

文章编号:0253-9950(2010)02-0070-06

液闪测量低能 β 核素的放射性活度

舒复君,张生栋,唐培家,孙宏清,马 鹏,梁小虎

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:为了测量缺乏标准溶液的低能弱 β 放射性样品的活度,采用分布在低能区(0~150 keV)的6种 β 核素(^3H 、 ^{241}Pu 、 ^{106}Ru 、 ^{63}Ni 、 ^{151}Sm 和 ^{14}C)的标准溶液刻度低本底液闪谱仪(Tricarb-3170)的探测效率。在此基础上,拟合出探测效率随淬灭指数和核素平均能量变化的三维曲面。对影响液闪测量的主要因素,如闪烁液、淬灭剂、介质、样品瓶、体积等进行了研究,确定了最佳测量条件。该方法刻度了仪器在整个低能区的探测效率,适用于所有低能 β 核素活度的快速准确测定。

关键词:低能 β 核素;放射性活度;探测效率刻度;液闪谱仪

中图分类号:TL812.2 **文献标志码:**A

Radioactivity Determination of Low Energy Beta-Nuclides by Liquid Scintillation Spectrometer

SHU Fu-jun, ZHANG Sheng-dong, TANG Pei-jia, SUN Hong-qing,
MA Peng, LIANG Xiao-hu

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

Abstract: In order to measure the radioactivity of pure beta-emitters, which are low energy, low level and lack of their standard solutions, an efficiency calibration method was developed by scaling the liquid scintillation spectrometer (LSA) with 6 low energy beta-nuclides. On the base of this method, a three-dimension surface on nuclides' average energy, quenching index and determining efficiency was fitted. Various factors possibly influencing the measurement of LSA were studied, such as scintillation fluids, quenched agents, medium, vials, volumes and so on, and the optimum conditions for LSA were obtained.

Key words: low energy β emitters; radioactivity; efficiency calibration; LSA

长寿命裂变产物核素是当前核化学研究的重点之一,是高放废物深地层处置潜在长期风险评价重点考虑的对象,也是与洁净核能系统相关的分离嬗变对象^[1]。很多长寿命裂变产物核素都是低能 β 发射体,它们的放射性活度测量面临量少、活度低、缺乏标准溶液等困难。在发射 γ 射线核

素的标准化基本解决之后, β 核素,尤其是低能 β 核素的标准化将成为放射性活度计量发展的新重点和新动向^[2]。因此,开展低能 β 核素放射性活度的测量方法研究具有重要的现实意义。

β 核素的放射性活度测量方法有液体闪烁法、流气式正比计数管法、内充气计数管法、符合

计数测量法及量热计测量等。与其它几种方法相比,液体闪烁法具有显著的优点,是测量纯 β 核素特别是低能 β 核素最具优势的技术之一。液闪测量具有灵敏度高、探测效率高、操作简便等优点,非常适合低能 β 核素弱放射性样品的测量。但是液闪测量不可避免的会遇到淬灭校正的问题,在测量过程中需要慎重考虑,本工作对影响液闪测量的因素进行了详细研究。

近年来,在测量低能纯 β 核素 ^{93}Zr ($E_{\beta\text{max}} = 60.6\text{ keV}$)、 ^{79}Se ($E_{\beta\text{max}} = 150.7\text{ keV}$) 的半衰期时^[3-4],由于没有待测核素的标准溶液,普遍采用效率近似代替的办法,分别用能量接近的 ^{63}Ni ($E_{\beta\text{max}} = 66.945\text{ keV}$)、 ^{14}C ($E_{\beta\text{max}} = 156.475\text{ keV}$) 的效率代替 ^{93}Zr 、 ^{79}Se 的效率来计算放射性活度。这种近似带来了较大的误差,致使半衰期的测量引入较大的不确定分量。本工作通过拟合内插法得到待测核素的探测效率,提出一种新的效率刻度方法,相比效率近似代替法,以提高测量精度。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

