

用铈剂量法测定快速电子辐照剂量

李树森·赵祥臻

(中国科学院有机化学研究所)

静电加速器所产生的快速电子具有较大的剂量率,同时能量又易于调节,因而在工业上初步获得应用。快速电子的辐照剂量不能用亚铁剂量法来测定,因为此法上限为5万伦,充氧后最大剂量也不过只有20万伦,而快速电子辐照剂量率可大至 10^6 伦/秒以上。因此,目前测定快速电子的辐照剂量一般采用以下三种方法:

1. 量热法:测定被辐照溶液的温度变化,然后接受辐照系统热量的变化,换算成所吸收的辐射的能量(电子伏)。

2. 测定输入样品中的电流和电子能量:由此电流及电子能量算出输入样品的总能量,得到辐照剂量及吸收剂量。

3. 化学剂量法:铈剂量法及 $\text{FeSO}_4 + \text{CuSO}_4$ 剂量法等。

上述三种方法中,前二种为物理剂量法,简单方便,但量热法对仪器要求较高,不易为一般实验室建立,而第二种方法的精确度又较差。化学剂量法可以较精确地测定辐照剂量。 $\text{FeSO}_4 + \text{CuSO}_4$ 剂量液有较多的缺点:如重现性不够好;分析亚铁时除了用紫外光吸收法及高锰酸钾、重铬酸钾滴定外,其他分析方法(如用邻啡罗啉和硫氰胺来分析)很难免除 Cu^{2+} 的干扰。因此,我们*采用铈剂量法来测定快速电子的辐照剂量。

一、 Ce^{4+} 及 Fe^{2+} 的标准曲线

为了用比色方法测定 Ce^{4+} 的浓度变化,就必须作 Ce^{4+} 浓度对光密度的标准曲线;为了校正 $G_{\text{Ce}^{3+}}$ 值,就必须作 Fe^{2+} 浓度对光密度的标准曲线。

1. Ce^{4+} 标准曲线

我们采用间接的方法测定 Ce^{4+} 的浓度,即加入过量的二价铁于 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 中,还原所有的 Ce^{4+} 离子,然后用啡罗啉显色剂显色测定过剩的亚铁离子。pH控制在2.5—3.0内,最好是2.8(加入被测量的 Ce^{4+} 溶液中的 Fe^{2+} 量必须和加入空白中的 Fe^{2+} 量完全一样)。在505毫微米处比色,其 Ce^{4+} 浓度可由下式确定:

Ce^{4+} 浓度的光密度 = 空白溶液的光密度 - 含 Ce^{4+} 溶液的光密度。

用已标定好的 Ce^{4+} 浓度作出 Ce^{4+} 浓度对不同 Ce^{4+} 浓度的光密度之直线。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 则用经过 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定好的 KMnO_4 来标定,然后再用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 来标定 Ce^{4+} 。在分析方法上,我们将未辐照过的 Ce^{4+} 光密度作为“0”,这样溶液光密度的增加量正好是 Ce^{4+} 浓度变化的量度,也就是 Ce^{3+} 增长的浓度的量度。这样可以减少实验误差,简化操作手续。

2. Fe^{2+} 标准曲线

分析 FeSO_4 剂量液的方法系采用邻啡罗啉比色方法。

* 参加工作的还有庄浩同志。

二、铈 剂 量 液

我们用 0.01N Ce(SO₄)₂ 剂量液测定了 1.64 兆电子伏电子的辐照剂量与光密度的线性关系,并研究不同试剂的影响和重现性。所有实验均在国产 402 型电子静电加速器上进行。用校正过能量的感应伏特计控制电子能量,以环形铜质电离板控制电子束强度。剂量液盛于 50 毫升烧杯中,辐照时可以用电磁搅拌器连续搅拌。烧杯上覆以薄玻璃盖,以便防止尘土及其他杂质落入剂量液中。具体装置见图 1。

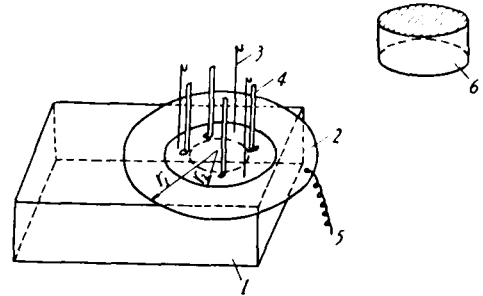


图 1 测量剂量的辐照装置图

1—电磁搅拌器(置于铁架上); 2—控制电流的铜质电离板 $r_1 = 7.5$ 厘米, $r_2 = 5$ 厘米; 3—放 0.1 毫米厚度玻璃盖的架子; 4—固定辐照剂量杯位置的弹簧片; 5—接检流计; 6—0.1 毫米厚度的玻璃盖。

