

文章编号: 1673-9620(2007)04-0033-04

固体样品中 $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$ 的测量方法研究^{*}

赵希岳¹, 戎红仁¹, 李 亮¹, 蔡志强¹, 王寿祥²

(1 江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164; 2 浙江大学 农业部核农学重点开放实验室, 浙江 杭州 310029)

摘要: 采用 BH1224 型多道能谱仪测量了 $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$ 固体样品的能谱图, 确定了各自的测量道。并对其测量的重复性、样品量和活度对测量结果的影响等进行了分析, 确定了相应的校正曲线。结果显示: ① ^{95}Zr 能谱有 3 个峰, 选取 S_3 峰 (540~680 能谱道) 作为样品活度的测量道较为合适, ^{60}Co 能谱有 2 个峰, 选取 S_5 峰 (1 630~1 900 能谱道) 作为样品活度的测量道较为合适; ②测量时间对测量结果没有影响; ③随着样品量的增加, 同一活度样品的测量值呈下降趋势, 应进行该项目的校正, 校正曲线 ^{60}Co 为 $Y_1=1.0146-0.0060X_1$, ^{95}Zr 为 $Y_2=1.0086-0.0060X_2$ (X_1 、 X_2 为测样的样品量 g); ④仪器死时间引起的漏计数不容忽视, 对测量结果应进行死时间校正, 其校正系数 ^{95}Zr 为 $Y_3=100.95-0.0294X_3$; ^{60}Co 为 $Y_5=101.56-0.0233X_5$; (X_3 、 X_5 为测样的计数率 cps)。

关键词: $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$; 测量方法; 校正系数; 能谱; γ 射线

中图分类号: X 591; X 131.3

文献标识码: A

Study of Measurement of Water Sample Containing ^{60}Co and ^{95}Zr

ZHAO Xi-yue¹, Rong Hong-ren¹, Li Liang¹, Cai Zhi-qiang¹, WANG Shou-xiang²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Key Laboratory of Nuclear Agricultural Science, the Ministry of Agricultural, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The energy spectrum curve of ^{60}Co and ^{95}Zr solid samples were measured by using BH1224 multichannel energy spectrometer, and the influence of its metrical repeatability, the weight of samples and radioactivity on the results was determined and analyzed, then the corresponding calibration curve was determined. The results showed: ①The energy spectrum of ^{95}Zr had three apices; it is suitable to select the apex of S_3 (energy spectrum path: 540-680) as the measurement path; ②The time of measurement had no effect on the measuring results; ③With samples increasing, the measured values of the samples with the same radioactivity went down, which showed that the values should be calibrated. The calibration curve was as follows: ^{60}Co was $Y_1=1.0146-0.0060X_1$, ^{95}Zr was $Y_2=1.0086-0.0060X_2$ (the X_1 , X_2 were the volume of the samples the unit is g); ④The leaked counts caused by the dead time should not be neglected and the measured results should be calibrated. The calibration factor was as follows: ^{95}Zr was $Y_3=100.95-0.0294X_3$; ^{60}Co was $Y_5=101.56-0.0233X_5$ (the X_3 , X_5 were the counts per second, the unit is cps).

Key words: $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$; measurement; calibration factor; energy spectrum; γ -ray

* 收稿日期: 2007-05-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39570149); 江苏省环境保护厅资助项目 (2003076)

作者简介: 赵希岳 (1965-), 男, 江苏泰州人, 博士, 副教授, 从事生物工程、同位素示踪和放射生态学研究。

研究核电站放射性排放物在生态环境中的行为特性是一个相当活跃的学科领域^[1]。放射性钴是压水堆核电站主要的放射性液态流出物。排出的放射性钴中有⁵⁸Co 和⁶⁰Co, 其中⁶⁰Co 毒性较大, 因其半衰期较长 (5 27 a)、主要 γ 射线的能量为 1.173 MeV (99.86%) 和 1.333 MeV (99.98%), 平均能量为 1.253 MeV, 而更具有环境毒理学意义^[2~5]。⁹⁵Zr 是核电站反应堆的主要裂变产物之一, 是压水堆核电站的主要放射性液态排放物。其 γ 射线的能量分别为 0.235 MeV (0.9%)、0.724 MeV (44.5%)、0.757 MeV (54.6%)。含 Zr 的主要矿物是锆英石, 具有极强的抗腐蚀性, 在水冷式的核反应堆中用 Zr 作铀棒的护套^[6~8]。

