

水样中 ⁶⁰Co+⁹⁵Zr 的测量方法研究

赵希岳¹, 朱 劼¹, 余秉琦¹, 杨林松¹, 王寿祥²

(1.江苏工业学院化学工程系, 江苏 常州 213016; 2.浙江大学原子核农业科学研究所, 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 ⁶⁰Co+⁹⁵Zr 水样中的能谱图,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)⁹⁵Zr 能谱有 3 个峰,选取 S₃ 峰(540~680 能谱道)作为样品活度的测量道较为合适,⁶⁰Co 能谱有 2 个峰,选取 S₅ 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 ⁶⁰Co 为 $Y_1=1.014\ 6-0.006\ 0\ X_1$, ⁹⁵Zr 为 $Y_2=1.018\ 3-0.007\ 0\ X_2$ (X_1 、 X_2 为测样的样品量 mL);(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 ⁹⁵Zr 为 $Y_3=101.33-0.022\ 6\ X_3$; ⁶⁰Co 为 $Y_5=101.56-0.023\ 3\ X_5$; (X_3 、 X_5 为测样的计数率 cps)。

关键词: ⁶⁰Co+⁹⁵Zr; 测量方法; 校正系数; 能谱; γ 射线

中图分类号: X591; X830.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)05-2109-05

Measurement of Water Sample Contains ⁶⁰Co and ⁹⁵Zr

ZHAO Xi-yue¹, ZHU Jie¹, YU Bing-qi¹, YANG Lin-song¹, WANG Shou-xiang²

(1.Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2.Institute of Nuclear Agricultural Sciences, Zhejiang University, Key Laboratory of Nuclear Agricultural Science, the Ministry of Agricultural, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The energy spectrum curve of ⁶⁰Co and ⁹⁵Zr 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 were determined and analyzed, then the corresponding calibration curve was concluded. The results showed: (1)The energy spectrum of ⁹⁵Zr had three apices, it's rather suitable to select the apex of S₃(energy spectrum path: 540~680) as the measurement path; (2)The time of measurement had no effects on the measuring results; (3)With increasing samples' weight, the measuring values of the samples with the same radioactivity was downtrend, which showed that the values should be calibrated. The calibration curve was as follows: $Y_1=1.014\ 6-0.006\ 0\ X_1$ for ⁶⁰Co, $Y_2=1.008\ 6-0.006\ 0\ X_2$ for ⁹⁵Zr (the X_1 、 X_2 was the samples weight, the unit is mL);(4)The leaked counts caused by the dead time should not be neglected and the measuring results should be calibrated. The calibration factor was as follows: $Y_3=101.33-0.022\ 6\ X_3$ for ⁹⁵Zr; $Y_5=101.56-0.023\ 3\ X_5$ for ⁶⁰Co (the X_3 、 X_5 was the counts per second, the unit is cps).

Keywords: ⁶⁰Co+⁹⁵Zr ; measurement; calibration factor; energy spectrum; γ -ray

为实现核电的可持续发展和保持高质量环境的完美统一,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 1.333MeV (99.98%), 平均能量为 1.253 MeV,而更具有环境毒理学意义^[2-6]。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,其自然丰度为 0.02%,熔点为 1 850 ℃,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^[7-10]。

收稿日期:2007-10-14

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

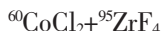
作者简介:赵希岳(1965—),男,江苏泰州人,博士,副教授,主要从事生物工程、同位素示踪和放射生态学研究。

E-mail: xyzhao@jpu.edu.cn

对 $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$ 在生态环境中的行为研究尚未见报道。开展 $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$ 在生态环境中行为的基础研究,可以为评价核电站环境污染影响提供基础资料,为制定有关的标准和法规提供理论依据。本文采用 γ 多道能谱仪对 $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$ 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 $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$ 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 供试核素的化合物



1.1.1 ^{60}Co 示踪剂的转化与配制

中国原子能科学研究院提供的 ^{60}Co 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 $3.19\times 10^7\text{ Bq}\cdot\text{mg}^{-1}$ (1996-10-29),使用前转化为 $^{60}\text{CoCl}_2$ 。其方法是:加入适量稀盐酸^[1],于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 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。

