

Co^{60} 标准溶液的制备

沈梓龙 贾 璋 潘金娣

李鸿翔 杨宜棻 赵阿金

341

一九七二年八月

Co⁶⁰ 标准溶液的制备

本文比较详细地叙述了制备放射性标准溶液的一些问题，并以我们研制的有效标准偏差为0.9%的Co⁶⁰标准溶液为例，说明放射性标准溶液制备的主要过程。

引言

随着我国原子能事业的发展，放射性同位素在工农业生产、医学和科研等方面的应用越来越广泛，这就迫切需要一个度量放射性强度的标准。放射性标准溶液正是为了满足一要求而研制的，它作为放射性标准的传递手段之一被广泛地使用着。主要用来刻度测量放射性的仪器和仪表。其次也大量地应用在需要精确知道所用的放射性强度的各种工作中。

虽然标准溶液的使用不如参考源（固体标准）方便，但是它使用的适宜性却远远超过参考源。它的精确度高，并且给出的是绝对衰变数，参考源精确度低，由于自吸收和反散射原因，只能给出源表面放出的粒子数；标准溶液可以取任意量制备成任意形状的计数管。它还可以与其他液体混合，这就使得标准溶液的应用范围更广泛。

由于探测仪器对不同类型和不同能量的射线探测效率不同，所以就要求有不同类型和不同能量的放射性核的标准溶液。目前有许多国家都在大量地多品种地生产各种规格的放射性标准溶液。

作为放射性标准溶液必须具备下述特性：

- (1) 溶液有很大的稳定性；
- (2) 放射性物质很少吸附在器壁上；
- (3) 溶液蒸发乃至蒸发到干，放射性物质损失很小；
- (4) 溶液适宜进一步稀释；
- (5) 放射性核素有很高的核纯度；
- (6) 放射性强度的测量有很高的准确度。

在这些特性中，最后一项是溶液作为标准的性质所决定的，它是标准溶液制备的关键。一般都要用不同的方法进行测量，并且与不同实验室相比较。溶液的稳定性也是重要的，因为即使测量很准确，但是溶液组成却发生了变化，也是没有用的，甚至使标准溶液失效。要求高的核纯度主要是为了不因放射性杂质而影响测量的准确度。其他几项是为了使用方便。

放射性标准溶液按其使用目的的不同分为标准水溶液、液体闪烁计数器用标准溶液和混合裂变产物标准溶液三类。

放射性标准水溶液按其测量方法、总的准确度、使用的价值和价格不同分为两种:

(1) 一级标准溶液(标准溶液)。溶液的比放射性是以绝对测量的一种或几种方法多次标定得到的, 有较高的测量精密密度, 核纯度很高。

(2) 参考溶液。溶液的比放射性是以直接或间接地与标准溶液相比较而刻度的, 有较高的核纯度。

放射性标准溶液的制备通常包括下述一些步骤:

- (1) 放射性溶液的制备;
- (2) 放射性标准溶液性质的检查;
- (3) 标准溶液比放射性的测定;
- (4) 溶液的分装。

由于 Co^{60} 半衰期较长 ($T_{1/2}=5.26$ 年), 衰变纲图清楚, 使用广泛, 而且可以用 $4\pi\beta-\gamma$ 符合法进行较为准确的测量, 所以我们研制标准溶液的工作从它开始。

放射性溶液的制备

欲得到放射性溶液, 必须先得到放射性物质, 一般可以由三个途径得到: 从矿石中提取出的天然放射性物质; 重核裂变产物; 用反应堆或加速器照射特定靶材料产生的人工放射性。通常得到的放射性核素中往往含有杂质(放射性杂质和非放射性杂质), 必须经过分离纯化后才能作为标准溶液的原料。