本文采用 γ 多道能谱仪对⁶⁰Co+⁹⁵Zr 固体样品的测量方法进行了研究摸索, 以期找出最佳测定方法, 为开展⁶⁰Co+⁹⁵Zr 在生态环境中的行为动力学研究提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤小粉土, 采自浙江大学华家池校区实验农场, 主要理化参数: pH6.0, 有机质 1.90%, 粘粒 (小于 0.001 mm) 12.5%。粉碎后 30 目过筛^[9]。

1.2 供试核素的化合物⁶⁰CoCl₂+⁹⁵ZrF₄

1.2.1 ⁶⁰Co 示踪剂的转化与配制

中国原子能科学研究院提供的⁶⁰Co 为铝壳包装的 $\phi 1\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 钴粒 (点源), 出厂时比活度为 $3.19 \times 10^7\text{ Bq/mg}$ (1996-10-29), 使用前转化为⁶⁰CoCl₂。其方法是: 加入适量稀盐酸^[10], 于 80℃ 水浴恒温加热, 待其溶解后转移至 100 mL 的容量瓶中, 用蒸馏水定容; 使用时再稀释成适当比活度的母液。

1.2.2 ⁹⁵Zr 示踪剂的转化与配制

试验所用的⁹⁵Zr 由中国原子能研究院同位素所提供, 为粉末状的⁹⁵ZrO₂, 放射性比活度为 $1.142 \times 10^8\text{ Bq/g}$ (2001-03-19, 下同), 放化纯度大于 95%, 使用前用氢氟酸^[10] 将其转化为 $6.165 \times 10^6\text{ Bq/ml}$ 的⁹⁵ZrF₄ 溶液。实验时再稀释到合适的比活度。

1.3 测量仪器

γ 能谱测量采用 BH1224 型微机—多道一体化能谱仪 (北京核仪器厂生产), 配置倒置的 $\phi 70\text{ mm}$ NaI 闪烁探头, 安装在铅屏蔽室中, 其结构见图 1。测样器皿采用自备的 $\phi 75\text{ mm} \times 110\text{ mm}$ 的塑料杯 (以下简称测样杯), 将其置于倒置的闪烁探头上, 并用定位装置固定测量位置, 以保证所有样品测量几何位置的一致性。

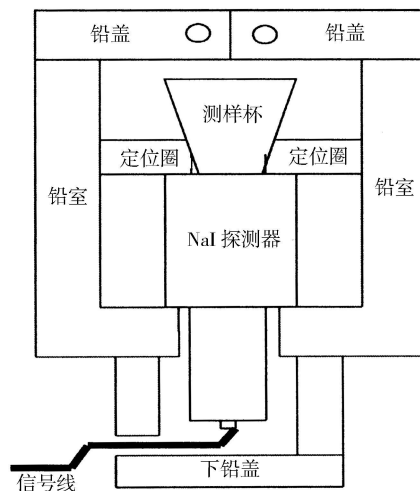


图 1 γ 能谱仪探头结构图

Fig 1 Detector structure of γ -energy spectrometer

1.4 ⁶⁰Co+⁹⁵Zr 土壤样品的能谱测定

在 1 只装有 19.00 g 土壤的测样杯中加入含有⁶⁰Co+⁹⁵Zr 的土壤样品 1.00 g (⁶⁰CoCl₂、⁹⁵ZrF₄ 各 0.50 g, 比活度均为 500 Bq/g, 即各为 250 Bq), 将其拌匀后置于 BH1224 型微机—多道一体化能谱仪中进行能谱测量 (高压 623 V, 阈值 0.28)。根据测得的能谱图, 选定 5 个谱峰 S_1 (110~190)、 S_2 (380~500)、 S_3 (540~680)、 S_4 (1440~1630)、 S_5 (1630~1900) 和全谱 S_0 (0~2000) 为计数测量道, 并记录各道计数值。测量相对标准偏差控制在 5% 以内。

