

用 α 谱稀释法测定钚量

李庚卯 陈忠对 钱绍钧

(西北核技术研究所)

本文描述了一种用 α 谱稀释法测定样品中毫微克量级钚含量的简便方法。准确度可达 $\pm 2.5\%$ 。本方法早已用于核爆炸沉降物的分析,较好地满足了测试要求。

关键词 α 谱稀释法, 钚, 毫微克量级。

一、引言

金硅面垒型半导体探测器 α 谱仪的能量分辨率能使钚同位素中的钚-238 和钚-239 的 α 粒子能峰分开,从而可以利用同位素 α 谱稀释法测定样品中的钚含量。

1965 年, L. C. Nelson 等人^[1]报道了用 α 谱稀释法对铀和钚浓度的测定。1980 年, S. K. Aggonwal 等人^[2]用 α 谱仪测定 $^{238}\text{Pu}/(^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu})$ α 放射性之比,给出了精密度和准确度,并且又报道了用 α 谱稀释法测定辐照燃料溶解液中铀、钚的浓度^[3]。方法原理基本相同。只是对 α 放射性之比的计算方法有些不同,他们使用的方法叫做 G. P. 方法。

α 谱同位素稀释法原理简单,且具有无损分析和稀释法的双重特点,在常规分析中用于 α 放射性核素的定量测定比较方便。实验结果表明,严格控制测量条件,如电镀源的质量、仪器的分辨率、线性和稳定性以及峰道和峰面积校正等,该方法的准确度为 2.5%。在我们的实验中,也用 G. P. 方法对 α 放射性之比进行了计算,并与我们使用的计算方法作了比较,结果在 0.2% 以内符合。

一般情况下,钚样品中含有少量的 ^{241}Am , 其 α 能峰对 ^{238}Pu 峰会产生影响。在我们的实验中,钚样品是先经过去镅流程,所以样品中无 ^{241}Am 的干扰。

二、 α 谱稀释法测量原理

待测样品中含有钚同位素 ^{238}Pu 和 ^{239}Pu , 其 α 粒子的能量相差较大,因而可用半导体 α 谱仪将它们的能峰分开(如图 1 所示),并测定两者的 α 衰变率之比,称为 R 值。设以 R_s 、 R_D 和 R_M 分别表示样品、稀释剂和稀释后样品的 R 值,则样品中的钚含量可用下两式求得:

$$^{239}\text{Pu}_s = ^{238}\text{Pu}_D \frac{R_D - R_M}{(R_M - R_s)R_D} \quad (1)$$

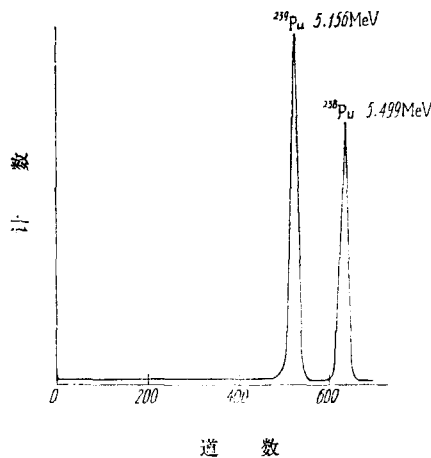


图 1 ^{238}Pu 和 ^{239}Pu 能谱

或

$${}^{239}\text{Pu}_s = {}^{239}\text{Pu}_D \frac{R_D - R_M}{R_M - R_S} \quad (2)$$

(1) 和 (2) 式即为 α 谱稀释法测定钚量的公式。式中 R_S 、 R_D 和 R_M 系由 α 谱仪直接测定, ${}^{239}\text{Pu}_D$ 和 ${}^{239}\text{Pu}_s$ 分别为加入的稀释剂和样品中 ${}^{239}\text{Pu}$ 的 α 衰变率, ${}^{238}\text{Pu}_D$ 为加入的稀释剂中 ${}^{238}\text{Pu}$ 的 α 衰变率 (均以 dpm 表示)。实际上, 在待测样品和稀释剂中, 往往都含有少量的 ${}^{240}\text{Pu}$, 其 α 粒子能量与 ${}^{239}\text{Pu}$ 相近, α 谱仪不能将它们分开, 因此, 需要借助于质谱方法测定其中 ${}^{240}\text{Pu}$ 与 ${}^{239}\text{Pu}$ 的原子比, 再进行校正, 然后方能求出样品中的钚量。

