

文章编号:0253-9950(2012)03-0185-04

# 堆芯铝合金样品中<sup>63</sup>Ni的液闪测定技术

王萍, 苏容波\*, 吴涛, 李焱, 但贵萍, 杜良, 孙宇

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

**摘要:** 为建立堆芯铝合金样品中<sup>63</sup>Ni活度测量的方法, 对<sup>63</sup>Ni液闪测量的相关问题进行了研究。样品经前处理后用液闪进行测量, 相应的前处理流程包括样品的溶解、阴离子交换分离、氢氧化物沉淀及萃取分离程序。通过条件实验对液闪测量过程的相关参数进行了比较研究, 包括样品液酸度、样品液与闪烁液体积比及镍载体的加入量等。3110型液体闪烁能谱仪对不同活度<sup>63</sup>Ni标准系列的测量效率均在70%以上, 样品液酸度选择为0.3 mol/L, 样品液与闪烁液体积比选择为1:2, 镍载体加入量选择为5 mg。通过空白实验得出计数的标准偏差为0.077/s, 相对标准偏差为15.3% ( $n=12$ ), 方法检出限为1.38 Bq/g。该方法适用于反应堆退役样品的分析测量。

**关键词:** 铝合金; 测量效率; 标准偏差; 检出限

中图分类号: O657.4 文献标志码: A

## Determination of <sup>63</sup>Ni in Aluminum Alloy Samples From Nuclear Reactor Core by Liquid Scintillation Method

WANG Ping, SU Rong-bo\*, WU Tao, LI Ye, DAN Gui-ping,  
DU Liang, SUN Yu

China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

**Abstract:** To establish a method of measuring the radioactivity of <sup>63</sup>Ni in aluminum alloy samples from nuclear reactor core, various relevant problems were studied. Samples were pretreated before liquid scintillation counting (LSC) by dissolution, anion exchange separation, hydroxide precipitation, and solvent extraction procedures. LSC-related parameters, such as sample solution acidity, sample solution-to-cocktail volume ratio, and added nickel carrier amount, were investigated. The detection efficiency of Tri-Carb 3110 liquid scintillation spectrometer with respect to <sup>63</sup>Ni for a series of <sup>63</sup>Ni standards of different activities are all better than 70%. The recommended experimental conditions are listed below: sample acidity 0.3 mol/L, sample-to-cocktail volume ratio 1:2, Ni carrier amount 5 mg. The standard deviation of 0.077/s and the relative standard deviation of 15.3% ( $n=12$ ) are found for blanks. The detection limit is 1.38 Bq/g. The present method is suitable to analyze samples for decommissioning of nuclear reactors.

**Key words:** aluminum alloy; measure efficiency; standard deviation; detection limit

收稿日期: 2011-12-27; 修订日期: 2012-03-15

作者简介: 王萍(1972—), 女, 陕西石泉人, 高级工程师, 核设施退役与三废治理专业

\* 通信联系人: 苏容波, surongbo210@126.com

镍作为金属材料被广泛应用于反应堆各种构件中,其相应的活化产物也常见于反应堆产生的放射性固体废物和废水中。在镍的放射性同位素中,半衰期较长的是 $^{59}\text{Ni}$ 和 $^{63}\text{Ni}$ ,分别为 $7.15 \times 10^3$  a和100.1 a,两者( $^{59}\text{Ni}/^{63}\text{Ni}$ )放射性活度比值为 $0.8\%$ <sup>[1-3]</sup>。 $^{63}\text{Ni}$ 作为纯 $\beta$ 放射性核素,主要存在于铝合金、不锈钢、石墨、混凝土和铅等反应堆材料中,是反应堆退役样品需检测的重要放射性核素之一。由于 $\beta$ 核素发射的是连续谱,在固体样品中有着严重的自吸收,并且 $^{63}\text{Ni}$ 所发射的射线能量较低,最大为66.95 keV,测定之前必须与其它干扰核素完全分离,因此 $^{63}\text{Ni}$ 的测定对于化学分离程序的要求较高。

