

一种针对⁹⁰Y 的淬灭指数 及其在⁹⁰Sr 分析中的新应用

冯孝贵¹, 袁建华¹, 何千舸¹, 靳小军², 孔雪艳², 王建晨¹, 陈靖¹

1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 2. 中核四 0 四有限公司 第二分公司, 甘肃 兰州 732850

摘要: 采用自定义的、针对⁹⁰Y 的淬灭指数 q_x , 结合改进双窗法, 建立了一种用液闪仪(有时需要辅以 γ 谱仪)分析⁹⁰Sr 的方法。使用该方法的前提有两点: (1) 样品的淬灭水平较低, ⁹⁰Sr 或⁹⁰Y 在全谱范围内的计数效率可以近似为 100%; (2) ⁹⁰Y 液闪谱图高能部分没有其它 β 核素的干扰。以高放废液分离热实验的三类真实样品为例, 说明了该方法的具体使用步骤。实验采用的样品已达到⁹⁰Sr/⁹⁰Y 放射性衰变平衡, 因此可以用三种思路计算⁹⁰Sr 含量, 彼此相互验证。结果表明, 用本方法得到的⁹⁰Sr 含量是准确可靠的。本方法只需要对液闪谱图高能部分进行线性拟合, 简单、易于操作, 使用者可以根据待测样品的特点及分析要求, 按应用建议选择合适的分析策略。对于⁹⁰Sr/⁹⁰Y 样品(可含¹³⁷Cs), 如果⁹⁰Sr 的计数率占比不是太低, 用本方法对⁹⁰Sr 含量进行测定时, 既不需要进行化学分离, 也不需要等待⁹⁰Sr/⁹⁰Y 放射性衰变平衡。

关键词: 液闪; 淬灭指数; 改进双窗法; 线性拟合; ⁹⁰Sr; ⁹⁰Y

中图分类号: O615.13 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2025)03-0259-08

doi: 10.7538/hhx.2025.47.03.0259

A Quench Index for ⁹⁰Y and Its New Applications in ⁹⁰Sr Analysis

FENG Xiao-gui¹, YUAN Jian-hua¹, HE Qian-ge¹, JIN Xiao-jun²,
KONG Xue-yan², WANG Jian-chen¹, CHEN Jing¹

1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

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

Abstract: Based on the customized quench index q_x for ⁹⁰Y and the modified 2-window approach, a simple method has been developed to analyze ⁹⁰Sr using a liquid scintillation spectrometer, sometimes supplemented by γ spectrometer. The liquid scintillation counting(LSC) spectrum of ⁹⁰Y exhibits good linearity in the high-energy part, on the basis of which q_x is defined. The key point of the modified 2-window approach is to obtain the ratio of the count rates of two windows(also known as region of interest, or ROI), CR_H/CR_W , where CR_W is the count rate in ROI_W, i.e. the whole region of interest(usually taken as channels 1-1 024); CR_H is the count rate in ROI_H, i.e. the high-energy region of interest. The right endpoint of ROI_H is usually fixed at channel 1 024, and the left endpoint varies with the quenching level of the sample. This paper provides a method to select the left endpoint of ROI_H and to keep the value of CR_H/CR_W about 0.2779, with the relative standard deviation of 0.84%. There are two prerequisites for using this method: (1) the quenching level of the sample is relatively low, in order that the counting efficiency of ⁹⁰Sr

or ^{90}Y can be approximately considered as 100% in ROI_w ; (2) there is no interference from other nuclides than ^{90}Y in ROI_H . Three types of real samples from the hot test of high-level radioactive waste separation have been analyzed to show the specific steps of using this method. Because of the radioactive equilibrium of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ in these samples, three ways of calculating the count rate of ^{90}Sr have been adopted to verify each other. The first one is to obtain the count rate of ^{90}Sr by subtracting the count rate of ^{90}Y from the total count rate of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. The second one is just to let the count rate of ^{90}Sr be equal to the count rate of ^{90}Y . The third one is to divide the total count rate of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ by 2 to obtain the count rate of ^{90}Sr . The results indicate that the count rate of ^{90}Sr obtained by this method is accurate and reliable. This method only requires linear fitting of the high-energy part of the LSC spectra. The method is simple and easy to use. With the application suggestions, users can choose appropriate analysis strategies according to the characteristics and analysis requirements of the sample. For analyzing ^{90}Sr in samples of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ with or without ^{137}Cs , neither chemical separation nor waiting for the radioactive equilibrium of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ is required, if the count rate of ^{90}Sr is not too low.

