

# 液体闪烁计数法测定天然铀样品中的铀

王朝阳, 陈忠恭, 李绪平

中核四〇四有限公司 第二分公司, 甘肃 兰州 732850

**摘要:**建立了液体闪烁计数法测定天然铀样品中铀含量的分析方法。对影响液闪测量的主要因素,如  $\alpha/\beta$  甄别、淬灭效率等进行了研究,确定了最佳脉冲甄别参数值和淬灭校正曲线。与铀的容量法进行了方法比对,结果吻合较好。方法的精密度良好,对浓度为 0.985 7 mg/g 的铀标准溶液平行测定 7 次,相对标准偏差为 1.9%。该法易于操作、分析速度快,可用于核燃料循环前段天然铀样品中铀的分析测定。

**关键词:**液体闪烁计数法;天然铀;测定

**中图分类号:**TL271 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2013)02-0112-04

**doi:**10.7538/hhx.2013.35.02.0112

## Uranium Determination in Natural Uranium Samples by Liquid Scintillation Counting

WANG Zhao-yang, CHEN Zhong-gong, LI Xu-ping

The Second Filial Company of 404 Company Limited, China National Nuclear Corporation, Lanzhou 732850, China

**Abstract:** A new analytical procedure based on liquid scintillation counting (LSC) was developed for the determination of uranium in natural uranium samples. Factors possibly influencing the measurements of LSC were studied, such as  $\alpha/\beta$  discrimination, quenching efficiency, and the optimum conditions for LSC were obtained, including pulse shape analysis (PSA) parameter and quenching correction curve. The results agree very well with the experimental results by volumetry. The precision and stability are fine with the  $s_r$  of 1.9% for 0.985 7 mg/g U ( $n=7$ ). It is shown that LSC is an easy, efficient and accurate method capable of estimating uranium concentrations of various natural uranium samples in front-end of nuclear fuel cycle industry.

**Key words:** liquid scintillation counting; natural uranium; determination

液体闪烁测量(简称液闪)技术是 20 世纪 50 年代初期发展起来的一种测量低能  $\beta$  射线的行之有效的方法,在  $\alpha$  核素测定方面,由于  $\beta$  核素对被测  $\alpha$  核素的干扰,使其应用受到了限制。随着 20 世纪 80 年代后期带有脉冲形状甄别功能

的液闪谱议的问世, $\alpha$  核素的液闪测定技术得到了快速发展<sup>[1]</sup>。在  $\alpha$  核素的液闪测量过程中,该法避免了  $\alpha$  能谱法中最棘手的样品几何条件与标准源不一致和测量源自吸收的问题,并可实现  $4\pi$  立体角测量,大幅提高了探测效率和测量准确度,

对  $\alpha$  粒子的探测效率接近 100%。

目前,关于用液闪技术测定  $\alpha$  核素的报道大多针对超铀核素  $^{238}\text{Pu}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{240}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Am}$ 、 $^{237}\text{Np}$  等<sup>[1-6]</sup>,对于铀的液闪分析技术研究报道相对较少<sup>[7-13]</sup>,而且这些关于铀的报道各有侧重,有的侧重于对  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  原子比值测定<sup>[8-9]</sup>,有的侧重于对铀的绝对测量<sup>[11]</sup>,还有的侧重于样品的预处理<sup>[7,10,12-13]</sup>。这些研究成果都无法直接用于核燃料循环前段天然铀样品中铀的分析测定。为此,本工作拟建立天然铀样品中铀的液闪分析法,以便为核燃料循环前段天然铀样品中铀的快速测定提供一种新方法。需要指出的是,文献<sup>[11]</sup>是将液体闪烁计数法和  $\alpha$  能谱法的优点有机结合在一起对  $\alpha$  核素进行绝对测量的新方法,可用于分析简单铀溶液(包括天然铀、低加浓铀或贫铀)中的铀含量(质量浓度)。该方法利用液闪仪(带  $\alpha/\beta$  甄别功能)测量铀样品中总  $\alpha$  活度,再利用  $\alpha$  能谱仪测量铀样品中  $\alpha$  核素(指  $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$ )之间的比例,从而得到各核素的含量。然而对于本研究的分析对象天然铀样品,其中  $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  之间的活度比是恒定的常数,无需用  $\alpha$  能谱仪测量其中  $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  之间的比例,只需用液闪仪测量铀样品中总  $\alpha$  活度。另外,本工作拟采用与文献<sup>[11]</sup>不同的淬灭校正方法,以使本方法更加适合于天然铀的快速分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

八氧化三铀,标准物质(GBW04205),核工业北京化工冶金研究院;硝酸,分析纯,白银化学试剂厂;超纯水,Milli-Q 系统制备,电导率低于 0.01 mS/m(25 °C)。

