，每个样品测量活时间为 36 000 s。

3 结果与讨论

3.1 元素分析

对样品的种类识别作要依靠对测量能谱中特征峰计数的分析，中子与样品相互作用产生特征伽马射线能量及截面如表 2 所示。

表 2 主要元素特征峰及截面

Table 2 Peaks and cross sections of key elements

元素	特征峰能量/keV	截面/barns
Cl	1 951	6.33
	1 959	4.1
	6 111	6.59
H	2 223	0.332 6
	841	0.347
S	1 720	0.175
	2 230	0.56
N	10 829	0.011 3

测量结果的部分能谱图如图 6 所示。

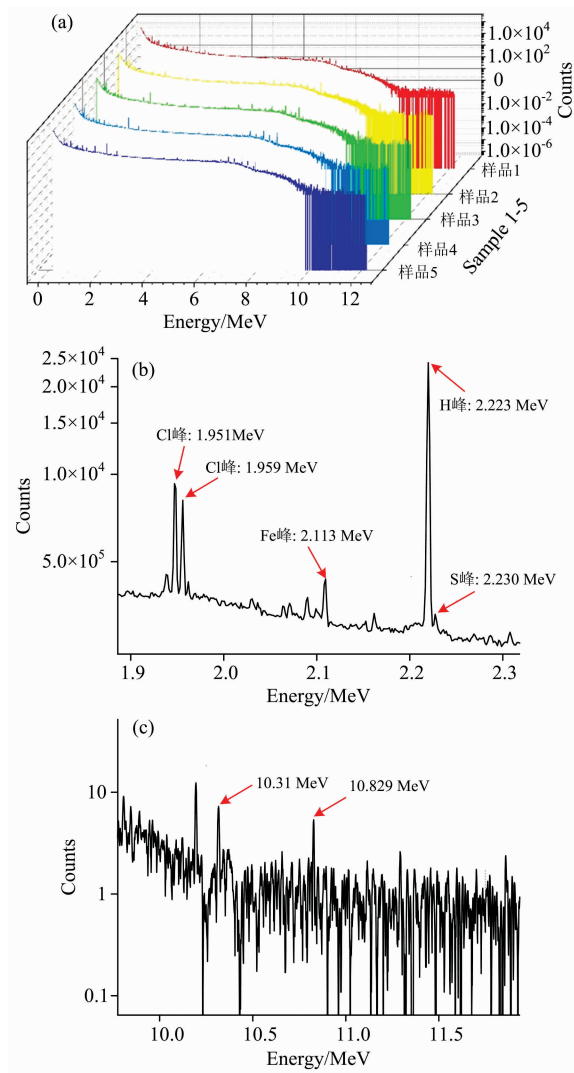


图 6 样品测量能谱图

(a): 5 种样品能谱图; (b): 部分元素特征峰; (c): N 元素特征峰

Fig. 6 Gamma-ray energy spectra

(a): Spectra of 5 samples;
 (b): Characteristic peaks of partial elements;
 (c): Characteristic peaks of N

图 6 中可以比较清晰地看到氯元素的辐射俘获峰(1 951 和 1 959 keV)和硫的特征峰(2 230 keV), 由此可以判断在样品中含有 Cl 和 S 元素。在图 6(c)中可以看到, N 元素的辐射俘获峰(10. 83 MeV)和它的单逃逸峰(10. 31 MeV), 与 Cl 和 H 元素相比, N 元素的特征峰较弱, 主要原因是作用截面较小, 并且探测器在较高能量区域内的探测效率较低, 但该特征峰仍然可见, 由此可以判断该样品中含有 N 元素。

能谱中的特征峰范围可以认为由两部分组成: 全能峰与康普顿平台, 当平台计数较高时, 会影响对全能峰峰面积的计算, 这里采用多项式和 Gauss 拟合的方法对特征峰进行处理, 如式(2)

$$f(x) = g(x) + G_1(x) + G_2(x) + \dots + G_n(x) \quad (2)$$

式中 $f(x)$ 是谱函数, 为能谱中特征峰范围区间; $g(x)$ 是平

台函数, 可以使用一次多项式、二次多项式或三次多项式拟合, 通常采用二次多项式; $G(x)$ 是峰形函数, 在满足统计涨落的情况下呈正态分布。

对能谱中 Cl 特征峰拟合如图 7 所示, 原始能谱扣除康普顿平台之后呈高斯正态分布, 对所有能谱中的 Cl 和 S 元素特征峰作拟合扣除康普顿平台后全能峰计数如表 3 所示。