1. 测定剂量时点的重现性及试剂来源的影响

(1) 点的重现性: 以未经纯化的国产 Ce(SO₄)₂ (A. R.) 配成浓度约 0.01N 的溶液作剂量液。辐照条件: 电压为 1.64 兆伏, 电子流为 $6.79 \times 3.3 \times 10^{-8}$ 安/厘米², 辐照时间为 5 分钟。分析时将剂量液冲稀 10 倍后取出 1 毫升, 用 100 毫升容量瓶稀释后分析。结果列于表 1。

表 1 Ce(SO₄)₂ 剂量液之重现性

编 号	1	2	3	4	5 (蒸馏水空白)
辐照时间,分	5	5	5	5	—
光 密 度	0.388	0.388	0.388	0.330	0.420
Ce ⁴⁺ 浓度变化的光密度	0.058	0.058	0.058	0.00	—

从表 1 可以看出点的重现性很好。

(2) 不同试剂的影响: 结果列于表 2。

表 2 不同试剂的影响

试 剂 来 源	国产未纯化			国产经纯化			西德莫克厂(E. Merck)产品		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
编 号	1	2	3	1	2	3	1	2	3
辐照时间,分	5	5	0	5	5	0	6	5	0
光 密 度	0.381	0.382	0.330	0.410	0.410	0.359	0.390	0.380	0.330
Ce ⁴⁺ 浓度变化所引起的光密度的变化	0.051	0.052	0.00	0.051	0.051	0.00	0.060	0.050	0.00

从表 2 可以看出,虽然试剂来源不同,点的重现性甚好,说明试剂来源不同的影响甚小。

2. 剂量与光密度之线性关系及其重现性

辐照条件: 电子能量为 1.64 兆电子伏, 电子流为 $5.66 \times 3.3 \times 10^{-8}$ 安/厘米², 铝窗(电子束出口)离辐照台距离为 21.2 厘米, 薄玻璃盖子离铝窗之距离为 14.2 厘米, 剂量液体积为 10 毫升, 剂量液厚度约 0.9 厘米。实验结果列于表 3 中。

将表 3 中的数据分别绘于图 2 及图 3 中。从表 3 或图 2、图 3 可以看出:

(1) 10 条线的线性都是十分好的, 除个别点偏离直线较大外(曲线 1 的第一点偏高 15%), 绝大多数点与直线的偏离均都在 $\pm 2\%$ 以内, 最大偏离不大于 4%。

表3 剂量与光密度的线性关系及其重现性
剂量液为 0.01N Ce(SO₄)₂ 溶液

光密度 曲线编号*	辐照时间,分	0	3	6	9	12	15	由图求出的斜率 k_i , 光密度/毫升·分
	1	0.00	0.163	0.280	0.425	0.569	0.671	
2	0.00	0.145	0.288	0.439	0.618	0.772	0.04857	
3	0.00	0.142	0.284	0.438	0.564	0.692	0.04714	
4	0.00	0.162	0.325	0.490	0.632	0.782	0.05343	
5	0.00	0.167	0.340	0.480	0.640	0.799	0.05353	
6	0.00	0.163	0.329	0.479	0.639	0.782	0.05341	
7	0.00	0.177	0.363	0.544	0.740	0.910	0.06061	
8	0.00	0.188	0.350	0.554	0.718	0.880	0.06048	
9	0.00	0.174	0.354	0.542	0.702	0.860	0.05833	
10	0.00	0.194	0.371	0.564	0.720	—	0.06204	

* 曲线1, 2, 3及4, 5, 6和曲线7, 8分别属于不同的电子流中心位置。9, 10两条各属另一中心位置；
曲线7及10的试剂系国产未纯化的 Ce(SO₄)₂。