铀标准溶液:将基准八氧化三铀于 900 °C 马弗炉内灼烧 1 h,取出,冷却至室温,称取 0.117 9 g 于 50 mL 烧杯内,用 2~3 滴超纯水湿润后,加入 8 mol/L 硝酸 3~5 mL,于电热板上加热至 60~70 °C 溶解并蒸至近干,然后用 0.1 mol/L 硝酸溶解,转入 100 mL 容量瓶(预先已秤好空瓶的质量)中,最后用 0.1 mol/L 硝酸定容至刻度,摇匀。经过称重可知所配制的 100 mL 溶液净重为 101.455 0 g,每克铀标准溶液中含铀 0.985 7 mg。

Hisafe3 闪烁液、Wallac 1414 型液闪仪,美国 PE 公司;电子分析天平,感量 0.1 mg,瑞士梅特勒-托利多公司。

### 1.2 实验方法

取一定量天然铀样品加入到 20 mL 聚乙烯闪烁瓶中,然后加入 10 mL Hisafe3 闪烁液,摇匀后,在 Wallac 1414 液闪仪上测量其计数率,测量时间为 3 min。由所测样品的淬灭指数 SQP(E) (external standard quench parameter) 值在淬灭曲线上找出对应的效率,按公式(1)即可求出铀样品中铀质量浓度。

$$\rho_U = (C_0 - C_{\text{blk}}) / (\eta \times 1516.8 \times v_{\text{样}}) \quad (1)$$

式中: $\rho_U$ ,样品铀质量浓度,g/L; $C_0$ ,样品计数率, $\text{min}^{-1}$ ; $C_{\text{blk}}$ ,本底计数率, $\text{min}^{-1}$ ; $\eta$ ,效率;1516.8,换算系数,见 2.1 节; $v_{\text{样}}$ ,取样量,mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验原理

天然铀含有  $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  三种同位素,其同位素组成列于表 1<sup>[11]</sup>。 $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  衰变类型为  $\alpha$  衰变,衰变分支比均为 100%<sup>[14]</sup>,三者为典型的  $\alpha$  核素。其中,从  $^{238}\text{U}$  的衰变链看,其第一代子体为  $^{234}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 24.1 \text{ d}$ ),可发射最大能量为 96.2、188.6 keV 的  $\beta$  射线,第二代子体  $^{234}\text{Pa}^m$  ( $T_{1/2} = 1.17 \text{ min}$ ) 发射最大能量为 2280.9 keV 的  $\beta$  射线;从  $^{235}\text{U}$  的衰变链看,其第一代子体  $^{231}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 25.52 \text{ h}$ ),可发射最大能量为 205.5、287.6、304.8 keV 的  $\beta$  射线。由此可见,天然铀样品中铀的 3 种同位素不但进行  $\alpha$  衰变,其衰变子体还进行着  $\beta$  衰变,产生  $\beta$  射线。故在天然铀的液闪测量过程中,存在  $\beta$  射线的干扰,需设置合适的脉冲甄别参数 PSA 值进行  $\alpha/\beta$  甄别。

表 1 天然铀同位素组成

U	$w/\%$	$a/$ ( $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ )	活度百分数 (Percent)/%
$^{234}\text{U}$	0.005 3	12 356	48.9
$^{235}\text{U}$	0.711	568	2.2
$^{238}\text{U}$	99.284	12 356	48.9
	100 <sup>1)</sup>	25 280 <sup>1)</sup>	100 <sup>1)</sup>

注(Notes): 1) 合计(Sum)

另外由表 1 可知:在没有淬灭影响下,1 mg 天然铀在液闪仪上的  $\alpha$  粒子计数率 =  $25\ 280 \div 1\ 000 \times 60 = 1\ 516.8/\text{min}$ 。实际上,真实样品都

