

文章编号:0253-9950(2009)04-0202-04

# 韧致辐射法同时测量 $^{90}\text{Sr}$ 和 $^{90}\text{Y}$

孙宏清,丁有钱,杨志红,张生栋,崔安智

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

**摘要:**本工作提出了用韧致辐射法同时测量样品中 $^{90}\text{Sr}$ 和 $^{90}\text{Y}$ 的设想。采用二(2-乙基己基)磷酸萃取制备无 $^{90}\text{Y}$ 的 $^{90}\text{Sr}$ 溶液,应用阱型 NaI(Tl)探测器进行跟踪测量,得到 $^{90}\text{Sr}$ 与 $^{90}\text{Y}$ 探测效率比 $k$ 。根据 $k$ 值,跟踪测量未知样品,可以得到样品中 $^{90}\text{Sr}$ 和 $^{90}\text{Y}$ 的量。因此可以直接用 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ 作为 $^{90}\text{Y}$ 的示踪剂。

**关键词:**示踪剂;韧致辐射;Sr-Y;二(2-乙基己基)磷酸

中图分类号:TL922 文献标志码:A

## Simultaneous Measurement of $^{90}\text{Sr}$ and $^{90}\text{Y}$ by Measuring Their Bremsstrahlung

SUN Hong-qing, DING You-qian, YANG Zhi-hong, ZHANG Sheng-dong, CUI An-zhi

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China

**Abstract:** An effective method is found that  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Y}$  can be measured by measuring the bremsstrahlung produced in a  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Y}$  sample. According to the metrical principle, the detection efficiency ratio  $k$  of  $^{90}\text{Y}$  to  $^{90}\text{Sr}$  is obtained by measuring a  $^{90}\text{Sr}$  sample from which  $^{90}\text{Y}$  has been removed by extraction of  $^{90}\text{Y}$  with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP). The results indicate that the simultaneous measurement of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Y}$  is feasible and  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  can be directly used as the tracer of  $^{90}\text{Y}$ .

**Key words:** tracer; bremsstrahlung; Sr-Y; HDEHP

放化分离工作中常常需要使用 $^{90}\text{Y}$ 的放射性示踪剂,然而 $^{90}\text{Y}$ 的放射性同位素绝大多数寿命很短,只有 $^{88}\text{Y}$ ( $T_{1/2}=108\text{ d}$ )和 $^{91}\text{Y}$ ( $T_{1/2}=58.5\text{ d}$ )寿命较长,但生产比较困难。 $^{88}\text{Y}$ 要用 $^{88}\text{Sr}$ 的加速器带电粒子核反应或 $^{89}\text{Y}(n, 2n)$ 反应产生; $^{91}\text{Y}$ 只能通过重核裂变产生。较为复杂的生产流程使它们的应用受到限制。

$^{90}\text{Y}$ 是长寿命核素 $^{90}\text{Sr}$ ( $T_{1/2}=28.78\text{ a}$ )的子体,可从长寿命 $^{90}\text{Sr}$ 的衰变中不断得到,但它的寿命只有 $64.1\text{ h}$ ,作为放射性示踪剂从母体 $^{90}\text{Sr}$ 中

提取后为了保持其适当的活度,不宜长时间保存。若能在 $^{90}\text{Sr}$ 和 $^{90}\text{Y}$ 共存的情况下,准确测定 $^{90}\text{Y}$ ,那就可用 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ 作为 $^{90}\text{Y}$ 的放射性示踪剂,将给有关 $^{90}\text{Y}$ 的放化测量带来很大方便。国内外利用韧致辐射法测量 $^{90}\text{Sr}$ 已有多人研究<sup>[1-6]</sup>,他们都是利用 $^{90}\text{Sr}$ 的子体 $^{90}\text{Y}$ 的高能 $\beta$ 射线能产生强的韧致辐射,并在 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ 放射性衰变平衡下测量 $^{90}\text{Sr}$ 。本工作拟利用韧致辐射测量法,基于 $^{90}\text{Sr}$ 和 $^{90}\text{Y}$ 的 $\beta$ 射线能量的不同产生的韧致辐射能量的差异,在一定条件下只测量 $^{90}\text{Y}$ 而不受 $^{90}\text{Sr}$ 的干

