

文章编号: 0253-9950(2002)03-0189-04

混合放射性核素参考溶液的研制

樊 勤, 李桂花, 颜素娟, 杜鸿善, 姚历农

中国原子能科学研究院 同位素研究所, 北京 102413

摘要: 将 ^{103}Ru 标准溶液中的 $^{103}\text{RuCl}_3$ 转化为 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$, 并通过选择适宜的化学组成和酸度, 建立了制备 ^{103}Ru , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{134}Cs 和 ^{40}K 等混合放射性核素参考溶液的方法。经实验检验和放射性比对测量, 结果表明, 采用该方法制得的混合放射性核素参考溶液是均匀、稳定的, 符合放射性计量标准的要求。

关键词: 放射性核素; 混合核素参考溶液; 比活度

中图分类号: TL751 **文献标识码:** A

在环境保护中, 目前尤为关注的是由核电站和核设施等引起的放射性污染, 其主要防护措施之一是加强对周围环境的监测。为了进行准确、快速的环境监测, 较为简便、易行的方式就是使用混合放射性核素参考溶液对监测仪表进行准确刻度。目前, 国内外均未见制备混合放射性核素参考溶液的报道。

制备 ^{103}Ru , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{134}Cs 和 ^{40}K 混合放射性核素参考溶液的主要困难是, ^{103}Ru 在溶液中以 RuCl_3 形式存在, 而 RuCl_3 在中性和偏碱性的水溶液中易水解并产生沉淀, 因此不能与在碱性条件下稳定的 ^{131}I 共存于同一溶液中。另外, 还存在微量放射性核素在器壁上的吸附以及 ^{131}I 的挥发损失。为了克服上述困难, 本文试图采用化学合成方法, 将 ^{103}Ru 转化为在弱碱性条件下稳定存在的化合物, 通过选择混合溶液的最佳化学组成和控制溶液 pH 值, 得到均匀、稳定的 ^{131}I , ^{103}Ru , ^{134}Cs , ^{137}Cs 和 ^{40}K 混合溶液, 并利用直接和相对两种方法测量其放射性活度。为应急辐射测量、环境监测和低水平测量提供符合要求的放射性标准溶液。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

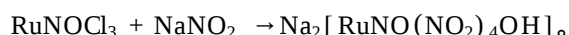
^{131}I 和 ^{137}Cs 放射性参考溶液由本院同位素所

提供, 其中放射性杂质含量均小于 0.2%。 ^{103}Ru 和 ^{134}Cs 标准溶液由英国进口, 其中放射性杂质含量均小于 0.1%。 KCl , NaI , CsCl , RuCl_3 , NaNO_2 和盐酸, 均为分析纯, 北京化工厂产品。

Mettler AE-240 型精密天平, 瑞士产品。SP-CORD 75 型红外光谱仪, 德国 CARL ZEISS JENA 产品。液体闪烁测量系统、NaI 探测器, 本院生产。HPGe γ 谱仪, 美国 ORTEC 产品。

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ 的制备 (1) 按照文献[1]的方法合成:



将 RuCl_3 溶于 1 mol/L HCl 中, 加热至沸, 缓慢加入适量 NaNO_2 , 待反应完全后, 将溶液降至 80 $^\circ\text{C}$, 再加入一定量的 NaNO_2 , 充分反应 2~3 h 后, 得到橙色透明液。冷却至室温, 有结晶析出, 再用水重结晶, 即得 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ 。

将此化合物配制成一定浓度的水溶液, 并将其 pH 值调至 8~9, 溶液呈透明状, 且能长时间保持均匀稳定。而按文献[2]方法合成的 $\text{Na}_2(\text{RuNOCl}_5)$ 不够稳定, 容易生成沉淀。因此选择 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ 作为制备混合核素参

收稿日期: 2001-12-20; 修订日期: 2002-04-04

作者简介: 樊 勤 (1970—), 女, 四川遂宁人, 工程师, 放射化学专业。

考溶液中 Ru 的化合物形式。

(2) $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ 的红外光谱分析。将上述 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ 非放样品压片, 并利用 SPCORD 75 红外光谱仪进行全波段扫描, 结果示于图 1。从图 1 可以看出, 在 $1\,873\text{ cm}^{-1}$ 处有一个 $-\text{NO}$ 的吸收峰, 同时在 $1\,439$, $1\,321$ 和 825 cm^{-1} 处均呈现出 $-\text{NO}_2$ 的吸收峰, 在 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 处存在 $-\text{OH}$ 的吸收峰。根据的谱图分析和参考文献[1], 同时结合合成物的化学特性, 表明产物即为所需的 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ 。