Tri-carb 3170 低本底液体闪烁谱仪,美国 Packard 公司;BP211D 型电子天平,德国 Satorius 公司,感量 10^{-5} g ;闪烁瓶:20 mL 低钾玻璃液闪瓶,20 mL 聚乙烯液闪瓶,美国 Packard 公司。

Ultima Gold,美国 Perkin-Elmer 公司,简称 U 闪烁液;Ultima Gold LLT,美国 Perkin-Elmer 公司,简称 L 闪烁液;Hisafe3,美国 Perkin-Elmer 公司,简称 H 闪烁液;二氧六环闪烁液,自制,1,4 二氧六环(1 L)+PPO(6 g)+POPOP(0.6 g)+萘(100 g),简称 D 闪烁液;甲苯曲拉通闪烁液,自制,二甲苯(666 mL)+PPO(5.5 g)+POPOP(0.1 g)+Triton X-100(333 mL),简称 T 闪烁液。

^{241}Pu 标准溶液,比活度 656.4 kBq/g (2007.6.1),扩展不确定度 3.7% ($k=3$), ^{106}Ru 标准溶液,比活度 6.819 MBq/g (2007.6.1),扩展不确定度 3.1% ($k=3$), ^{151}Sm 标准溶液,比活度 74.33 kBq/g (2007.6.1),扩展不确定度 3.1% ($k=3$),德国 Eckert&Ziegler 公司 IPL 实验室提供; ^{63}Ni 标准溶液,比活度 656.4 kBq/g (2007.1.22),扩展不确定度 2.2% ($k=2$),中国原子能科学研究院放射性计量测试部提供;氚水标准溶液,比活度 533 kBq/g (2008.5.8),扩展不确定度 5.0% ($k=2$),中国计量科学研究院提供。

水溶性 ^{14}C 标记化合物,活度标称值为 101 100/min (2006.7,10 片 ^{14}C 标记化合物的标称活度值相同,但是计数率偏差最大达到 1.8% ,说明它们的标称值并不可靠,用液闪绝对测量和西班牙能源环境技术研究中心/美国国家标准技术研究院的方法(CIEMAT/NIST 法)进行了重新测量,根据测量结果对它们的活度值进行了修正, ^{151}Sm 标准溶液的探测效率高达 110% ,不合常理,用简易效率示踪法、液闪绝对测量和 CIEMAT/NIST 法进行了重新测量,修正了 ^{151}Sm 标准溶液的比活度值。具体的测量过程和结果另文单独讨论,本文不做具体叙述),扩展不确定度 0.95% ($k=3$),美国 Perkin-Elmer 公司提供。其余化学试剂均为分析纯。

1.2 影响因素研究

1.2.1 闪烁液本底值和对 ^{63}Ni 的探测效率 往聚乙烯液闪瓶中,各加入 15 mL L、U、H、T 和 D 5 种闪烁液,分别于 $0\sim 2\text{ 000 keV}$ 窗宽下,测量 1 h,得到本底计数率。再向各瓶中准确称取稀释的 ^{63}Ni (664.14 Bq/g) 标准溶液,搅拌均匀,用 Tri-carb 3170 低本底液体闪烁谱仪测量得到样品的计数率(C),扣除本底值后,根据公式 $\epsilon = C/A$ 计算得到探测效率。

1.2.2 聚乙烯瓶和低钾玻璃瓶的探测效率 分别移取一定量稀释后的 ^{241}Pu (999.62 Bq/g)、 ^{63}Ni (664.14 Bq/g)、 ^{151}Sm (798.9 Bq/g) 标准溶液,加入到 20 mL 聚乙烯和低钾玻璃液闪瓶中,再各加入 15 mL L 闪烁液,用液体闪烁谱仪测量样品的计数率,扣除本底值后,计算得到 3 种核素的探测效率。

1.2.3 淬灭剂对探测效率的影响 往已知 ^{63}Ni 活度的 20 mL 聚乙烯液闪瓶中,分别加入 L、U、H、T、D 5 种闪烁液,再分别调节闪烁液和水的体积比、硝酸浓度、淬灭剂(CCl_4 , 甲基红(MR)或溴甲酚蓝(Bb))体积,用液体闪烁谱仪测量样品的净计数率,分别计算它们的探测效率。