本研究拟建立堆芯铝合金样品中 $^{63}\text{Ni}$ 活度测量的方法,前期已经确定了样品的前处理流程<sup>[4]</sup>:溶样后通过阴离子交换分离程序去除Co、Fe等杂质离子<sup>[5]</sup>,然后通过氢氧化物沉淀离心分离,使Ni与一些形成氢氧化物沉淀的离子分离,通过萃取分离程序去除Sr、Cs等杂质离子,并进一步去除Fe离子。样品经前处理后用液闪进行测量,测量过程中发现,相应的液闪测量参数对测量结果影响较大。本工作拟对液闪测量过程中 $^{63}\text{Ni}$ 不同放射性活度浓度标准系列的测量效率、样品液酸度、样品液与闪烁液体积比及载体的加入量等进行深入的探讨,通过一系列对比实验确定液闪测量的相关参数,以建立堆芯铝合金样品中 $^{63}\text{Ni}$ 液闪测量的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与主要仪器

D201型强碱性大孔阴离子交换树脂,粒径 $180 \sim 425 \mu\text{m}$ ,天津波鸿树脂科技有限公司;甲苯(优级纯),10 g/L丁二酮肟、 $\omega = 30\%$ 柠檬酸铵,分析纯,市售; $^{63}\text{Ni}$ 标准溶液( $3.978 \times 10^4$  Bq/g),原子高科股份有限公司;Mult Gold<sup>LLT</sup>闪烁液,美国PE公司。

离子交换柱, $\phi 10 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ ; Tri-Carb3110型液体闪烁能谱仪,美国PE公司;Intrepid IIxsp型ICP-AES光谱分析仪,美国热电公司;AA700型原子吸收光谱仪,美国PE公司。

### 1.2 样品前处理

**1.2.1 样品的溶解** 铝合金样品用10 mL浓HCl溶解,待剧烈反应停止后在电炉上低温加热分解,然后再加入5 mL  $\varphi = 30\%$ 的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 至溶液

完全溶解,煮至近干,冷却至室温。

**1.2.2 阴离子交换分离** D201型大孔阴离子交换树脂经处理后装柱,直径10 mm,柱高250 mm,树脂床高240 mm<sup>[6]</sup>。铝合金样品溶解后通过用9 mol/L HCl事先平衡过的阴离子交换柱,再用25 mL 9 mol/L HCl洗涤柱子,洗涤液与流出液合并。

**1.2.3 氢氧化物沉淀分离** 流出液在电热板上加热浓缩至小于30 mL,用浓氨水调pH至8.5,离心,沉淀用pH=8.5氨水洗涤后弃去,合并上清液于分液漏斗中。

**1.2.4 萃取分离** 加入10 mL  $\omega = 30\%$ 的柠檬酸铵<sup>[7]</sup>,用氨水调pH至8.5,然后加入10 mL 10 g/L丁二酮肟和10 mL甲苯,振荡5 min,静止分层后弃水相;有机相中加入10 mL 1.0 mol/L HCl,反萃到有机相无色,弃有机相。水相转入烧杯中,加入1 mL浓HCl、1 mL高氯酸,在电热板上蒸干,用一定浓度HCl溶解残渣,转入测量瓶中,用液闪仪进行测量。

### 1.3 液闪测量参数的确定

**1.3.1  $^{63}\text{Ni}$ 标准系列测量效率的测定** 配制不同放射性活度浓度 $^{63}\text{Ni}$ 标准系列:3 980.00、398.00、79.60、15.92、6.37及1.27 kBq/L,取6个测量瓶,各加入1 mL不同活度浓度 $^{63}\text{Ni}$ 标液,4 mL 0.5 mol/L HCl及10 mL闪烁液,摇匀后用液闪仪进行测量,确定不同活度浓度 $^{63}\text{Ni}$ 标准系列的测量效率。

**1.3.2 样品液酸度的确定** 取5个低钾玻璃测量瓶,各加入39.8 Bq  $^{63}\text{Ni}$ 标液,再依次加入0.1、0.3、0.5、0.8、1.0、2.0及5.0 mol/L HCl和10 mL闪烁液,摇匀后用液闪仪进行测量,通过对比确定样品液最佳酸度。

**1.3.3 样品液与闪烁液体积比的确定** 取5个低钾玻璃测量瓶,各加入79.60 Bq  $^{63}\text{Ni}$ 标液,再依次加入一定浓度的HCl和闪烁液,使样品液与闪烁液体积比分别为1:10、3:10、5:10、7:10及9:10,摇匀后用液闪仪进行测量,通过对比确定样品液与闪烁液的最佳体积比。

**1.3.4 镍载体量对测量效率的影响** 称取8份一定量不含稳定镍及 $^{63}\text{Ni}$ 的铝合金样品,通过上述样品前处理流程后分别加入0、5、10、15、20、30、50及80 mg的稳定镍及39.8 Bq的 $^{63}\text{Ni}$ 标液,10 mL闪烁液,摇匀后用液闪仪进行测量,研究载体量对测量效率的影响。

