

文章编号:0253-9950(2009)04-0202-04

韧致辐射法同时测量 ^{90}Sr 和 ^{90}Y

孙宏清,丁有钱,杨志红,张生栋,崔安智

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:本工作提出了用韧致辐射法同时测量样品中 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 的设想。采用二(2-乙基己基)磷酸萃取制备无 ^{90}Y 的 ^{90}Sr 溶液,应用阱型 NaI(Tl)探测器进行跟踪测量,得到 ^{90}Sr 与 ^{90}Y 探测效率比 k 。根据 k 值,跟踪测量未知样品,可以得到样品中 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 的量。因此可以直接用 ^{90}Sr - ^{90}Y 作为 ^{90}Y 的示踪剂。

关键词:示踪剂;韧致辐射;Sr-Y;二(2-乙基己基)磷酸

中图分类号:TL922 文献标志码:A

Simultaneous Measurement of ^{90}Sr and ^{90}Y by Measuring Their Bremsstrahlung

SUN Hong-qing, DING You-qian, YANG Zhi-hong, ZHANG Sheng-dong, CUI An-zhi

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China

Abstract: An effective method is found that ^{90}Sr and ^{90}Y can be measured by measuring the bremsstrahlung produced in a ^{90}Sr and ^{90}Y sample. According to the metrical principle, the detection efficiency ratio k of ^{90}Y to ^{90}Sr is obtained by measuring a ^{90}Sr sample from which ^{90}Y has been removed by extraction of ^{90}Y with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP). The results indicate that the simultaneous measurement of ^{90}Sr and ^{90}Y is feasible and ^{90}Sr - ^{90}Y can be directly used as the tracer of ^{90}Y .

Key words: tracer; bremsstrahlung; Sr-Y; HDEHP

放化分离工作中常常需要使用 ^{90}Y 的放射性示踪剂,然而 ^{90}Y 的放射性同位素绝大多数寿命很短,只有 ^{88}Y ($T_{1/2}=108\text{ d}$)和 ^{91}Y ($T_{1/2}=58.5\text{ d}$)寿命较长,但生产比较困难。 ^{88}Y 要用 ^{88}Sr 的加速器带电粒子核反应或 $^{89}\text{Y}(n, 2n)$ 反应产生; ^{91}Y 只能通过重核裂变产生。较为复杂的生产流程使它们的应用受到限制。

^{90}Y 是长寿命核素 ^{90}Sr ($T_{1/2}=28.78\text{ a}$)的子体,可从长寿命 ^{90}Sr 的衰变中不断得到,但它的寿命只有 64.1 h ,作为放射性示踪剂从母体 ^{90}Sr 中

提取后为了保持其适当的活度,不宜长时间保存。若能在 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 共存的情况下,准确测定 ^{90}Y ,那就可用 ^{90}Sr - ^{90}Y 作为 ^{90}Y 的放射性示踪剂,将给有关 ^{90}Y 的放化测量带来很大方便。国内外利用韧致辐射法测量 ^{90}Sr 已有多人研究^[1-6],他们都是利用 ^{90}Sr 的子体 ^{90}Y 的高能 β 射线能产生强的韧致辐射,并在 ^{90}Sr - ^{90}Y 放射性衰变平衡下测量 ^{90}Sr 。本工作拟利用韧致辐射测量法,基于 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 的 β 射线能量的不同产生的韧致辐射能量的差异,在一定条件下只测量 ^{90}Y 而不受 ^{90}Sr 的干

扰或能同时给出样品中⁹⁰Sr和⁹⁰Y各自的含量。

$$C_1^0 = a + b. \quad (7)$$

1 实验部分

又 $a = C_1^0(1+k)$, 得到

$$k = \frac{a}{a+b} - 1 = \frac{-b}{a+b}. \quad (8)$$

1.1 仪器与试剂

HDEHP, 北京化工冶金研究院, 铜盐沉淀法纯化^[7]; 二甲苯, 分析纯, 北京化工厂; ⁹⁰Sr-⁹⁰Y 溶液, 中国原子能科学研究院同位素研究所提供; 阱型 NaI(Tl) γ 谱仪, ADC 为 20~1 024 道, 能量范围 10~2 000 keV, 美国 ORTEC 公司; 800 型离心机, 上海手术器械十厂。