扰或能同时给出样品中<sup>90</sup>Sr和<sup>90</sup>Y各自的含量。

$$C_1^0 = a + b. \quad (7)$$

## 1 实验部分

又  $a = C_1^0(1+k)$ , 得到

$$k = \frac{a}{a+b} - 1 = \frac{-b}{a+b}. \quad (8)$$

### 1.1 仪器与试剂

HDEHP, 北京化工冶金研究院, 铜盐沉淀法纯化<sup>[7]</sup>; 二甲苯, 分析纯, 北京化工厂; <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 溶液, 中国原子能科学研究院同位素研究所提供; 阱型 NaI(Tl)  $\gamma$  谱仪, ADC 为 20~1 024 道, 能量范围 10~2 000 keV, 美国 ORTEC 公司; 800 型离心机, 上海手术器械十厂。

## 2 结果与讨论

### 1.2 测量原理

<sup>90</sup>Sr 和<sup>90</sup>Y 发射的  $\beta$  粒子能量分别为 0.546, 2.28 MeV, 根据韧致辐射理论<sup>[8]</sup>, 初始能量为  $E$  的电子所辐射的总能量正比于  $E^2$ , 因为<sup>90</sup>Sr和<sup>90</sup>Y 的  $\beta$  能量相差很大, 它们产生的韧致辐射能量将相差更大, 从而在不同能区对<sup>90</sup>Sr 和<sup>90</sup>Y 的探测效率有明显的不同, 使经预先刻度的仪器分别测出<sup>90</sup>Sr 和<sup>90</sup>Y 成为可能。

### 2.1 初始时刻只含<sup>90</sup>Sr 不含<sup>90</sup>Y 样品的制备及其鉴定

文献<sup>[9]</sup>证明, 在低酸下使用 HDEHP 萃取 <sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 时, Y 的分配系数较高, 而 Sr 很少被萃取。连续进行多次萃取, 将保障水相中<sup>90</sup>Y 的初始含量可以忽略或说其为 0。

根据放射性母子体衰变公式,  $t$  时刻, 含<sup>90</sup>Sr 和<sup>90</sup>Y 样品的放射性总活度  $A$  应由它们各自的活度组成:

$$A = A_1 + A_2. \quad (1)$$

式中,  $A_1$ ,  $A_2$  分别为<sup>90</sup>Sr, <sup>90</sup>Y 的放射性活度。

本试验参考文献<sup>[9]</sup>, 在萃取管中加 6.0 mL 0.5 mol/L HCl, 加入一定量的<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 溶液, 再加入 2.0 mL 0.75 mol/L HDEHP-二甲苯, 振荡 2 min 后离心分相(记录分相零时刻), 从中取出 1.4 mL 水相溶液放入  $\gamma$  测量管中, 用阱型 NaI(Tl)  $\gamma$  谱仪跟踪测量。

将剩余水相转移到另一萃取管中, 再加 2.0 mL 0.75 mol/L HDEHP-二甲苯, 振荡、离心, 如上所述, 重复萃取 4 次, 共取 4 个水相样品在阱型 NaI(Tl)  $\gamma$  谱仪上分别在 4 d 内跟踪测量 10 次。随着时间的推移, 样品中<sup>90</sup>Y 的含量不断增加。拟合样品总计数率  $C$  与  $e^{-\lambda_2 t}$  的关系曲线示于图 1。从图 1 可看出, 水相 2, 3 和 4 的直线几乎重合, 但与水相 1 的直线有明显偏离, 该结果说明水相 2, 3 和 4 的成分一样, 表明第二次萃取后水相中的  $A_2^0$  (<sup>90</sup>Y) 已趋于 0, <sup>90</sup>Sr 几乎不被萃取, 2, 3, 4 次萃取后, 水相中<sup>90</sup>Sr 的含量变化很小。

由于母体核素<sup>90</sup>Sr 的半衰期长达 28.78 a, 在实验的分析时间内可以认为其活度不变; 子体核素<sup>90</sup>Y 的半衰期远小于<sup>90</sup>Sr 的半衰期, 即  $\lambda_2 \gg \lambda_1$ 。因此, 放射性的总活度为:

$$A = A_1^0 + A_1^0(1 - e^{-\lambda_2 t}) + A_2^0 e^{-\lambda_2 t}. \quad (2)$$

式中,  $A_1^0(1 - e^{-\lambda_2 t})$ , 样品中由<sup>90</sup>Sr 生成<sup>90</sup>Y 的部分;  $A_2^0 e^{-\lambda_2 t}$ , 样品中<sup>90</sup>Y 衰变的部分。

为了对<sup>90</sup>Y 的韧致辐射能谱有一个直观的概念, 图 2 给出了水相 2 在阱型 NaI(Tl)  $\gamma$  谱仪上第 10 次测量的韧致辐射能谱图。