1.5 测量时间对计数率的影响

在 3 只各装有 19.00 g 土壤的测样杯中分别加入含有⁶⁰Co+⁹⁵Zr 的土壤样品 1.00 g (比活度同 1.4), 将其拌匀后分别以 0.5、1、2、3、5、7、10、15 min 进行测量 (3 个重复) 并记录各道 (S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_5 和 S_0) 的计数。将测量结果换算成 cpm 后进行线性拟合并计算 r^2 。

1.6 样品的质量厚度对测量结果的影响

质量厚度即为单位面积上的样品质量，其单位通常为 g/cm²。在 18 只测样杯中分别加入 0.00、1.00、4.00、9.00、14.00、19.00 g 土壤（每种土壤量 3 个重复），然后再加入含有⁶⁰Co+⁹⁵Zr 土壤样品各 1.00 g（比活度同 1.4）。测量时间为 3 min，并记录各道的计数。对每道的计数分别进行归一化处理后进行线性拟合并计算 r^2 值。

1.7 活度—计数响应曲线的测定

在 24 只测样杯中各加入土壤 10.00 g，然后分别加入含有⁶⁰Co+⁹⁵Zr 土壤样品（⁶⁰CoCl₂、⁹⁵ZrF₄ 比活度均为 50 Bq/g）10.00、7.00、5.00、4.00、3.00、2.00、1.00、0.50g（每种样品 3 个重复），并将各杯的总土壤量加至 20.00 g 后拌匀。测量时间为 3 min，并记录各道的计数。对测量结果进行线性拟合并计算 r^2 值。

表 1 测量时间对计数的影响

Table 1 The time influence on the count

测量道	测量时间/min								拟合方程	r^2
	0.5	1	2	3	5	7	10	15		
S_0	34 787	69 573	139 146	208 719	347 845	487 010	695 745	1 043 566	$Y=69\,572t$	1 000 0
S_1	6 411	12 822	25 644	38 465	64 104	89 752	128 256	192 342	$Y=12\,823t$	1 000 0
S_2	2 794	5 594	11 167	16 765	27 941	39 108	55 820	83 810	$Y=5\,586t$	1 000 0
S_3	4 761	9 515	19 017	28 579	47 628	66 652	95 264	142 879	$Y=9\,525t$	1 000 0
S_4	4 716	9 420	18 827	28 296	47 045	65 846	94 045	141 018	$Y=9\,404t$	1 000 0
S_5	4 759	9 515	19 017	28 528	47 579	66 552	95 064	142 563	$Y=9\,506t$	1 000 0

2.3 样品的质量厚度对测量结果的影响

样品的质量厚度对测量结果的影响见表 2。随着样品的质量厚度的增加，同一活度的样品的测量值（归一化）呈同步下降，以 S_5 、 S_3 道为例，当样品量从 2.00 mL 增至 20.00 mL 时，⁶⁰Co 的计数效率将下降 10.72%，⁹⁵Zr 的计数效率将下降 12.83%；经线性回归分析，6 组数据基本符合线性关系（ $r^2>0.91$ ）； S_3 道下降速率（0.007 1/mL）和 S_5 道下降速率（0.006 0/mL）最快， S_1 、