1.2 测量原理

⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 发射的 β 粒子能量分别为 0.546, 2.28 MeV, 根据韧致辐射理论^[8], 初始能量为 E 的电子所辐射的总能量正比于 E^2 , 因为⁹⁰Sr和⁹⁰Y的 β 能量相差很大, 它们产生的韧致辐射能量将相差更大, 从而在不同能区对⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 的探测效率有明显的不同, 使经预先刻度的仪器分别测出⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 成为可能。

根据放射性母子体衰变公式, t 时刻, 含⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 样品的放射性总活度 A 应由它们各自的活度组成:

$$A = A_1 + A_2. \quad (1)$$

式中, A_1 , A_2 分别为⁹⁰Sr, ⁹⁰Y 的放射性活度。

由于母体核素⁹⁰Sr 的半衰期长达 28.78 a, 在实验的分析时间内可以认为其活度不变; 子体核素⁹⁰Y 的半衰期远小于⁹⁰Sr 的半衰期, 即 $\lambda_2 \gg \lambda_1$ 。因此, 放射性的总活度为:

$$A = A_1^0 + A_1^0(1 - e^{-\lambda_2 t}) + A_2^0 e^{-\lambda_2 t}. \quad (2)$$

式中, $A_1^0(1 - e^{-\lambda_2 t})$, 样品中由⁹⁰Sr 生成⁹⁰Y 的部分; $A_2^0 e^{-\lambda_2 t}$, 样品中⁹⁰Y 衰变的部分。

设仪器对⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 的韧致辐射探测效率分别为 ϵ_1 和 ϵ_2 , 则测得样品的总计数率 C 应由下式表示:

$$C = A_1^0 \epsilon_1 + A_1^0 \epsilon_2 (1 - e^{-\lambda_2 t}) + A_2^0 \epsilon_2 e^{-\lambda_2 t}. \quad (3)$$

$$C = C_1^0 + C_1^0 (\epsilon_2 / \epsilon_1) (1 - e^{-\lambda_2 t}) + C_2^0 e^{-\lambda_2 t}. \quad (4)$$

令 $k = \epsilon_2 / \epsilon_1$, 则有

$$C = C_1^0 + k C_1^0 (1 - e^{-\lambda_2 t}) + C_2^0 e^{-\lambda_2 t}. \quad (5)$$

$$C = C_1^0 (1 + k) + (C_2^0 - k C_1^0) e^{-\lambda_2 t}. \quad (6)$$

以 C 对 $e^{-\lambda_2 t}$ 作图, 得到截距 $a = C_1^0(1+k)$ 、斜率 $b = C_2^0 - k C_1^0$ 的直线。只要能够测出⁹⁰Y 对⁹⁰Sr 的效率比值 k , 即可求出分离后任意时刻 t 样品中的 C_1^0 和 C_2^0 。

制备一个样品使其初始时刻 $A_2^0 = 0$, 即该样品初始时刻只含⁹⁰Sr 而不含⁹⁰Y, 又能证明 A_2^0 确实等于 0, 跟踪测量该样品, 得到 a 和 b 值, 利用 $a + b = C_1^0 + C_2^0$, 其中 $C_2^0 = 0$, 得

2 结果与讨论

2.1 初始时刻只含⁹⁰Sr 不含⁹⁰Y 样品的制备及其鉴定

文献^[9]证明, 在低酸下使用 HDEHP 萃取⁹⁰Sr-⁹⁰Y 时, Y 的分配系数较高, 而 Sr 很少被萃取。连续进行多次萃取, 将保障水相中⁹⁰Y 的初始含量可以忽略或说其为 0。

本试验参考文献^[9], 在萃取管中加 6.0 mL 0.5 mol/L HCl, 加入一定量的⁹⁰Sr-⁹⁰Y 溶液, 再加入 2.0 mL 0.75 mol/L HDEHP-二甲苯, 振荡 2 min 后离心分相(记录分相零时刻), 从中取出 1.4 mL 水相溶液放入 γ 测量管中, 用阱型 NaI(Tl) γ 谱仪跟踪测量。