设仪器对<sup>90</sup>Sr 和<sup>90</sup>Y 的韧致辐射探测效率分别为  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$ , 则测得样品的总计数率  $C$  应由下式表示:

$$C = A_1^0 \epsilon_1 + A_1^0 \epsilon_2(1 - e^{-\lambda_2 t}) + A_2^0 \epsilon_2 e^{-\lambda_2 t}. \quad (3)$$

$$C = C_1^0 + C_1^0(\epsilon_2/\epsilon_1)(1 - e^{-\lambda_2 t}) + C_2^0 e^{-\lambda_2 t}. \quad (4)$$

令  $k = \epsilon_2/\epsilon_1$ , 则有

$$C = C_1^0 + kC_1^0(1 - e^{-\lambda_2 t}) + C_2^0 e^{-\lambda_2 t}. \quad (5)$$

$$C = C_1^0(1+k) + (C_2^0 - kC_1^0)e^{-\lambda_2 t}. \quad (6)$$

以  $C$  对  $e^{-\lambda_2 t}$  作图, 得到截距  $a = C_1^0(1+k)$ 、斜率  $b = C_2^0 - kC_1^0$  的直线。只要能够测出<sup>90</sup>Y 对<sup>90</sup>Sr 的效率比值  $k$ , 即可求出分离后任意时刻  $t$  样品中的  $C_1^0$  和  $C_2^0$ 。

### 2.2 不同能量阈值的分析结果

<sup>90</sup>Sr 产生的韧致辐射能量远远低于<sup>90</sup>Y 产生的韧致辐射能量, 即<sup>90</sup>Sr 产生的韧致辐射应在韧致辐射能谱的低能区, 若对其能谱设置一个能量阈值, <sup>90</sup>Sr 的效率将大大下降, 随着阈值的提高, <sup>90</sup>Sr 效率的降低要比<sup>90</sup>Y 效率的降低快得多; 甚至当阈值提高到一定程度时, <sup>90</sup>Sr 的效率将降为 0。根据这种思路, 将测得的 2, 3, 4 号水相样品的数据在不同能量阈值下进行处理, 2 号水相样品不同阈值下计数率  $C$  与  $e^{-\lambda_2 t}$  的关系曲线示于图 3。从图 3 可以看出, 不同能量阈值下的截距  $a$  和斜率  $b$  不一样, 说明选择不同能量阈值下探测效率比  $k$  值不同。

制备一个样品使其初始时刻  $A_2^0 = 0$ , 即该样品初始时刻只含<sup>90</sup>Sr 而不含<sup>90</sup>Y, 又能证明  $A_2^0$  确实等于 0, 跟踪测量该样品, 得到  $a$  和  $b$  值, 利用  $a+b = C_1^0 + C_2^0$ , 其中  $C_2^0 = 0$ , 得

将水相 2, 3, 4 的计数率与  $e^{-\lambda_2 t}$  拟合得到的

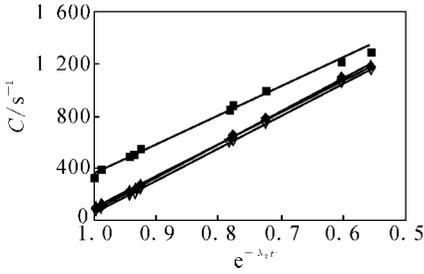
图 1 全能谱的  $C-e^{-\lambda_2 t}$  关系曲线

Fig. 1 Curves of  $C$  against  $e^{-\lambda_2 t}$  for bremsstrahlung from the full spectrum

- 水相(Phase)1,  $y=2\ 544.8-2\ 170.9x$ ,  
 $r=-0.997\ 7$ ,  $s_r=24.95$ ;
- ▲——水相(Phase)2,  $y=2\ 564.78-2\ 471.07x$ ,  
 $r=-0.999\ 8$ ,  $s_r=8.31$ ;
- ▽——水相(Phase)3,  $y=2\ 566.89-2\ 498.18x$ ,  
 $r=-0.999\ 2$ ,  $s_r=16.45$ ;
- ◆——水相(Phase)4,  $y=2\ 593.99-2\ 513.99x$ ,  
 $r=-0.999\ 5$ ,  $s_r=13.98$

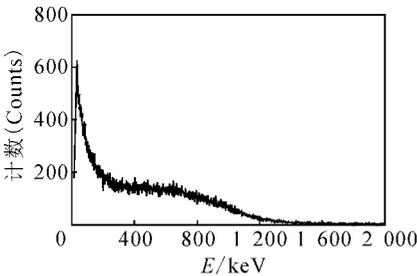
图 2 水相 2 在阱型 NaI(Tl) $\gamma$  谱仪上的韧致辐射能谱

