

用液体闪烁计数法测定钚、镅和锔

范元发 蒋法顺 赵燕菊

(中国原子能科学研究院, 北京)

本文叙述了用液体闪烁计数法分别测定含钚、镅和锔等盐及有机介质中的 Pu, Cm 和 Cf 的方法。闪烁液为 PPO-POPOP-萘-二氧六环溶液。研究了闪烁液、助溶剂甲醇的用量、取样体积、硝酸浓度、盐和有机介质对测定的影响。方法的相对偏差在 $\pm 2\%$ 以内。

关键词 液体闪烁计数法, 钚, 镅, 锔。

液体闪烁计数法的工作原理是被测样品辐射发出的辐射能经溶剂分子传递给闪烁剂分子, 当被激发的闪烁剂分子从激发态退激为稳态时, 以荧光光子的形式辐射能量, 经光电倍增管放大并被测量, 就可以实现对放射性核素的测定。

液体闪烁计数法具有高的灵敏度, 在闪烁液中带电粒子基本上以 4π 的几何效率被测量。这种方法在核物理和放射生物学中有许多应用, 此法也可用来测定 α 放射性元素, 如钍、钚^[1,2], ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm^[3]。对²⁴²Cm 和²⁵²Cf 也进行过研究^[4,5]。

用一般的放化方法测定含盐及有机介质中的 α 放射性强度时, 需要进行化学分离。以二氧六环为溶剂的闪烁液中含 20% 以下的水溶液样品时可用来进行测定^[6]。但样品中含盐时不仅盐会沉淀出来, 而且待测元素也会被载带下来, 形成两相体系, 使回收率下降, 测定结果不重复。为此, 我们研究了以甲醇为助溶剂, 用 PPO-POPOP-萘-二氧六环溶液直接测定 Pu, Cm 和 Cf 的方法。

实 验 部 分

1. 主要试剂和仪器

闪烁液: 8 克 PPO (2,5-二苯基噁唑)+0.5 克 POPOP (1,4-[双-(5-苯基噁唑-2)]苯)+150 克萘溶于 1 升二氧六环溶液中, 甲醇为分析纯试剂。

²³⁹Pu, ²⁴⁴Cm 和²⁵²Cf 为本所储存液, 实验时每次加入量约为 10^4 计数/分。

YS-A 型液体闪烁计数器为天津医疗电子仪器厂制造。测量小瓶的体积约为 10 毫升。

2. 操 作 步 骤

于盛有待测放射性核素的样品溶液的小瓶中加入适当量的甲醇, 再加入闪烁液, 混匀后用液体闪烁计数器在选定的阈值范围内进行计数测定。

结果和讨论

1. 闪烁液量的影响

在含 Pu, Cm 和 Cf 的硝酸溶液中加入闪烁液测得的 α 能谱示于图 1。由图 1 可见, Cm, Cf 各有一个能谱峰, 但在不同的溶液介质中峰的形状和位置不同。Pu 有两个峰, 这是由于 ^{239}Pu 释放出的 α 粒子不是单能的, 约 70% 衰变直接达到基态, 余下的约 30% 衰变后处于激发态, 由激发态到基态发出内转换电子, 这样在 α 能谱图中就出现两个峰。