1.1.2 ^{95}Zr 示踪剂的转化与配制

试验所用的 ^{95}Zr 由中国原子能研究院同位素所提供,为粉末状的 $^{95}\text{ZrO}_2$,放射性比活度为 $1.142\times 10^8\text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ (2001-03-19,下同),放化纯度大于95%,使用前用氢氟酸^[1]将其转化为 $6.165\times 10^6\text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 $^{95}\text{ZrF}_4$ 溶液。实验时再稀释到合适的比活度。

1.2 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面,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。

1.3 $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$ 水溶液的能谱测定

在1只装有 19.00 mL 蒸馏水的测样杯中加入含有 $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$ 水溶液 1.00 mL ($^{60}\text{CoCl}_2$ 、 $^{95}\text{ZrF}_4$ 各 0.50 mL ,比活度均为 $615\text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$,即各为 307.5 Bq),将其摇匀后置于BH1244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 ($110\sim 190$)、 S_2 ($380\sim 500$)、 S_3 ($540\sim 680$)、 S_4 ($1\,440\sim 1\,630$)、 S_5 ($1\,630\sim 1\,900$)和全谱 S_0 ($0\sim 2\,000$)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。

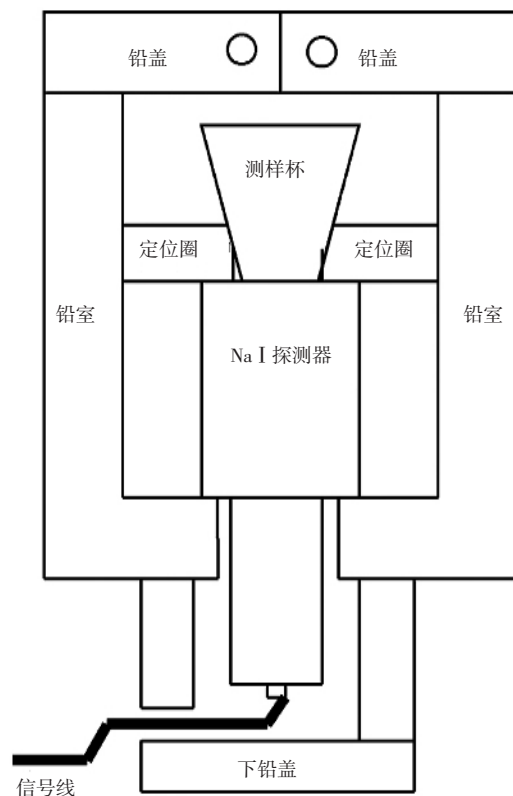


图1 γ 能谱仪探头结构图

Figure 1 Detector structure of γ -energy spectrometer

1.4 测量时间对计数率的影响

在3只各装有 19.00 mL 蒸馏水的测样杯中分别加入含有 $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$ 水溶液 1.00 mL (比活度同1.3),将其摇匀后分别以 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,然后对测量结果进行线性拟合并计算 r^2 值。

1.5 样品的质量厚度对测量结果的影响

在15只测样杯中分别加入 1.00 、 4.00 、 9.00 、 14.00 、 19.00 mL 蒸馏水(每种水量3个重复),然后再加入含有 $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$ 水溶液各 1.00 mL (比活度同1.3)。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。

1.6 活度-计数响应曲线的测定

在24只测样杯中各加入蒸馏水 10.00 mL ,然后分别加入含有 $^{60}\text{Co}+^{95}\text{Zr}$ 水溶液($^{60}\text{CoCl}_2$ 、 $^{95}\text{ZrF}_4$ 比活度均为 $50\text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$) 10.00 、 7.00 、 5.00 、 4.00 、 3.00 、 2.00 、 1.00 、 0.50 mL (每种样品3个重复),并将各杯的总水量加至 20.00 mL 后摇匀。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。