为提供较好的准确度, 当 R_S 值较小时, (例如小于 10%), 一般宜选用纯 ${}^{238}\text{Pu}$ 作稀释剂, 此时

$${}^{239}\text{Pu}_s = {}^{239}\text{Pu}_D \frac{1}{R_M - R_S} \quad (3)$$

若 R_S 值较大时 (例如大于 100%), 则宜选用 R_D 较小的 ${}^{239}\text{Pu}$ 溶液作稀释剂。

该方法也可以测定其它 α 放射性核素, 例如镅、镅等, 其原理与此相类似。

三、测量装置和实验条件

1. 测量装置 测量装置的方框图如图 2 所示。

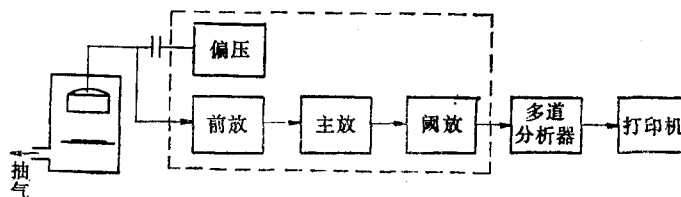


图 2 谱仪系统方框图

金硅面垒型探测器由上海核子研究所研制, 窗直径 16 毫米, 灵敏层厚约为 60 微米, 反向漏电流约 0.15 微安; 探测器到放射源之间的距离从 2~50 毫米可调; 偏压电源和放大系统为法国 SAIP 公司产品, 偏压为正 150 伏; 记录系统为 DIDAC-800 多道分析器和 SS-212 型打印机; 测量室的真空度为 10^{-2} ~ 10^{-3} 托。

2. 实验条件 放射源是用电沉积法将钚沉积在厚度为 0.5 毫米、直径为 26 毫米的不锈钢片上, 源面积的直径为 16 毫米。

用 ${}^{238}\text{Pu}$ 源测得谱仪的能量分辨率为 0.5% 左右。用 ${}^{234}\text{U}$ 、 ${}^{238}\text{Pu}$ 、 ${}^{239}\text{Pu}$ 和 ${}^{242}\text{Cm}$ 混合源测定的 α 谱仪在 4.5~6.5 MeV 的能量区间线性好于 0.1%。

标准溶液的制备和标定: 实验中制备了四种标准溶液。 ${}^{238}\text{Pu}$ 溶液由原子能研究所提供, 稀释成两种不同浓度的溶液, 分别称为 A₁ 和 A₂ 溶液; 经 α 谱仪鉴定, 未发现 ${}^{239}\text{Pu}$ 和 ${}^{240}\text{Pu}$ 的 α 粒子能峰。B 溶液为法国 BNM 公司生产的参考溶液, 经纯化和稀释后制成, 其 R 值为 0.611%, 经质谱仪测定, ${}^{240}\text{Pu}$ 与 ${}^{239}\text{Pu}$ 的原子比为 2.059% ($1 \pm 0.53\%$), ${}^{241}\text{Pu}$ 与 ${}^{239}\text{Pu}$ 的原子比为 0.315% ($1 \pm 2.0\%$)。由 A 溶液和 B 溶液配成为 R 值分别为 6.770%

和 148.23% 的 C 溶液和 D 溶液。这几种溶液均用栅网电离室进行了浓度标定，其结果列于表 1。

表 1 标准溶液浓度标定结果

溶 液	A ₁	A ₂	B	C	D
浓度, dpm/mg	120.12 (1±0.14%)	47.54 (1±0.97%)	68.19 (1±0.56%)	22.74 (1±0.56%)	36.09 (1±0.37%)
R 值, %	—	—	0.611	6.770	148.23

四、R 值的测定及其检验

1. R 值的测量方法 图 1 给出了铈样品的典型 α 能谱。由图可以看出，α 粒子能谱都有较长的低能拖尾，因此，我们仅能取两个能峰峰顶前后相等道数区域内的总计数之比作为 α 衰变率之比。由于不同源的厚薄不同，谱的分辨率也有所差别，因而峰道区域的选取要视谱形的宽窄而定，一般取 30~50 道左右（约 120 keV 的能区）。

