

大面积低水平 α 放射性能谱源的 制备和样品的测定方法

李树棠 杨大亭 刘玉莲 夏益华

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文叙述了 1400cm^2 的 α 放射性能谱源制备工艺流程和样品中 α 核素的测定方法。通过样品处理, 用超声波粉碎, 在真空干燥箱中制成大面积源。湿颗粒度 $\leq 1\mu\text{m}$, 不均匀性 $< 9.5\%$ 。牢固性满足要求, 源分辨率为 70keV (对 $70\mu\text{g}/\text{cm}^2$, ^{241}Am), 制源流程半机械化。8小时可作一个样品。

样品在大面积 α 屏栅电离室中测量, 绘成谱图, 计算 α 核素的比活度, 全程回收率为 $99.1 \pm 4.6\%$, 方法下限为 $6.7 \times 10^{-4}\text{Bq/g}$ (固体)。还测定了7种样品中 α 核素的谱图和比活度, 并用IAEA标准参考物质进行比对。

关键词 放射源, α 核素, 放化分析。

一、前言

常用的低水平 α 放射性的测定方法^[1]是厚源法, 它不能作核素分析, 误差又大。放射化学分析方法比厚源法优越, 但由于放化操作比较复杂, 费时费事, 并且有化学选择性, 在分析过程中许多 α 核素可能被丢失。

为了克服上述方法的缺点, 国外从五十年代以来, 研制了大面积(10^3 — 10^4cm^2) α 屏栅电离室^[1-7]。但有关大面积源制备技术, 只有少数作者^[2-5, 7-9]给出了简单程序: 样品前处理, 用玛瑙研钵或球磨机磨碎, 高压气体喷涂或用手工涂刷制源。这种粉碎和喷涂制源程序既浪费样品, 又易交叉污染, 不易定量, 很难常规化。为此我们研制了新的制源方法, 并建立了样品中 α 核素的测定方法。我们的电离室^[10]需要制备 1400cm^2 的源。制源技术主要特点是超声波粉碎样品, 真空蒸发制源, 半机械化, 操作简便。本方法适于常规监测。

二、实验部分

1. 主要装置、设备和试剂

(1) 制源装置, 包括真空干燥箱 (自制), 真空泵 (2X—05型)。

1988年3月1日收到。

- (2) 超声波清洗机(H661型, 功率1kW)。
- (3) 显微镜, 放大1500倍。
- (4) 0.3%明胶-甲醛粘合剂。

2. 制源一般原理

原始样品经前处理变成溶液或固体,将固体颗粒度粉碎至小于 $1\mu\text{m}$,制成近似胶体溶液,用制源仪器使样品微粒均匀、牢固地粘在导电的底衬材料表面上,制成 $10^3\text{--}10^4\text{cm}^2$ 面积薄源。

3. 制源工艺流程和样品汤定

(1) **样品前处理** 将生物体和炭样品粉碎、炭化、灰化成不含碳的灰;土壤样品的灼烧以除去有机物;大体积水样品蒸干或渣;石质建筑材料、矿石等用球磨机粉碎,再用玛瑙研钵或玻璃研钵研磨成颗粒度约为 $5\mu\text{m}$ 的粉末。

(2) **超声波粉碎** 取一定量的样品粉末,放入500ml烧杯中,加入一定量水,放在超声波清洗机的清洗槽中,将样品颗粒再次粉碎到 $1\mu\text{m}$ 以下。

(3) **真空干燥制源** (A)将(2)步的样品溶液用超声波再粉碎1h以上。加入一定量的粘合剂,再加热到 40°C 以上,然后冷却到 $20^\circ\text{C}\text{--}30^\circ\text{C}$ 。(B)取一面喷铝的 $63\times 24\text{cm}^2$ 涤纶薄膜,用铅笔画界线,围面积为 $61\times 22\text{cm}^2$,用胶布把薄膜粘在磨光玻璃板上,将它放在干燥箱中的三角架上,用框式水平仪调节膜的水平。(C)用稀酒精擦洗涤纶膜的铝面,并在膜面上涂1ml 0.2%表面活性剂。将(A)步料液倒在膜上,形成均匀的液层。(D)在真空干燥箱内放一支温度计,装好真空干燥箱,抽真空,稍后打开红外灯,透过有机玻璃盖对液层加热,温度控制在 40°C 左右,经过5h,变成源。若不能对源及时测量,应将它放在箱内保存。

