

文章编号: 0254-5357(2010)04-0469-03

液闪法测量水中氚放射性活度的淬灭效应

张向阳, 刘福亮, 张琳, 郭华良

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 正定 050803)

摘要: 采用液体闪烁计数法进行放射性同位素测量时存在淬灭效应,而且几乎每个样品的淬灭程度都不同,并影响测量精度。采用液体闪烁计数法测量水中氚的放射性活度,淬灭是难以避免的,因此要进行淬灭校正,才能使不同淬灭程度的样品的测量结果具有可比性。淬灭校正的方法有很多,外标准校正法是一种比较可靠的方法。文章采用氚外标准校正法进行实验,得出淬灭校正曲线即探测效率 E 与淬灭参数 $SQP(E)$ 的关系式为 $E = 0.0013SQP(E) - 0.7076$,经过样品验证,该曲线是可靠的。采用外标准校正法适合于大批样品的测量。

关键词: 氚; 淬灭效应; 淬灭校正; 计数效率; 液体闪烁计数法; 外标准校正

中图分类号: TL84; O572.352 **文献标识码:** B

Quenching Effect of Tritium Radioactivity in Water Samples Analysis by Liquid Scintillation Counting Method

ZHANG Xiang-yang, LIU Fu-liang, ZHANG Lin, GUO Hua-liang

(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengding 050803, China)

Abstract: Quenching effect is always existed in the radioactivity measurements using liquid scintillation counting method and the quenching level is different for almost every samples, which influences the measurement accuracy and precision. Therefore quenching correction should be made in tritium radioactivity measurements for water samples when liquid scintillation method is used. In this paper, the tritium external standard calibration method was used for the correction of quenching effect. Through the experiments, the quenching calibration curve, namely the relationship between counting efficiency (E) and scintillation quenching parameter SQP , $E = 0.0013SQP(E) - 0.7076$, was established. The calibration method has been applied to the liquid scintillation measurements of tritium radioactivity in water samples with satisfactory results.

Key words: tritium; quenching effect; quenching correction; counting efficiency; liquid scintillation counting method; external standard calibration

环境同位素氚在评价地下水年龄、研究地下水和地表水运移规律等领域的成功应用已使其发展成为水文学和水文地质学研究的常规手段。目前氚的测量仍然以液体闪烁计数法为主^[1-3]。液体闪烁计数法是取一定量水样,与闪烁液混合,采用液体闪烁计数器进行测量。

1 淬灭效应及其原理

闪烁液产生光子的过程是,从放射源发出的射线能量,首先被溶剂分子吸收,使溶剂分子激发。这种激发能量在溶剂内传播时,即传递给闪烁体(溶质),引起闪烁体分子激发,当闪烁体分子回到基态时就发射出光子,该光子透过透明的闪烁液及样品的瓶壁,被光电倍增管的光阴极接收,继而产生光电子并通过光电倍增管的倍增管的位增极放大,然后被

阳极接收形成电脉冲,完成了放射能→光能→电能的转换。

放射能量在测量瓶内的传递和转换过程越顺利,测量效率越高。但事实上,影响能量传递过程顺序进行的因素很多,它的每一环节都存在着对能量的争夺过程,使得放射能减少,甚至发生能量传递的中断,导致测量效率下降,这种现象称为液体闪烁计数的淬灭。导致淬灭的因素很多,主要有以下几种类型:物理淬灭(自吸收)淬灭、化学淬灭、颜色淬灭、溶剂淬灭。

2 降低淬灭的方法

由液体闪烁计数的原理来看,淬灭效应的来源主要包括样品、闪烁液、仪器等诸多因素^[4]。下面根据原因分析降低淬灭的方法(见表1)。

收稿日期: 2009-10-12; 修订日期: 2010-01-22

基金项目: 中国地质科学院重点实验室项目资助(Q09017);

中国地质科学院水文地质环境地质研究所基本科研业务项目资助(SK200910)

作者简介: 张向阳(1978-),男,河北石家庄市人,工程师,主要从事同位素水文地质和测试方法研究工作。E-mail: yangese618@sina.com。

表1 淬灭效应产生的因素、原因及其种类

Table 1 Factors, causes and types of quench effect

淬灭来源	淬灭因素	淬灭原因	淬灭种类
水样	计数水样质量	水本身是强淬灭剂	化学淬灭
	水样的纯度	水样中所含其他物质的淬灭	化学淬灭
	水样测量前受光照射	水样受光照射产生磷光,增加计数率	光子淬灭
闪烁液	闪烁液含水率	水分的淬灭	化学淬灭
	闪烁液容水率	闪烁液和水样混合不能形成均相,导致水样对能量的自吸收	自吸收淬灭或相淬灭、溶剂淬灭
	闪烁体的性能	闪烁体放射能量转变为荧光量子的效率低	电离淬灭
	闪烁液对光子的吸收	部分光子在到达光电倍增管之前被闪烁液吸收	光子淬灭、溶剂淬灭
探测装置	光电倍增管的性能	光电倍增管的热噪声造成本底计数高	光子淬灭
	高压稳定性	影响光电倍增管放大倍数稳定性	电子淬灭
计数瓶	仪器屏蔽效果和环境干扰	环境干扰造成本底计数高	光子淬灭、电子淬灭等
	计数瓶材料和厚度	影响光子穿透能力,吸收光子	光子淬灭
	表面洁净度	尘污和蒸汽凝结造成的淬灭	化学淬灭、颜色淬灭等