2. 拖尾校正 由图 1 可见，²³⁸Pu α 粒子能谱的低能拖尾对 ²³⁹Pu α 粒子峰区计数是有贡献的。这就影响了 R 值测定的准确度。特别是当 R 值较大时，此种影响更为显著。一般来说，拖尾大小与能量分辨率有关，在谱仪其他条件不变的情况下，拖尾影响的大小则主要取决于源的质量。

为了校正这种影响，我们用 A₁ 溶液电镀了不同厚度的 ²³⁸Pu 源，在相同的条件下，测量每个源的分辨率和在 ²³⁹Pu α 能峰区域内的 ²³⁸Pu 拖尾计数与 ²³⁸Pu α 能峰计数之比，数据列于表 2。尽管数据较少，涨落较大，但仍可看出，拖尾计数随分辨率的变差而增大的趋势。由于在我们现有的实验和制源条件下，测得的 α 谱的分辨率差别不大，因而可以取上述数据的平均值来校正拖尾计数的影响。当 R 值小于 10% 时，这种校正已小于 0.03%。

表 2 拖尾校正实验数据

源 号	Pu ⁸ -1	Pu ⁸ -2	Pu ⁸ -3	Pu ⁸ -4	Pu ⁸ -5	平均值
分辨率*, %	0.439	0.502	0.502	0.502	0.709	
拖尾计数/峰计数, %	0.239	0.163	0.268	0.303	0.353	0.265

* 分辨率对 ²³⁹Pu 的 5.499 MeV 而言。

3. R 值测定方法的检验

上述 R 值采用了如下的检验方法：准确称取不同量的 A 溶液和 B 溶液，混匀后制成电镀源，用 α 谱仪测定其 R 值，并与由下式计算出的值（作为真值）进行比较：

$$R = R_B + \frac{C_A^{238}}{C_B^{239}} \cdot \frac{W_A}{W_B} \quad (4)$$

式中 W_A、W_B 分别为称取的 A、B 溶液的重量，C_A²³⁸ 和 C_B²³⁹ 分别为 A 溶液中 ²³⁸Pu 和 B 溶液中 ²³⁹Pu 的浓度(dpm/mg 溶液)。数据均列于表 3。由表 3 可见，所有十六个实测 R 值与

表 3 R 值测定的检验结果

源号	B 液重 mg	A 液重 mg	R 值			
			计算值, %	实测值, %	相对偏差, %	偏离直线的 相对偏差, %
P2-1	648.888	19.164	2.682	2.642	-1.49	-1.02
P2-2	608.774	21.670	3.108	3.142	+1.09	+1.47
P2-3	598.438	22.980	3.304	3.270	-1.03	-0.73
P3-1	304.530	43.960	10.735	10.594	-1.31	-1.54
P3-2	305.608	42.538	10.390	10.451	+0.59	+0.37
P3-3	302.664	42.500	10.459	10.615	+1.49	+1.27
P4-1	366.438	56.690	28.029	27.795	-0.83	+0.20
P4-2	343.960	60.440	31.752	31.323	-1.35	-0.54
P4-3	343.212	64.440	33.885	33.953	+0.20	+0.92
P5-1	216.456	66.720	53.235	54.254	-0.52	-1.03
P5-2	163.094	43.930	42.547	48.553	+0.43	+0.70
P5-3	127.568	38.330	53.861	53.671	-0.35	-0.19
P6-1	172.046	101.446	105.111	105.018	-0.09	-0.39
P6-2	174.448	99.656	101.854	102.500	+0.63	+0.35
P6-3	171.590	96.866	100.659	100.473	-0.18	-0.46
P6-4	165.404	95.604	103.049	104.006	+0.93	-0.64

真值的相对偏差均小于 $\pm 1.5\%$,且正负偏差检验表明,两组值之间不存在显著的差别。

此外,还对实测R和 W_A/W_B 值进行了线性拟合(由于使用的A溶液是两种不同浓度,前面六个源用的是 A_2 溶液,后面10个源用的是 A_1 溶液,故两组数据分别进行线性拟合)。结果表明,每个实测R值与拟合线的相对偏离均 $\leq \pm 1.5\%$ (见表3)。拟合线的截距、斜率及其精度列于表4中。由表4可以看出,它们在两倍标准偏差的范围内分别与 R_B 和 C_A/C_B 的实测值是相符的。