Key words: LSC; quench index; modified 2-window approach; linear fitting; ^{90}Sr ; ^{90}Y

在核燃料后处理废液中, ^{90}Sr 是主要的长寿命纯 β 放射性核素。在分析 ^{90}Sr 的各种方法中, 液闪法被广泛采用, 因为该方法样品制备非常简单, 并且对 ^{90}Sr 及其子体 ^{90}Y 的计数效率接近 100% (在低淬灭条件下) [1]。用液闪法测定 ^{90}Sr 主要需要考虑两个方面的问题: (1) ^{90}Sr ($E_{\max}=545.9 \text{ keV}$ [2]) 液闪谱图与 ^{90}Y ($E_{\max}=2279.8 \text{ keV}$ [3]) 液闪谱图的低能部分相互重叠; (2) 随着淬灭水平的增加, 两者的液闪谱图均向低能方向移动。针对问题 (1), 常采取的对策有: (1) $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 分离后快速分析 ^{90}Sr (可以忽略 ^{90}Y 的影响) [4-7]; (2) $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 分离并记录关键时刻, 然后利用核素衰变特性进行校正计算 [8]; (3) 等待 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 平衡后再分析 (^{90}Sr 和 ^{90}Y 的放射性活度相等) [9-10]。针对问题 (2), 作者在传统双窗法 [11-12] 的基础上, 提出了一种可以同时测定不同淬灭水平 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 样品的改进双窗法 [13]。改进双窗法的要点是获取两个窗口 (也叫兴趣区, ROI, region of interest) 的计数率之比 CR_H/CR_W , 其中 CR_W 是全谱兴趣区 ROI_W (通常取 1—1 024 道) 内的计数率; CR_H 是高能兴趣区 ROI_H 内的计数率, ROI_H 右端点通常固定为 1 024 道, 左端点随样品淬灭水平而变化, 左端点的选择只要保证 ROI_H 中只含有 ^{90}Y 的贡献即可。不过, 这种改进双窗法需要加入纯 ^{90}Y 示踪剂后进行第二次测量, 增加了实验工作量。为了避免增加实验工作量, 通常的思路是对 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 液闪谱图进行解析 [14-18]。但这些解析液闪谱图的方法仍然比较繁琐, 不便于在实际分析工作中应用。

总之, 分析 ^{90}Sr 的关键, 一方面是要区分 ^{90}Sr 及其子体 ^{90}Y 各自的贡献; 另一方面, 在计算 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 贡献时还要考虑淬灭水平变化带来的影响。表征样品淬灭水平的参数简称为淬灭指数。本工作拟采用一种针对 ^{90}Y 的淬灭指数 [18], 结合改进双窗法, 建立一种解析 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 液闪谱图的简易方法, 旨在以此减少分析 ^{90}Sr 的工作量, 提高分析工作的效率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 、 ^{137}Cs , 中国原子能科学研究院提供。

Quantulus 1220 液闪仪、OptiPhase Hisafe3 闪烁液, 美国 PE 公司; GL2020 γ 谱仪, 美国 Canberra 公司。淬灭剂采用 4 mol/L HNO_3 、闪烁瓶采用 20 mL 聚乙烯闪烁瓶, 市售。

1.2 实验方法

实验分为两个部分: 示踪剂实验和真实样品分析。

1.2.1 示踪剂实验 (1) 淬灭水平对 ^{90}Y 液闪谱图的影响。在 2 mL 0.4 mol/L HNO_3 介质中, 加入适量 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 示踪剂, 然后加入 1 mL 30% (体积分数, 下同) 三烷基氧膦 (TRPO)-煤油, 搅拌萃取 10 min, 离心分相后取 10 份 10 μL 有机相 (主要核素为 ^{90}Y , 杂质 ^{90}Sr 含量可以忽略, ^{90}Sr 活度占比约为 0.02%), 分别加入到 10 个闪烁瓶中, 然后在 10 个闪烁瓶中依次加入 0、10、20、50、100、200、500、1 000、1 500、2 000 μL 4 mol/L HNO_3 , 最后在每个闪烁瓶

中加入 10 mL 闪烁液, 摇匀后放入液闪仪测量。
(2) ¹³⁷Cs 液闪计数率与 γ 计数率的对应关系。取适量 ¹³⁷Cs 示踪剂, 加入 10 mL 闪烁液, 摇匀待测。该样品既用液闪仪测量, 也用 γ 谱仪测量。

1.2.2 真实样品分析 真实样品来自于动力堆高放废液分离热实验, 样品包括三类: (1) 高放废液经过浓缩脱硝后得到的热实验料液, 简称 1AF; (2) 热实验运行过程中收集的 Sr、Cs 物流, 简称 2BP; (3) 1AF 经过柱分离^[19]后得到的 Sr 物流。上述真实样品稀释一定倍数后, 取适量样品加入 10 mL 闪烁液, 摇匀放置 28 d 以上待测。这些样品既用液闪仪测量, 也用 γ 谱仪测量。

对 Quantulus 1220 液闪仪的谱图文件, 用 Excel 可以直接读取每个样品在全谱(即 1—1 024 道)的计数, 然后就能方便地对这些数据进行后续处理。需要强调的是, 凡是需要用 γ 谱仪测量的液闪样品, 除了所加闪烁液体积均为 10 mL 以外, 样品取样量也均保持在 0.1~0.2 mL, 这样闪烁瓶内液体总体积保持在 10.1~10.2 mL。另外, γ 谱仪测量室内有样品定位架, 每个样品在测量时均处于定位架的相同位置, 从而保证所有样品均在相同的几何条件下进行测量。