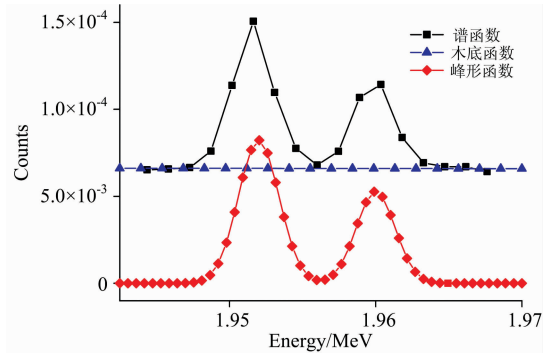


图 7 Cl 特征峰原始能谱与拟合全能峰对比

Fig. 7 The comparison between original spectrum and fitted spectrum of Cl

表 3 Cl 和 S 元素拟合扣除本底后全能峰计数

Table 3 The full peak counts for Cl and S elements after deducting the background

样品编号	Cl		S
	1. 951 MeV	1. 959 MeV	2. 230 MeV
样品 1	6 512	4 349	569
样品 2	7 281	4 848	0
样品 3	7 336	4 572	0
样品 4	0	0	541
样品 5	0	0	0

对于 N 元素来说, 10. 829 MeV 特征峰能量附近中子相互作用截面小、伽马射线探测效率低导致该能量范围内的计数较低, 统计性较差, 无法使用拟合方法扣除康普顿平台。在伽马能谱的高能段部分, 只存在少量的电子学噪声, 自然本底以及结构噪声的干扰较小, 因此可以在全能峰(10. 829 MeV)至其单逃逸峰(10. 31 MeV)之间的计数进行加和, 利用该能量范围内的计数波动对 N 元素定性分析(如表 4 所示), 计算结果如表 4 所示。可以明显看出, 样品 3 和样品 4 在该能量区域具有较高的计数变化, 通过该结果判断样品 3 和样品 4 中含有一定的 N 元素, 与实际相符。

表 4 10. 31~10. 829 MeV 净计数加和

Table 4 Net count addition from 10. 31 to 10. 829 MeV

样品编号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
加和计数	-23	-1	45	122	-2

3. 2 逻辑树建立及样品判别

根据样品中元素的实际存在情况建立样品判别逻辑树, 结合实验分析得到的元素存在信息如图 8 所示(其中 0 代表无该元素, 1 代表有该元素), 样品 1, 2 和 3 中存在 Cl 元素,

样品 1 和 4 中存在 S 元素, 样品 3 和 4 中含有 N 元素。已知样品中的元素存在信息, 可以利用图 8 所示的逻辑树判别样品种类, 实现判别功能。

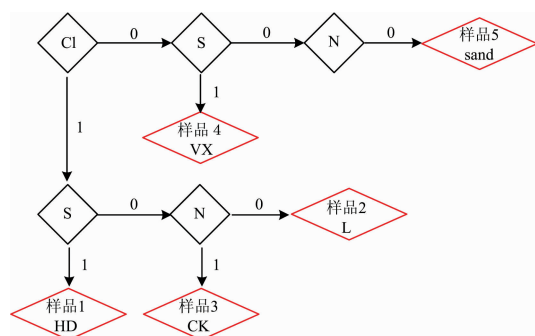


图 8 逻辑树判别流程图

Fig. 8 The logical tree for identifying samples

4 结 论

设计了一种基于 PGNAA 技术对核素进行判别的装置, 使用该装置可以对部分化学武器样品种类进行判别。设计过程中主要使用 MCNP 程序对装置各部分进行了模拟优化, 使装置中的样品获得更高的热中子通量, 对探测器进行屏蔽防护, 尽可能降低周围材料的噪声信号。根据优化结果最终确定慢化体厚度为 6 cm, 宽度为 12 cm, 铅屏蔽体厚度 5 cm, 样品与探测器表面距离为 28 cm。利用该装置对 5 种不同的样品进行测量, 通过高斯拟合扣除康普顿平台的方法, 使用逻辑树及特征峰信号有无对样品种类进行判断, 结果表明可以使用该方法识别样品。

研究中初步选择的测量时间为 36 000 s, 而在实际需求中, 对测量时间的要求较高, 往往需要在几分钟内判断测量结果, 在满足计数统计性的前提下减少测量时间, 这将是后续的研究。此外, 为了扩大样品的测量范围, 可以配置更多种类的样品建立样品库, 同时优化谱分析方法, 对待测样品元素的检测阈值做研究分析。