Co^{60} 可以通过反应堆照射钴靶而得到, 靶中 Co^{59} 的丰度为 100%, 经过 (n, γ) 反应后生成 Co^{60} 和 Co^{60m} 。 Co^{60m} 半衰期很短(10.5 分钟), 很快衰变成 Co^{60} 。虽然 Co^{60} 和 Co^{60m} 又可俘获热中子(反应截面分别为 ~ 100 和 6 巴)而变成 Co^{61} , 但作标准溶液的 Co^{60} 强度不大, 生成的 Co^{61} 极少, 且它的半衰期也短(1.56 小时), 很快就衰变成 Ni^{61} 。

经反应堆照射的 Co^{60} 产额可以按下式计算:

$$C = \frac{\sigma \phi g P N}{3.7 \times 10^{10} A} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (1)$$

其中, C 为产生的放射性强度(居里), g 为靶物重量, A 为靶元素原子量, P 为靶物的同位素丰度, σ 为反应截面, ϕ 为中子通量(中子数/每秒·厘米²), N 为亚佛加德罗常数 (6.02×10^{23}), λ 为衰变常数 ($0.693/T_{1/2}$), t 为照射时间。

因反应堆中 ϕ 是不稳定的, 而且靶物原子数也在变化, 所以此公式只是近似的。按式(1)根据所需要的放射性强度, 称量一定量光谱纯的电解钴片, 计算照射时间, 放入堆中照射, 照好后取出冷却一段时间, 用浓硝酸溶解, 再转化成盐酸体系, 加入一定量载体(配成 100 微克 Co /每克溶液), 调节到 PH 为 1, 稀释到所要求的比度, 就得到了放射性溶液。由于选用光谱纯的电解钴片作靶(见分析部分), 经照射后产生的放射性杂质极少, 所以就无须分离纯化了。为了尽可能地避免引入杂质, 必须采用一级试剂和去离子水。

标准溶液性质的检查

1. Co^{60} 标准溶液的稳定性 放射性标准溶液通常是保存在密封的中性玻璃安瓿瓶中。溶液中沉淀的产生、器壁对放射性物质的吸附和细菌破坏等都会导致溶液比度的变化,使溶液失去其标准意义。这些现象应尽量避免或使之很小,并且进行校正。

采用高纯度的化学试剂,高纯度水,选择合适的介质,一定的酸度,加入适量非放射性同位素载体,可以保证溶液有足够的稳定性。我们将 Co^{60} 标准溶液在常温下放置了 10 个月,用肉眼观察未发现溶液的颜色变化和沉淀的产生。

放射性物质在安瓿瓶壁上的吸附作用主要取于玻璃表面和放射性物质之间的相互静电作用。测定放射性物质在玻璃表面上的吸附可以用玻璃片⁽¹⁾或玻璃容器(如安瓿瓶⁽²⁾)做吸附剂。我们所选用的吸附剂是 1 毫升容量的安瓿瓶。

将一定量的特定组分的 Co^{60} 标准溶液小心地装入预先用洗液清洗过的安瓿瓶中,密封放置一段时间后再打开安瓿瓶,测量其吸附值。测定方法如下⁽²⁾:将安瓿瓶内的溶液定量地抽出,尽可能全部抽出,但是壁上总要残留一定量溶液,通过精确称量进行测定。用液体闪烁计数器进行测量。吸附百分数按下式计算,

$$\text{吸附百分比} = \frac{\text{被吸附的放射性}}{\text{安瓿瓶内总的放射性}} \times 100$$

我们测定了 Co^{60} 标准溶液在安瓿瓶壁上的吸附损失,其结果见表 1。

表 1 Co^{60} 在安瓿瓶壁上的吸附损失*

安瓿瓶号	比 (微居里/每克溶液)	介 质	放置时间 (月)	吸 附 %	平均吸附 %
24	10	0.1N HCl	5	4.7×10^{-2}	3.5×10^{-2}
27	10	0.1N HCl	5	3.6×10^{-2}	
36	10	0.1N HCl	10	4.6×10^{-2}	
39	10	0.1N HCl	10	1.0×10^{-2}	

* 载体含量均为 100 微克 Co /每克溶液。

从表中得出其平均吸附损失为 $(3.5 \pm 1.5) \times 10^{-4}$ 。我们只想了解特定组分 Co^{60} 标准溶液的吸附损失,而不去研究 Co^{60} 的吸附规律,所以只做了这一种情况的试验。