2 结果与讨论

2.1 淬灭指数简介^[20]

顾名思义, 淬灭指数的作用就是为了表征样品的淬灭水平, 也就是表征样品的液闪谱向左侧(即低能方向)偏移的程度。依据计算淬灭指数的数据来源, 淬灭指数可以分为两类: 一类是基于样品谱的淬灭指数, 数据来源于待测样品自身的谱图; 另一类是基于外标准谱的淬灭指数, 数据来源于外标准康普顿谱, 通过两次测量得到, 其中一次测量时外标准 γ 源导入至样品附近, 另一次测量时则不导入外标准 γ 源, 两次测量的差谱即为外标准康普顿谱。

目前常用的基于样品谱的淬灭指数有样品谱指数(spectral index of the sample, SIS)和同位素谱淬灭参数(spectral quench parameter of isotope, SQP(I)), 两者均与样品谱的重心(即以每道的计数为权重计算得到的加权平均道址)相关。它们的区别是: SIS 用于采用线性多道分析器(multi-channel analyzer, MCA)的液闪仪, 其计算式中含有一个额外因子, 该因子的确定方法是使非淬灭样品的

SIS 值等于待测 β 核素的最大能量; 而 SQP(I) 用于采用对数 MCA 的液闪仪, 其计算式中没有额外因子, 加权平均道址即为 SQP(I) 值。

目前常用的基于外标准谱的淬灭指数有外标准转换谱指数(the transformed spectral index of the external standard, tSIE)和外标准谱淬灭参数(spectral quench parameter of the external standard, SQP(E)), 两者均是利用外标准康普顿谱的某个特征参数来表征样品的淬灭水平。它们的区别是: tSIE 用于采用线性 MCA 的液闪仪, 先对外标准康普顿谱从高能向低能积分, 积分曲线上取确定的两点作直线, 该直线与横轴交点的横坐标乘以特定因子即为 tSIE 值, 该特定因子的确定方法是使非淬灭 ¹⁴C 标准样品的 tSIE 值为 1 000; 而 SQP(E) 用于采用对数 MCA 的液闪仪, 先对外标准康普顿谱从低能向高能积分, 积分值占全谱积分值 99% 处所对应的道址即为 SQP(E) 值。

上述淬灭指数可以满足大多数应用场景的需求, 但每种淬灭指数由于其自身的特点而有不同的应用场景。基于样品谱的淬灭指数适用于放射性活度较高的样品, 如果样品活度太低, 则淬灭指数误差会较大; 基于外标准谱的淬灭指数适用于放射性活度较低的样品, 如果样品活度过高, 则淬灭指数误差会很大^[18]。另外, 具有重心含义的基于样品谱的淬灭指数通常只适合于单核素样品分析, 而基于外标准谱的淬灭指数则无此限制。

作者在分析 ⁹⁰Sr 时发现, ⁹⁰Sr 子体 ⁹⁰Y 液闪谱图右侧中部呈现良好线性关系, 因此利用该特点, 作者自定义了一种针对 ⁹⁰Y 的淬灭指数 q_x , 其计算方法^[18]为: 在 ⁹⁰Y 液闪谱图右侧中部选取 41 个点进行线性拟合, 用拟合直线与横轴交点的横坐标 q_x 表征该样品的淬灭水平(详见后文), 该指数属于基于样品谱的淬灭指数。

文献^[18]已报道了 q_x 的计算方法和相关应用, 但该文献针对的样品只含 ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, 不含其它放射性核素。另外, 相比于本工作, 其解析液闪谱图的方法依然比较复杂, 不便于在实际分析工作中使用。因此, 本工作基于 q_x , 结合改进双窗法, 提出了更简单、更便于应用的 ⁹⁰Sr 分析方法。

需要说明的是, 由于采用线性 MCA 的液闪仪与采用对数 MCA 的液闪仪的谱图差别很大, q_x 仅适用于后者, 因此, 本工作研究内容仅针对采用

对数MCA的液闪仪。对于采用线性MCA的液闪仪,还需要进行额外的数学处理,不方便使用,暂不予考虑。

2.2 淬灭水平对 ^{90}Y 液闪谱图的影响

以4 mol/L HNO_3 为淬灭剂,制备了10个液闪样品,加入的淬灭剂体积依次为0、10、20、50、100、200、500、1 000、1 500、2 000 μL ,液闪测定结果示于图1和表1。为了使谱图整洁清晰,图1中省略了表1中2—5号样品的液闪谱图(如果示出,这4个样品的谱图均在1号样品和6号样品的谱图之间)。