2.1 水样的处理

(1) 水是一种强淬灭剂,在测量时水样分取过多,淬灭程度高^[5]。但是如果水样分取过少,放射性强度又太低,因此在测量时水样和闪烁液的比例很重要。对于一般商品闪烁液,推荐水和闪烁液的比例为8:12(总体积20 mL)。Varlam等^[6]采用Hisafe 3闪烁液、Ultima Gold LLT和蒸馏水,根据实验得出最小检测活度(MDA)和分取水样体积的函数,推算最佳的水样分取量为9 mL(总体积20 mL)。Varlam等认为,由于环境样品存在相分离,因此采用8:12的比例是合适的^[4]。

(2) 水样要经过纯化。环境样品中往往含有很多盐分和溶解氧,氧也是一种强淬灭剂。尤其是采用电解法富集样品时,水样中含有大量的溶解氧和残留电解质。本实验采用真空蒸馏纯化水样,这样既能去掉电解质又能去除溶解氧。

2.2 探测设备

Quantulus 1220 超低液体闪烁计数谱仪具有良好的屏蔽作用,稳定,本底低,灵敏度高。该仪器配置延迟符合电路,能有效去除化学发光淬灭。该仪器还专配有Eu-152外标准源,可与样品同时测量,进行淬灭参数SQP(E)的定量^[7]。

3 淬灭校正方法

采用液体闪烁计数法测量水中氚的放射性活度,淬灭是难以避免的,因此要进行淬灭校正,才能使不同淬灭程度样品的测量结果具有可比性。

探测效率E,定义为公式(1),是仪器探测到的标准样品的计数率与其衰变率之比:

$$E = \frac{N_{ST}}{A_{ST}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, N_{ST} —标准样品的计数率(cpm); A_{ST} —标准样品的放射性活度(dpm)。

3.1 内标准校正法

样品计数后,加入一个已知活度的非淬灭放射性标准重新计数。探测效率E可按下式计算:

$$E = \frac{N_G - N_S}{A_{ST}} \quad (2)$$

式中, N_G —标准和样品的总计数(cpm); N_S —样品的计数(cpm); A_{ST} —标准的衰变率(dpm)。

这种方法效果较好,但要注意该方法的适用条件:放射性标准的淬灭可以忽略;所加体积不致明显改变样品的总体积;标准的放射性活度应该比样品的放射性活度大得多;各次测量的仪器条件要一致。

3.2 外标准校正法

当闪烁液受到 γ 射线,溶液中产生康普顿电子光谱。外标技术采用 γ 放射源(如Eu-152等)在样品瓶中产生康普顿电子光谱,这些康普顿电子与溶液中的相同,在样品中淬灭导致呈比例地淬灭康普顿电子。康普顿电子的淬灭参数与溶液中的 β 粒子淬灭参数是相等的。这时可通过测量的淬灭参数和计数效率E与淬灭参数SQP(E)的函数得出探测效率E。

通过测量合适的标准淬灭系列,建立SQP(E)-E曲线,就可以根据测量样品的淬灭参数进行淬灭校正,求出样品的放射性强度。外标准谱淬灭法具有较好的精度、较大的动态范围和线性较好的淬灭校正曲线,适合于批量样品的测量。

4 实验部分

对于电解浓缩-液体闪烁计数法测量天然水中的氚,主要的淬灭剂是水。如果能够严格操作,其他的淬灭因素大多是可以避免的,或者影响很小。外标准校正法比较适用。

4.1 标准样品的配制

取8支聚乙烯计数瓶,加入质量不等的标准物质和经过蒸馏纯化的无水水(见表2),各加入12 mL SuperMix 闪烁液。其中一个只加入12 mL 闪烁液作为本底。配制好以后充分摇匀,放入Quantulus 1220 超低本底液闪仪中静置2天,然后进行测量。标准物质为WALLAC 液体闪烁计数纽扣标准3H-W,该标准为水溶性标准。

4.2 标准样品的测量

用Quantulus 1220 超低本底液闪仪进行测量,在程序中设置外标选项。测量完成后,根据式(3)计算各标准样品的探测效率E(见表2)。

$$E = (C_S - C_B) / D_S \quad (3)$$

式中, C_S —标准样品的计数率(cpm); C_B —本底的计数率(cpm); D_S —标准样品的放射性活度(dpm)。

表2 标准样品特征及测量

Table 2 Parameters and measurement data of standard samples

样品编号	标准活度/ dpm	加入水质量 m/g	计数率/ cpm	探测效率 E/%	淬灭参数 SQP(E)
1	173506.415	8.000	33252.494	19.22%	717.11
2	3285.927	7.949	688.899	21.00%	731.58
3	587.445	1.421	165.842	28.16%	783.19
4	2283.468	5.524	533.528	23.40%	747.54
5	256.475	0.620	77.674	30.02%	796.07
6	149.281	3.661	37.938	24.87%	760.88
7	264.620	6.489	56.683	21.14%	733.08
8	173506.415	0	52079.507	30.10%	810.84
本底			0.923		