1.2.4 计数体积对探测效率的影响 往已知 ^{63}Ni 活度的 20 mL 聚乙烯液闪瓶中,分别加入 $2\sim 18\text{ mL}$ 的 L 闪烁液,用液体闪烁谱仪测量样品的净计数率,分别计算它们的探测效率。

1.3 淬灭标准样品的制备和测量

1.3.1 淬灭剂用量的确定 分别以稀释后的 ^3H 、 ^{241}Pu 、 ^{106}Ru 、 ^{63}Ni 、 ^{151}Sm 、 ^{14}C 标准溶液做示踪剂,逐步改变淬灭剂(CCl_4)的用量,得到了淬灭-效率曲线中 10 个点均匀分布时淬灭剂的用量,列于表 1。

表 1 6 种核素标准淬灭系列中淬灭剂的用量
Table 1 Quenching agent volume in standard series

核素(Nuclides)	V(CCl ₄)/μL									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
³ H	0	15	36	60	86	115	150	185	250	320
²⁴¹ Pu	0	15	36	60	86	115	150	185	250	320
¹⁰⁶ Ru	0	17	42	70	110	150	190	225	260	320
⁶³ Ni	0	17	42	70	110	150	190	225	270	320
¹⁵¹ Sm	0	17	42	70	115	150	190	225	270	320
¹⁴ C	0	17	42	70	115	150	190	225	270	320

1.3.2 淬灭标准样品的测量 用小壶减重法称取一定量一级标准溶液(³H、²⁴¹Pu、¹⁰⁶Ru、⁶³Ni、¹⁵¹Sm)到 200 mL 烧杯中,再准确称取 168 mL L 闪烁液,用玻棒搅拌均匀,计算该闪烁液的比活度值。准备 13 个 20 mL 低钾玻璃液闪瓶,编号,各移取前面配制的闪烁液 12 mL 到液闪瓶,并添加至各瓶质量基本接近为止,记录各瓶闪烁液的质量,并计算它们的放射性活度,挑出其中偏离均值小于 2% 的 10 个备用。¹⁴C 的标准样品例外,只需将 10 片¹⁴C 标记化合物分别放入 20 mL 低钾玻璃液闪瓶中,各加入 12 mL L 闪烁液即可。将 6 种核素的标准样品按表 1 中确定的量依次加入淬灭剂,摇匀后液闪测量。

2 结果和讨论

2.1 液闪瓶的选择

实验结果表明,使用聚乙烯液闪瓶测量,²⁴¹Pu、⁶³Ni、¹⁵¹Sm 的探测效率比使用低钾玻璃液闪瓶测量的探测效率分别高 2.6%、2.15% 和 1.97%,说明聚乙烯液闪瓶的透光性要比低钾玻璃液闪瓶的高约 2%。考虑到聚乙烯液闪瓶

的化学稳定性较差,标准样品需要长期保存,在以后的实验中,标准样品都选用低钾玻璃液闪瓶保存。条件实验的样品,不需要长期保存,可以使用聚乙烯液闪瓶。但是,对于那些需要用标准样品校准的待测样,为了保证测量条件的一致性和结果的准确性,也必须使用低钾玻璃液闪瓶。

2.2 闪烁液的选择

图 1~3 分别给出了 5 种闪烁液中,⁶³Ni 的探测效率(η)随水相体积、硝酸浓度、1%甲基红乙醇溶液(MR)体积、4%溴甲酚蓝乙醇溶液(Bb)体积和四氯化碳体积变化的关系曲线。从图 1~3 可见,L 闪烁液的综合性最好,适合低能 β 弱放射性样品的测量。另外,L 闪烁液闪点高、可被生物降解、毒性也小,是最理想的闪烁液。