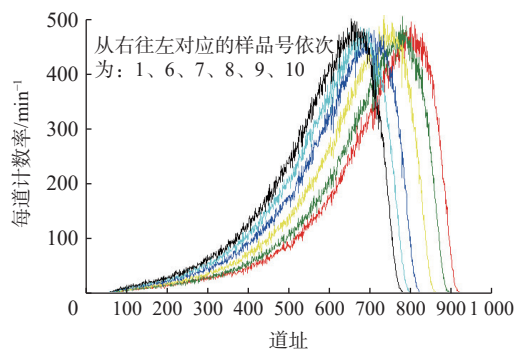


图1 不同淬灭水平下 ^{90}Y 的液闪谱图

Fig. 1 LSC spectra of ^{90}Y at different quench level

表1 10个 ^{90}Y 样品实验数据及拟合结果

Table 1 Experimental data and fitting results for 10 samples of ^{90}Y

样品序号	$V_{\text{淬灭剂}}/\mu\text{L}$	41个点道址	拟合系数		q_x	最高点道址	ROI_H 左端点	计数率/ min^{-1}		CR_H/CR_W
			a	b				CR_W	CR_H	
1	0	865—905	-36.217	32 836	906.646	800	799	124 998	34 403	0.275 2
2	10	860—900	-36.315	32 790	902.933		795	124 379	34 498	0.277 4
3	20	860—900	-36.342	32 749	901.134		793	125 030	34 494	0.275 9
4	50	855—895	-36.286	32 572	897.646		790	124 479	34 326	0.275 8
5	100	850—890	-36.543	32 628	892.866		785	123 137	34 346	0.278 9
6	200	840—880	-35.481	31 291	881.909	775	774	123 641	34 204	0.276 6
7	500	805—845	-35.223	29 904	848.991	740	740	126 396	35 129	0.277 9
8	1 000	770—810	-35.261	28 588	810.754	700	702	123 615	34 271	0.277 2
9	1 500	740—780	-35.153	27 612	785.481	675	676	123 313	34 759	0.281 9
10	2 000	720—760	-36.291	27 804	766.140	660	657	125 957	35 481	0.281 7

从图1可以看出,每个谱图右侧中部均呈现良好线性关系。在液闪谱图右侧中部选取41个点进行线性拟合,即可得到前述的淬灭指数 q_x 。下面以1号样品的谱图为例进行说明。1号样品的41个点道址为865—905,对这41个点按 $y = a \cdot x + b$ 进行线性拟合,结果示于图2。令 $y = 0$,即可以得到该直线与横轴交点的横坐标 $q_x = -b \div a = 32\,836 \div 36.217 = 906.646$ 。用相同的方法可以得到2—10号样品的拟合系数 a 和 b ,并据此计算出对应的 q_x 值,结果列于表1。

如前所述,在改进双窗法中, ROI_H 的左端点随样品淬灭水平而变化,左端点的选择只要保证 ROI_H 中只含有 ^{90}Y 的贡献即可。分析实践中,常选择 ^{90}Y 谱图的最高点所在道址作为 ROI_H 的左端点。表1中“最高点道址”是从图1中读取的,由于读取“最高点道址”的准确性会受人的主观因素干扰,为了降低人为因素的影响,以这6个“最高点道址”和对应的 q_x 作图,结果示于图3。

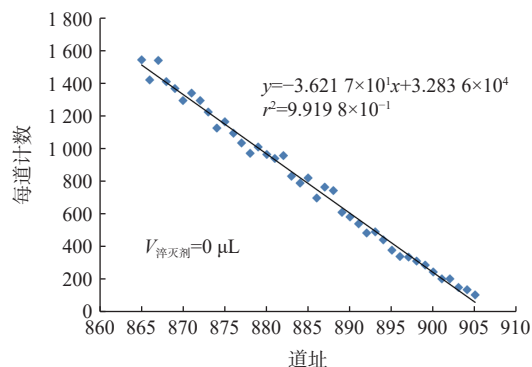


图2 ^{90}Y 液闪谱图线性部分的拟合

Fig. 2 Fitting of linear part of LSC spectrum of ^{90}Y

从图3可以看出,“最高点道址”与 q_x 呈现良好线性关系。因此,当样品的 q_x 在760~920时,可以采用图3中的拟合直线方程计算“最高点道址”的期望值,并以此期望值作为 ROI_H 的左端点,结果如表1所示。

表1中 CR_W 是 ROI_W (即1—1024道)内的计数

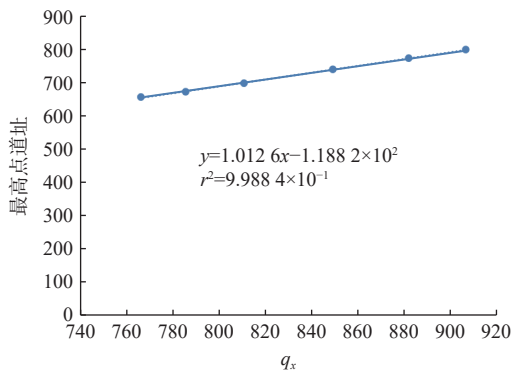


图3 ⁹⁰Y液闪谱图最高点与 q_x 的关系
Fig. 3 Relationship between the highest point of LSC spectra of ⁹⁰Y and q_x

率,这10个样品的平均值为 $124\,494\text{ min}^{-1}$,相对标准偏差为0.89%,这说明在实验条件下,淬灭水平对⁹⁰Y的计数效率影响非常小,这些样品的计数效率均可以按100%近似^[1]。因此,为了方便表述,本工作直接用样品的液闪计数率(min^{-1})来表征样品中放射性核素含量,不再转换成样品的活度(Bq)。