表 4 截距、斜率与实测值的比较

	第一条直线		第二条直线	
	截距, %	斜率	截距, %	斜率
由直线求出值	0.5884 ± 0.0876	0.7046 ± 0.0085	0.1050 ± 0.3240	1.786 ± 0.008
实测值	0.611	0.7013	0.611	1.772

五、稀释法测定钷量的检验

为了检验用 α 谱稀释法测定钷量的准确度,我们进行了两组实验。第一组是用 A_2 溶液作稀释剂对C溶液进行稀释,第二组是用B溶液作稀释剂对D溶液进行稀释,这两组实验结果分别列在表5和表6。

在表5中,实测C溶液中的钷量是公式(3)得到的。可以看到,由稀释法测出的钷量和实际加入的钷量是符合的,最大相对偏差为 $\pm 1.5\%$ 左右。同样在表6中,实测D溶液中的钷量是由公式(2)得到的。也可以看出,由稀释法测出的钷量和实际加入的钷量是符合的,最大相对偏差为 $\pm 1.6\%$ 。

表 5 用 ^{238}Pu 作稀释剂 α 稀释法测定钚量的结果

源号	C 液重, mg	A 液重, mg	R 值, %	C 液中 $^{239+240}\text{Pu}$ 量, dpm		
				加入量	实测值	相对偏差, %
P-1	366.610	17.182	16.952	7810.2	7771.1	-0.50
P-2	406.165	18.268	16.441	8652.9	8696.5	+0.50
P-3	371.500	19.137	18.105	7914.4	7778.3	-1.56
P-4	610.105	41.026	21.141	12997.7	13161.9	+1.26
P-5	415.555	32.648	23.779	8853.0	8853.8	+0.01
P-6	386.595	25.840	21.354	8236.0	8169.5	-0.81
P-7	252.168	34.340	36.519	5372.2	5340.5	-0.59
P-8	132.949	19.777	38.959	2832.2	2843.0	+0.38
P-9	104.111	12.003	31.656	2218.0	2230.7	+0.57
P-10	131.130	59.300	105.769	2733.6	2773.9	-0.71
P-11	108.569	45.528	97.891	2313.0	2317.1	+0.18
P-12	92.923	45.751	112.989	1979.6	1995.1	+0.78
P-13	132.295	83.130	138.076	2946.2	2932.7	-0.46
P-14	54.913	66.700	159.086	2022.0	1998.2	-1.18
P-15	68.312	58.790	194.861	1455.3	1448.0	-0.50

表 6 用 B 溶液作稀释剂 α 稀释法测定钚量的检验结果

源号	D 液重, mg	B 液重, mg	R 值, %	D 液中 $^{239+240}\text{Pu}$ 量, dpm		
				加入量	实测值	相对偏差, %
P-1	48.148	148.988	10.120	700.0	695.4	-0.66
P-2	47.854	147.558	10.228	695.8	698.1	+0.33
P-3	48.786	150.392	10.201	709.3	708.4	-0.13
P-4	97.448	147.580	19.017	1416.8	1425.2	+0.59
P-5	97.636	150.830	18.724	1419.6	1430.1	+0.74
P-6	93.204	150.932	17.907	1355.1	1358.0	+0.21
P-7	190.710	83.988	49.336	2772.8	2805.5	+1.18
P-8	192.028	81.998	50.111	2792.0	2804.6	+0.45
P-9	191.082	83.150	49.248	2778.2	2770.1	-0.29
P-10	242.000	63.370	66.908	3518.6	3502.9	-0.45
P-11	360.042	84.810	70.448	5234.8	5163.1	-1.37
P-12	351.168	83.302	70.189	5105.8	5035.7	-1.38
P-13	428.050	40.960	101.953	6223.6	6120.2	-1.66
P-14	408.728	40.622	101.670	5942.7	5978.0	+0.63
P-15	397.940	40.140	100.797	5785.8	5750.0	-0.62