(3) 放射性活度测量。用上述方法制备化学性质稳定的 $\text{Na}_2[^{103}\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ 溶液。以 $^{103}\text{RuCl}_3$ 标准溶液刻度碘化钠探测器, 然后测量其放射性活度。测得 $\text{Na}_2[^{103}\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ 的放射性活度, 并计算其比活度为 429 Bq/g , 总不确定度为 2%。

1.2.2 单一核素标准溶液的测量 使用精密分析天平, 以差重法^[3]分别移取标准溶液 20mg, 使

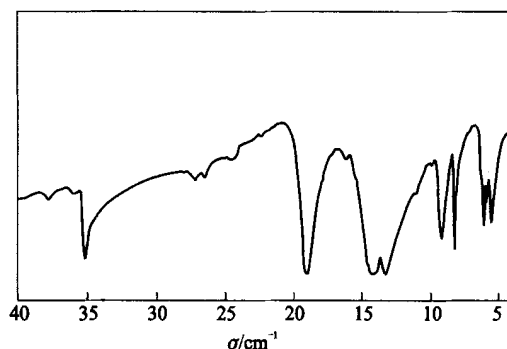


图 1 $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ 的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$

称量不确定度 $\leq 0.1\%$, 在温度 $20 \sim 24$ (恒定在 ± 2), 相对湿度 $50\% \sim 60\%$ (稳定在 5% 以内), 减少空气扰动和振动, 同时使样品与室内温度一致, 以聚乙烯瓶作测量瓶, 5 g PPO-0.5 g POPOP/L 甲苯作闪烁液, 按文献[4]方法测量。测量结果和总不确定度列入表 1。

表 1 单一核素参考溶液的化学组成及放射性比活度

Table 1 The chemical composition and the specific activity of single nuclide reference solutions

核素 (Nuclides)	$T_{1/2}$	载体组成 (Composition)	$a/(\text{kBq} \cdot \text{g}^{-1})$	$\sigma/\%$	$P/\%$
^{131}I	8.021 d	50 $\mu\text{g/mL}$ KI, 50 $\mu\text{g/mL}$ Na_2SO_3	407.0	0.5	>99.9
^{134}Cs	2.062 a	130 $\mu\text{g/mL}$ CsCl, 0.1 mol/L HCl	35.15	0.7	>99.998
^{137}Cs	30.07 a	100 $\mu\text{g/mL}$ CsCl, 0.1 mol/L HCl	55.87	1.0	>99.8
^{103}Ru	39.35 d	100 $\mu\text{g/mL}$ RuCl_3 , 1 mol/L HCl	33.30	1.0	>99.9

注 (Notes): $n=5$; σ 为总不确定度, (σ is the overall uncertainty)

1.2.3 混合核素溶液的制备 根据各核素在混合参考溶液中的放射性比活度要求, 按表 2 所列的各核素的化学组成, 利用差重法分别定量移取已知放射性比活度的 ^{103}Ru , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{134}Cs 参考溶液到适量的混合载体溶液中, 继而加入准确量的 ^{40}KCl 和 4 mL 甲醛溶液, 振荡使之均匀, 接着用同样的载体溶液稀释至一定体积, 并用

0.1 mol/L NaOH 溶液将混合溶液调至 $\text{pH} = 8 \sim 9$, 最后准确称重为 7.007 kg, 再以精密比重计测量其密度为 1.036 g/mL 。

在混合核素参考溶液中, ^{103}Ru , ^{131}I , ^{137}Cs 和 ^{134}Cs 的放射性比活度测量结果及按照 KCl 的实际加入量计算求出的 ^{40}K 值, 一并列入表 3。

表 3 混合核素溶液放射性比活度

Table 3 Specific activity of mixed nuclide solution

核素 (Nuclides)	a_{cal} / $(\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1})$	a_{mea} / $(\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1})$	$\sigma/\%$	相对偏差/ (Deviation) %
^{131}I	10.8	10.7	2.0	0.93
^{103}Ru	3.08	2.99	1.7	2.9
^{134}Cs	1.97	1.94	1.0	1.5
^{137}Cs	2.29	2.28	1.0	0.44
^{40}K	1.03	1.01	5.0	1.9