2.3 淬灭剂的选择

图 4 显示了在 L 闪烁液中,使用不同淬灭剂时,⁶³Ni 探测效率随外标准转换谱指数(淬灭指数 tSIE)变化的关系曲线。从图 4 可看出,CCl₄ 和硝酸淬灭的效率曲线基本重合,因为它们都属于化学淬灭。两种颜色淬灭剂(MR 和 Bb)的效率曲线

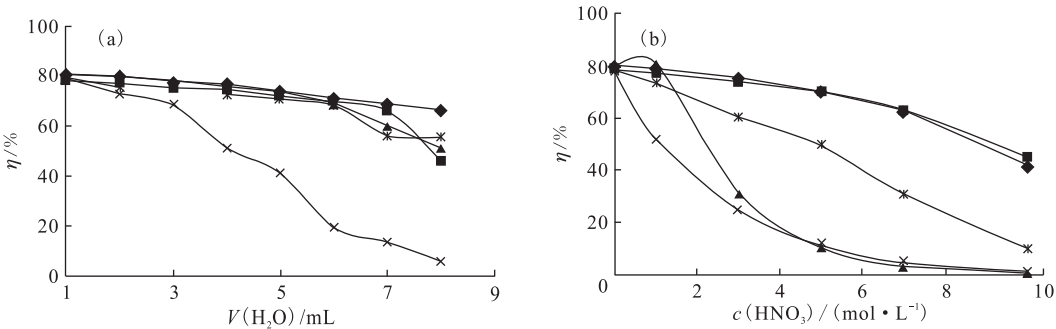


图 1 5 种闪烁液溶水能力(a)和抗硝酸能力(b)
Fig. 1 Water capacity(a) and acid resistance(b) of five kinds of cocktails
◆—L, ■—H, ▲—U, ×—D, *—T

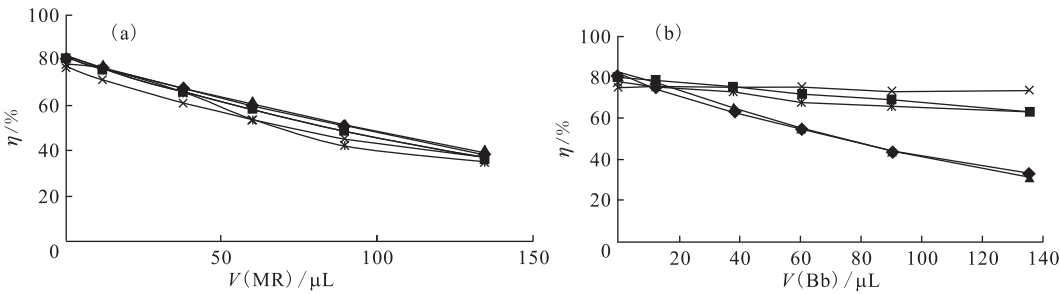


图 2 5 种闪烁液抗红色(a)和抗蓝色(b)淬灭能力
Fig. 2 Red(a) and blue(b) resistance of five kinds of cocktails

◆——L, ■——H, ▲——U, ×——D, *——T

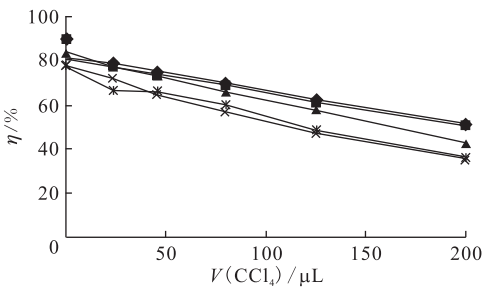


图 3 5 种闪烁液的抗 CCl_4 淬灭能力
Fig. 3 CCl_4 resistance of five kinds of cocktails

◆——L, ■——H, ▲——U, ×——D, *——T

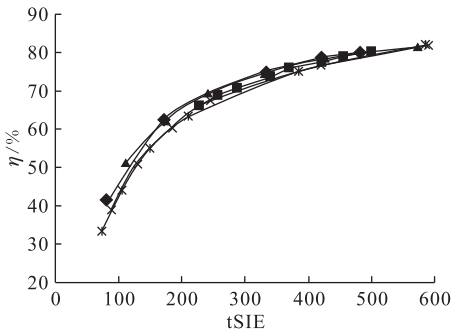


图 4 L 闪烁液中不同淬灭剂的淬灭-效率曲线
Fig. 4 Effects of quenching agent on quenching-efficiency curves in cocktail L