4. 测量和计算

将源装入大面积 α 屏栅电离室,一般测量30h后,描绘 α 谱图,确定核素种类,并按如下公式计算样品的总 α 和主要核素的比活度。

$$C = \frac{N}{60W\eta Pf}$$

式中 C ——样品比活度, Bq/g 或 Bq/l ; N ——峰的净计数率, 计数/min; W ——样品量, g或l; η ——屏栅电离室的探测效率, 48%; P ——核素的 α 射线分支比; f ——化学回收率, 99%。

三、实验结果和讨论

制备大面积 α 能谱源的基本要求是颗粒度、源的质量厚度、均匀性、牢固性、分辨率以及方法最低探测限等。

1. 超声波粉碎样品实验

将前处理过的样品放入500ml烧杯中,加入约170ml水,然后将烧杯放在清洗槽中,利用超声波的空化腐蚀作用粉碎样品,用显微镜检查颗粒度(抽取50个颗粒的平均值)。颗粒度

与粉碎时间的关系如图1所示。

由图1可以看出,超声波在不到20h能够将环境样品粉碎到 $1\mu\text{m}$ 以下。在相同时间内,易于粉碎的顺序为煤灰 $\rightarrow$ 赤泥水泥 $\rightarrow$ 白菜灰 $\rightarrow$ 黄土。白菜灰难粉碎是由于灼烧除碳变硬所致。图1中曲线开始下降很快,以后逐渐减慢,说明颗粒度越小越难粉碎。硬度越大,越不易粉碎。在水中粉碎的优点是能防止颗粒之间凝聚,利于变成胶体。

2. 真空干燥制源条件

(1) 明胶能把样品颗粒粘在底衬上,生成透明的薄膜,甲醛对源起交联加固作用。粘合剂用量保持在 $8.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下为宜,当样品量超过20mg,可以酌减。

(2) 样品溶液体积 当样品体积为150ml时,不能铺满 1400cm^2 膜面,以170ml为宜,超过此值10ml时,则干燥时间要超过1h,因此尽量减少体积。

(3) 温度影响 A. 样品溶液温度在 20°C 以上,才能倒在涤纶膜上,但在冬季室温 14°C 以下时,若膜的温度同室温一样,倒入 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 的样品溶液,就使膜变得不平了。这需要预先把膜升温到 18°C 以上,再倒入 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 的样品溶液。若在恒温室内作源就更理想了。B. 真空干燥时,在红外灯下加热,源面上的温度以 $30\sim 45^\circ\text{C}$ 为宜,温度再高会使膜变黑,有时源面还会出现“鱼鳞”现象。

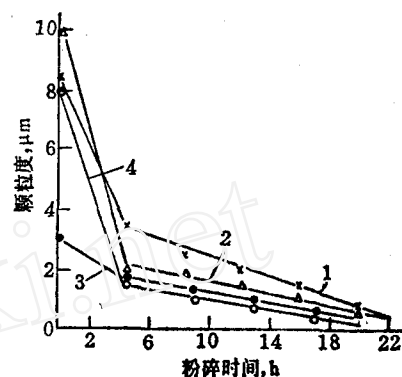


图1 颗粒度与粉碎时间的关系

1——黄土; 2——白菜灰; 3——赤泥水泥;
4——煤灰。

3. 源的质量厚度

它是指样品质量加0.3%粘合剂质量,再加1ml 0.2%表面活性剂质量之和,除以源面积。用作 α 能谱分析用的源,其质量厚度不应超过 $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

4. 源均匀性的测定

为了测定大面积源的均匀性,作了如下检验。取43mg核桃灰,加入 $5\text{ml}^{239}\text{Pu}$ 放射性溶液,4ml粘合剂,按制源工艺流程制备了 1342cm^2 源,质量厚度为 $42\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。将大源剪成80个小方块,在 $\phi 50\text{mm}$ 的 α 探头上测量各小方块的计数率,其相对标准偏差为9.5%作为源的不均匀性指标。大面积源不均匀性分布示于图2。