六、讨 论

1. 上述检验表明, R 值的测量误差 $\leq \pm 1.5\%$ 。而稀释剂加入量的误差(包括溶液标定和称重的误差)为 $\sim \pm 1.0\%$ 。当用纯 ^{238}Pu 溶液作稀释剂时, R_M 值越大, 定量误差越小。故一般使 $R_M \gg R_S$, 此时钚定量的准确度约为 $\pm 1.8\%$ 。当 R_M 过大时, 拖尾计数变得显著, 从而使 $\frac{\Delta R_M}{R_M}$ 变大。故实际上钚定量的误差将略大于上述值。当以低 R_D 值的钚

溶液作稀释剂时,一般认为,当 $R_M = (R_D \cdot R_S)^{1/2}$ 时,稀释倍数为最佳。此时钪定量的准确度约为 $\pm 2.5\%$ 。当稀释倍数不合适时,定量的误差还会大些。

2. 在钪量的测定中,本方法与质谱稀释法相比较,其灵敏度是相仿的,而测定的误差则较后者大,这是由于 R 值测定误差较大的缘故。然而,作为一种无损分析方法,它具有可反复多次测量以增加统计和简便易行的优点,且稀释剂容易得到,因而适应于样品量有限情况下的常规分析。

刘国兴、孙芝南、赵国材、李洪昌等同志参加了部分的实验工作。

参 考 文 献

- [1] L. C. Nelson et al., NBL-230 (1965).
 [2] S. K. Aggonwal et al., *Radiochimica Acta*, 27, 1 (1980).
 [3] M. V. Ramamak et al., *Nuclear Technology*, 49,121 (1980).

(编辑部收到日期:1980年5月16日)

(上接第 594 页)

参 考 文 献

- [1] A. 查理斯贝著,李世缙等译,原子辐射与聚合物,上海科学技术出版社,1963年。
 [2] F. A. 博维著,电离辐射对天然及合成高聚物的效应,科学出版社,1962年。
 [3] J. M. Nichol et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 2919(1977).
 [4] 钱人元等著,高聚物的分子量测定,科学出版社,1958年。
 [5] Tashinobu Higashimura et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 329(1977).
 [6] F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Sci.*, 90, 1289(1968).
 [7] D. G. Gray, *Prog. Polym. Sci.*, 5(1), 40(1977).
 [8] A. Lavoie et al., *Macromolecules*, 2, 443(1969).
 [9] A. E. Нестеров и др., *Высокомолек. Соед.*, 16, 1919(1974).
 [10] O. Smidsrd et al., *Macromolecules*, 2, 272(1969).
 [11] Ю. С. Lipatsb, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 427(1977).
 [12] B. A. 卡尔金等著,钱人元等译,聚合物物理化学概论,科学出版社,1962年, p 108.
 [13] H. Purnell, *New Development in Gas Chromatography*, An Interscience Publication, 1973, p.211.

(编辑部收到日期:1980年12月27日)

(上接第 599 页)

参 考 文 献

- [1] R. T. Bartholomew, *J. Phys. Chem.*, 70, 3442(1966).
 [2] Г. Д. Сироткин, *ЖХХ*, 4(11), 2558(1959).
 [3] T. M. Oza, S. A. Patel, *J. Ind. Chem. Soc.*, 31, 519(1954).
 [4] П. Н. Проценко и др., *ЖХХ*, 10(5), 1215(1965).
 [5] André. Chrétien, Joseph. Heubel, *Compt. Rend.*, 242, 1479(1965).
 [6] 中国科学院上海冶金研究所和上海锅炉厂,硝酸盐热剂试验报告,内部资料(1972).
 [7] J. Kalecinski, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 14, 171(1972).
 [8] T. G. Ward et al., *Radiation Res.*, 33, 447(1968).
 [9] J. W. Boyle, ORNL-2782(1959).
 [10] C. H. Check, V. T. Linnenben, PB-161259(1960).
 [11] L. M. 柯尔蜀夫,容量分析,科学出版社,第三卷(1963).
 [12] 中国科学院上海冶金研究所,硝酸盐和亚硝酸盐混合熔盐中硝酸根的测定,内部资料(1972).
 [13] W. G. Burus, R. Barker, (Ed. G. Porter), *Progress in reaction kinetics*, Oxford, Vol. 3, p. 308(1965).

(编辑部收到日期:1980年7月2日)