◆—— HNO_3 , ■—— H_2O , ▲—— CCl_4 , ×——MR, *——Bb

也基本重合。水介于它们之间,它同时具有相淬灭和稀释淬灭的作用。随着淬灭程度的增加,化学淬灭和颜色淬灭的差异也在变大。在典型的淬灭范围内($t\text{SIE}=200\sim500$),颜色淬灭比化学淬灭引起的探测效率约低 2%。

放化分离后样品的淬灭主要来自酸和水的淬灭。从图 4 可以看出,L 闪烁液中,酸、水(不超过闪烁液的容量)和 CCl_4 的淬灭-效率曲线基本重

合,偏差小于 1%。另外, CCl_4 不和闪烁液发生反应,便于标准淬灭系列样品的长期保存。因此,在标准样品中使用 CCl_4 作为淬灭剂,可以减少测量过程中因淬灭成分的差异引入的不确定度。

2.4 3 种酸淬灭能力的比较

图 5 显示了 L 闪烁液中, ^{63}Ni 探测效率随酸浓度变化的关系曲线。从图 5 可以看出,在 L 闪烁液中,硝酸的淬灭能力最强;硫酸和盐酸的浓度小于 6 mol/L 时,它们的淬灭能力相当;当浓度大于 6 mol/L 时,硫酸的淬灭能力强于盐酸。

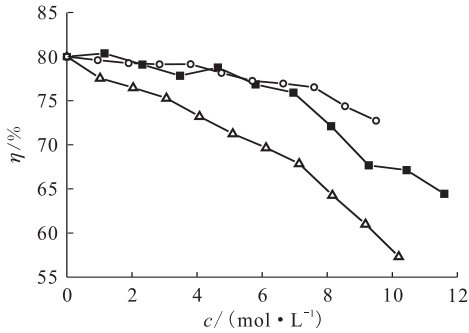


图 5 探测效率和 3 种酸浓度的关系
Fig. 5 Relationship between efficiency and acid concentration

△—— HNO_3 , ■—— H_2SO_4 , ○——HCl

2.5 体积效应

图 6 为计数体积和探测效率的关系。从图 6 可以看出,随着计数体积($V_{\text{cocktail}}+V_{\text{sample}}$)的增加(2 mL→8 mL),样品的探测效率随之逐渐增加;继续增加计数体积(8 mL→18 mL),样品的探测效率不再变化,稳定在 82% 左右。这个现象可以通过光电倍增管表面的相对量子效率能给予解释。随着计数体积的增加,闪烁样品逐步逼近光

电倍增管光阴极的中心,样品发出的荧光打在光电倍增管光阴极高灵敏区(光阴极中心)的几率变大,探测效率随之变大。从 8 mL→18 mL 时,闪烁样品都处于光电倍增管的中心区,灵敏度已经达到最大,探测效率不再增加。这就说明测量样品时,样品总的计数体积应控制在 8~18 mL。对探测效率而言这是最佳的体积范围。图 7 显示了光电倍增管光阴极表面典型的相对量子效率^[5]。

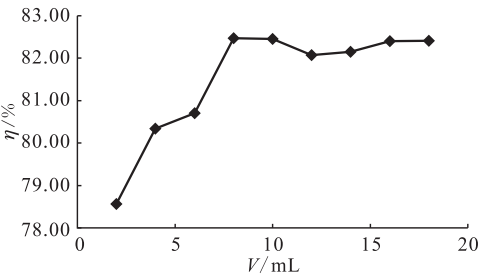


图 6 计数体积和探测效率的关系
Fig. 6 Relationship between counting volume and efficiency

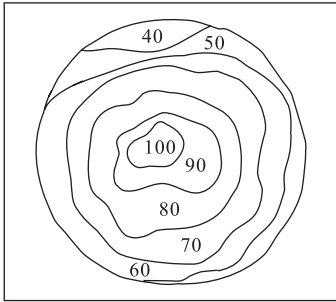


图 7 典型的光电倍增管表面相对量子效率示意图^[5]
Fig. 7 Plots of equal response areas of a typical photomultiplier tube^[5]

