

文章编号:0253-9950(2008)04-0243-05

γ 能谱法测定高浓铀样品年龄

吕学升,金惠民,刘大鸣,刘国荣,赵永刚

中国原子能科学研究院,北京 102413

摘要:建立了用 γ 能谱法测定铀年龄的方法,用低本底高分辨 γ 谱仪通过测定 $^{214}\text{Bi}/^{234}\text{U}$ 活度比得到高浓铀样品的年龄。由于采用了内部效率自刻度,因此,该方法不受样品物理形态和几何形状的限制,也不需要标准样品对系统进行效率刻度。对硝酸铀酰样品的铀年龄测量结果为18.00(4.1%)年,与样品实际年龄的相对偏差为-4.8%,误差主要来源于 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比值的测量误差。

关键词:铀年龄;低本底 γ 谱仪

中图分类号:TL249 文献标志码:A

Age-Dating of Highly Enriched Uranium by Gamma Spectroscopy

LU Xue-sheng, JIN Hui-min, LIU Da-ming, LIU Guo-rong, ZHAO Yong-gang

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(8), Beijing 102413, China

Abstract: The age of uranium samples are measured through the radioactivity ratio of $^{214}\text{Bi}/^{234}\text{U}$ by gamma spectrometry. The principle of measurement for radioactivity ratio of $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ and $^{214}\text{Bi}/^{238}\text{U}$ using intrinsic efficiency calibration is discussed. The measurement is a nondestructive assay method for uranium age-dating by gamma spectrometry which is applicable to materials in any physical form and geometrical shape. Two different physical form and geometrical shape samples are measured and investigated, one is U_3O_8 powder, the other is uranyl nitrate. The measurement results are 27.25 and 18.00 a respectively. For the uranyl nitrate sample, the relative standard deviation of highly enriched uranium (HEU) age determination is less than 5% between the measured and declared age.

Key words: uranium age; low background gamma-spectrometry

铀样品的年龄是指其最后一次浓缩或化学分离到测量时的时间间隔,它是核材料的动态指纹,是人们关注的重要特性之一。在军控核查和核材料反走私的活动中,通过测量核材料的年龄,可以对核材料进行溯源,具有重要的实际应用价值。

测定浓缩铀年龄的方法包括用质谱法测定 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 含量比和用高分辨 γ 谱仪和 α 谱仪测

量 $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ 含量比获得铀材料年龄,这两种方法属于破坏性分析方法,需对样品进行化学处理或分离^[1-5]。近两年,Nguyen等^[6-7]提出了用 γ 能谱法测定 $^{214}\text{Bi}/^{234}\text{U}$ 活度比来得到铀年龄,这种方法属于非破坏性分析方法,相对快捷、简便,不需对样品进行化学处理,也不需要标准参考物质进行刻度,并且能对不同物理形态和几何形状的铀

样品进行年龄测定,适用性较强。

1 基本原理

铀材料在经过转化、浓缩并最终得到浓缩铀产品的过程中,所有子体核素已经被全部除去,因此,浓缩铀产品中铀的子体核素都是浓缩后新生长出来的。在铀的浓缩过程中,伴随着 ^{235}U 的富集, ^{234}U 也在增加(通常 ^{234}U 的量为 ^{235}U 的1%左右)。由于天然核素 ^{238}U 的半衰期很长(4.4683×10^9 a),在高浓铀产品中由 ^{238}U 衰变产生的 ^{234}U 与浓缩过程所产生的 ^{234}U 相比可以忽略。因此,铀年龄的测定可以通过测定 ^{234}U 的子体核素 ^{214}Bi 与 ^{234}U 的活度比来得到。由衰变链可看到, ^{234}U 通过 α 衰变到 ^{230}Th ,再衰变至 ^{226}Ra , ^{226}Ra 通过3个短寿命的核素衰变至 ^{214}Bi ,由于 ^{226}Ra 的半衰期(1.60×10^3 a)要比后面子体核素 ^{222}Rn , ^{214}Pb , ^{218}Po 和 ^{214}Bi 的半衰期长得多,在大约4周后, ^{226}Ra 的衰变将会与其子体核素的衰变达到长期平衡,在没有氦气泄漏的情况下,可以认为 ^{226}Ra 与 ^{214}Bi 的活度是相等的。由放射性衰变理论可知,在平衡后 T 时刻, ^{214}Bi 的活度 $A(^{214}\text{Bi})_T$ 与 ^{234}U 的活度有如下关系:

$$A(^{214}\text{Bi})_T = A(^{226}\text{Ra})_T = A(^{234}\text{U})_0 \lambda_2 \lambda_3 \times \left[\frac{\exp(-\lambda_1 T)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 T)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 T)}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right] \quad (1)$$

式中: $A(^{234}\text{U})_0$ 为 $T=0$ 时刻 ^{234}U 的活度; λ_1 , λ_2 , λ_3 分别为 ^{234}U , ^{230}Th 与 ^{226}Ra 的衰变常数; T 为铀样品的年龄。

由于 λ_1 , λ_2 , $\lambda_3 \ll 1$, $A(^{234}\text{U})_0 = A(^{234}\text{U})_T$,式(1)可以在 $T=0$ 时刻进行泰勒展开:

$$A(^{214}\text{Bi})_T = A(^{226}\text{Ra})_T = \frac{A(^{234}\text{U})_0}{2} \lambda_2 \lambda_3 T^2 = \frac{A(^{234}\text{U})_T}{2} \lambda_2 \lambda_3 T^2, \quad (2)$$

$$T^2 = \frac{2}{\lambda_2 \lambda_3} \cdot \frac{A(^{214}\text{Bi})_T}{A(^{234}\text{U})_T}$$

通过 γ 能谱法测定 ^{234}U 与 ^{214}Bi 的活度比,然后由式(2)计算出铀年龄 T 。

利用内部效率自刻度进行 $^{214}\text{Bi}/^{234}\text{U}$ 活度比的测定有2种方法。一是对测得的样品能谱在120~1001 keV内进行相对效率拟合,然后由测得的 ^{234}U 和 ^{214}Bi 的特征 γ 射线峰面积直接得到 $^{214}\text{Bi}/^{234}\text{U}$ 活度比,这种方法由于对相对效率曲

线拟合的精度较差,因此,年龄测量的误差较大。另一种方法是对不同测量条件下的 γ 能谱,分别进行其相对效率曲线拟合,并由此求得 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 和 $^{214}\text{Bi}/^{238}\text{U}$ 活度比,然后再求出 $^{214}\text{Bi}/^{234}\text{U}$ 的活度比。本工作仅对后一种方法进行介绍,为此需对公式(2)进行变换,得到下式:

$$\frac{A(^{214}\text{Bi})}{A(^{234}\text{U})} = \left[\frac{A(^{234}\text{U})}{A(^{235}\text{U})} \times \left(\frac{A(^{235}\text{U})}{A(^{238}\text{U})} \right) \times \frac{1}{A(^{214}\text{Bi})/A(^{238}\text{U})} \right]^{-1} \quad (3)$$

式中, $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的活度比利用 ^{235}U 的143.8,163.3,185.7,205.3 keV射线峰来获得相对效率拟合曲线($Y=A+B_1x+B_2x^2$)后由下式求出:

$$\frac{A(^{234}\text{U})}{A(^{235}\text{U})} = \frac{I_{120.9}/B_{120.9}}{f_{120.9}} \quad (4)$$

式中, A 表示活度; $I_{120.9}$ 为 ^{234}U 120.9 keV射线峰的强度; $B_{120.9}$ 为 ^{234}U 120.9 keV γ 射线峰的发射几率; $f_{120.9}$ 为120.9 keV处的相对效率函数。