将剩余水相转移到另一萃取管中, 再加 2.0 mL 0.75 mol/L HDEHP-二甲苯, 振荡、离心, 如上所述, 重复萃取 4 次, 共取 4 个水相样品在阱型 NaI(Tl) γ 谱仪上分别在 4 d 内跟踪测量 10 次。随着时间的推移, 样品中⁹⁰Y 的含量不断增加。拟合样品总计数率 C 与 $e^{-\lambda_2 t}$ 的关系曲线示于图 1。从图 1 可看出, 水相 2, 3 和 4 的直线几乎重合, 但与水相 1 的直线有明显偏离, 该结果说明水相 2, 3 和 4 的成分一样, 表明第二次萃取后水相中的 A_2^0 (⁹⁰Y) 已趋于 0, ⁹⁰Sr 几乎不被萃取, 2, 3, 4 次萃取后, 水相中⁹⁰Sr 的含量变化很小。

为了对⁹⁰Y 的韧致辐射能谱有一个直观的概念, 图 2 给出了水相 2 在阱型 NaI(Tl) γ 谱仪上第 10 次测量的韧致辐射能谱图。

2.2 不同能量阈值的分析结果

⁹⁰Sr 产生的韧致辐射能量远远低于⁹⁰Y 产生的韧致辐射能量, 即⁹⁰Sr 产生的韧致辐射应在韧致辐射能谱的低能区, 若对其能谱设置一个能量阈值, ⁹⁰Sr 的效率将大大下降, 随着阈值的提高, ⁹⁰Sr 效率的降低要比⁹⁰Y 效率的降低快得多; 甚至当阈值提高到一定程度时, ⁹⁰Sr 的效率将降为 0。根据这种思路, 将测得的 2, 3, 4 号水相样品的数据在不同能量阈值下进行处理, 2 号水相样品不同阈值下计数率 C 与 $e^{-\lambda_2 t}$ 的关系曲线示于图 3。从图 3 可以看出, 不同能量阈值下的截距 a 和斜率 b 不一样, 说明选择不同能量阈值下探测效率比 k 值不同。

将水相 2, 3, 4 的计数率与 $e^{-\lambda_2 t}$ 拟合得到的

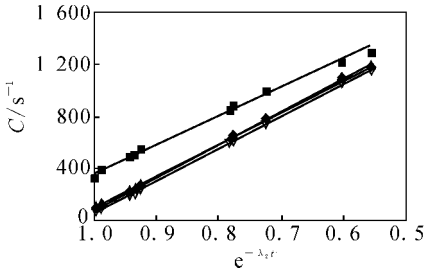
图 1 全能谱的 $C-e^{-\lambda_2 t}$ 关系曲线

Fig. 1 Curves of C against $e^{-\lambda_2 t}$ for bremsstrahlung from the full spectrum

- 水相(Phase)1, $y=2\ 544.8-2\ 170.9x$,
 $r=-0.997\ 7$, $s_r=24.95$;
- ▲——水相(Phase)2, $y=2\ 564.78-2\ 471.07x$,
 $r=-0.999\ 8$, $s_r=8.31$;
- ▽——水相(Phase)3, $y=2\ 566.89-2\ 498.18x$,
 $r=-0.999\ 2$, $s_r=16.45$;
- ◆——水相(Phase)4, $y=2\ 593.99-2\ 513.99x$,
 $r=-0.999\ 5$, $s_r=13.98$

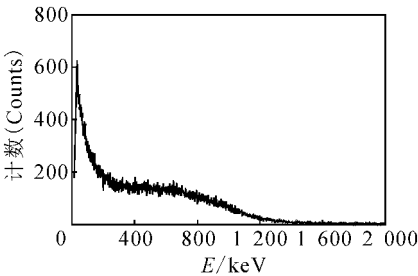
图 2 水相 2 在阱型 NaI(Tl) γ 谱仪上的韧致辐射能谱

Fig. 2 Bremsstrahlung spectrum of aqueous phase 2 with NaI(Tl) spectrometer

a 和 b 按式(8)计算出 k 值,结果列于表 1。从表 1 可看出, k 随能谱能量阈值的提高而增大,这是因为 ^{90}Sr 的辐射能量要比 ^{90}Y 的低得多,当能谱能量阈提高时,会把绝大部分 ^{90}Sr 的辐射计数卡掉,使其效率大大降低,而 ^{90}Y 的效率降低少得多,因而 k 大大增加。当能谱能量阈增至 150 keV 时, k 值很大,即 ^{90}Sr 的探测效率很低,阈值再提高时, ^{90}Sr 的探测效率降为 0, k 值将无意义。