存在不同程度的淬灭影响,因此本工作通过实验建立了铀的淬灭校正曲线以校正淬灭效应对液闪测量的影响。

## 2.2 液闪测量及 $\alpha/\beta$ 甄别

液闪仪对  $\alpha$  粒子探测时,在无  $\beta$  粒子干扰的条件下,由于不需要进行  $\alpha/\beta$  甄别,所有脉冲被计入在同一个多道分析器(multi-channel analysis, MCA)内,只要样品淬灭水平不是很高,液闪法对  $\alpha$  粒子的探测效率可以接近 100%;而在有  $\beta$  粒子干扰时,必须进行  $\alpha/\beta$  甄别,所产生的脉冲经过甄别后分别被计入到  $\alpha$  和  $\beta$  两个多道分析器(即  $\alpha$ -MCA 和  $\beta$ -MCA)内,虽然液闪仪对  $\alpha$  粒子的总探测效率仍然接近 100%,但  $\alpha$  被误计入  $\beta$  多道分析器内的比例会随着甄别参数 PSA 的值和淬灭水平而变化<sup>[11]</sup>。图 1 为标准铀溶液的液闪谱图。如图 1 所示,天然铀样品  $\alpha$  和  $\beta$  的计数在同一水平上,如果不进行  $\alpha/\beta$  甄别,所得到的  $\alpha$  计数将会偏高很多,会在不同程度上对  $\alpha$  粒子的测量造成干扰。因此,用液闪仪测量铀样品的  $\alpha$  粒子计数率必须进行  $\alpha/\beta$  甄别。

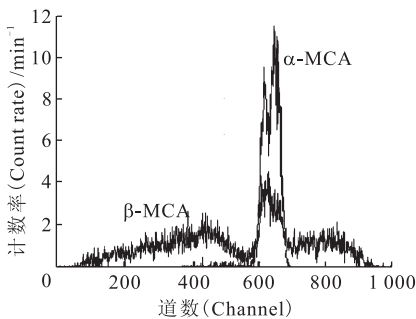


图 1 标准铀溶液的液闪谱图  
Fig. 1 Liquid scintillation spectrum of standard uranium solution

在淬灭水平较低时,设置合适的 PSA 值,可以使被误计入  $\beta$ -MCA 内的  $\alpha$  的比例小于 1%。本研究中采用由  $^{241}\text{Am}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  和  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  确定的 PSA 值,PSA 值为 25 时的  $\alpha/\beta$  甄别效果最好。

## 2.3 淬灭校正

为了校正淬灭的影响,并考虑到取样量越大,淬灭水平越高,因此取一系列不同质量铀标准溶液分别加入到 20 mL 聚乙烯闪烁瓶中,再加入 10 mL Hisafe3 闪烁液,摇匀后,在 Wallac 1414 液闪仪上测量其计数率,然后计算求出单位质量铀标准溶液  $\alpha$  计数率,结果列于表 2。从表 2 可

以看出,在 PSA=25、Hisafe3 闪烁液体积固定为 10 mL 的条件下,当铀标准溶液质量小于 0.050 3 g (相当于  $0.050\ 3\ \text{g} \times 0.985\ 7\ \text{mg/g} = 0.049\ 6\ \text{mg}$  天然铀)时,探测效率为 100%,但随着铀溶液取样量的增加,淬灭水平逐渐上升(即 SQP(E)值变小),被误计入  $\beta$ -MCA 内的  $\alpha$  的比例也逐渐增加,因此  $\alpha$ -MCA 内单位质量铀溶液的  $\alpha$  计数率逐渐下降。以  $\eta$ -SQP(E)作图,便是铀的淬灭校正曲线,结果示于图 2。该校正曲线方程为  $\eta = 1.071 \times \text{SQP}(E) - 70.6$ ,相关系数为 0.999 4。

表 2 不同质量铀标准溶液的总  $\alpha$  计数及对应 SQP(E)值和效率  $\eta$

Table 2 Total  $\alpha$  count rates for uranium solutions with different mass

No.	$m(\text{U})/\text{g}$	单位质量铀标准溶液 $\alpha$ 计数率( $\alpha$ count rate of uranium solution)/ ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	SQP(E)	$\eta/\%$
1	0.050 3	1 497.5	813.1	100.2
2	0.101 4	1 439.1	809.2	96.2
3	0.203 7	1 375.8	805.4	92.0
4	0.304 1	1 323.4	802.5	88.5
5	0.408 9	1 252.4	797.3	83.8
6	0.509 3	1 144.1	791.1	76.5

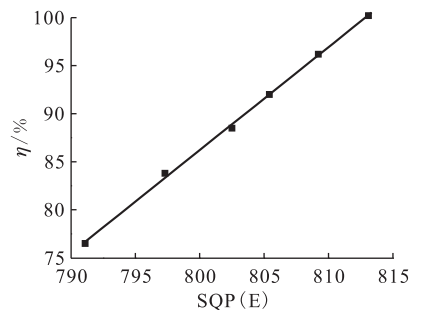


图 2 铀的淬灭曲线

Fig. 2 Quench efficiency curve of standard uranium solution

分析过程中一般往闪烁瓶中加入的样品体积不宜过大,以便使样品的淬灭水平较低<sup>[5,11]</sup>,从而使样品 SQP(E)值落在该校正曲线的线性范围内,否则就需要将样品稀释或适当减少取样量。