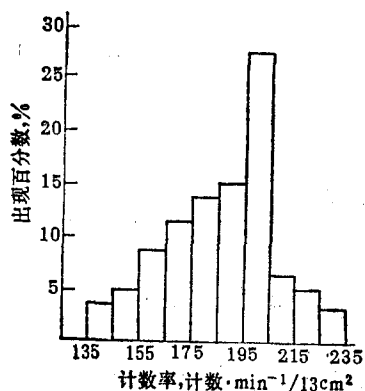


图2 大面积源不均匀性分布

5. 源的能量分辨率

我们按制源工艺流程,用不同的样品,不同的质量厚度制成的大面积源,并对其作了测定。样品中主要核素和分辨率列入表2。

由表2可知,所测的6种14个样品的分辨率在 $(0.7\sim 2)\%$

表2 样品中主要核素和分辨率

样品名称	质量厚度, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	测量时间, h	核素数目, 个	主峰核素	分辨率,	
					keV	%
唐山混凝土	62	30	13	^{223}Ra	48	0.8
北京灰沙砖	66	30	7	^{212}Th	57	1.1
广东红砖	54	30	9	^{223}Ra	42	0.7
河南红砖	54	26	13	^{231}Th	69	1.5
长春红砖	53	29	8	^{212}Bi	47	0.8
南京右雄砖	61	28	9	^{234}U	46	1.0
长沙水泥	71	31	13	^{228}Th	40	1.0
301净化废水	46	30	7	^{233}U	88	2.0
辽宁水泥	51	32	13	^{234}U	40	0.8
小干河土壤	55	31	11	^{226}Ra	32	0.7
4#赤泥水泥	44	30	10	^{223}Ra	62	1.1
北京发电厂煤	63	30	13	^{231}U	66	1.4
20#楼茶炉煤	61	30	10	^{224}Ra	51	0.9
铝土(3#赤泥)	40	30	10	^{23}Th	67	1.4

之间, 平均值为1.1%。这值与文献[2—5, 7, 8]的值相近。表中有些样品的分辨率和源的厚度之所以没有对应关系或分辨率较差, 可能是颗粒度较大所致。

6. 源的牢固性

源的牢固性有如下两种方法进行检验。

(i) 向生物灰中加入 ^{239}Pu 放射性, 按制源工艺流程制成源。剪下3片有代表性的, 面积各为 16cm^2 , 在 $\phi 50\text{mm}$ 的 α 探测器上测量其活度后, 模拟取源, 卷成筒, 抽真空, 充气等测量过程后, 在同样条件下, 再测量源的活度, 结果列入表3。

表3 源牢固性的检验结果

样品名称	质量厚度, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	装源前, 源计数率, 计数/min	装源后, 源计数率, 计数/min	相对偏差*, %
白菜灰I	62	98	96	-2.0
白菜灰II	60	326	325	-0.3
萝卜灰	114	143	147	+2.8
核桃灰	42	169	172	+1.8
	42	178	182	+2.2
	42	174	178	+2.3

* 总计数 10^4 次。

由表3可见, 检验源牢固性计数率的相对标准偏差的代数和平均值为+1.1%, 误差为正, 约等于样品总计数的相对偏差, 这说明源是牢固的。

(2) 在用大面积 α 屏栅电离室测量了23个样品和两种标准 α 源(比活度范围为 $3\sim 9.3\text{Bq/g}$)后, 又对比测量了7次源的空白底衬和仪器本底, 均未发现仪器本底有明显升高, 这说明源未脱落, 牢固性是好的。