表1中 CR_H 是 ROI_H (即 ROI_H 的左端点—1024道)内的计数率,比值 CR_H/CR_W 列于表1。由表1可以计算出 CR_H/CR_W 的平均值为0.2779,相对标准偏差为0.84%。该结果表明,在实验淬灭水平范围内,按上述方法得到的 CR_H/CR_W 值是比较稳定的。不过,为了尽可能减小误差,本工作没有选择不考虑淬灭水平的平均值作为统一的 CR_H/CR_W 值,而是考虑了 q_x 对 CR_H/CR_W 的影响。以 CR_H/CR_W 和对应的 q_x 作图,结果示于图4。从图4可以看出,当用图3中的拟合直线方程确定 ROI_H 的左端点时,得到的 CR_H/CR_W 值随 q_x 值增加呈现减小的

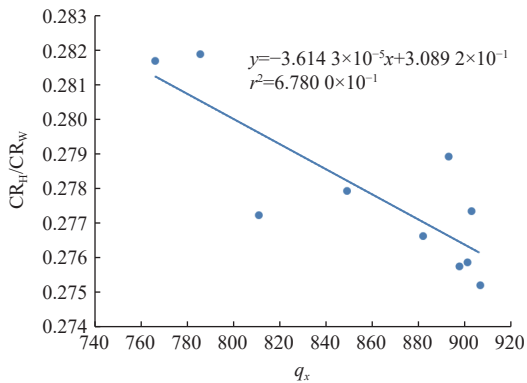


图4 CR_H/CR_W 与 q_x 的关系
Fig. 4 Relationship between CR_H/CR_W and q_x

趋势。

本工作对⁹⁰Sr的分析流程总结如下:(1)用液闪仪测量待测样品,获取该样品的液闪谱图;(2)在液闪谱图右侧中部选取41个点进行线性拟合,得到淬灭指数 q_x ; (3)用图3中的拟合直线方程确定 ROI_H 的左端点,进而在第(1)步得到的液闪谱图中读取 ROI_H 内的计数率 CR_H ; (4)用图4中的拟合直线方程确定 CR_H/CR_W 值; (5)结合第(3)步和第(4)步,得到 ROI_W 内的计数率 CR_W ,即为该样品中⁹⁰Y的计数率; (6)结合不同的应用场景,计算⁹⁰Sr的计数率,详见下文。

2.3 无干扰⁹⁰Sr/⁹⁰Y样品中⁹⁰Sr的分析

无干扰⁹⁰Sr/⁹⁰Y样品指没有其它放射性核素的干扰,放射性贡献只来自于⁹⁰Sr及其子体⁹⁰Y。上文第1.2.2节真实样品中第(3)类样品即属于此类。以其中某个样品为例,说明分析步骤如下:(1)获取该样品的液闪谱图示于图5;(2)选取850—890道41个点进行线性拟合,得到拟合方程 $y = -11.663x + 10\,391$,进而得到淬灭指数 $q_x = 890.937$; (3)用图3中的拟合直线方程确定 ROI_H 的左端点为783道,进而得到 ROI_H (783—1024道)内的计数率 CR_H 为 $57\,352\text{ min}^{-1}$; (4)用图4中的拟合直线方程确定 CR_H/CR_W 值为0.2767; (5)结合第(3)步和第(4)步,得到 ROI_W 内⁹⁰Y的计数率 CR_W 为 $207\,271\text{ min}^{-1}$; (6)从图5可以得到全谱计数率为 $418\,367\text{ min}^{-1}$,因此⁹⁰Sr的计数率= $418\,367 - 207\,271 = 211\,096\text{ min}^{-1}$ 。

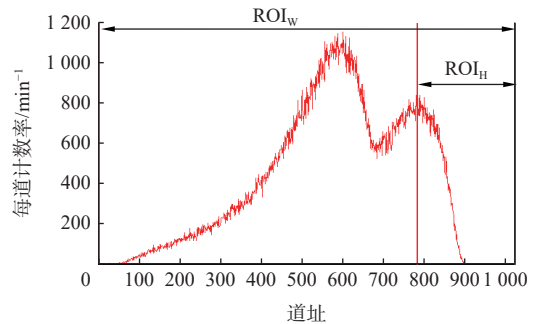


图5 ⁹⁰Sr/⁹⁰Y平衡样品的液闪谱图
Fig. 5 LSC spectra of ⁹⁰Sr/⁹⁰Y at radioactive equilibrium

以上是计算⁹⁰Sr计数率第1种方法。由于该样品在制备后等待了28 d以上才用液闪仪测量,其中⁹⁰Sr及其子体⁹⁰Y已达到放射性衰变平衡,因此还可以用以下两种方法计算⁹⁰Sr计数率。

第2种方法:⁹⁰Sr的计数率等于⁹⁰Y的计数率,

为 $207\ 271\ \text{min}^{-1}$ 。

第3种方法:全谱计数率 $418\ 367\ \text{min}^{-1}$ 除以2得到 ^{90}Sr 的计数率,结果为 $209\ 183\ \text{min}^{-1}$ 。