我们还曾用中性水溶液去清洗安瓿瓶壁,清洗后测出的吸附损失比没有清洗的低一个数量级。

2. 溶液中放射性杂质 由于放射性杂质的存在会影响标准溶液测量的准确性,故必须对它的含量进行分析,以估计其影响。放射性杂质分析通常是以 α 、 β 和 γ 半导体谱仪或 α 、 β 和 γ 闪烁谱仪,以及分光光度法来进行。此外测定半衰期也是有意义的。

电解钴中杂质含量经光谱分析列于表 2 中。

这些杂质经 (n, γ) 反应后所产生的放射性杂质中,从稳定杂质的含量和反应截面可以看出,以 Fe^{55} 、 Fe^{59} 和 Zn^{65} 的量较多。钴靶为 4.2 毫克,中子通量为 2.25×10^{13} /秒·厘米²,照射时间为 71 小时。由公式 (1) 计算得出: Fe^{55} 为 7.59×10^{-8} 微居; Fe^{59} 为 3.28×10^{-8}

表 2 C_5^{59} 中的杂质及其含量

杂 质 元 素	含 量 %	杂 质 元 素	含 量 %
Fe	9×10^{-2}	Si	6×10^{-3}
Pb	1×10^{-1}	Bi	$< 5 \times 10^{-4}$
Sn	2×10^{-4}	Zn	1.5×10^{-1}
Mn	1×10^{-2}	Cu	7×10^{-3}
Mg	2×10^{-3}	As	9×10^{-4}
Sb	8×10^{-4}		

微居; Zn^{65} 为 6.75×10^{-2} 微居; Co^{60} 为 1.02 毫居。由计算结果得出, 放射杂质含量小于 10^{-4} 。

我们又用高分辨率锂漂移锗半导体探测器在 4096 多道分析器上进行 γ 能谱分析, 在仪器的灵敏度范围内没有发现 Fe^{59} , 与计算一致。

标准溶液比放射性的测量

比放射性的测量包括定量取样、制源和测量三部分。

1. 定量取样 定量取样包括两个内容: 一是溶液的稀释。稀释发放水平的溶液到合适的计数水平 ($4\pi\beta-\gamma$ 符合计数器最佳计数率为 10^4 — 10^5 计数/分)。二是分送计数水平溶液。定量稀释不难达到所要求的准确度, 而分送 20—40 毫克溶液的过程中引入的取样误差对标准溶液总误差的贡献是值得重视的。所以定量取样主要是指后一项。

对于 20—40 毫升溶液, 容量法取样显然不易做到很准确, 所以通常用重量法取样, 亦就是说, 用高精度的微量分析天平来测定溶液的重量。

常用的液滴称重技术有两种^[3,4], 第一种是“外推法”, 直接称量滴在源衬托膜上的液滴的重量。因液体不断蒸发, 液滴重量是时间的函数, 而从天平上读出的重量只是液滴滴落后某个时间 t 的重量, 要求出刚滴落那一瞬间液滴的重量, 可以根据液体蒸发速率外推到 $t = 0$ 。第二种是“比重瓶法”, 源液滴重量由滴源前后两次称量装放射性溶液的小壶的重量而得到。“外推法”有一些因素会引入误差, 如: 液滴蒸发速率不同; 形成液滴时的液体蒸发; 液滴蒸发和冷却而引起的浮力变化和空气对流效应等。其主要困难在于难以测准液滴初始蒸发速率, 因此“外推法”势必引起较大误差。“比重瓶法”是比“外推法”更为准确的一种方法。据报道经过改进的“外推技术”也能达到“比重瓶法”的精确度。