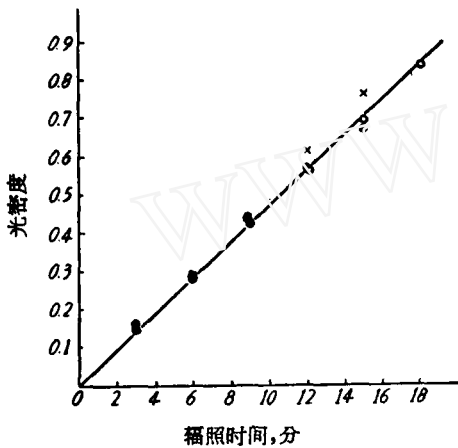


图2 光密度与剂量(时间)的线性关系
●——表3中曲线1； ×——表3中曲线2；
○——表3中曲线3。

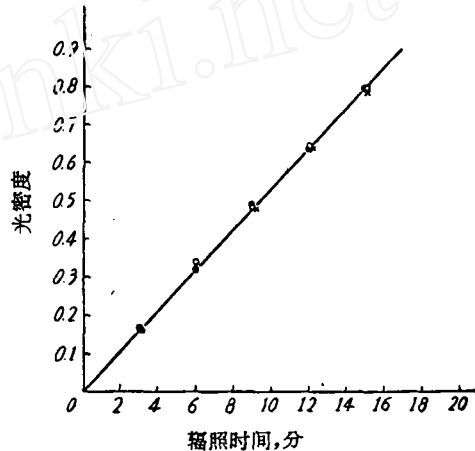


图3 光密度和剂量(时间)的线性关系
●——表3中曲线4； ○——表3中曲线5；
×——表3中曲线6。

(2) 从表3 k_i 一行数据中可以看出, 凡条件全部相同的, 误差都在 0.1% 以内(除第一组曲线2 误差高达3% 外)。这说明剂量和光密度的线性关系及其重现性良好。因此用铈剂量法测定快速电子的辐照剂量时, 剂量与光密度关系的重现性可以达 ±1—2%。

(3) 在快速电子辐照过程中, 瞬时放电对剂量测定没有多大影响, 这种放电在每分钟4—6次范围内, 对剂量与光密度的线性关系没有影响。加速器电压电流的摆动有时可能偏离控制点 5—7%, 对剂量与光密度的线性关系的影响不显著。

表4 Ce⁴⁺ 消耗百分比的计算

辐照时间,分	0	3	6	9	12	15	18
光密度	0.00	0.142	0.289	0.438	0.564	0.692	0.844
消耗 Ce ⁴⁺ , %	0.0	16	32	48.7	62.7	77	94

(4) 剂量与消耗的 Ce^{4+} 的百分率之关系: 一般铈剂量法测定的剂量大小都在消耗 20—80% Ce^{4+} 的区域内。我们的实验证明, Ce^{4+} 消耗数在 90% 以上仍可保持线性关系, 如表 3 中曲线 3 及图 2 中曲线 3 所示。现将 Ce^{4+} 消耗百分比的计算结果列于表 4。

三、用 $FeSO_4$ 校正 $8 \times 10^{-4} N Ce(SO_4)_2$ 的 G 值

校正硫酸铈的 G 值的方法一般采用亚铁法, 亦可采用其他方法, 如量热法、总能量输入法等, 然而最方便的方法还是亚铁法。由于亚铁与 Ce^{4+} 的剂量区域的悬殊较大, 在校正时只能采用二种方式进行:

(1) 校正低浓度的 Ce^{4+} 剂量液 ($< 0.001 M$) 的 G 值, 然后外推。许多学者已经证明, Ce^{3+} 的 G 值在 $10^{-6}—10^{-2} M$ 的浓度范围内是不变的。因此可以将 $10^{-3} M$ 的 Ce^{4+} 剂量液的 G 值推广到其他浓度。

(2) 直接校正较浓的溶液, 比如直接测定 $0.01 N Ce(SO_4)_2$ 的 G 值。为达到此目的, 必须要有足够长的时间。派顿逊 (D. L. Peterson) 等人就是将这种浓的溶液以 3.6×10^5 拉特/小时的剂量率辐照了将近 30 个小时, 总剂量达到 10^7 拉特。他们校正后的 $G_{Ce^{3+}} = 2.5 \pm 0.04$ 。

我们采用了第一种方法。所用剂量液浓度为 $8 \times 10^{-4} M$ 。辐照条件: 电子能量为 1.64 兆电子伏, 电子流强度为 $0.203 \times 3.3 \times 10^{-8}$ 安/厘米², 辐照液体积为 10 毫升。

G 值的换算步骤如下:

(1) 从图 2, 3 求出光密度-时间曲线之斜率 k_i , 然后将 k_i 转换成和标准曲线条件相同之值 k_i^0 , 即将 k_i 以光密度/分·毫升作单位表示 (其中包括分析样品时所用量瓶与分析标准曲线时所用量瓶的体积差)。例如: 由图 2 求出曲线 1 的 $k_{Ce^{4+}} = 0.01684$, 由于分析标准曲线时用 100 毫升量瓶, 现在分析时用 50 毫升的量瓶, 故 $k_{Ce^{4+}}$ 应除以 2; 分析样品时, 样品为 5 毫升, 因此又应除以 5, 故 $k_{Ce^{4+}}^0 = k_{Ce^{4+}}/10 = 0.001684$ 光密度/分·毫升。由此可见, k_i 变成 k_i^0 之倍数 $1/n$ 中之 n 应由下式确定:

$$n = \frac{\text{分析标准样品所用量瓶之毫升数}}{\text{分析辐照样品所用量瓶毫升数}} \times \text{分析辐照溶液时所取样品毫升数}$$

(2) 由标准曲线算出单位光密度变化所引起的离子数变化。其结果为:

$$N_{Ce^{4+}} = 5.6890 \times 10^{18} / \text{光密度};$$

$$N_{Fe^{2+}} = 5.4376 \times 10^{18} / \text{光密度}.$$

(3) 由 $k_{Fe^{2+}}^0$ 与 $N_{Fe^{2+}}$ 算出剂量率 P :

$$P = [k_{Fe^{2+}}^0 \cdot N_{Fe^{2+}} / G_{Fe^{3+}}] \times 100.$$

(4) 算出每毫升每分钟 Ce^{4+} 离子的变化数:

$$A = k_{Ce^{4+}}^0 \cdot N_{Ce^{4+}}.$$

(5) $G_{Ce^{3+}}$ 值按下式计算:

$$\begin{aligned} G_{Ce^{3+}} &= (A/P) \times 100 = \left(\frac{k_{Ce^{4+}}^0 + N_{Ce^{4+}}}{k_{Fe^{2+}}^0 + N_{Fe^{2+}}} \times 100 \right) G_{Fe^{3+}} \times 100 \\ &= K \frac{k_{Ce^{4+}}^0}{k_{Fe^{2+}}^0}. \end{aligned}$$

其中

$$K = (N_{Ce^{4+}} / N_{Fe^{2+}}) G_{Fe^{3+}} = 16.21.$$

由此, 从实验中求出 $k_{Ce^{4+}}^0 / k_{Fe^{2+}}^0$ 值, 就立即可以得到 $G_{Ce^{3+}}$ 值。校正 G 值的实验结果如图 4—6 以及表 4 和表 5 所示。 $G_{Ce^{3+}}$ 的数值不论从理论上还是实验结果, 都已证明应当在 2.3—2.5 区

表4 G值校正实验结果

剂量法	FeSO ₄ 法					由曲线求出的k值	Ce(SO ₄) ₂ 法					由曲线求出的k值	
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5		
光密度	曲线1	0.016	0.049	0.068	0.091	0.106	0.02279	0.075	0.170	0.255	0.330	0.394	0.01684
	曲线2	0.029	0.056	0.081	0.125	0.145	0.02923	0.135	0.250	0.347	0.420	0.490	0.02169
	曲线3	0.030	0.063	0.092	0.104	0.133	0.03027	0.142	0.238	0.332	0.459	0.558	0.02250
	曲线4	0.029	0.051	0.079	0.104	0.144	0.02729	0.102	0.204	0.307	0.391	0.450	0.02005
	曲线5	0.025	0.049	0.071	0.096	0.120	0.02400	0.105	0.202	0.279	0.374	0.435	0.01850

表5 G值校正计算表

常数	曲线编号 剂量法	1	2	3	4	5
		k_i	Fe ²⁺ 0.02274	0.02923	0.03027	0.02726
	Ce ⁴⁺	0.01684	0.02169	0.02250	0.02005	0.01850
n	Fe ²⁺	2.0275	2.0275	2.0275	2.0275	2.0275
	Ce ⁴⁺	10	10	10	10	10
k^0	Fe ²⁺	0.01126	0.01442	0.01493	0.01346	0.01184
	Ce ⁴⁺	0.001684	0.002169	0.002250	0.002005	0.001850
$k_{Ce^{4+}}^0/k_{Fe^{2+}}^0$		0.1496	0.1504	0.1507	0.1489	0.1562
$G_{Ce^{4+}}$		2.425	2.438	2.443	2.414	2.532