对比这3种方法得到的 ^{90}Sr 计数率,可以看出它们彼此之间差别很小,其中第3种方法得到的 ^{90}Sr 计数率是其它两种方法所得结果的平均值。需要说明的是,第2种方法和第3种方法只适用于 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 已达到放射性衰变平衡的样品,而第1种方法则没有此限制。

2.4 含 ^{137}Cs 的 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 样品中 ^{90}Sr 的分析

含 ^{137}Cs 的 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 样品指放射性贡献只来自于 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 和 ^{137}Cs 、其它核素的活度占比可以忽略不计的样品。上文第1.2.2节中2BP样品即属于此类。以其中某个样品为例,说明分析步骤如下:(1)获取该样品的液闪谱图如图6中1号谱图所示;(2)选取860—900道41个点进行线性拟合,得到拟合方程 $y=-20.602x+18\ 557$,进而得到淬灭指数 $q_x=900.738$;(3)用图3中的拟合直线方程确定 ROI_H 的左端点为793道,进而得到 ROI_H (793—1024道)内的计数率 CR_H 为 $4\ 908\ \text{min}^{-1}$;(4)用图4中的拟合直线方程确定 CR_H/CR_W 值为0.2764;(5)结合第(3)步和第(4)步,得到 ROI_W 内 ^{90}Y 的计数率 CR_W 为 $17\ 757\ \text{min}^{-1}$;(6)从图6中1号谱图可以得到全谱计数率为 $49\ 209\ \text{min}^{-1}$,因此 $^{90}\text{Sr}+^{137}\text{Cs}$ 的计数率= $49\ 209 - 17\ 757=31\ 452\ \text{min}^{-1}$ 。

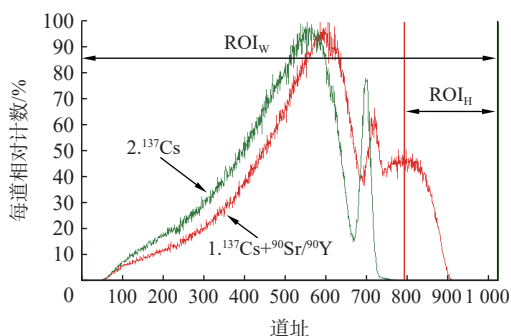


图6 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 和 ^{137}Cs 的液闪谱图

Fig. 6 LSC spectra of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ and ^{137}Cs

下面讨论 ^{137}Cs 的计数率贡献。用液闪仪和 γ 谱仪测量上文第1.2.1节的 ^{137}Cs 示踪剂样品,该样品在液闪仪上测得的计数率为 $88\ 475\ \text{min}^{-1}$,其液闪谱图如图6中2号谱图所示;在 γ 谱仪上测得 $661.66\ \text{keV}$ 处的计数率为 $1\ 167\ \text{min}^{-1}$ 。另外,用 γ 谱仪测量图6中1号谱图所对应的液闪样品,得到 $661.66\ \text{keV}$ 处的 γ 计数率为 $179.8\ \text{min}^{-1}$ 。因此,

图6中1号谱图所对应样品中 ^{137}Cs 的液闪计数率= $179.8 \div 1\ 167 \times 88\ 475=13\ 631\ \text{min}^{-1}$ 。于是 ^{90}Sr 的计数率= $31\ 452 - 13\ 631=17\ 821\ \text{min}^{-1}$ 。

上面是计算 ^{90}Sr 计数率的第1种方法。由于该样品在制备后等待了28 d以上才用液闪仪测量,其中 ^{90}Sr 及其子体 ^{90}Y 已达到放射性衰变平衡,因此还可以用以下两种方法计算 ^{90}Sr 计数率。

第2种方法: ^{90}Sr 的计数率等于 ^{90}Y 的计数率,为 $17\ 757\ \text{min}^{-1}$ 。

第3种方法:全谱计数率 $49\ 209\ \text{min}^{-1}$ 减去 ^{137}Cs 的计数率 $13\ 631\ \text{min}^{-1}$ 之后再除以2,就得到 ^{90}Sr 的计数率,结果为 $17\ 789\ \text{min}^{-1}$ 。

对比这3种方法得到的 ^{90}Sr 计数率,可以看出彼此之间差别很小,其中第3种方法得到的 ^{90}Sr 计数率是其它两种方法所得结果的平均值。与上节一样,第2种方法和第3种方法只适用于 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 已达到放射性衰变平衡的样品,而第1种方法则没有此限制。