我们采用“比重瓶法”取样。

“比重瓶法”取样的误差可能有以下四个来源: ①称量比重瓶(小壶)和液滴从小壶管尖滴下时瓶内蒸发。②从小壶管尖排出的液体不完全到达源衬托上, 可能由于粘在管尖外部而在下次称量前蒸发掉, 也可能是液体到达源衬托时溅泼。③浮力效应。④天平盒内因蒸发而引起的温度变化造成天平的不稳定性。避免和降低这些因素的影响, 就可以提高称量的准确度。

为降低小壶中液体蒸发速率, 小壶的颈和管要有足够的长度和尽可能小的口径, 但也要照顾到排出液体的方便。称量小壶的大小和形状如图 1。

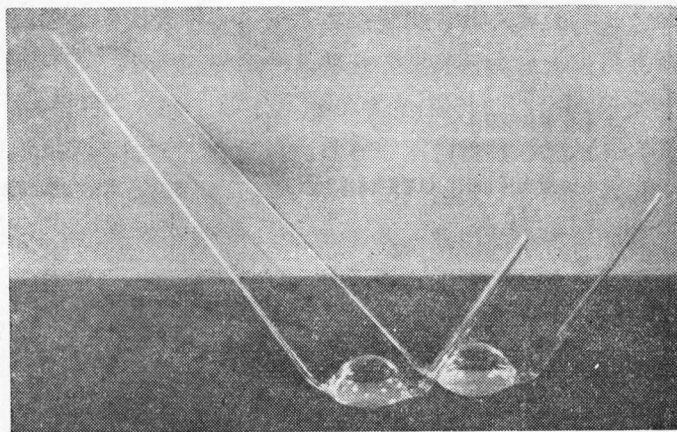


图1 称量小壶

颈长50毫米，出口 $\phi = 1$ 毫米；管长70毫米，出口 $\phi = 0.5$ 毫米；球体底部长度18毫米。

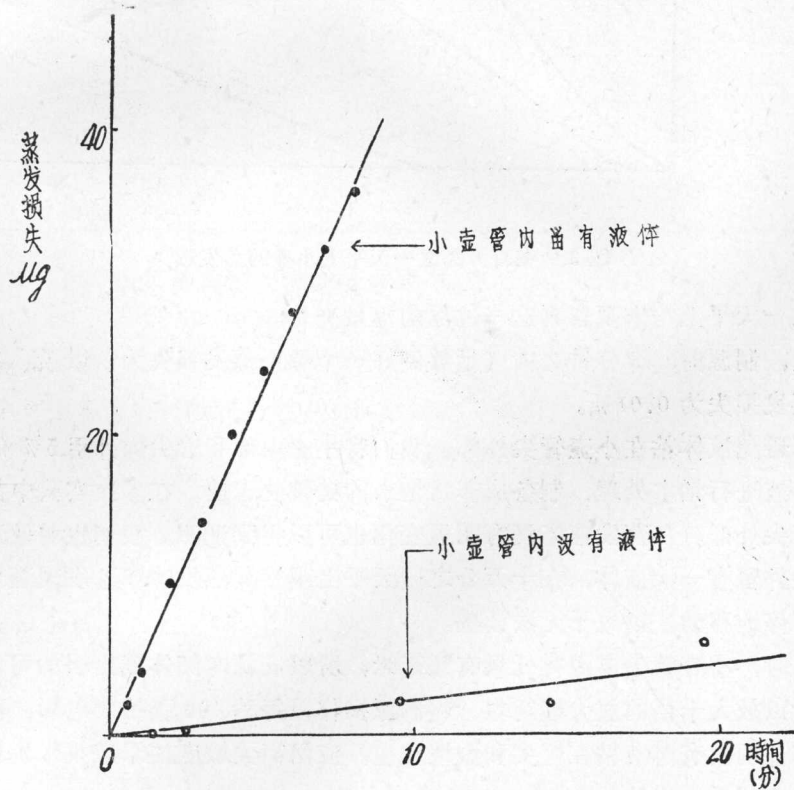


图2 在十万分之一天平上小壶的蒸发损失

尽管采取以上措施，溶液仍然蒸发，我们用十万分之一和百万分之一天平测定了称量小壶的蒸发速率，分别作图2和3

从图2中看出小壶管内留有液体的蒸发速率大约是管内没有液体时的十倍。不同小壶的管和颈不同，蒸发速率也就不同。用于取样制源的小壶都必须预先测定它的蒸发速率。

把小壶从天平里移到滴源处和用注射器将溶液打到管尖然后再迅速抽回球体中来，在