表 2 样品量对测量结果（归一化数据）的影响

Table 2 The sample amount influence on measurement results

测量道	样品量/g						回归方程	r^2
	1	2	5	10	15	20		
S_0	100.0	100.1	100.1	98.1	95.2	94.0	$Y=1.009\,9-0.003\,5X$	0.949 6
S_1	100.0	99.5	97.1	94.2	92.7	89.2	$Y=1.003\,1-0.005\,5X$	0.987 9
S_2	100.0	100.0	99.2	97.0	94.8	91.6	$Y=1.009\,9-0.004\,4X$	0.979 4
S_3	100.0	99.6	98.5	94.9	90.9	89.3	$Y=1.008\,6-0.006\,0X$	0.985 0
S_4	100.0	99.3	98.9	97.0	94.0	90.9	$Y=1.014\,1-0.005\,0X$	0.985 4
S_5	100.0	99.8	98.4	95.9	92.5	89.2	$Y=1.014\,6-0.006\,0X$	0.995 8

2 结果与讨论

2.1 ⁶⁰Co+⁹⁵Zr 固体样品的能谱图

⁶⁰Co+⁹⁵Zr 固体样品的能谱有 5 个谱峰 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 和 S_5 分别处在 110~190、380~500、540~680、1 440~1 630 和 1 630~1 900 能谱道区间内，从峰的形状大小和所处的位置分析，选取 S_3 峰（能谱道 540~680）作为⁹⁵Zr 放射性活度测量道较为合适， S_5 峰（能谱道 1 630~1 900）作为⁶⁰Co 放射性活度测量道较为合适。

2.2 测量时间对计数的影响

样品测量时间与计数的关系见表 1，对六组数据进行线性回归分析，其相关系数 r 均等于 1，表明在本研究条件下测量时间与计数完全服从线性关系，采用不同的测量时间对测样的计数率（计数/测量时间）没有明显影响。

S_4 道次之， S_0 、 S_2 道最慢；从线性关系的相关性看， S_3 道和 S_5 道（ r^2 分别为 0.981 1 和 0.995 8）优于其余 4 道。表明样品的质量厚度不同对测量结果有一定的影响，对测量结果应进行校正。

2.4 活度—计数响应曲线的测定

不同活度的样品测得的计数值见表 3。各道计数值—活度响应关系的线性拟合结果显示：两者间存在显著的相关性（ r^2 均大于 0.998），表明活度与计数间存在较好的线性关系。

表 3 活度与计数相关性
Table 3 Connection between activity and count

测量道	样品活度/Bq								回归方程	r^2
	500	350	250	200	150	100	50	25		
S_0	536 555	401 555	309 978	246 934	165 132	122 897	56 671	29 282	$Y=1\ 128\ 7X$	0 990 0
S_1	160 570	121 205	93 093	73 383	49 684	36 614	17 125	8 710	$Y=338\ 5X$	0 989 9
S_2	57 909	43 664	33 320	26 749	17 758	13 156	6 020	3 552	$Y=112\ 0X$	0 989 9
S_3	112 028	84 961	60 650	49 468	37 275	25 564	12 684	6 293	$Y=234\ 5X$	0 993 9
S_4	113 826	80 985	59 652	47 879	36 086	24 511	12 387	6 284	$Y=231\ 9X$	0 998 5
S_5	115 155	81 903	60 353	48 448	36 543	24 793	12 501	6 562	$Y=234\ 5X$	0 998 5

综合表 1、表 2、表 3 的结果（主要是 r^2 值）及能谱图中峰的大小、位置和形状，选取 S_3 道作为样品 ^{95}Zr 活度的测量道较为合适， S_5 道作为样品 ^{60}Co 活度的测量道较为合适，因此后面的实验只选用 S_3 、 S_5 道的测量值进行数据分析。