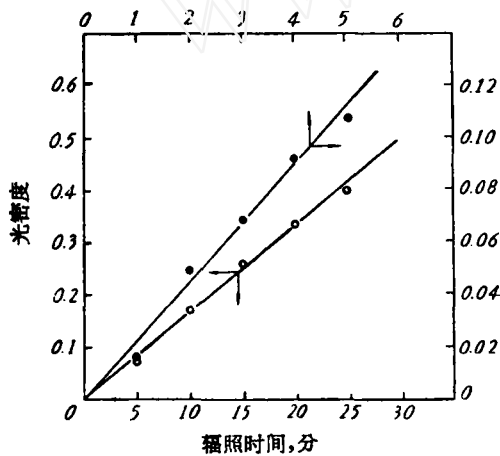


图4 G值校正曲线图(表4中曲线1)

○—Ce(SO₄)₂; ●—FeSO₄.

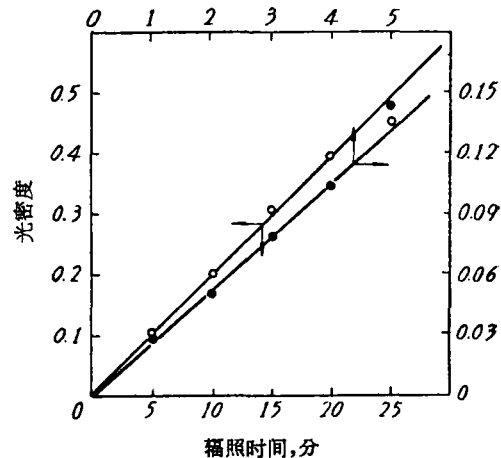


图5 G值校正曲线图(表4中曲线4)

○—Ce(SO₄)₂; ●—Fe(SO₄)₂.

域内,误差为±2%。我们5次实验结果的平均值 $G_{Ce^{3+}} = 2.450$, 最大误差为4.9% (标准偏差为±2.5%), 与文献结果相符。我们在实验中体会到影响G值的因素有下列几点:

1. 仪器的清洁程度的影响: 仪器的清洁程度极为重要, 尤其是装、吸辐照液的仪器, 必须用特殊的方法清洗干净。否则有机杂质的存在将使G值升高到3.2, 误差大到30%。

2. 校正G值时的辐照剂量的影响: 校正G值时的辐照剂量不能太大, 必须控制在 4×10^4 拉特以下。剂量超过5万伦, $G_{Fe^{3+}}$ 就不再是1.55了。

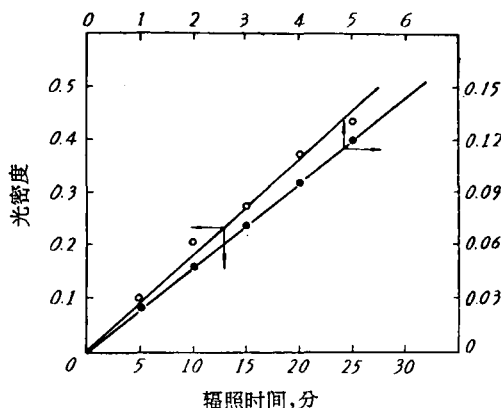


图6 G值校正曲线图(表4中曲线5)

○—C₂(SO₄)₂; ●—Fe(SO₄)₂.

3. 加速器本身的影响: 由于校正G值时的剂量率大约为研究剂量与光密度的线性关系时的三十分之一, 因此以下两点影响就表现出来了: (1) 聚焦电流的变化使落在剂量液上的电子密度改变; (2) 电流、电压的非均匀摆动。因此校正G值时, 必须严格控制聚焦电流和避免电流、电压的非均匀摆动。

4. 天气的影响: 室内湿度的大小对控制快速电子束强度的环形铜质板收集电子的能力有影响。湿度大, 电离极容易漏电, 反映出来的电流小于实际电流, 因而k值增大。如果采用其他方法来控制剂量率, 可避免这个影响。

参 考 文 献

- [1] И. В. Верещинский и др., Введение в радиационную химию, 243—368.
- [2] J. T. Harlan & E. J. Hart, *Nucleonics*, 17, No. 8, 102 (1959).
- [3] S. L. Taimuty et al., *Nucleonics*, 17, No. 8, 103 (1959).
- [4] 孔成喆, 化学通报, 第4期, 16 (1960).
- [5] 陈鹤鸣, 化学通报, 第8期, 44 (1964).

(编辑部收稿日期1965年6月22日)