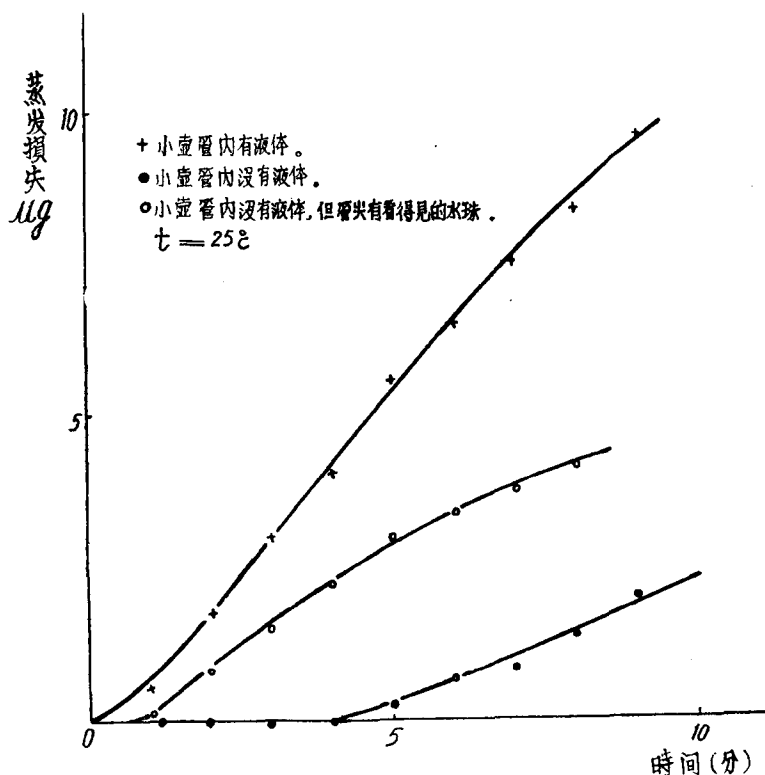


图3 在百万分之一天平上小壶的蒸发损失

十万分之一天平上均未观察到这一过程的重量变化。

所以，制源时，5分钟之内（足够制好一个源）蒸发损失为5微克。对一个40毫克重的源蒸发损失为0.01%。

为了避免液体粘在小壶管尖外部，我们将小壶内部和管尖内外用5%的二氯二甲基硅烷仿溶液进行憎水处理，制备成非常憎水的硅烷化表面。在多次实验中都未观察到有液体粘在管尖外部。从蒸发速率没有明显变化也可以得到证明。我们曾做过这样的实验，即让管尖外留有一滴液体，在十万分之一天平上观察其蒸发速率，发现蒸发速度较快，天平指针不停地移动，以致于无法读数。

滴源时，小壶管尖离源衬托只有几毫米，所以滴源时液体溅出去的可能性极小。据国外报道，以放大十倍的放大镜观察，将滴源操作以每秒400张拍成电影，而后以每秒16张放映，都证明没有溶液粘在管尖和溅泼发生。应用高灵敏度的示踪技术发现粘在管尖的液体只有很少的量，大约从0.05~0.66微克。

因被称量物的密度与天平砝码密度不同，所以浮力也不同，对此需要进行校正。物体的真正质量 m 和表观质量 μ 可以用下式表示：

$$m = \mu \left[1 + \rho_a \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_w} \right) \right]$$