References

- [1] LIU Peng, WANG Xiao-li, JIANG Jin-jun(刘 鹏, 王小力, 姜进军). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2011, 28(2): 955.
- [2] Xu J Y, Wang J, Kong L T, et al. Journal of Raman Spectroscopy, 2011, 42(9): 1728.
- [3] ZHANG Ping, MA Jin-yi, CHEN Chuan-zhi, et al(张 萍, 马晋毅, 陈传治, 等). Piezoelectrics & Acoustooptics(压电与声光), 2015, 37(5): 734.
- [4] ZHAO Jian-jun, LIU Wei-wei, PAN Yong, et al(赵建军, 刘卫卫, 潘 勇, 等). Chemical Sensors(化学传感器), 2011, 31(1): 47.
- [5] Tφrnes J A. International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 2016, 19(2-3): 1.
- [6] Caffrey A J, Cole J D, Gehrke R I, et al. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1992, 39(5): 1422.
- [7] HE Tie, ZHENG Pu, AN Li(何 铁, 郑 普, 安 力). High Power Laser and Particle Beams(强激光与粒子束), 2016, 28(5): 90.
- [8] JIA Wen-bao, ZHANG Yan, HEI Da-qian(贾文宝, 张 焱, 黑大千). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析). 2014, 34(11): 3123.
- [9] Can Cheng. Applied Radiation and Isotopes, 2018, 145: 1.

Research on the Identification of Chemical Weapon Based on PGNAA Technology

TANG Ya-jun¹, JIA Wen-bao^{1, 2}, HEI Da-qian^{1, 2*}, LI Jia-tong¹, CHENG Can¹, CAI Ping-kun¹, SUN Ai-yun¹, ZHAO Dong¹, HU Qiang¹

1. Institute of Nuclear Analytical Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China

2. Collaborative Innovation Center of Radiation Medicine of Jiangsu Higher Education Institutions, Suzhou 215000, China

Abstract Identifying the unknown chemical weapons is an important work for maintaining social security, and it can guide the chemical weapons destruction. Prompt gamma-ray neutron activation analysis (PGNAA) technology has the advantages of being non-destructive and rapid. In this research, the device was designed for identifying the chemical weapons based on PGNAA technology, and logic-tree-based discrimination method was employed to conduct qualitative analysis on samples. Firstly, with the high purity germanium (HPGe) detector and Cf-252 neutron source as the core instruments, the structures of device were optimized using the Monte Carlo MCNP code, including neutron source moderator, the thickness of the shielding body, and the

relative position of the detector. To maximize the characteristic gamma ray generated by sample activation, it is necessary to increase the thermal neutron flux in the sample. In this research, polyethylene is used as moderator to increase the scattering of neutrons before the sample, so that more neutrons are thermalized. The simulation results showed that the thermal neutron flux in the sample reaches a high level when the polyethylene has a thickness of 6 cm and a width of 12 cm. In order to reduce the interference of the surrounding material activation noise, lead is selected as the shielding structure. And the simulation showed that it can meet the shielding requirement when the lead shielding thickness reaches 5 cm. At the same time, the distance between the detector and the sample also affects the detection of gamma rays. The final simulation determines that the distance between the detector and the sample is 28 cm, and the characteristic signal count is the highest. According to the optimization results, the experimental device was set up. And the simulated samples of chemical weapon were prepared according to the actual elements by using the analytical pure reagent, and the gamma spectrum was obtained by measuring the five samples. In the process of analyzing the characteristic peaks in the spectrum, the elements were analyzed based on the characteristic peaks of the elements. The elements with well statistic were analyzed by using gauss and polynomial fitting (such as H, Cl, S). The high-energy Compton platform at the characteristic peak was deducted to obtain the full peak information. For the element characteristic peak with poor statistic (such as 10.829 MeV of the N element), the energy interval summation method was used to sum the counts between the full peaks and the single escape energy peaks, so we can get the information of the elements in the sample. Finally, the logic-tree-based discrimination method was used for sample identification. The analysis results showed that the information of H, Cl, S, N and other elements in the simulated samples of chemical weapons can be obtained by using the spectrum fitting method. And the type of simulated samples of chemical weapon can be identified by combining logic-tree-based discrimination method.

Keywords Chemical weapon; PGNAAs; Nuclide identification; Device optimization; Characteristic peak fitting analysis

(Received Oct. 13, 2018; accepted Feb. 6, 2019)

* Corresponding author