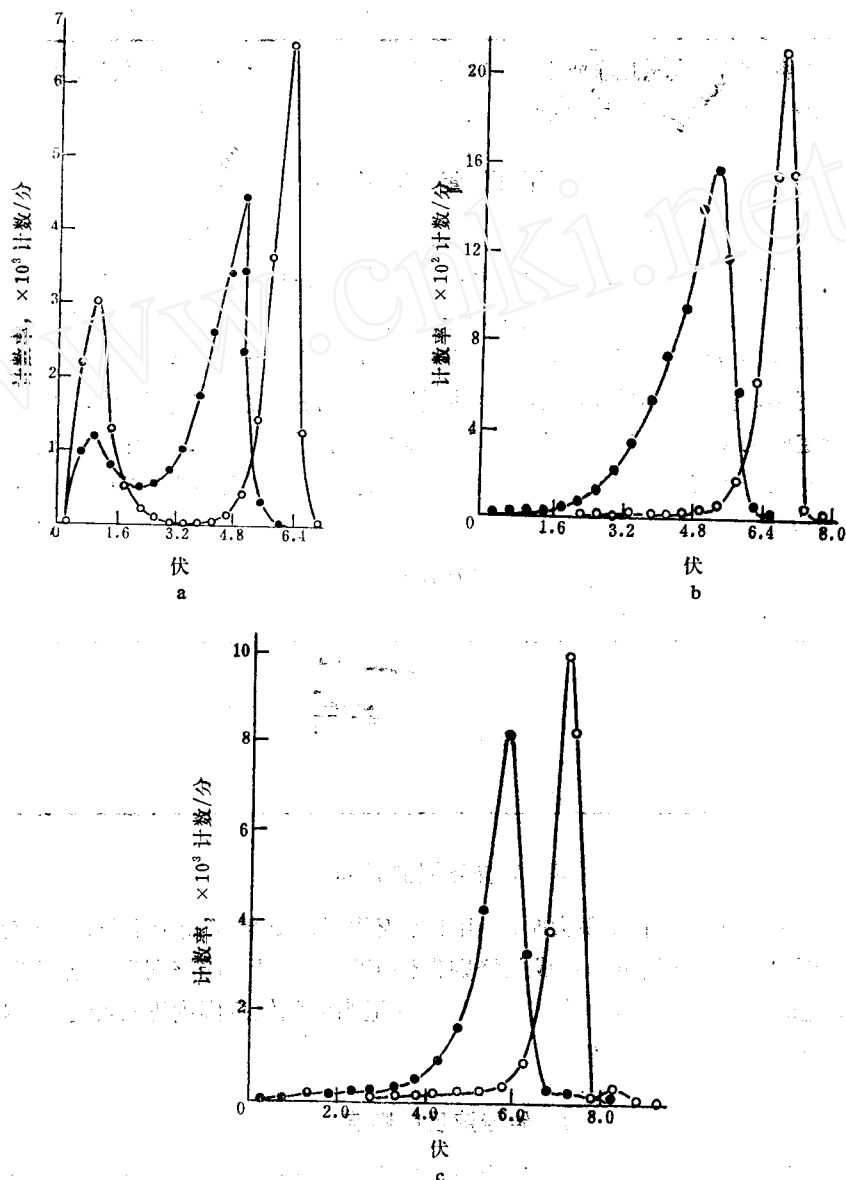


图 1 Pu, Cm 和 Cf 的 α 能谱图

a—Pu; b—Cm; c—Cf. ×—0.5 毫升 1 M HNO₃-5 毫升闪烁液; •—0.5 毫升 1 M HNO₃-5 毫升甲醇-5 毫升闪烁液。

左边的峰能量较低，由内转换电子产生；右边的峰能量较高，由 α 粒子产生。

表 1 闪烁液量对测定 Pu, Cf 的影响

溶液成分：0.5毫升 1 M HNO₃-²³⁹Pu-闪烁液，0.5毫升 1 M HNO₃-²⁵²Cf-5 毫升甲醇-闪烁液；
测定阈：Pu 为 2.8—7.5 伏，Cf 为 0—10 伏。

闪烁液量, ml	1		2		4		5		6	
	Pu	Cf	Pu	Cf	Pu	Cf	Pu	Cf	Pu	Cf
回收率, %	—	80.0	93.1	95.5	97.8	—	100	100	99.2	—
相对偏差, %	—	-20.0	6.9	4.5	2.2	—	0	0	-0.8	—

闪烁液量对测定 Pu 和 Cf 的结果影响列于表 1。由表 1 可见，闪烁液量减少时回收率下降，闪烁液用量为 2 毫升时，回收率大于 90%。

2. 甲醇量的影响

当闪烁液加入含盐溶液中产生沉淀时，加入适量的甲醇可以防止发生沉淀。实验表明，5 毫升甲醇可以使 0.5 毫升 4 M NaNO₃，4 M LiNO₃ 或 2 M Al(NO₃)₃ 溶液在加入闪烁液时不产生沉淀或分层。实际应用时，甲醇的用量可以根据盐的浓度来决定。

加入甲醇后铀的 α 能谱峰随加入甲醇量增大而向左移，由于内转换电子产生的峰不但向左移而且变小，因此在定量测定时需要根据 α 能谱图选定适当的阈值，以避免此峰的影响。在测定阈为 2.8—7.5 伏时甲醇用量对测定的影响列于表 2。由表 2 可见，加入的甲醇量大，则回收率下降，加入甲醇的量不大于 4 毫升时对测定结果影响不大，并能保证回收率在 98% 以上。