## 2.4 样品分析

首先,用该方法对本工作配制的铀标准溶液(U 含量标称值为 0.985 7 mg/g)进行了分析,

7次平行测定的U含量平均值为0.9630 mg/g, 相对标准偏差为1.9%, 可见该方法的精密度良好, 具有较好的重现性。

对已知浓度的铀溶液进行了液闪测定, 结果列于表3。该法还与铀的容量法<sup>[15]</sup>对某水相样品进行了方法比对, 结果列于表4, 两种测定方法结果吻合较好。

表3 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、UO<sub>3</sub>样品的分析结果

Table 3 Analytical results of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and UO<sub>3</sub> samples

No.	$\rho/(g \cdot L^{-1})$	$\rho_m/(g \cdot L^{-1})$	相对误差 (Relative error)/%
1	1.26	1.24	1.6
2	2.01	2.07	3.0
3	2.13	2.09	1.9
4	4.08	4.07	0.4

表4 方法比对结果

Table 4 Comparison of results for determining uranium by LSC and volumetry

No.	$\rho/(g \cdot L^{-1})$		
	标准值 (Standard)	本方法 (This work)	容量法 (Volumetry)
1	25.0	25.3	24.8
2	180.6	180.2	178.9
3	323.1	320.8	324.7

### 3 结论

本研究建立了液体闪烁计数法测定天然铀样品中铀的分析方法。该方法准确度高, 精密度好, 可用于天然铀中铀的测定。与铀的标准分析方法容量法相比, 该法采用自动化程度较高的液体闪烁仪, 分析速度快, 样品消耗量较低, 且产生废物量少, 克服了容量分析法自动化程度较差、费时、手续繁杂和分析周期长的劣势。

#### 参考文献:

[1] 杨怀元. 液闪计数测 $\alpha$ 核素技术的一些进展[J]. 辐射防护通讯, 1997, 17(3): 15-20.  
 [2] Hou X L, Per R. Critical Comparison of Radiometric and Mass Spectrometric Methods for the Determination of Radionuclides in Environmental, Biolog-

ical and Nuclear Waste Samples[J]. Anal Chim Acta, 2008, 608(2): 105-139.

- [3] Qiao J X, Hou X L, Manuel M, et al. Determination of Plutonium Isotopes in Waters and Environmental Solids: a Review[J]. Anal Chim Acta, 2009, 652(1-2): 66-84.  
 [4] Nora V, Chang-Kyu K. Determination of <sup>241</sup>Am Isotope: a Review of Analytical Methodology[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 284(2): 341-366.  
 [5] 冯孝贵, 何千舸, 罗素军, 等. 萃取液闪 $\alpha$ 能谱法分析高放废液中的 $\alpha$ 核素[J]. 原子能科学技术, 2011, 45(5): 528-533.  
 [6] Feng X G, He Q G. Simultaneous Determination of <sup>237</sup>Np, <sup>238-240</sup>Pu and <sup>241</sup>Am in HNO<sub>3</sub> Solution by Combining Extraction, Liquid Scintillation Counting, and  $\alpha$  Spectrometry[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect A, 2009, 609(2-3): 165-171.  
 [7] Rathore D P S. Advances in Technologies for the Measurement of Uranium in Diverse Matrices[J]. Talanta, 2008, 77(1): 9-20.  
 [8] Bianchi D, Cortese P, Dellacasa G, et al. Determination of the Isotopic Ratio <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U in Liquid Scintillation and Environmental Applications [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect A, 2005, 553(3): 543-549.  
 [9] Alamelu D, Aggarwal S K. Determination of <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U Atom Ratio in Uranium Samples Using Liquid Scintillation Counting (LSC)[J]. Talanta, 2009, 77(3): 991-994.  
 [10] 何蔚瑜, 李易好. 用萃取液闪 $\alpha$ 谱分析法测定样品中的钍铀含量[J]. 核技术, 1994, 17(1): 47-50.  
 [11] 冯孝贵, 何千舸, 陈忠恭, 等. 液闪 $\alpha$ 能谱法绝对测量铀溶液中的铀含量[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(增刊): 63-68.  
 [12] Blackburn R, Al-Masri M S. Determination of Uranium by Liquid Scintillation and Cerenkov Counting[J]. Analyst, 1994, 119(3): 465-468.  
 [13] Eleni C, Ioannis P. Uranium Determination in Water Samples by Liquid Scintillation Counting After Cloud Point Extraction[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 286(2): 461-465.  
 [14] 卢玉措. 简明放射性同位素手册[M]. 上海: 上海科学普及出版社, 2004.  
 [15] 徐莱丽, 王春焕. GB/T 11848.1—1989 铀矿石浓缩物中铀的测定: 硫酸亚铁还原/重铬酸钾滴定法[S]. 1989.