## 1.4 空白实验及方法检出限的确定

称取 12 份不含<sup>63</sup>Ni 的铝合金样品各 0.1 g, 通过上述样品前处理流程后, 转入测量瓶中, 用液闪仪进行测量。根据 12 份平行样的测量结果算出标准偏差和相对标准偏差, 方法检出限计算参照文献[8]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液闪测量参数的确定

**2.1.1 <sup>63</sup>Ni 标准系列的测量** <sup>63</sup>Ni 标准系列的测定结果列于表 1, 测量效率( $\eta$ )都在 70% 以上。

表 1 <sup>63</sup>Ni 标准系列的测定结果

Table 1 Measurement results of the <sup>63</sup>Ni standards

<sup>63</sup> Ni 标准溶液活度 (Activity of <sup>63</sup> Ni standard solution)/Bq	计数率 (Counting rate)/min <sup>-1</sup>	SIS	$\eta$ /%
3 980.00	175 908	24.26	73.66
398.00	17 172	24.86	71.91
79.60	3 495	25.41	73.18
15.92	685	26.19	71.71
6.37	274	27.00	71.69
1.27	65	40.69	85.30

注(Note): SIS 为样品的光谱指数(Spectral index of samples)

**2.1.2 样品液酸度** 分别用 0.1、0.3、0.5、0.8、1.0、2.0 及 5.0 mol/L HCl 进行酸浓度的确定实验, 结果示于图 1。从图 1 结果可见, <sup>63</sup>Ni 测量效率随着样品液酸浓度的增加而逐渐下降, 考虑到酸浓度太低则样品溶解不能完全, 故样品液 HCl 浓度选择为 0.3 mol/L。

**2.1.3 样品液与闪烁液体积比** 取样品液与闪

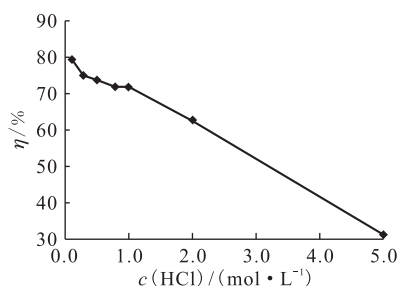


图 1 样品液酸度对测量效率的影响

Fig. 1 Effect of acidity on the measurement efficiency for the solution samples

烁液体积比分别为 1:10、3:10、5:10、7:10 及 9:10, 用液闪仪进行测量, 结果示于图 2。图 2 结果表明, 样品液与闪烁液体积比为 1:10 时<sup>63</sup>Ni 测量效率最高, 其次为 3:10 和 5:10 (两者测量效率相差不多), 综合考虑测量效率及成本因素, 样品液与闪烁液体积比选择为 5:10 (即 1:2)。

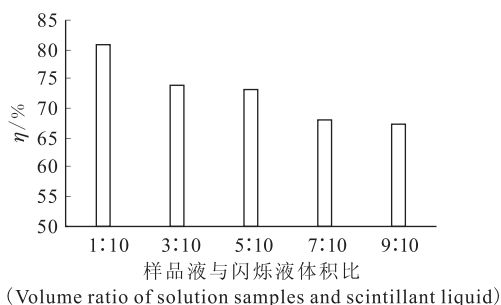


图 2 样品液与闪烁液体积比对测量效率的影响  
Fig. 2 Effect of volume ratio of solution samples and scintillant liquid on the measurement efficiency

**2.1.4 镍载体量的选择实验** 分别比较了 0、5、10、15、20、30、50 及 80 mg 的稳定镍载体加入量对测量效率的影响, 实验结果示于图 3。图 3 结果表明, 随着镍载体量的增加, <sup>63</sup>Ni 测量效率逐渐降低。据文献[9]报道, 镍载体量在 1 mg 以上即可定量载带<sup>63</sup>Ni, 比较分析结果, 加入的镍载体量选择为 5 mg。

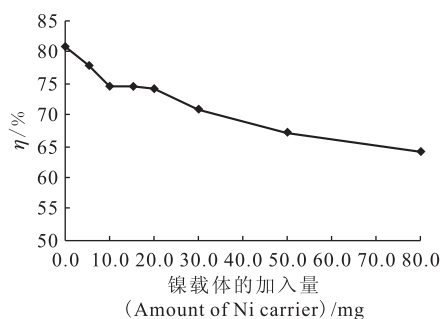


图 3 镍载体量对测量效率的影响  
Fig. 3 Effect of Ni carrier mass on the measurement efficiency