其中， ρ_a 为空气密度； ρ_w 为砝码密度； ρ 为被称量物的密度。

因比重瓶法用差重法计算液体量，所以式中 ρ 可以只指溶液的密度。根据计算，此项校正值为千分之一。

因蒸发而引起的温差使天平不稳定, 在这里没有什么实际意义, 因为蒸发速率很低。

2. 源的制备 Co^{60} 源我们用 $4\pi\beta\text{-}\gamma$ 符合装置进行测量。采用我们惯用的制源方法, 即在 $5\sim 10$ 微克/厘米² 厚的 VYNS 膜上, 用 2 单位/毫升的医用胰岛素湿润后, 定量滴上源溶液, 在红外灯下烘烤 ($<40^\circ\text{C}$), 在烘烤过程中不停地转动源衬托, 直到干为止。制好后的源盖上镀有 $10\sim 15$ 微克/厘米² 的金 VYNS 膜, 制成夹心源, 然后进行测量。

3. 源的测量 为标定第一批 Co^{60} 标准溶液, 我们制备的薄膜源用 $4\pi\beta\text{-}\gamma$ 符合装置进行测量, 结果列表如下:

表 4 Co^{60} 源的测量结果

源 号	源 液 重 (毫克)	衰 变 率 N_0 (计数/分)	ϵ_β β 效 率	衰变率/毫克溶液
3	38.877	82777	0.925	2129.2
5	37.533	78089	0.927	2080.2
6	42.507	89396	0.938	2103.2
7	42.091	87559	0.948	2080.2
9	42.402	85288	0.860	2110.2
10	40.512	84503	0.865	2085.7
11	39.918	83238	0.910	2085.2
12	41.420	86747	0.888	2094.3
				平均 2094.5

由此结果得出 Co^{60} 标准溶液的比度为 0.943 微居/每克溶液。我们用下式来计算误差:

$$\text{有效标准偏差} = \sigma + \delta$$

其中, δ 为总的系统误差, σ 为总的偶然误差。

在我们的工作中 σ 主要包括制源和测量中的偶然误差, 根据计算 σ 为 0.37%; δ 包括仪器参数 (死时间、分辨时间等) 校正中的误差, 计算公式带来的误差以及吸附损失、焊封和制源蒸发损失校正中的误差。其中前二项较大, 后面几项可以忽略不计。前二项分别为 0.2% 和 0.27%。所以有效标准偏差为 0.84%。

过了几天, 我们又打开一瓶标准溶液测量其比度, 平均每毫克溶液为 2098.3 计数/分, 与前一次测量很好地符合。

标准溶液的分装

溶液的分装就是指将一定量的检验合格、并且经过标定了的溶液分送到特定的容器中以制备成一定规格标准溶液的过程。分装时要注意既不要使溶液粘在封口附近, 又不要沾污容器外部。

1. 容器材料和类型的选择 标准溶液容器材料的选择既要求它满足标准溶液的要求, 又要经济易得。材料要易于加工和火封, 对溶液有足够的化学稳定性, 对溶液中放射性物质的交换吸附很小以及不渗漏等。玻璃可以满足上述要求。但普通玻璃的化学稳定性毕竟是有限的, 所以“母液”一般贮存在石英容器中^[7]。为防止水分蒸发和保证溶液的化学稳定性, 有人建议采用石英或 Pyrex 玻璃做容器^[18], 但是, 石英玻璃加工困难, 价格昂贵,

所以一般不用。也有人建议用聚乙烯做容器材料，它具有很少吸附放射性物质、碰撞时不易破碎和易于加工的优点，但是水分能渗透过器壁，而导致溶液比度的变化，所以它也是不适宜做标准溶液的容器材料。^(5,6)