2 结果与讨论

2.1 ⁶⁰Co+⁹⁵Zr 水溶液的能谱图

⁶⁰Co+⁹⁵Zr 水溶液的能谱分布图如图 2 所示。有 5 个谱峰,以 S₁、S₂、S₃、S₄ 和 S₅ 表示,它们分别处在 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 S₃ 峰(能谱道 540~680)作为 ⁹⁵Zr 放射性活度测量道较为合适,S₅ 峰(能谱道 1 630~1 900)作为 ⁶⁰Co 放射性活度测量道较为合适。

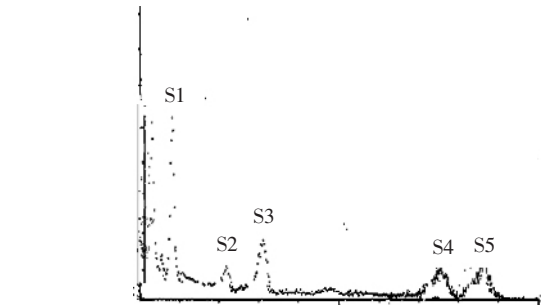


图 2 ⁶⁰Co+⁹⁵Zr 的 γ 能谱图

Figure 2 γ -ray energy spectrum curves of Cobalt-60 and Zirconium-95

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 6 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。

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 S₅、S₃ 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($r^2>0.91$);S₃ 道下降速率(0.007 1·mL⁻¹)和 S₅ 道下降速率(0.006 0·mL⁻¹)最快,S₁、S₄ 道次之,S₀、S₂ 道最慢;从线性关系的相关性看,S₃ 道和 S₅ 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

表 1 测量时间对计数的影响

Table 1 Effect of measurement time 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	69 425	13 939	279 810	417 813	697 404	978 038	1 395 756	2 099 666	$Y=139\ 802t$	1.000 0
S ₁	20 807	41 894	54 177	125 367	208 671	293 781	417 825	629 210	$Y=41\ 895t$	1.000 0
S ₂	7 416	15 020	29 927	45 196	75 445	105 846	149 545	225 818	$Y=15\ 039t$	1.000 0
S ₃	14 371	29 515	58 117	87 128	145 579	203 852	292 564	437 365	$Y=29\ 172t$	1.000 0
S ₄	14 148	28 260	56 481	84 888	141 135	197 538	282 135	423 054	$Y=9\ 404t$	1.000 0
S ₅	14 325	28 640	57 241	85 869	143 213	200 322	286 143	429 115	$Y=9\ 506t$	1.000 0

表 2 样品量对测量结果(归一化数据)的影响(%)

Table 2 Effect of the sample amount on measurement results (unitary data) (%)

测量道	样品量/mL					拟合方程	r^2
	2	5	10	15	20		
S ₀	100.00	98.77	98.76	95.37	92.32	$Y=1.013\ 3-0.004\ 1X$	0.910 8
S ₁	100.00	98.15	97.76	94.29	90.70	$Y=1.012\ 9-0.004\ 9X$	0.941 5
S ₂	100.00	99.06	98.23	94.93	92.52	$Y=1.013\ 1-0.004\ 2X$	0.957 6
S ₃	100.00	98.00	95.95	91.53	87.17	$Y=1.018\ 3-0.007\ 0X$	0.981 1
S ₄	100.00	98.90	97.02	94.09	90.93	$Y=1.014\ 1-0.005\ 0X$	0.985 4
S ₅	100.00	98.48	95.93	92.55	89.28	$Y=1.014\ 6-0.006\ 0X$	0.995 8

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	1 897 154	1 357 659	995 297	794 450	598 710	405 097	203 437	106 865	Y=1 127.4X	0.998 7
S ₁	166 193	119 916	87 637	69 517	52 732	35 354	17 619	9 482	Y=339.7X	0.998 5
S ₂	59 942	43 318	31 533	25 102	18 739	12 816	6 538	3 509	Y=112.5X	0.998 5
S ₃	115 392	81 771	60 477	48 262	36 523	24 798	12 434	6 201	Y=234.7X	0.998 6
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