源在干燥的盒子中存放半年或在半真空中存放几年还能重复测量。若有湿气，源就易变色，导致不均匀，就不能使用了。

7. 样品测定方法全程回收率

用本方法测定了钍标准矿粉-GT81-2；铀-钍平衡矿粉-PX82-2（核工业部三所产品），结果列入表4。

表4 样品测定方法全程回收率

钍标准矿粉中 ^{232}Th 量, $\times 10^{-4}\text{g/g}$	5.83	5.82	5.83	5.83
铀钍标准矿粉中 ^{234}U 量, $\times 10^{-4}\text{g/g}$				1.36
测得钍标准中 ^{232}Th 量, $\times 10^{-4}\text{g/g}$	5.53	5.95	5.81	5.42
测得铀标准中 ^{234}U 量, $\times 10^{-4}\text{g/g}$				1.44
全程回收率, %	95.0	102	99.7	94.0
平均值和标准偏差, %			99.1 $\pm$ 4.6	105

由表4看到方法全程回收率为 $99.1 \pm 4.6\%$ 。

8. 方法最低可探测限

根据本文计算公式的参数：回收率99%，仪器探测效率48%，样品重量0.13g，分支比为1，仪器加试剂本底（在5MeV处50keV内）为0.1计数/h，测量30h，计算出本方法最低可探测限为 $6.7 \times 10^{-4}\text{Bq/g}$ （固体）及 10^{-5}Bq/l （水）。

四、样品的测定

用本方法测定了生物、土壤、水、人便以及建材中的 α 放射性含量和 α 谱图（详见文献[11]）。我们又作了国际上的两种样品，共作了7种类型样品的大面积源。图3是小干河泥土样II的 α 谱图，表5给出了该样品的总 α 和单个核素的比活度。图4为斯里兰卡国植物（Tpomea）灰样 α 谱和比活度。

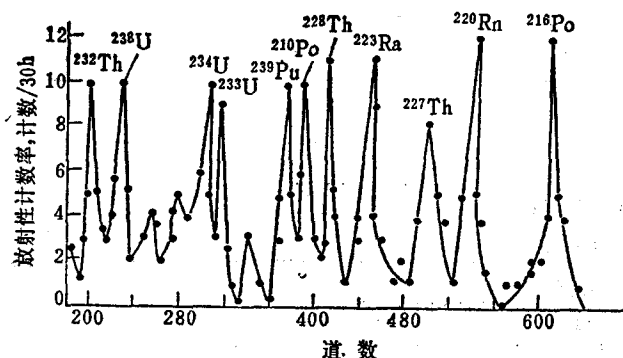


图3 小干河泥土样II的 α 谱

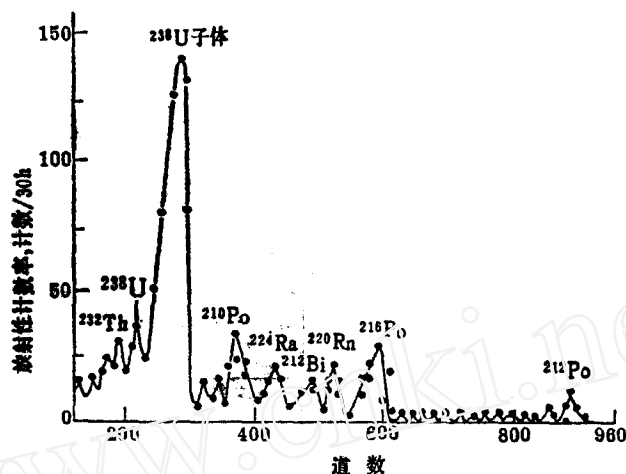


图4 斯里兰卡植物 (Tpomea) 灰样 α 谱
总 α 放射性 (3—9MeV) 3.48Bq/g (U+子体, 1.83Bq/g, Th+子体, 1.65Bq/g); 6.6keV/道。

表5 小于河泥土样II的 α 比活度*

核 素	^{210}Po	^{233}U	^{234}U	^{235}U	^{232}Th	^{220}Rn	^{231}Th	^{239}Pu	^{223}Ra	^{228}Th	^{210}Po
比活度, $\times 10^{-2}\text{Bq/g}$	1.2	0.33	0.48	0.56	0.33	1.1	0.85	0.59	0.96	0.44	0.44

