

切伦科夫计数法测量 β 放射性核素的研究

李大明 郭景儒 张淑兰 刘大鸣 崔安智

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

用一台国产的液闪测量装置, 开展了切伦科夫计数法测量水溶液中 β 放射性核素的方法学研究。对一些影响测量的因素, 如样品体积、淬灭效应和 β 粒子能量等进行了研究。实验发现, NO_3^- 几乎不引起淬灭, 而一些有色离子淬灭严重, 特别是 Cr^{3+} 离子。

关键词 切伦科夫计数法 β 核素 淬灭

利用切伦科夫计数法测量 β 放射性核素, 虽然在计数效率和 β 粒子能量适应范围等方面不如普通液体闪烁计数法, 但在某些方面却有独特的优点。它可直接对水溶液样品进行测量, 不用加入有机闪烁液。因此, 制备测量样品简便, 成本低, 无毒性, 特别适于在线连续测量。

切伦科夫计数法的研究^[1]始于 60 年代, 后来陆续开展了一些测量方法学的研究^[2,3]。对影响测量的一些因素, 如体积效应、光子效应、计数效率与能量的关系、淬灭效应以及溶剂的选择等都作了比较详细的研究。文献[4-7]介绍了有关该测量技术的应用以及这个领域的进展情况。

与国外的研究工作相比, 国内这方面的工作开展得比较少^[6]。我们利用一台比较简单的国产液闪计数器, 试图从方法学的角度研究影响切伦科夫计数的一些因素, 其中包括样品溶液的介质对切伦科夫辐射的淬灭影响。

1 实验部分

1.1 放射性示踪剂

^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液, 中国原子能科学研究院计量测试部提供; ^{60}Co 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{241}Am 标准溶液和 ^{32}P 溶液均由中国原子能科学研究院同位素所提供; ^{32}P 的比活度是用已知效率的 $2\pi\beta$ 闪烁计数器测量; ^{106}Ru - ^{106}Rh 、 ^{144}Ce - ^{144}Pr 系从裂变产物中提取; ^{198}Au 是由金属在反应堆中辐照制备, 它们的比活度用已刻度过效率的 HPGe γ 谱仪测量; ^{40}K 是利用天然钾中含有的 ^{40}K , 北京化工厂生产的分析纯 KNO_3 , 它的比活度根据 ^{40}K 的天然丰度和半衰期计算得到。

收稿日期: 1994-12-01 收到修改稿日期: 1995-03-29

1.2 切伦科夫计数测量

YS-A 型液体闪烁计数器,天津医疗电子仪器厂制造。仪器的测量条件为:高压 1050V,上下甄别阈分别为 5.5V 和 0.5V。样品瓶为 10ml 普通玻璃液闪测量瓶。样品溶液的介质为 5ml 0.5mol/l HNO₃。空白样品为 5ml 0.5mol/l HNO₃,其本底计数率为 60min⁻¹。

2 结果和讨论

2.1 脉冲高度谱

改变液闪计数器的甄别阈,测量⁶⁰Co、⁹⁰Sr-⁹⁰Y 和¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh 的切伦科夫辐射的脉冲高度谱,结果示于图 1。由图 1 可以看出,脉冲高度谱峰的位置与核素的 β 最大能量 (E_{\max}) 有关。⁶⁰Co 的 E_{\max} 为 0.32MeV,它的峰在最左边。¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh 平衡体中¹⁰⁶Ru 的 E_{\max} 仅为 0.039MeV,小于切伦科夫计数的阈能,不能引起计数,因此在脉冲高度谱中只是 E_{\max} 为 3.5MeV 的¹⁰⁶Rh 的贡献,它的峰处在最右边。⁹⁰Sr-⁹⁰Y 的谱明显呈现两个组份,左边较小的峰属于⁹⁰Sr (E_{\max} 为 0.5MeV),右边的大峰属于⁹⁰Y (E_{\max} 为 2.29MeV)。我们选定测量的甄别阈为 0.5—5.5V,因为常见核素的 E_{\max} 很少有超过 3.5MeV 的。空白样品的本底谱呈现两个峰和 Reynolds 等^[5] 的结果相似。