2.5 1AF样品中 ^{90}Sr 的分析

1AF的液闪谱图示于图7,对比图7中的谱图和图6中的1号谱图,可以看出两个谱图的形状非常相似,因此先按上节提到的3种方法依次处理数据,然后再进行讨论。

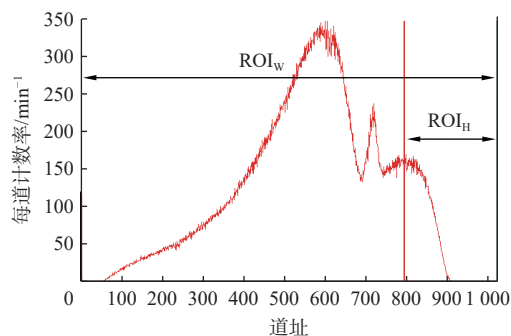


图7 样品1AF的液闪谱图

Fig. 7 LSC spectra of sample 1AF

第1种方法:(1)获取图7所示谱图;(2)选取860—900道41个点进行线性拟合,得到拟合方程 $y=-50.076x+45\ 200$,进而得到淬灭指数 $q_x=902.628$;(3)用图3中的拟合直线方程确定 ROI_H 的左端点为795道,进而得到 ROI_H (795—1024道)内的计数率 CR_H 为 $11\ 806\ \text{min}^{-1}$;(4)用图4中的拟合直线方程确定 CR_H/CR_W 为0.2763;(5)结合第(3)步和第(4)步,得到 ROI_W 内 ^{90}Y 的计数率 CR_W 为 $42\ 729\ \text{min}^{-1}$;(6)从图7可以得到

全谱计数率为 $120\,416\text{ min}^{-1}$; (7)用 γ 谱仪测量该样品,得到 661.66 keV 处的 γ 计数率为 452.7 min^{-1} ,因此,图7谱图中¹³⁷Cs的液闪计数率= $452.7 \div 1\,167 \times 88\,475 = 34\,321\text{ min}^{-1}$; (8)假设除了⁹⁰Sr/⁹⁰Y和¹³⁷Cs以外,其它核素的活度占比可以忽略,则⁹⁰Sr的计数率= $120\,416 - 42\,729 - 34\,321 = 43\,366\text{ min}^{-1}$ 。

第2种方法:直接以⁹⁰Y的计数率作为⁹⁰Sr的计数率,即为 $42\,729\text{ min}^{-1}$ 。

第3种方法:全谱计数率 $120\,416\text{ min}^{-1}$ 减去¹³⁷Cs的计数率 $34\,321\text{ min}^{-1}$ 之后再除以2,就得到⁹⁰Sr的计数率,结果为 $43\,048\text{ min}^{-1}$ 。

从逻辑上讲,只要ROI_H中只有⁹⁰Y的贡献,应该优先选择第2种方法的结果,因为其中没有其它核素干扰问题。但第2种方法需要等待⁹⁰Sr/⁹⁰Y衰变平衡,不适合需要快速给出分析结果的情况。不过,从谱图形状可以大致判断是否能够采用第1种方法进行近似计算。像图7所对应的样品一样,当 β 计数率的贡献主要来自于⁹⁰Sr/⁹⁰Y和¹³⁷Cs时,这种近似是可行的。

2.6 应用建议

第1.2.2节提到的三类真实样品均是制备后放置28 d以上再用仪器测量的,这主要是为了用不同的方法对分析结果进行验证,但这并不意味着实际分析工作中都需要等待这么长时间。对不同类型的样品及分析要求,建议从前述3种计算⁹⁰Sr的方法中进行不同的选择。

(1)对于只含⁹⁰Sr/⁹⁰Y的样品,如果⁹⁰Sr的计数率占比不是太低(比如高于总计数率的20%),则不需要等待,可以直接用第1种方法测定⁹⁰Sr含量。但如果⁹⁰Sr的计数率占比太低(比如测量大量⁹⁰Y中的杂质⁹⁰Sr),则需要等待⁹⁰Y衰变,以免出现“大数减小数”而导致分析结果误差较大的问题。

(2)对于含⁹⁰Sr/⁹⁰Y和¹³⁷Cs的样品,如果⁹⁰Sr的计数率占比不是太低(比如高于总计数率的20%),也不需要等待,可以直接用第1种方法测定⁹⁰Sr含量。但如果⁹⁰Sr的计数率占比太低(比如测量大量¹³⁷Cs中的杂质⁹⁰Sr),则需要等待⁹⁰Sr/⁹⁰Y平衡,然后采用第2种方法测定⁹⁰Sr含量。这里的¹³⁷Cs也可以是其它 β - γ 核素,因为这类核素既可以用液闪仪测量,也可以用 γ 谱仪测量,在液闪仪上的计数率可以通过其在 γ 谱仪上的计数率经过换算后予以扣除。当然,对这些 β -

γ 核素还有一个要求,就是其 β 射线能量不能太高,以保证在ROI_H中没有它们的贡献。

(3)对于与1AF类似的样品,如果对结果的准确度要求较高,只能等待⁹⁰Sr/⁹⁰Y衰变平衡后采用第2种方法测定⁹⁰Sr含量。如果对结果的准确度要求不是很高,且液闪谱图形状与图7相似,也可以不等待,直接用第1种方法测定⁹⁰Sr含量。

(4)对于 β 射线最大能量低于¹³⁷Cs内转换电子能量(661.66 keV)的各种核素,它们的峰位在图7所示尖峰(在700道处)左侧,不会对ROI_H中的计数产生贡献,因此等待⁹⁰Sr/⁹⁰Y衰变平衡后,采用第2种方法测定⁹⁰Sr含量,就可以避免这类核素的干扰。