Fig. 2 Bremsstrahlung spectrum of aqueous phase 2 with NaI(Tl) spectrometer

$a$  和  $b$  按式(8)计算出  $k$  值,结果列于表 1。从表 1 可看出,  $k$  随能谱能量阈值的提高而增大,这是因为  $^{90}\text{Sr}$  的辐射能量要比  $^{90}\text{Y}$  的低得多,当能谱能量阈提高时,会把绝大部分  $^{90}\text{Sr}$  的辐射计数卡掉,使其效率大大降低,而  $^{90}\text{Y}$  的效率降低少得多,因而  $k$  大大增加。当能谱能量阈增至 150 keV 时,  $k$  值很大,即  $^{90}\text{Sr}$  的探测效率很低,阈值再提高时,  $^{90}\text{Sr}$  的探测效率降为 0,  $k$  值将无意义。

依据上述结果,用阱型 NaI(Tl)  $\gamma$  谱仪跟踪测量样品,根据不同需求,可对数据作不同处理:

1) 若只关心  $^{90}\text{Y}$ , 可设阈值大于 150 keV,  $^{90}\text{Sr}$  的探测效率为 0, 即  $C-e^{-\lambda_2 t}$  拟合关系曲线的斜率  $b=C_2^0-kC_1^0$  中的  $C_1^0$  为 0, 则  $b=C_2^0$ ;

2) 若想同时得到  $^{90}\text{Sr}$  和  $^{90}\text{Y}$  的结果, 则设阈值为 10 keV, 根据  $C-e^{-\lambda_2 t}$  拟合关系曲线的截距

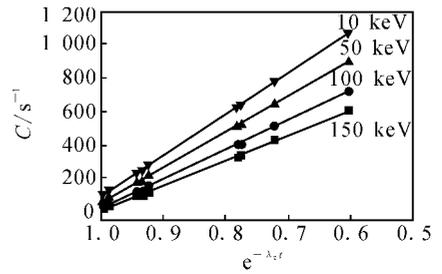
图 3 水相 2 在不同能量限下的  $C-e^{-\lambda_2 t}$  关系曲线

Fig. 3 Curves of  $C$  against  $e^{-\lambda_2 t}$  for aqueous phase 2, measured under different threshold

$a=C_1^0(1+k)$ , 斜率  $b=C_2^0-kC_1^0$ , 和已刻度好的  $k$  值, 可算得  $C_1^0$  和  $C_2^0$ , 即  $^{90}\text{Sr}$  和  $^{90}\text{Y}$  各自含量;

3) 若只关心  $^{90}\text{Sr}$  的量, 截距  $a$  是  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  达到平衡时的计数率, 它可以代表  $^{90}\text{Sr}$  的量, 且与  $k$  值无关, 只要跟踪  $^{90}\text{Y}$  大约 1 个半衰期, 即可得到较好的拟合曲线, 不必等  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  平衡后再测量, 这样可大大缩短取得  $^{90}\text{Sr}$  数据的时间。

### 2.3 $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ 如何用作 Y 的示踪剂

当研究 Y 的化学行为时, 可直接加入  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  作为 Y 的示踪剂, 只是在测量各个化学流分中 Y 的含量时, 因为样品中可能存在  $^{90}\text{Sr}$ , 必须跟踪测量, 并如上节 1) 的方法处理即可。

若测量未知样品, 需用到  $k$  值, 则要求样品的测量条件和刻度  $k$  值时的条件(包括介质溶液)相一致, 如果韧致辐射探测效率与介质溶液关系不大, 即  $k$  值与介质溶液关系不大, 则在某一条件下刻度的  $k$  值可用于不同介质样品的测量。

在化学行为研究中, 经常会用到不同浓度的 HCl 和  $\text{HNO}_3$ , 因此, 研究了不同浓度的 HCl 和  $\text{HNO}_3$  对韧致辐射探测效率的影响。在不同浓度 HCl (0.1, 3, 6, 12 mol/L) 介质和  $\text{HNO}_3$  (0.1, 4, 8, 16 mol/L) 介质中分别滴一定量的  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  溶液, 在阱型 NaI(Tl)  $\gamma$  谱仪上进行测量, 结果列于表 2。表 2 结果表明, 在不同浓度的 HCl 介质中,  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  放射性溶液的比强度随 HCl 浓度的增加略有增加; 而在  $\text{HNO}_3$  介质中,  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  放射性溶液的比强度随  $\text{HNO}_3$  浓度的增加略有减少; 2 种介质中放射性溶液的比强度变化趋势不同, 原因尚不清楚, 这有待进一步研究。但改变幅度并不大, 其总平均值为  $8.91(1 \pm 3.5\%) / (\text{s} \cdot \text{mg})$  ( $n=8$ ), 不确定度为 3.5%, 在此不确定度范围内, 测得的  $k$  值可适用于这些介质的样品中。这将给实际应用带来方便。