我们选用了能满足标准溶液要求的中性安瓿玻璃做容器材料。容器的类型通常采用火封玻璃安瓿瓶。如图 5 所示。

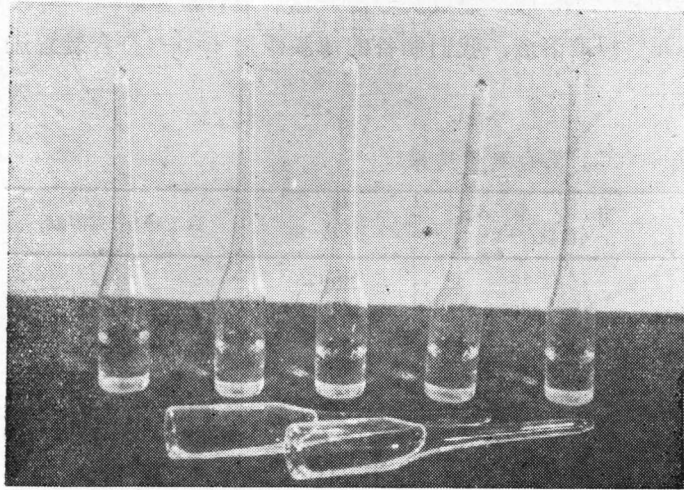


图 5 安瓿瓶

瓶高70毫米，底直径 $\phi=12$ 毫米。

也有人建议用青霉素瓶子做容器，使用较为方便，但因用橡皮塞子密封，显然不是十分严密，水分易于蒸发，而且橡皮还能与溶液起缓慢的化学作用，使溶液组成发生变化，特别是汞^{203,197}更不能用它作容器，所以一般也不用。

2. 溶液分装体积和放射性比度系列 体积和比度主要由使用者的需要和生产方便来定。Co⁶⁰ 标准溶液目前采用 1 毫升的安瓿瓶做容器，比度为

1、10、100 微居/克溶液三种。

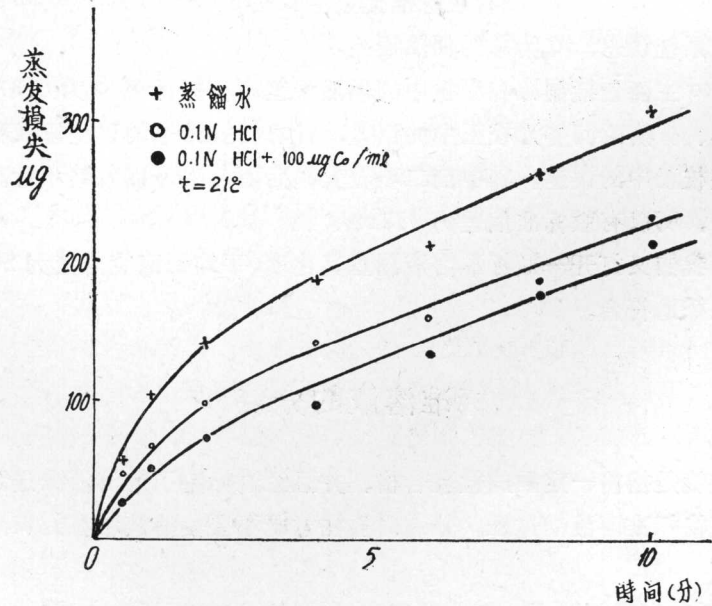


图 4 通风柜中安瓿瓶内水分蒸发损失

3. 分装和火封过程中水分的蒸发 放射性标准溶液标定以后应尽可能地避免因水分的蒸发而导致的比度变化，然而分装和火封时，都存在水分蒸发现象。必须使它下降到最小，而且要找到蒸发规律，以便校正。

我们分别观察了在通风柜中分装和火封时的水分蒸发情况, 用十万分之一天平称量, 结果见图 4 和表 5。

从图中看出: Co^{60} 载体盐酸溶液其蒸发损失较只含同浓度的盐酸溶液小。这是符合拉乌尔蒸汽压降规律的; 分装时间以一分钟计 (这时间足以完成操作), 每瓶内装 1 克溶液, 其损失百分数小于 4.7×10^{-5} ; 火封时溶液的蒸发损失在 10^{-5} 数量级。我们对与 Co^{60} 标准溶液组分相同的溶液 (100 微克 Co /每克溶液, 0.1N HCl) 的 14 个数据作了处理, 其算术平均值为 6.0×10^{-5} 。我们还作了火封前后安瓿瓶重量的改变试验, 发现一般要减轻 10^{-5} , 这可能是玻璃中有挥发性成分挥发造成。