表 2 甲醇量对测定 Pu 的影响

溶液成分：0.5毫升 1 M HNO₃-Pu-5 毫升闪烁液-甲醇；测定阈：2.8—7.5 伏。

甲醇量, ml	0	1	2	3	4	5	6
回收率, %	100	99.6	98.5	98.0	98.3	91.0	87.4
相对偏差, %	0	-0.4	-1.5	-2.0	-1.7	-9.0	-12.6

3. 取样体积的影响

闪烁液中加入的样品溶液体积大时，由于淬灭作用， α 粒子能量下降， α 能谱峰的位置向左移，而 Pu 由内转换电子形成的峰则很快下降。根据 α 能谱图选择适当的阈值，对 Pu, Cf 测定的结果列于表 3。由表 3 可见，在适当的阈值范围内进行测定，取样体积的影响的相对偏差一般在 2% 以内。

4. 硝酸浓度的影响

pH 值高的盐溶液在含甲醇的闪烁液中也会发生分层或沉淀，需要加入适量的酸来溶解。但硝酸也是淬灭物质，硝酸浓度对 α 能谱的影响很大，在不同的硝酸浓度下应根据其 α 能谱图来选择适当的阈值范围来进行测定。

表 3 样品体积对测定 Pu、Cf 的影响

溶液成分: Pu_1 为 $1M HNO_3$ -5 ml 闪烁液, Pu_2 为 $1 M HNO_3$ -5ml 甲醇-5ml 闪烁液, Cf 为 $1 M HNO_3$ -5 ml 甲醇-5 ml 闪烁液;

测定阈: Pu_1 为 4.0—7.5 伏, Pu_2 为 1.8—7.5 伏, Cf 为 3.0—8.0 伏。

样品体积, ml	0.1			0.2			0.3			0.4		
元 素	Pu_1	Pu_2	Cf	Pu_1	Pu_2	Cf	Pu_1	Pu_2	Cf	Pu_1	Pu_2	Cf
回收率, %	—	103.7	100.1	100.9	—	99.8	101.8	101.0	100.2	101.0	100.5	99.6
相对偏差, %	—	3.7	0.1	0.9	—	-0.2	1.8	1.0	0.2	1.0	0.5	-0.6
样品体积, ml	0.5			0.6			0.7			0.8		
元 素	Pu_1	Pu_2	Cf	Pu_1	Pu_2	Cf	Pu_1	Pu_2	Cf	Pu_1	Pu_2	Cf
回收率, %	100	100	100	99.5	99.1	—	99.5	97.0	99.9	98.1	—	100
相对偏差, %	0	0	0	-0.5	-0.9	—	-0.5	-3.0	-0.1	-1.9	—	0

表 4 HNO_3 浓度对测定结果的影响

溶液成分: 0.5 ml HNO_3 -5 ml 甲醇-5 毫升闪烁液; 测定阈: Pu 为 1.8—7.5 伏, Cf 为 2.0—8.0 伏。

硝酸浓度, M	0.10		1.0		1.6		3.0		4.0	
元 素	Pu	Cf	Pu	Cf	Pu	Cf	Pu	Cf	Pu	Cf
回收率, %	100	100.4	100	100	98.5	100.1	90.7	—	80.2	67.8
相对偏差, %	0	0.4	0	0	-1.5	0.1	-9.3	—	-19.8	-32.2

据 0.5 毫升样品溶液加 5 毫升甲醇和 5 毫升闪烁液所选取的阈值范围, 硝酸浓度对 Pu 和 Cf 测定结果的影响列于表 4。由表 4 可见, HNO_3 浓度在 0.1—1.6 M 范围内, 测定值的相对偏差在 2% 以内。