2.2 体积效应

研究了⁹⁰Sr-⁹⁰Y、⁶⁰Co、¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh、¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、¹⁴⁴Ce-¹⁴⁴Pr 共 6 种核素的样品体积对切伦科夫计数效率的影响。取一定量的放射性示踪剂溶液于测量瓶中,加入 0.5mol/l HNO₃,使体积在 0.5—10ml 内变化,每次增加 0.5ml,测量其计数率,以最高者作标准,计算相对计数效率并示于图 2。对于上述 6 种核素,样品体积对计数效率的影响呈现相同的规律。图 2 结果表明,核素的 β 能量越低,体积对计数效率的影响越大。另外,对于所有核素,其最高计数效率处于样品瓶体积的一半附近。因此,本工作确定样品溶液体积为 5ml。

2.3 计数效率

应用放射性核素的标准溶液或已知比活度的放射性核素的示踪剂,测量了一些核素的切伦科夫计数效率 η ,结果列入表 1。从表 1 可以看出,不同核素的计数效率有很大差异。其计数效率直接与其 β 粒子能量有关。由于 β 粒子的能谱是个连续谱,所以用 β 最大能量 E_{\max} 表示。

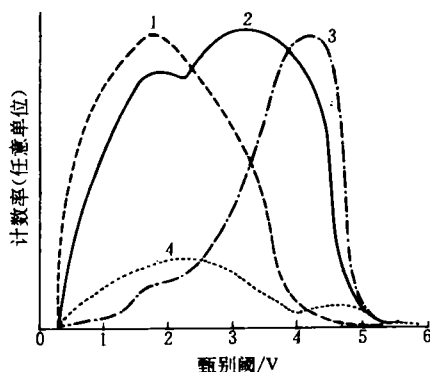


图 1 一些核素及空白样品的切伦科夫脉冲高度谱

1—⁶⁰Co; 2—⁹⁰Sr-⁹⁰Y;
3—¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh; 4—空白样品。

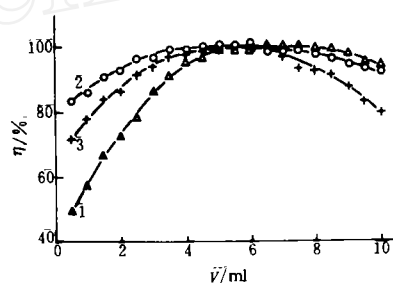


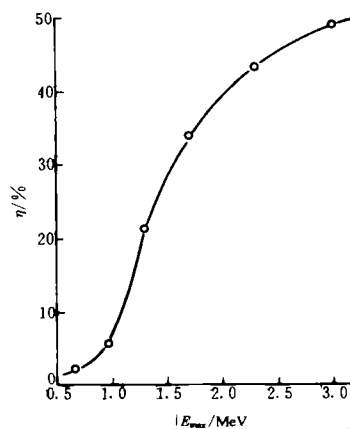
图 2 样品体积 V 与相对计数效率 η 关系

1—⁶⁰Co; 2—⁹⁰Sr-⁹⁰Y; 3—¹³⁷Cs。

表1 一些核素的切伦科夫计数效率

核素	E_{\max} /MeV	η /%	核素	E_{\max} /MeV	η /%
^{32}P	1.71	34.1	^{134}Cs	0.42, 0.66	1.50
^{40}K	0.48, 1.31	20.6	^{137}Cs	0.51, 1.17	2.30
^{60}Co	0.32, 1.49	3.46	$^{144}\text{Ce}-^{144}\text{Pr}$	0.31, 2.99	24.6
$^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$	0.55, 2.29	22.8	^{198}Au	0.98	5.1
$^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$	0.039, 2.0, 2.4, 3.1, 3.55	37.0			