将表 3 中 S_3 道的数据换算成计数率（cps），并将 100 Bq 样品的探测效率校正系数设为 1，计算各活度样品的探测效率校正系数，计算结果列于表 4。由表 4 可见，当样品的计数率 < 100 cps 时（即样品的放射性活度较小），仪器的探测效率校正系数基本不变，接近于 1；但随着样品活度的增大，其探测效率校正系数呈下降的趋势，这主要是探测仪器的死时间引起的漏计数^[1]，对表 4 中前 6 对数据进行线性回归，得：

$$Y_3 = 100.95 - 0.0294X_3; r^2 = 0.8347$$

$$Y_5 = 101.56 - 0.0233X_5; r^2 = 0.9596$$

对高活度放射性样品的测量结果应进行校正。

表 4 计数率与探测效率校正系数的关系

Table 4 Connection between count ratio and calibration factor of detector efficiency

测量道	样品计数率/cps											
S_3	373 4	283.2	205 5	168 2	127 6	85 2	42 3	21 0				
S_5	383 9	273.0	201 2	161 5	121 8	82 6	41 7	20 9				
	0 876	0 950	0 949	0 968	0 972	1 000	0 992	0 985				
	0 930	0 944	0 974	0 978	0 983	1 000	1 010	1 012				

3 结 论

（1）选取 S_3 峰（540 ~ 680 能谱道）作为样品 ^{95}Zr 活度的测量道较为合适， S_5 峰（1 630 ~ 1 900 能谱道）作为样品 ^{60}Co 活度的测量道较为合适。

（2）同一样品的测量时间长短对测样的计数率没有明显影响（样品活度大于本底 1 倍以上）。

（3）样品的质量厚度不同（活度相同的样品）对测量结果有一定的影响，对测量结果应进行校

正，校正曲线 ^{60}Co 为 $Y_1 = 1.014\ 6 - 0.006\ 0X_1$ ， ^{95}Zr 为 $Y_2 = 1.008\ 6 - 0.006\ 0X_2$ 。

（4）对高活度的样品应对测量结果进行校正，其校正系数 ^{95}Zr 为 $Y_3 = 100.95 - 0.029\ 4X_3$ ； ^{60}Co 为 $Y_5 = 101.56 - 0.023\ 3X_5$ ；（该方程仅适用于本试验所用型号的仪器，其它型号的仪器需重新作校正曲线）。

参考文献：

- [1] Whicker F W, Schultz V. Radioecology: Nuclear energy and the environment [M]. Volume I. Florida: CRC Press, Inc, 1982. 155.
- [2] 孙志明, 陈传群, 王寿祥, 等. 放射性钴在模拟水稻田中的迁移模型 [J]. 生态学报, 2001, 21 (6): 938—941.
- [3] Mosulishvili L M, Shoniya N I, Katamadze N M, et al. Environmental radionuclide distribution in the Republic of Georgia after the Chernobyl catastrophe [J]. Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 1994, 49: 1 135 ~ 1 139.
- [4] 王云, 魏复盛. 土壤环境元素化学 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995 74—90.
- [5] 熊毅, 陈家坊. 土壤胶体—第三册: 土壤胶体的性质 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [6] Liu L L, Shi J J, Zhao X Y, et al. Dynamics of transfer and distribution of ^{95}Zr in the broadbean—soil ecosystem [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2005, 80: 217—223.
- [7] Shi J J, Guo J F, Chen H. Dynamics of ^{95}Zr in the rice/water/soil system [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2002, 56: 735—740.
- [8] 史建君, 陈晖, 刘立丽. ^{95}Zr 在水—土体系中的消长动态研究 [J]. 土壤学报, 2002, 39 (6): 830—835.
- [9] 赵希岳, 史建君, 王寿祥, 等. 放射性核素 ^{60}Co 在蚕豆—土壤系统中的迁移动力学 [J]. 中国环境科学, 2002, 22 (5): 425—428.
- [10] 陈寿椿. 重要无机化学反应 [M]. 第三版. 上海: 上海科学技术出版社, 1994 1 018—1 036.
- [11] 谢学民, 王寿祥, 张勤争, 等. 核技术农业应用 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1989 24—25.