## 2.2 空白实验及方法检出限

12 份不含<sup>63</sup>Ni 的空白样品测量结果列于表 2。根据空白样品测量结果, 计算出计数的标准偏差为 0.077/s, 相对标准偏差为 15.3% ( $n=12$ )。测量效率按 75% 计算, 检出限计算方法参见公式

(1)<sup>[8]</sup>。计算得到方法检出限为 1.38 Bq/g, 远远低于国内文献报道的类似金属样品的检出限 20 Bq/g。

$$L_d = 4.65 \times (s_b/n^{1/2})/(\eta m) \quad (1)$$

式中:  $L_d$ , 方法检出限, Bq/g;  $s_b$ , 多份空白样品计数的标准偏差;  $n$ , 空白样品数;  $\eta$ , 仪器的测量效率;  $m$ , 样品质量, g。

表 2 空白样品液闪测量结果

Table 2 Measurement results of the blank samples using the liquid scintillation counter

No.	衰变率 (Disintegration rate)/min <sup>-1</sup>	计数率 (Counting rate)/s <sup>-1</sup>	计数率 (Counting rate)/min <sup>-1</sup>
1	31	0.52	41
2	31	0.52	41
3	25	0.42	33
4	34	0.57	45
5	36	0.60	48
6	37	0.62	49
7	28	0.47	36
8	31	0.52	41
9	33	0.55	43
10	28	0.47	37
11	24	0.40	31
12	23	0.38	30

### 3 结 论

用 3110 型液体闪烁能谱仪对不同活度<sup>63</sup>Ni 标准系列进行了测定, 测量效率均在 70% 以上。通过条件实验确定了<sup>63</sup>Ni 液闪测量的相关参数: 样品液酸度选择为 0.3 mol/L, 样品液与闪烁液体积比选择为 1:2, 镍载体加入量选择为 5 mg。通过空白实验得出该方法测量计数的标准偏差

为 0.077/s, 相对标准偏差为 15.3% ( $n=12$ ), 检出限为 1.38 Bq/g。建立了铝合金样品中<sup>63</sup>Ni 活度的液闪测量方法, 该方法适用于反应堆退役样品的分析测量。

### 参考文献:

- [1] Scheuerer C, Schupfner R. A Very Sensitive LSC Procedure to Determine Ni-63 in Environmental Samples, Steel and Concrete[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1995, 193(1): 127-131.
- [2] Mellado J, Tarancon A. Combination of Chemical Separation and Data Treatment for <sup>55</sup>Fe, <sup>63</sup>Ni, <sup>99</sup>Tc, <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y Activity Determination in Radioactive Waste by Liquid Scintillation[J]. Appl Radiat Isot, 2005 (63): 207-215.
- [3] Radwan M, Przybylska A, Mykowska E. Measurement of Nickel-63 Low Activity in Samples of Metals and Alloys With the Help of Liquid Scintillators[J]. Int J Appl Radiat Isot, 1981, 32: 97-99.
- [4] 王萍, 邱永梅, 吴涛, 等. 反应堆铝合金样品中<sup>63</sup>Ni 测定的前处理技术研究[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(增刊): 128-133.
- [5] 杨怀元, 王治惠, 刘卫, 等. 反应堆退役废物中<sup>3</sup>H, <sup>14</sup>C, <sup>36</sup>Cl, <sup>63</sup>Ni 和<sup>55</sup>Fe 的液闪计数测定[J]. 原子能科学技术, 1996, 30(6): 509-515.
- [6] 卢瑛, 班莹. 金属材料中<sup>63</sup>Ni 的测定[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(1): 45-49.
- [7] 翟盛庭, 冯静毅, 孔祥容, 等. 反应堆构件中<sup>63</sup>Ni 的分离和自动测量[J]. 核动力工程, 1995, 16(1): 88-92.
- [8] Hou Xiaolin, Østergaard L F, Nielsen S P. Determination of <sup>63</sup>Ni and <sup>55</sup>Fe in Nuclear Waste Samples Using Radiochemical Separation and Liquid Scintillation Counting[J]. Anal Chim Acta, 2005, 535: 297-307.
- [9] 余耀仙. 水中<sup>63</sup>Ni 含量的测定[J]. 辐射防护, 1988, 8(2): 146-150.