为了得到计数效率和 E_{\max} 之间的定量关系, 表1中只有 ^{32}P (1.71MeV)和 ^{198}Au (0.98MeV)的计数效率可以直接应用, 因为它们只放射一种 β 粒子。而其他核素的计数效率是多种 β 粒子的 E_{\max} 综合的计数效率, 数据不能直接应用。其中有的核素发射两种 β 粒子, 例如 ^{40}K , 它的 E_{\max} 为1.31MeV, 占90%, 发射0.48MeV的 β 粒子占10%, 其计数效率只有~2%。因此, 在测到 ^{40}K 的计数中扣掉0.2%后, 就可得到1.31MeV β 粒子的计数效率。用这种处理办法得到0.66(^{134}Cs), 2.29($^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$), 2.99MeV($^{144}\text{Ce}-^{144}\text{Pr}$)的计数效率。图3给出计数效率和 E_{\max} 的关系曲线。从图3可以看出计数效率随着 β 粒子能量(E_{\max})的增大而提高。当 E_{\max} 大约为1.1MeV时, 计数效率为10%, 换言之, 切伦科夫计数法只对于发射中能以上 β 粒子的核素才有实用意义。

图3 β 粒子能量 E_{\max} 与计数效率 η 的关系

2.4 淬灭效应

测量瓶中加入已知量的 $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ 示踪剂, 然后加入不同浓度的酸(或盐)溶液, 样品体积为5ml, 得到的切伦科夫计数为 N 。5ml去离子水中加入 $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$, 其计数 N_0 作为没有淬灭的标准。淬灭程度以 N/N_0 表示。不同浓度的 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、 NaNO_3 对 $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ 切连科夫计数的淬灭结果列入表2。从表2看出, 在所研究的浓度范围内, H_2SO_4 几乎不引起淬灭, 计数只有1%~2%的降低。 HCl 在低于3mol/l时不引起淬灭, 在4mol/l以上时, 计数反而有所增加。这是由于随着 HCl 浓度增加, 溶液的折射系数增大(由 Cl^- 离子引起), 使发生切伦科夫辐射的阈能降低, 故增大了计数效率。Rigot等^[9]研究 NaCl 溶液对淬灭的影响时得到了类似结果。

文献[5]认为, 虽然 NO_3^- 离子是无色的, 但它对切伦科夫辐射的紫外部分有明显吸收而引起淬灭。如在0.5mol/l HNO_3 中, ^{90}Y 计数率因淬灭减少5%, 1.3mol/l HNO_3 中减少9%。而本实验结果说明, NaNO_3 、 HNO_3 即使在相当高的浓度, 最多也只有1%~3%的淬灭。为了检验实验结果的可靠性, 在一台美国Beckman公司制造的Beckman LS-6000LL液闪谱仪上, 用玻璃和聚乙烯两种测量瓶重复 HNO_3 淬灭实验, 仍得到与国产仪器相同的实验结果(见表2)。

表 2 各种不同浓度的酸和盐对⁹⁰Sr-⁹⁰Y 切伦科夫计数的淬灭影响(N/N_0)

介 质	$c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$										
	0.1	0.3	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8
HCl	1.00	0.99	0.99	1.00	1.01	1.00	1.04	1.04	1.05	—	—
H ₂ SO ₄	0.98	0.99	0.99	1.00	0.98	1.00	1.00	0.98	0.99	0.98	0.98
HNO ₃	1.00	0.99	0.98	0.98	1.00	.98	0.98	0.98	1.00	0.99	0.98
HNO ₃ ¹⁾	1.01	0.97	1.02	0.97	0.97	0.99	1.00	0.96	—	0.97	0.98
HNO ₃ ²⁾	1.00	1.00	0.98	0.99	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.01	1.00
NaNO ₃	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	0.99	0.99	0.97	0.97	—	—

注: 1) Beckman 6000LL 液闪谱仪测量, 玻璃测量瓶;

2) Beckman 6000LL 液闪谱仪测量, 聚乙烯测量瓶。

前面关于⁴⁰K 的数据也可说明 NO₃⁻ 的淬灭情况。在 0.24—2.9 mol/l 的 KNO₃ 溶液中, 测量 KNO₃ 中含有的天然⁴⁰K 的切伦科夫计数, 得到的探测效率为 (20.6 ± 0.5)%, 观察不到探测效率随 KNO₃ 浓度提高而降低的情况。换句话说, NO₃⁻ 浓度达到 2.9 mol/l 也没有引起⁴⁰K 的淬灭。这些结果说明, NO₃⁻ 淬灭实验结果和文献 [5] 的工作存在差异, 目前还找不出合理的解释, 有待深入研究。