依据上述结果,用阱型 NaI(Tl) γ 谱仪跟踪测量样品,根据不同需求,可对数据作不同处理:

1) 若只关心 ^{90}Y , 可设阈值大于 150 keV, ^{90}Sr 的探测效率为 0, 即 $C-e^{-\lambda_2 t}$ 拟合关系曲线的斜率 $b=C_2^0-kC_1^0$ 中的 C_1^0 为 0, 则 $b=C_2^0$;

2) 若想同时得到 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 的结果, 则设阈值为 10 keV, 根据 $C-e^{-\lambda_2 t}$ 拟合关系曲线的截距

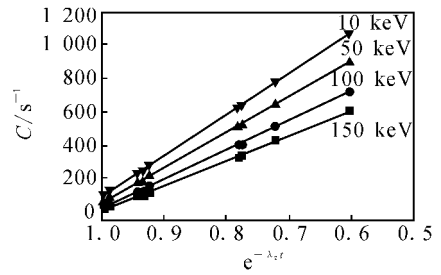
图 3 水相 2 在不同能量限下的 $C-e^{-\lambda_2 t}$ 关系曲线

Fig. 3 Curves of C against $e^{-\lambda_2 t}$ for aqueous phase 2, measured under different threshold

$a=C_1^0(1+k)$, 斜率 $b=C_2^0-kC_1^0$, 和已刻度好的 k 值, 可算得 C_1^0 和 C_2^0 , 即 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 各自含量;

3) 若只关心 ^{90}Sr 的量, 截距 a 是 ^{90}Sr - ^{90}Y 达到平衡时的计数率, 它可以代表 ^{90}Sr 的量, 且与 k 值无关, 只要跟踪 ^{90}Y 大约 1 个半衰期, 即可得到较好的拟合曲线, 不必等 ^{90}Sr - ^{90}Y 平衡后再测量, 这样可大大缩短取得 ^{90}Sr 数据的时间。

2.3 ^{90}Sr - ^{90}Y 如何用作 Y 的示踪剂

当研究 Y 的化学行为时, 可直接加入 ^{90}Sr - ^{90}Y 作为 Y 的示踪剂, 只是在测量各个化学流分中 Y 的含量时, 因为样品中可能存在 ^{90}Sr , 必须跟踪测量, 并如上节 1) 的方法处理即可。

若测量未知样品, 需用到 k 值, 则要求样品的测量条件和刻度 k 值时的条件(包括介质溶液)相一致, 如果韧致辐射探测效率与介质溶液关系不大, 即 k 值与介质溶液关系不大, 则在某一条件下刻度的 k 值可用于不同介质样品的测量。

在化学行为研究中, 经常会用到不同浓度的 HCl 和 HNO_3 , 因此, 研究了不同浓度的 HCl 和 HNO_3 对韧致辐射探测效率的影响。在不同浓度 HCl (0.1, 3, 6, 12 mol/L) 介质和 HNO_3 (0.1, 4, 8, 16 mol/L) 介质中分别滴一定量的 ^{90}Sr - ^{90}Y 溶液, 在阱型 NaI(Tl) γ 谱仪上进行测量, 结果列于表 2。表 2 结果表明, 在不同浓度的 HCl 介质中, ^{90}Sr - ^{90}Y 放射性溶液的比强度随 HCl 浓度的增加略有增加; 而在 HNO_3 介质中, ^{90}Sr - ^{90}Y 放射性溶液的比强度随 HNO_3 浓度的增加略有减少; 2 种介质中放射性溶液的比强度变化趋势不同, 原因尚不清楚, 这有待进一步研究。但改变幅度并不大, 其总平均值为 $8.91(1 \pm 3.5\%) / (\text{s} \cdot \text{mg})$ ($n=8$), 不确定度为 3.5%, 在此不确定度范围内, 测得的 k 值可适用于这些介质的样品中。这将给实际应用带来方便。