(5)对于无法判断ROI_H中是否只有⁹⁰Y贡献的样品,则可以以第2种方法得到的结果作为该样品中⁹⁰Sr的上限值。

3 结论

采用自定义的、针对⁹⁰Y的淬灭指数 q_x ,结合改进双窗法,建立了一种更简单、更便于应用的⁹⁰Sr分析方法。以动力堆高放废液分离热实验的三类真实样品为例,说明了该方法的具体使用步骤。实验采用了⁹⁰Sr/⁹⁰Y衰变平衡的样品,用不同的方法计算了⁹⁰Sr含量,彼此相互验证。结果表明,用本方法得到的⁹⁰Sr含量准确可靠。相比于以往的改进双窗法^[13],本方法避免了加入纯⁹⁰Y示踪剂及后续第二次测量的工作;相比于其它对⁹⁰Sr/⁹⁰Y液闪谱图进行解析的方法^[14-18],本方法明显简单和易于操作,因为本方法只需要进行简单的线性拟合。使用者可以根据待测样品的特点及分析要求,按应用建议选择合适的分析策略。

参考文献:

- [1] Horrocks D L. Applications of liquid scintillation counting[M]. New York: Academic Press, 1974: 126-128.
- [2] Chisté V. ⁹⁰Sr[R]. France: Laboratoire National Henri Becquerel, 2005.
- [3] Chisté V. ⁹⁰Y[R]. France: Laboratoire National Henri Becquerel, 2007.
- [4] Landstetter C, Wallner G. Determination of strontium-90 in deer bones by liquid scintillation spectrometry after separation on Sr-specific ion exchange columns[J]. *J Environ Radioact*, 2006, 87(3): 315-324.
- [5] Temba E S C, Reis Júnior A S, Amaral Â M, et al.

- Separation and determination of ^{90}Sr in low- and intermediate-level radioactive wastes using extraction chromatography and LSC[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 290(3): 631-635.
- [6] 吴连生,陈超峰,张兵,等.液闪谱仪对 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 的测量方法研究[J].原子能科学技术,2016,50(1):46-53.
- [7] 徐琛,何玮,雷强,等.核电厂废树脂中 ^{90}Sr 、 ^{55}Fe 含量的快速分析[J].原子能科学技术,2021,55(5):803-810.
- [8] 梁俊福,刘秀琴,郭一飞.萃取液闪法测定高放废液及其处理工艺中的 ^{90}Sr [J].清华大学学报(自然科学版),1996, 36(11):86-89.
- [9] Lopes I, Madruga M J. Application of liquid scintillation counting technique to the determination of ^{90}Sr in milk samples[C]//Eikenberg J, Jäggi M, Beer H, et al. LSC 2008, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. 2008: 331-337.
- [10] Landstetter C, Cernohlawek N, Katzlberger C. Determination of ^{90}Sr in milk in Austria[C]//Eikenberg J, Jäggi M, Beer H, et al. LSC 2008, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. 2008: 313-319.
- [11] Vajda N, Ghods-Esphahani A, Cooper E, et al. Determination of radiostromtium in soil samples using a crown ether[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1992, 162(2): 307-323.
- [12] Asgharizadeh F, Salimi B, Ghannadi Maragheh M, et al. Determination of ^{90}Sr concentration in soil and sediment samples from southern shores of Iran using a Sr resin and LSC method[C]//Eikenberg J, Jäggi M, Beer H, et al. LSC 2008, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. 2008: 299-303.
- [13] Feng X G, He Q G, Wang J C, et al. Modified 2-window approach for rapid determination of ^{90}Sr and ^{90}Y at low quench level using liquid scintillation counting[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 299(1): 509-516.
- [14] Altitzoglou T. Radioactivity determination of individual radionuclides in a mixture by liquid scintillation spectra deconvolution[J]. *Appl Radiat Isot*, 2008, 66(6-7): 1055-1061.
- [15] Remetti R, Sessa A. Beta spectra deconvolution for liquid scintillation counting[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 287(1): 107-111.
- [16] Mietelski J W, Gaca P. Measurement of ^{90}Sr and ^{241}Pu in various matrices[C]//Möbius S, Noakes J, Schönhofer F. LSC 2001, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. 2002: 373-378.
- [17] Nebelung C, Jähnigen P, Bernhard G. Simultaneous determination of beta nuclides by liquid scintillation spectrometry[C]//Eikenberg J, Jäggi M, Beer H, et al. LSC 2008, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. 2008: 193-201.
- [18] 冯孝贵,何千舸,王建晨,等.不同淬灭水平混合 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 液闪谱的简易拟合方法[J].核化学与放射化学,2016,38(6): 364-370.
- [19] 叶钢,贾建峰,冯孝贵.一种放射性溶液中超铀 α 核素、 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 快速组分分离的方法及其应用:中国,2023108788 996[P].2023-10-12.
- [20] L'Annunziata M F. Handbook of radioactivity analysis[M]. 3rd ed. San Diego: Elsevier Science, 2012.