根据表2数据建立淬灭校正曲线,见图1。

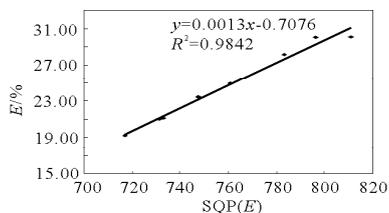


图1 标准样品淬灭校正曲线

Fig.1 Standard quench calibration curve

由表2和图1,可得式(4):

$$E = [0.0013SQP(E) - 0.7076] \times 100\% \quad (4)$$

式中,E—仪器探测效率(%);SQP(E)为淬灭参数(无量纲)。

5 讨论

采用外标准校正法得到的淬灭校正曲线,基本反映了所使用仪器的淬灭影响程度^[6-10],可用这个曲线方程计算所测样品的探测效率。下面对这个曲线的可靠性进行验证。

随机选择3个样品,每个样品进行两次分取,按照水样和闪烁液体积比8:12的比例配制闪烁液,进行测量,样品信息及测量结果见表3。

表3 样品放射性活度对比

Table 3 Comparison of the sample's radioactivity

样品编号	计数分取质量 m/g	淬灭参数 SQP(E)	探测效率 E/%	净计数率/ cpm	放射性活度/ dpm
17-22	7.921	731.13	24.29	7.37	3.83
17-22R	2.358	771.79	29.57	2.765	3.96
17-19	8.016	729.99	24.14	8.225	4.25
17-19R	5.507	748.28	26.52	6.089	4.17
17-10	7.900	732.99	24.53	7.752	4.00
17-10R	6.960	737.08	25.06	7.191	4.12

表3中,样品17-22和17-22R、17-19和17-19R、17-10和17-10R分别是一个样品分取两次得到。表中SQP(E)为测量得到,探测效率E由式(4)计算得出,净计数率由式(5)计算得出,放射性活度由式(6)得出。

$$N_{CS} = C_S - C_0 \quad (5)$$

式中, N_{CS} —所测样品净计数率(cpm); C_S —所测样品总计数率(cpm); C_0 —本底计数率(cpm)。

$$A_T = N_{CS} / (m \cdot E) \quad (6)$$

式中, A_T —所测样品的放射性活度(dpm/g); m —所测样品的计数分取质量(g); E —仪器探测效率(%)。

根据表3得到样品17-22和17-22R放射性活度的相对误差为3.49%,样品17-19和17-19R的相对误差为1.90%,样品17-10和17-10R的相对误差为3.00%,由此可判断,该淬灭校正曲线是可靠的,建立的方法适用于批量样品的测量。

6 参考文献

- [1] 张向阳. 电解浓缩-液闪计数法分析天然水中氚含量的影响因素[J]. 岩矿测试, 2005, 24(2): 109-111.
- [2] 齐继祥, 张向阳, 刘福亮, 彭玉荣. 电解浓缩-液体闪烁计数法分析水中低水平氚研究[J]. 地球学报, 2007, 27(Z1): 419-423.
- [3] Rozanski K, Gröning M. Tritium assay in water samples using electrolytic enrichment and liquid scintillation spectrometry [C] // Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements. Vienna: IAEA, 2004: 195-218.
- [4] 杨守礼, 江玉接, 林汉. 液体闪烁测量技术的进展与应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [5] Thompson J Quench, Quench Curves. International conference on advance in liquid scintillation spectrometry [C]. Germany: Karlsruhe, 2001: 121-129.
- [6] Varlam C, Ionita G, Stefanescu I. Comparative study between external standard method and internal standard method for low-level tritium measurements [C] // International Conference on Nuclear Energy in Central Europe. Slovenia: Hoteli Bernardin, Portorož, 2001: 607.1-607.8.
- [7] Hemmila I, Stahleberg T, Kaihola L. Bioanalytical applications of labelling technologies [C]. Turku: Wallac Oy, 1994: 60-81.
- [8] 杨礼平, 周明富, 周卫建, 李立. 液闪法¹⁴C年代测量中的淬灭校正[J]. 核电子学与探测技术, 2005, 25(4): 241-245.
- [9] 张祖华. 液体闪烁测量中常被忽略而引入很大误差的问题[J]. 核电子学与探测技术, 2002, 22(2): 187-189.
- [10] 卞正柱, 张钰, 张金卫. 液闪计数器进展简述[J]. 核电子学与探测技术, 2006, 26(4): 536-538.