注 (Note): $n=5$

表 2 混合核素溶液组成

Table 2 Composition of mixed nuclides solution

核素 (Nuclides)	化学组成 (Composition)
^{131}I	200 $\mu\text{g/mL}$ NaI + 200 $\mu\text{g/mL}$ Na_2SO_3
^{103}Ru	250 $\mu\text{g/mL}$ $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$
^{134}Cs	200 $\mu\text{g/mL}$ CsCl
^{137}Cs	200 $\mu\text{g/mL}$ CsCl
^{40}K	66.6 mg/mL KCl

2 结果和讨论

2.1 表观性质检验

通过目视观察,溶液透明、呈橙黄色,放置 10 个月,仍未见任何混浊和沉淀。

2.2 放射性比活度检验

混合放射性核素参考溶中各核素的放射性比活度由 HPGe γ 谱仪进行测量。 γ 谱仪的晶体体积为 115 cm³。对⁶⁰Co 的 1 172 keV γ 射线的分辨率为 1.8 keV,峰比为 50 1。为了提高测量效率,采用马林杯作为测量容器,其装置示于图 2。HPGe γ 谱仪预先由一定活度的¹³¹I, ¹⁰³Ru, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs 和⁴⁰K 5 种核素的参考溶液进行探测效率刻度并示于图 3。然后在与效率刻度相同的条件下测量混合放射性核素参考溶液的放射性比活度(a_1),测量结果列入表 4。由表 4 可以看出,各核素溶液的放射性比活度在测量不确定度范围内与单个参考放射性标准溶液比活度一致,表明按上述方法得到的混合核素参考溶液是准确可靠的。

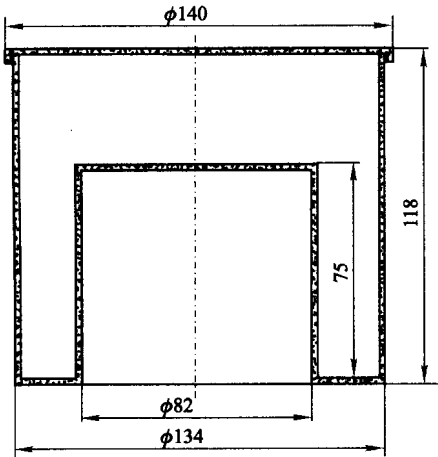


图 2 马林杯示意图

Fig. 2 Schematic diagram of Malin cup

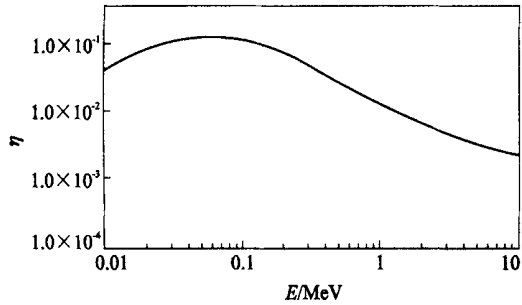


图 3 HPGe γ 谱仪效率曲线

Fig. 3 HPGe γ spectroscopy efficiency calibration curve

表 4 混合放射性核素参考溶液的比活度测量结果
Table 4 Specific activity
of mixed nuclide reference solution

核素 (Nuclides)	$a_1/(\text{Bq g}^{-1})$	$a_2/(\text{Bq g}^{-1})$	相对偏差/ % (Deviation)
¹³¹ I	10. 7	10. 6	0. 9
¹⁰³ Ru	2. 99	3. 00	0. 33
¹³⁴ Cs	1. 94	1. 90	2. 1
¹³⁷ Cs	2. 28	2. 26	0. 88
⁴⁰ K	1. 01	1. 03	2. 0

2.3 混合放射性核素参考溶液稳定性

将该溶液放置 21 d(接近 3 个¹³¹I 半衰期)后进行定量取样,采用 HPGe γ 谱仪测量各核素的放射性比活度(a_2),为了便于比较,测量结果列入表 4。由表 4 可以看出,在不确定度范围内,各核素放射性比活度保持不变。

2.4 混合核素参考溶液比对测量

混合核素参考溶液经中国辐射防护研究院、国防科工委放射性计量一级站及中国原子能科学研究院安防处和同位素所等单位进行比对测量,测量结果列入表 5。由表 5 可见,4 家实验室的测量结果在误差范围内一致性较好,并与本文给出的比活度符合。