* 总 α 比活度为0.31Bq/g (3—9MeV道宽)。

从图3, 4和表5可看出, 本方法能测出环境等样品中多种 α 核素的比活度和总 α 比活度, 环境样品中主要含有天然铀、钍、钍及其子体的 α 辐射体和人工 α 辐射体。

用本方法还测定了钍标准矿粉中 ^{232}Th 含量(表4), 与标称值的偏差为2.6%, 小于标称值的偏差 (<3%), 证明方法可靠。国际原子能机构(IAEA)标准物质 (IAEA/Soil-6)的检验结果列入表6。

表6 IAEA标准物质的测定

核 素	IAEA值, $\times 10^{-2}\text{Bq/g}$	可信范围值, $\times 10^{-2}\text{Bq/g}$	本方法值, $\times 10^{-2}\text{Bq/g}$	相对偏差, %
^{239}Pu	0.10	0.096—0.11	0.093	7.0
^{226}Ra	8.0	7.0—9.3	7.9	1.3

由表6可看出, 本方法测定值与IAEA值一致。

五、结束语

研制的大面积 α 能谱分析用薄源的指标是: 湿样品颗粒度 $\leq 1\mu\text{m}$, 牢固度能满足测量要求。源不均匀性<9.5%, 分辨率(对 ^{241}Am)为1.1%。本方法优点是制源流程半机械化。样品不易交叉污染, 省样品, 易定量, 基本不损失核素。本方法全程回收率为99.1%, 最低探测限为 $6.7 \times 10^{-4}\text{Bq/g}$ (固体), 能给出总 α 和同时给出10多个核素的比活度。

本方法与国外制源方法不同的是: 用超声波清洗机粉碎样品, 真空干燥制源, 用明胶、甲

醛作粘合剂等,还研制了新的制源流程,制得源的指标比较先进。

参 考 文 献

- [1] 刘书田,核技术, 4, 1 (1980)。
- [2] Mayneord, W.V. et al., *Nature*, 4687, 667 (1959)。
- [3] Hill, C.P., *Nucl.Instr.Methods*, 12, 299 (1961)。
- [4] Hill, C.P., *Health Physics*, 9, 91 (1962)。
- [5] Osborne, R.V. et al., *Nucl.Instr.Methods*, 29, 101 (1964)。
- [6] Kikuchi, J. et al., *Nucl.Instr.Methods*, 99, 469 (1972)。
- [7] Christer Högborg, S.A. et al., *Nucl.Instr.Methods*, 113, 4, 573 (1973)。
- [8] Šaro, Š. et al., *Radiochem.Radioanal.Letters*, 52 (4), 249 (1982)。
- [9] Hill, C.P., *Health Physics*, 2, 17 (1961)。
- [10] 夏益华等,辐射防护, (3), 173 (1985)。
- [11] 刘玉莲等,环境辐射水平与评价,第二次全国辐射水平与评价学术交流会资料选编,中国核学会辐射防护学会出版,1984年,第93页。

THE PREPARATION OF LARGE AREA AND LOW LEVEL α -SPECTROMETRIC SOURCE AND THE DETERMINATION OF SAMPLES CONTAINING α -NUCLIDES

LI SHUTANG YANG DATING LIU YULIAN XIA YIHUA

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

ABSTRACT

The technological process of preparing 1400 cm^2 α -spectrometric source and method of determination of α -nuclides in samples are described. This process includes the pretreatment of samples, the grounding of samples to near colloidal solution by supersonic breaker and the sticking of the sample micro-particles on aluminized polyester film in vacuum drying oven. The wet particle size is $1 \mu\text{m}$, the non-evenness—9.5%. The source is firm enough to meet the requirement. The resolution is 70 keV (for $70 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, ^{241}Am). One sample can be prepared in 8 hours. This process is low in cost.

The procedure of determination of samples containing α -nuclides is given. The recovery of the whole procedure is 99.1%. The detection limit of the method is $7 \times 10^{-4} \text{ Bq/g}$ (solid). The spectrogram and specific activity of seven kinds of samples have been determined. The results of the standard soil material of IAEA analyzed are in agreement with the data.

Key words Radioactive source, α -Nuclides, Radiochemistry analysis.