表 1 *k* 值的计算结果
Table 1 Results of *k*

<i>E</i>	水相 (Aqueous phase)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>k</i>
10 keV	2	2 565	-2 471	31
	3	2 567	-2 498	
	4	2 594	-2 514	
		(2 575(1±0.63%))	(-2 494(1±0.87%))	
50 keV	2	2 172	-2 118	51
	3	2 177	-2 145	
	4	2 185	-2 147	
		(2 178(1±0.30%))	(-2 137(1±0.76%))	
100 keV	2	1 784	-1 760	137
	3	1 787	-1 782	
	4	1 778	-1 769	
		(1 783(1±0.25%))	(-1 170(1±0.95%))	
150 keV	2	1 510	-1 498	864
	3	1 512	-1 517	
	4	1 496	-1 498	
		(1 506(1±0.58%))	(-1 504(1±0.72%))	

注 (Note): 括号中数据为 $\bar{x}(1 \pm s_r)$ (The data in parentheses are $\bar{x}(1 \pm s_r)$)

3 结 论

依据⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 的 β 射线能量差别大、因而其韧致辐射能量差别更大的原理,设想并实现了用韧致辐射法测量⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 样品,分别给出其中各自的含量。因此,可用⁹⁰Sr-⁹⁰Y 作为 Y 的示踪剂,这将对研究 Y 的化学行为带来很大方便。韧致辐射影响因素比较复杂,不同介质中,对韧致辐射的探测效率不同,这有待进一步研究。

表 2 样品介质对韧致辐射效率的影响

Table 2 Relation between medium and efficiency of bremsstrahlung

样品介质 (Medium)	<i>c</i> /(mol · L ⁻¹)	比强度 (Specific intensity)/ (s ⁻¹ · mg ⁻¹)
HCl	0.1	8.66
	3	9.00
	6	9.31
	12	9.34
HNO ₃	0.1	9.04
	4	8.67
	8	8.64
	16	8.58
		(8.91(1±3.5%))

注 (Note): 括号内数据为 $\bar{x}(1 \pm s_r)$ (The datum in parentheses is $\bar{x}(1 \pm s_r)$)

参考文献:

- [1] Olson D G. Health Physics Operational Monitoring[M]. Vol 1. Willis C A. [s.l.]: Gordon and Breach Science Publishers Inc., 1972: 689.
- [2] Brodzinski R L, Nielson H L. A Well Logging Technique for the in Situ Determination of ⁹⁰Sr[J]. Nucl Instrum Methods, 1980, 173: 299-301.
- [3] Wang C F, Yuan M C, Lee J H. Rapid Determination of ⁹⁰Sr by Compton Suppression Gamma-Ray Spectrometry[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1997, 223(1-2): 157-162.
- [4] Mietelski J W, Meczynski W. Application of a Low-Background Gamma-Ray Spectrometer to the Determination of ⁹⁰Sr[J]. Appl Radia Isot, 2000, 53: 121-126.
- [5] Mietelski J W. On a Pure Instrumented Method of ⁹⁰Sr Determination in Bone Samples[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2001, 250(3): 551-553.
- [6] 刘大鸣, 李大明, 郭景儒, 等. 韧致辐射测量法分析放射性废水中⁹⁰Sr 含量[J]. 原子能科学技术, 1995, 29(6): 529-533.
- [7] 龙海燕, 陆熙炎. 高纯度二(2-乙基己基)磷酸的制备[J]. 原子能科学技术, 1964, 6: 153-156.
- [8] (南)M 姆拉杰诺维奇著. 放射性同位素和辐射物理学导论[M]. 王选廷等译. 北京: 原子能出版社, 1986: 132.
- [9] Healy T V. Rapid Solvent Extraction Methods for Fission Products Separator and Analysis[J]. Radiochem Acta, 1963, 2(2): 52.