表 5 混合核素参考溶液比对测量结果
Table 5 Comparison results of mixed
radionuclide reference solution

核素 (Nuclides)	$a/(\text{Bq g}^{-1})$				$a_{\text{rel}}/(\text{Bq g}^{-1})$
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	
¹³¹ I	10. 7	10. 87	10. 69	10. 9	10. 8
¹⁰³ Ru	2. 99	3. 130	3. 021	3. 06	3. 08
¹³⁴ Cs	1. 94	1. 922	1. 964	1. 94	1. 97
¹³⁷ Cs	2. 28	2. 231	2. 283	2. 261	2. 29
⁴⁰ K	1. 01	1. 021	10. 42	1. 02	1. 03

3 结 论

(1)通过改变¹⁰³Ru 参考溶液中的化合物形式和选择混合溶液的适宜化学组成,建立了制备¹⁰³Ru, ¹³¹I, ¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs 和⁴⁰K 混合核素参考溶液的方法。

(2)通过一系列检验,表明该混合放射性核素参考溶液是均匀、稳定,且放射性比活度准确可靠,完全符合放射性计量标准的要求。

致谢:本工作得到了李贵群老师,叶肇云同志的大力支持,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] FLETCHER J M, JENKINS I L, LEVER F M, et al. Nitrate and Nitro Complexes of Nitrosylruthenium [J]. J Inorg Nucl Chem, 1955, 1: 378 ~ 386.
- [2] 日本化学会编. 无机化合物合成手册[M]. 第三卷曹惠民等译. 北京: 化学工业出版社, 1983 年. 313.
- [3] 杜鸿善, 贾璋, 姚历农, 等. ^{241}Am 标准溶液研制及比对测量[J]. 原子能科学技术, 1986, 20(3): 312 ~ 319.
- [4] 史元明. 计量测试技术手册[M]. 第 12 卷. 北京: 中国计量出版社. 53 ~ 55.
- [5] BROWN P G M. Nitro Complexes of Nitrosyl-ruthenium[J]. J Inorg Nucl Chem, 1960, 13: 73 ~ 83.

DEVELOPMENT OF MIXED RADIONUCLIDE REFERENCE SOLUTION

FAN Qin, LI Gui-hua, YAN Su-juan, DU Hong-shan, YAO Li-nong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(22), Beijing 102413, China

Abstract: This work proposes the method for preparing ^{103}Ru , ^{131}I , ^{137}Cs , ^{134}Cs and ^{40}K mixed radionuclide reference solution by transforming the $^{103}\text{RuCl}_3$ existed in general ^{103}Ru standard solution into $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$, and selecting feasible chemical composition and pH value. The experimental results and radioactivity comparison measurements show that the mixed radionuclide reference solution prepared using the method mentioned ahead is uniform, stable and meets the requirements of the standards radioactivity metrology.

Key words: radionuclide; mixed radionuclide reference solution; specific activity

(上接第 188 页, Continued from page 188)

参考文献:

- [1] 李瑞林. 雷公藤的研究与临床应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1989. 19.
- [2] EVANS E A. Tritium and its Compounds[M]. 2ed. London: Butterworths, 1974. 239.
- [3] ROBERT L Frank, Raymond P Seven. A Study of the Chichibabin Synthesis[J]. J Amer Chem Soc, 1949, 71: 2 629 ~ 2 635.
- [4] WU De-zhu, HUANG Werr-Lin, WANG Wen, et al. Synthesis of $[\text{Allyl-}2, 3 - ^3\text{H}] \text{-MN-9201}$ [J]. J Labeled Compd Radiopharm, 1998, 41: 785 ~ 789.

PREPARATION OF $[\text{G}^3\text{H}] \text{-TRIPTOLID}$

WU De-zhu, GAO Wei

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(39), Beijing 102413, China

Abstract: The catalytic gas-liquid isotope exchange reaction is a good method to prepare tritiated triptolid. The optimum reaction time and solvent are selected to the reaction system and the paper chromatography is used to separate and purify the product. The specific activity and radiochemical purity of the final product obtained are 0.61 TBq/g and 98 %, respectively.

Key words: catalytic gas-liquid isotope exchange method; triptolid; tritiated triptolid