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							
	384.6	272.6	201.6	160.9	121.7	82.7	41.4	20.7
	383.9	273.0	201.2	161.5	121.8	82.6	41.7	20.9
S ₃	0.931	0.942	0.975	0.973	0.982	1.000	1.002	1.000
S ₅	0.930	0.944	0.974	0.978	0.983	1.000	1.010	1.012

存在较好的线性关系。

综合表 1、表 2、表 3 的结果(主要是 r² 值)及能谱图中峰的大小、位置和形状,选取 S₃ 道作为样品 ⁹⁵Zr 活度的测量道较为合适,S₅ 道作为样品 ⁶⁰Co 活度的测量道较为合适,因此后面的试验只选用 S₃、S₅ 道的测量值进行数据分析。

将表 3 中 S₃ 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,对表 4 中前 6 对数据进行线性回归,得:

$Y_3=101.33-0.022\ 6X_3;r^2=0.931\ 9$

$Y_5=101.56-0.023\ 3X_5;r^2=0.959\ 6$

对高活度的放射性样品,对测量结果应进行校正。

3 结论

(1)选取 S₃ 峰(540~680 能谱道)作为样品 ⁹⁵Zr 活度的测量道较为合适,S₅ 峰(1 630~1 900 能谱道)作为样品 ⁶⁰Co 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 ⁶⁰Co 为 $Y_1=1.014\ 6-0.006\ 0\ X_1$,⁹⁵Zr 为 $Y_2=1.018\ 3-0.007\ 0\ X_2$ (X₁、X₂ 为测样的样品量 mL)。

(4)对高活度的样品应对测量结果进行校正,其校正系数 ⁹⁵Zr 为 $Y_3=101.33-0.022\ 6X_3$;⁶⁰Co 为 $Y_5=101.56-0.023\ 3X_5$;(X₃、X₅ 为测样的计数率 cps,该方程仅适用于本试验所用型号的仪器,其他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] Kruglov S V, Vasil'yeva N A, Kurinov A D, et al. Distribution of radionuclides from Chernobyl fallout with regard to fractions of the soil-particle distribution of sod-podzolic soils [J]. *Eurasian Soil Science*, 1996, 28:7.26-35.
[3] Yirchenko Ye P, Agapkina G I. Organic radionuclide compounds in soils surrounding the Chernobyl Nuclear Power Plant[J]. *Eurasian Soil Science*, 1993, 25: 12, 51-59.
[4] 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.
SUN Zhi-ming, CHEN Chuan-qun, WANG Shou-xiang, et al. A transference model of radioactive cobalt in simulated paddy[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(6): 938-941.
[5] 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.
WANG Yun, WEI Fu-sheng. Soil environment element chemistry[M].

Beijing: Chinese Environment Science Press, 1995.74–90.

- [6] 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.

XIONG Yi, CHEN Jia-fang. Soil colloid Volume 3: The property of the soil colloid [M]. Beijing: Science Press, 1990.

- [7] 赵希岳,史建君,刘立丽,等.放射性核素 ^{95}Zr 在土壤中吸附的研究[J]. 农业环境保护, 2001, 20(5): 305–307.

ZHAO Xi-yue, SHI Jian-jun, LIU Li-li, et al. Study on adsorption of radioactive nuclide zirconium-95 in soils[J]. *Agro-environmental Protection*, 2001, 20(5): 305–307.

- [8] 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.

- [9] 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.

- [10] 赵希岳,史建君,王寿祥,等.小麦-土壤系统中 ^{95}Zr 的消长动态[J]. 农业环境保护, 2002, 21(6): 493–496.

ZHAO Xi-yue, SHI Jian-jun, WANG Shou-xiang, et al. Dynamics of accumulation and disappearance of zirconium-95 in wheat-soil system [J]. *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(6): 493–496.

- [11] 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, 1994.1018–1036.

CHEN Shou-chun. The important abiochemistry reaction[M]. (the third press)Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1994. 1018–1036.