表 5 盐和其他介质对测定 Pu, Cm 和 Cf 的影响

测定阈: Pu 为 1.8—7.5 伏; Cm 为 2.0—6.5 伏; Cf 为 2.0—8.0 伏。

介 质, 0.5ml	Pu		Cm		Cf	
	回收率, %	相对偏差, %	回收率, %	相对偏差, %	回收率, %	相对偏差, %
1 M HNO_3	100	0	100	0	100	0
0.4 M $Al(NO_3)_3$ -4 M $NaNO_3$	98.8	-1.2	99.3	-0.7	98.9	-1.1
4 M $LiNO_3$	98.4	-1.6	99.9	-0.1	99.8	-0.2
4 M $LiNO_3$ -0.04 M DTPA	100	0	99.3	-0.7	99.6	-0.4
50% TBP-煤油	99.4	-0.6	98.2	-1.8	99.7	-0.3
0.5 M HDEHP-煤油	98.4	-1.6	100.8	0.8	98.7	-1.3
0.5 M N-263-煤油	100.7	0.7	97.3	-2.7	98.1	-1.9
0.5 M TTA-二甲苯	90.1	-9.9				

5. 盐和其他介质的影响

根据上述的研究,我们在0.5毫升样品溶液中加入5毫升甲醇和5毫升闪烁液条件下对Pu, Cm和Cf测得了 α 能谱图。据这些元素的 α 能谱图分别选取适当的阈值范围,在有盐和其他介质时对这些元素测定的结果列于表5。由表5可见,在所选定的条件下,0.5毫升4M NaNO₃, 0.5毫升4M LiNO₃溶液,以及铝, DTPA, TBP, HDEHP, 季铵等对测定所产生的相对偏差一般在2%以下。TTA-二甲苯溶液对测定的影响较大。

结 论

本文叙述了以PPO-POPOP-萘-二氧六环为闪烁液, 甲醇为助溶剂, 在液体闪烁计数器上测定含盐溶液及有机介质中的 α 放射性元素的方法, 所研究的核素为²³⁹Pu, ²⁴⁴Cm和²⁵²Cf。研究了闪烁液用量、甲醇用量、HNO₃浓度和取样体积对测定的影响。闪烁液用量在2毫升时回收率大于90%。甲醇的用量可以据溶液中盐的浓度来确定。5毫升甲醇加5毫升闪烁液条件下, 根据待测元素的 α 能谱图形, 选择适当的阈值范围进行测定, HNO₃浓度从0.10—1.6 M, 样品体积从0.10毫升到0.70毫升, 测定的相对偏差在4%以内。NaNO₃, LiNO₃等溶液浓度在4 M以下, 取0.5毫升进行测定, 测定的相对偏差在2%以内。TBP, HDEHP, 季铵等试剂对测定结果基本上没有影响。

本文所叙述的方法也可应用于其他 α 、 β 放射性元素的测定。对于在分离时用TBP, HDEHP和季铵等萃取剂萃入的元素也可直接进行测定。

参 考 文 献

- [1] McDowell, W. J. et al., *Talanta*, 21(12), 1231(1974).
- [2] Bouwer, E. J. et al., *Nucl. Technol.*, 42(1), 102(1979).
- [3] Aziz, A. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30(4), 1013(1968).
- [4] Horrocks, D. L., *Rev. Sci. Instr.*, 34(9), 1035(1963).
- [5] Horrocks, D. L., *Rev. Sci. Instr.*, 35(3), 334(1964).
- [6] 中国科学院生物物理研究所液闪组编译, 液体闪烁计数及其在生物学中的应用, 北京, 科学出版社, 1979年, 51页。

(编辑部收到日期: 1983年3月17日)

(上接第328页)

²⁴³Am, 实验值是1 μ Ci²⁴³Am。

作者在多次制备超铀核素中都使用上述方法进行产额计算, 所得理论值与实验值基本一致。

本工作得到朱焕南、萨本豪、唐培家及吴彦军同志的帮助, 特此感谢。

参 考 文 献

- [1] Milsted, J. et al., ANL-6756(1963).
- [2] UENO Kaoru et al., *J. Nucl. Sci. Tech.*, 11(1), 3(1974).
- [3] Mughabghab, S. F. et al., BNL-325(1973).
- [4] Lynn, J. E. et al., *Progress in Nuclear Energy*, 5, 255(1980).
- [5] Goldman, D. T. et al., Neutron Cross Sections and Technology Proceeding of a Conference, vol II, Washington D. C., National Bureau of Standards Special Publication 299-Issued, March 4—7, 1968, p. 1279.

(编辑部收到日期: 1983年7月8日)