2.6 ¹⁰⁶Ru 中¹⁰⁶Rh 的计数率干扰及其消除

¹⁰⁶Ru 是一个纯 β 发射体,它的衰变子体 ¹⁰⁶Rh 的半衰期为 29.80 s,它们达到放射性衰变平衡只需 5 min。¹⁰⁶Rh β 射线的最大能量为 3.5 MeV,β 谱是连续谱,¹⁰⁶Rh 在低能区域也会产生计数,这将干扰 ¹⁰⁶Ru 的测量。¹⁰⁶Rh 的半衰期很短,不可能通过放化分离的方法除去 ¹⁰⁶Rh 的干扰。为了消除 ¹⁰⁶Rh 的干扰,我们采用了外推的办法。分别设置 40~2 000 keV,42~2 000 keV,44~2 000 keV,46~2 000 keV,48~2 000 keV 和 50~2 000 keV 六个计数区间(如图 8 所示,40、42、44、46、48、50 这 6 个下限值可以任意更改,但

为了保证外推的可靠性,必须减少外推的距离,因此这几个下限值不能过大),确保第一区间的下限值尽可能接近 ¹⁰⁶Ru 能谱的尾端,并且确保所有的 ¹⁰⁶Ru 计数都不能进入第一区间。以 ¹⁰⁶Rh 在这 6 个区间的计数率对各区间的下限作图,外推到下限为 0 时的计数率即为 ¹⁰⁶Rh 在 0~2 000 keV 的计数率(图 9),用外推得到的计数率减去 40~2 000 keV 的计数率即为 ¹⁰⁶Rh 在 0~40 keV 的干扰计数。

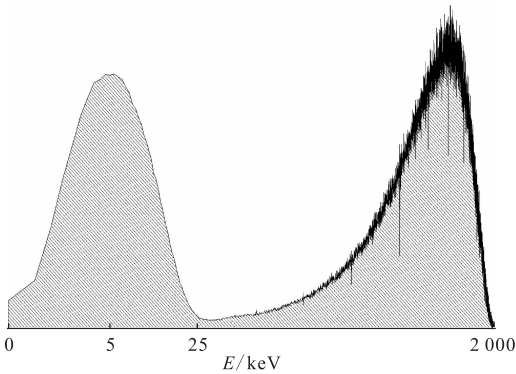


图 8 ¹⁰⁶Ru/¹⁰⁶Rh 的液闪谱
Fig. 8 Energy spectrum of ¹⁰⁶Ru/¹⁰⁶Rh in LSA

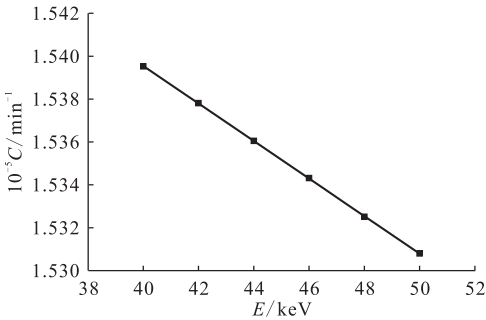


图 9 无淬灭样中¹⁰⁶Rh 甄别阈外推曲线
Fig. 9 Extrapolating plot of low limit in unquenched ¹⁰⁶Rh sample