有色物质对切伦科夫辐射有淬灭影响, 常见的一些有色离子, 如 Fe³⁺ (金属铁粉溶于 HCl 配制)、Cu²⁺ (CuSO₄ · 5H₂O)、Ni²⁺ (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)、Cr³⁺ (CrCl₃ · 6H₂O)、UO₂²⁺ (UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O) 对⁹⁰Sr-⁹⁰Y 的淬灭情况示于图 4。由于铀的子体(UX₂)也会引起切伦科夫计数, 因此, 在加入⁹⁰Sr-⁹⁰Y 前, 先测量每个铀样品的计数, 作为本底计数处理。由图 4 可以看出, 在所研究的浓度范围内 Cu²⁺ 不引起淬灭, 而其它离子淬灭严重, 尤其是 Cr³⁺, 在 5g/l 浓度下淬灭接近 80%。

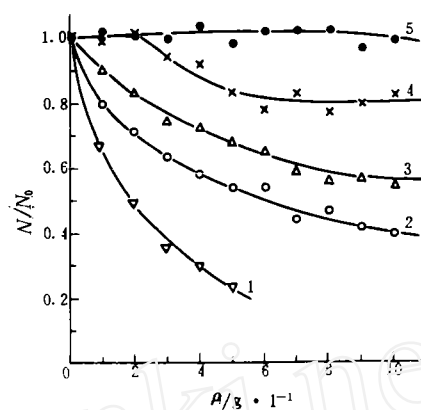


图 4 有色离子对⁹⁰Sr-⁹⁰Y 切伦科夫辐射的淬灭
1—Cr³⁺; 2—Fe³⁺; 3—Ni²⁺;
4—UO₂²⁺; 5—Cu²⁺。

参 考 文 献

- 1 Parker RP, Elrick RH. The Assay of β -Emitting Radioisotopes Using Cerenkov Counting. Int J Appl Radiat Isot, 1966, 17:361.
- 2 Ross HH. Measurement of β -Emitting Nuclides Using Cerenkov Radiation. Anal Chem, 1969, 41:1260.
- 3 Kulcsar F. Possibility of Measuring Multiply Labelled Samples by Cerenkov Spectrometry. J Radioanal Chem, 1982, 68:151.
- 4 Carmon B, Dyer a. Cerenkov Spectroscopic Assay of Fission Isotopes I Assay for ⁹⁰Sr and ⁸⁹Sr in Aqueous Ni-

- trate Solutions in the Presence of ^{137}Cs . *J Radioanal Nucl Chem*, 1986, 89: 265.
- 5 Reynolds SA, Eldridge JS. Investigation of Cerenkov Counting of Environmental Strontium-90. In: Peng CT, Horrocks DL, Alpen EL eds. *Liquid Scintillation Counting Recent Applications and Development*. New York: Academic Press, 1980. vol 1, 397.
- 6 Parker RP. Cerenkov Counting and Other Special Topics. In: Crook MA, Johnson P eds. *Liquid Scintillation Counting*. London: Heyden, 1974. Vol 3, 237.
- 7 郭景儒. 用于核素测量中的切伦科夫计数技术. *原子能科学技术*, 1993, 27(3): 283.
- 8 曹治平, 章净霞. 提高契伦科夫测量效率的方法学研究. *核技术*, 1986, (1): 23.
- 9 Rigot WL, Rengen K. Effect of Reagent Concentration on Cerenkov Counting Efficiency. *J Radial Chem*, 1982, 74: 107.

STUDY ON THE ASSAY OF β RADIONUCLIDES USING CERENKOV COUNTING

LIU DAMING GUO JINGRU ZHANG SHULAN LIU DAMING CUI ANZHI

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413)

ABSTRACT

A method for the assay of β emitting nuclides in aqueous solution by Cerenkov counting is studied using a home-made liquid scintillation equipment. Effects of sample volume, quenching and energy of β particles on experimental results are studied. It is found that some coloured ions, especially Cr^{3+} , cause serious quenching of Cerenkov emission but NO_3^- ion hardly does.

Key words Cerenkov counting β radionuclide Quenching