表 5 火封时安瓿瓶内水分蒸发损失

安 瓿 瓶 号	溶 液 化 学 组 分	火封前后重量变化 (微克)	单位重量(克)溶液挥发百分数
15	0.1N HCl + 100 微克 Co /毫升	25	2.3×10^{-5}
16	"	20	1.6×10^{-5}
17	"	-20*	1.7×10^{-5}
18	"	17	1.7×10^{-5}
21	"	-5	4.5×10^{-6}
22	"	85	6.5×10^{-5}
23	"	15	1.3×10^{-5}
24	"	-40	-3.3×10^{-5}
25	"	80	7.2×10^{-5}
27	"	23	1.9×10^{-5}
28	"	-2	-2.0×10^{-6}
29	"	10	7.0×10^{-6}
30	"	45	4.0×10^{-5}
31	"	43	4.0×10^{-5}

* 火封后重量变化, 负值表示火封后重量增加。

4. 火封质量的检查 安瓿瓶密封要求十分严格, 如果密封不好, 即使是十分微小的泄漏, 也会因水分的挥发而导致不能允许的误差。若装 1 克溶液的安瓿瓶因密封不严每天挥发 10 微克, 那么两年后就会引起 0.7% 的误差。

密封质量的检验, 我们采用: (1) 火封时肉眼观察封口闭合情况; (2) 长期观察, 测定其重量的变化; (3) 真空减压挥发前后重量的变化。

实践证明, 在正常操作时, 火封是良好的。我们曾检查了 21 个火封安瓿瓶的质量, 发现只有一个有泄漏。

火封时用肉眼观察是粗糙的, 长时间观察其重量变化是可行的, 但在某些情况下不允许有那么长时间观察, 所以采用降低压力, 加速挥发的检查法, 在短时间内可以确定火封的严密程度。

结 果 和 讨 论

放射性标准溶液最重要的是它的比度在有效时间内的可靠性。溶液不稳定, 容器泄漏和测量不准确等因素等都会导致它失去标准意义。

Co^{60} 放射性标准溶液中加入了一定量的同位素载体(最终成为100微克Co/每克溶液), $\text{PH}=1$, 用中性安瓿瓶做容器, 这就保证溶液有足够的化学稳定性。实验结果也表明, 器壁所造成的吸附损失是万分之四, 泄漏损失就更小了。经过近一年的观察未发现溶液有任何异常现象。鉴定结果, 溶液中也没有发现细菌存在。从而说明溶液是相当稳定的。

放射性比度的标定我们采用 $4\pi\beta\text{-}\gamma$ 符合装置。先后两次测定, 其结果一致, 在误差范围内符合。

尽管制源取样精密度较差 (σ 为 0.34%), 但前后几次是一致的, 这可能是某些尚未发现的因素所致, 有待于今后去探讨, 因此项误差较大, 影响了总的精确度。

我们试制的总误差为 0.9% 的 Co^{60} 标准溶液, 还未作更长时间的观察, 它正在经受时间的考验。我们暂时定它的有效使用期限为两年。

熊秉熹, 喻以光, 张蕴辉, 齐风云同志参加了物理分析测量工作。

参 考 资 料

- [1] Л. Д. Шейлина и др., *Радиохимия*, 12 (1970), 253.
- [2] International Atomic Energy Agency, Standardization of Radionuclides, Proceedings of a Symposium on Standardization of Radionuclides, Vienna, 1967, p657.
- [3] P. J. Campion et al., *Nuclear Instrument and methods*, 31 (1964), 253.
- [4] International Atomic Energy Agency, Standardization of Radionuclides, Proceedings of a Symposium on Standardization of Radionuclides, Vienna, 1967, p529.
- [5] R. L. G. Keith, *Nature*, 196 (1962), 500.
- [6] Z. Hamilton, *Nature*, 193 (1962), 200.
- [7] International Atomic Energy Agency, Standardization of Radionuclides, Proceedings of a Symposium on Standardization of Radionuclides, Vienna, 1967, p387.