表 1 *k* 值的计算结果  
Table 1 Results of *k*

<i>E</i>	水相 (Aqueous phase)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i>
10 keV	2	2 565	-2 471	31
	3	2 567	-2 498	
	4	2 594	-2 514	
		(2 575(1±0.63%))	(-2 494(1±0.87%))	
50 keV	2	2 172	-2 118	51
	3	2 177	-2 145	
	4	2 185	-2 147	
		(2 178(1±0.30%))	(-2 137(1±0.76%))	
100 keV	2	1 784	-1 760	137
	3	1 787	-1 782	
	4	1 778	-1 769	
		(1 783(1±0.25%))	(-1 170(1±0.95%))	
150 keV	2	1 510	-1 498	864
	3	1 512	-1 517	
	4	1 496	-1 498	
		(1 506(1±0.58%))	(-1 504(1±0.72%))	

注 (Note): 括号中数据为  $\bar{x}(1 \pm s_r)$  (The data in parentheses are  $\bar{x}(1 \pm s_r)$ )

### 3 结 论

依据<sup>90</sup>Sr 和<sup>90</sup>Y 的 β 射线能量差别大、因而其韧致辐射能量差别更大的原理,设想并实现了用韧致辐射法测量<sup>90</sup>Sr 和<sup>90</sup>Y 样品,分别给出其中各自的含量。因此,可用<sup>90</sup>Sr-<sup>90</sup>Y 作为 Y 的示踪剂,这将对研究 Y 的化学行为带来很大方便。韧致辐射影响因素比较复杂,不同介质中,对韧致辐射的探测效率不同,这有待进一步研究。

表 2 样品介质对韧致辐射效率的影响

Table 2 Relation between medium and efficiency of bremsstrahlung

样品介质 (Medium)	<i>c</i> /(mol · L <sup>-1</sup> )	比强度 (Specific intensity)/ (s <sup>-1</sup> · mg <sup>-1</sup> )
HCl	0.1	8.66
	3	9.00
	6	9.31
	12	9.34
HNO <sub>3</sub>	0.1	9.04
	4	8.67
	8	8.64
	16	8.58
		(8.91(1±3.5%))

注 (Note): 括号内数据为  $\bar{x}(1 \pm s_r)$  (The datum in parentheses is  $\bar{x}(1 \pm s_r)$ )

### 参考文献:

- [1] Olson D G. Health Physics Operational Monitoring[M]. Vol 1. Willis C A. [s.l.]: Gordon and Breach Science Publishers Inc., 1972: 689.
- [2] Brodzinski R L, Nielson H L. A Well Logging Technique for the in Situ Determination of <sup>90</sup>Sr[J]. Nucl Instrum Methods, 1980, 173: 299-301.
- [3] Wang C F, Yuan M C, Lee J H. Rapid Determination of <sup>90</sup>Sr by Compton Suppression Gamma-Ray Spectrometry[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1997, 223(1-2): 157-162.
- [4] Mietelski J W, Meczynski W. Application of a Low-Background Gamma-Ray Spectrometer to the Determination of <sup>90</sup>Sr[J]. Appl Radia Isot, 2000, 53: 121-126.
- [5] Mietelski J W. On a Pure Instrumented Method of <sup>90</sup>Sr Determination in Bone Samples[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2001, 250(3): 551-553.
- [6] 刘大鸣, 李大明, 郭景儒, 等. 韧致辐射测量法分析放射性废水中<sup>90</sup>Sr 含量[J]. 原子能科学技术, 1995, 29(6): 529-533.
- [7] 龙海燕, 陆熙炎. 高纯度二(2-乙基己基)磷酸的制备[J]. 原子能科学技术, 1964, 6: 153-156.
- [8] (南)M 姆拉杰诺维奇著. 放射性同位素和辐射物理学导论[M]. 王选廷等译. 北京: 原子能出版社, 1986: 132.
- [9] Healy T V. Rapid Solvent Extraction Methods for Fission Products Separator and Analysis[J]. Radiochem Acta, 1963, 2(2): 52.