2.7 效率刻度

用 Tri-carb 3170 低本底液体闪烁谱仪分别测量 1.3 节中制备的 ³H、²⁴¹Pu、¹⁰⁶Ru、⁶³Ni、¹⁵¹Sm 和 ¹⁴C 六个淬灭标准系列,以淬灭指数(tSIE)为横坐标,探测效率(¹⁰⁶Ru 的探测效率需要用 2.6 节中的方法扣除 ¹⁰⁶Rh 的干扰得到净计数率后再计算探测效率)为纵坐标作图,按照数学模型 $y=y_0+A_1e^{(-x/t_1)}+A_2e^{(-x/t_2)}$ 或 $y=y_0+A_1e^{(-x/t_1)}$,采用应用程序 Origin 7.5 进行最小二乘法拟合,得到图 10 所示的 6 条淬灭-效率曲线。再以 6 种

核素的 β 射线平均能量(平均能量根据公式 $\bar{E} = \int_0^{E_{\max}} f(E)E dE / \int_0^{E_{\max}} f(E) dE = 1$ 计算得到, 式中 $f(E)$ 为费米函数, 即 β 粒子的分布函数)、淬灭指数和探测效率为变量, 拟合得到了一个三维曲面(图 11)。对处于低能区的任何一个 β 发射体函数, 当它的平均能量已知时, 从图 11 都可以得到它的淬灭-效率曲线, 实现了整个低能区探测效率的刻度。

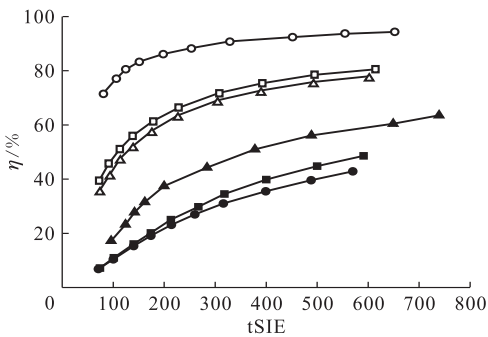


图 10 6 种核素的淬灭效率曲线
Fig. 10 Quenching-efficiency curves
of six kinds of nuclides

■ — ^3H , ● — ^{241}Pu , ▲ — ^{106}Ru ,
△ — ^{63}Ni , □ — ^{151}Sm , ○ — ^{14}C

3 结 论

(1) 对液闪的影响因素进行了全面、系统的研究, 对今后的测量工作具有一定的指导性。
(2) 在 ^{106}Ru 的探测效率刻度中, 提出了用外推的办法消除 ^{106}Rh 的干扰计数。

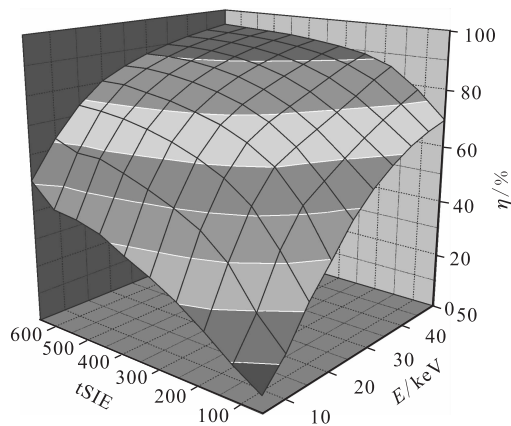


图 11 平均能量-淬灭指数-效率三维曲面
Fig. 11 Average energy-quenching index-efficiency
three-dimension map

(3) 用拟合的办法, 得到了探测效率随淬灭指数和平均能量变化的三维曲面, 解决了测量长寿命核素缺乏标准溶液的困难。至今为止, 这种方法尚未见文献报道。

参考文献:

[1] 张生栋. 长寿命裂变产物核素核数据测量进展[J]. 原子能科学技术, 2006, 40(2): 199-205.
[2] 吴学周, 余葵芳. 放射性活度计量发展新动向[J]. 现代计量测试, 1997, 3: 6-8.
[3] 任同祥. MC-ICP-MS 法测定 ^{79}Se 半衰期[D]. 兰州: 兰州大学, 2005.
[4] 杨金玲. ^{93}Zr 的放化分离和分析方法研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2007.
[5] Kessler M J. Liquid Scintillation Analysis Science and Technology [M]. Packard Instrument Company, 1989: 35.