$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的活度比则直接由分析软件PC/FRAM分析得到。

$^{214}\text{Bi}/^{238}\text{U}$ 活度比是利用从 $^{234}\text{Pa}^m$ γ 射线峰(766.37,1000.99,1193.69,1737.77,1831.36 keV)获得的相对效率曲线由 ^{214}Bi 609.3 keV特征峰来确定。假设 $^{234}\text{Pa}^m$ 和其母体 ^{238}U 已经达到平衡,则它们的活度是相等的。类似公式(4)可得到如下公式:

$$\frac{A(^{214}\text{Bi})}{A(^{238}\text{U})} = \frac{I_{609.3}/B_{609.3}}{f_{609.3}} \quad (5)$$

式中, A 为活度; $I_{609.3}$ 为 ^{214}Bi 609.3 keV射线峰的强度; $B_{609.3}$ 为 ^{214}Bi 609.3 keV γ 射线峰的发射几率; $f_{609.3}$ 为609.3 keV处的相对效率函数。

2 实验部分

2.1 样品

共对2个样品(U_3O_8 粉末和硝酸铀酰)的铀年龄进行了实验测定,2个样品 ^{235}U 丰度均为90%,铀质量分别约为5 g和17 g。硝酸铀酰样品最后一次分离时间为1988年3月15日。

2.2 测量装置

测量装置是以美国Cannberra公司GEM100210-XLB-SV型同轴HPGe P型为主探测器的低本底 γ 谱仪,晶体尺寸为 $\phi 81.7 \text{ mm} \times 101.5 \text{ mm}$,相对效率为115.7%,50~2000 keV能区内每分钟积分本底计数为11.02个。

2.3 测量方法

调节谱仪增益,并在不同距离上对样品进行测量。第 1 次测量的能量范围为 0~1 024 keV,增益为 0.125 keV/道(符合 PC/FRAM 分析要求),在样品和探头间加 1 mm 厚铜和 1 mm 厚镉作吸收体,调节样品到探头的距离,使测量死时间小于 15%,测量时间选取应使 120.9 keV 峰面积统计误差小于 2% 为宜,获得的能谱将用于 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 活度比的分析;第 2 次测量的能量范围取 0~2 300 keV,以便获取 ^{238}U 的子体核素 $^{234}\text{Pa}^m$ 的 γ 能量峰,测量时在样品和探头间加入 4 mm 铅做吸收体,测量时间一般在 48 h 以上,应使得 ^{238}U 的子体核素 $^{234}\text{Pa}^m$ 的 γ 能量峰 766.37, 1 000.99, 1 193.69, 1 737.77, 1 831.36 keV 统计误差越小越好,获得的能谱将用于分析 $^{214}\text{Bi}/^{238}\text{U}$ 的活度比。

3 实验结果

对测得的 ^{235}U 的 γ 射线峰 143.8, 163.3,

185.7, 205.3 keV 进行二次多项式拟合,得到相对效率曲线示于图 1。同时,利用二次多项式拟合 ^{238}U 的子体核素 $^{234}\text{Pa}^m$ 的能量峰 766.37, 1 000.99, 1 193.69, 1 737.77, 1 831.36 keV, 得到的相对效率曲线示于图 2。

根据对 ^{234}U 120.9 keV 及 ^{214}Bi 609.3 keV 特征 γ 射线的测量结果,由第一次测量的相对效率曲线(图 1)及公式(4)可计算得到 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 活度比,并由 PC/FRAM 计算得到的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 活度比,再由第 2 次测量的相对效率曲线(图 2)及公式(5)计算得到 $^{214}\text{Bi}/^{238}\text{U}$ 活度比,代入公式(2),即可得到铀样品的年龄。对 U_3O_8 粉末和硝酸铀酰样品测得的铀年龄列于表 1。表 1 中活度比是在同一条件下多次测量结果的平均值(U_3O_8 粉末样品 $^{214}\text{Bi}/^{238}\text{U}$ 活度比测量次数为 2 次, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的活度比测量次数均为 3 次;硝酸铀酰样品 $^{214}\text{Bi}/^{238}\text{U}$ 活度比测量次数为 3 次, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的活度比测量次数均为 4 次,括号内为测量结果相对标准偏差)。

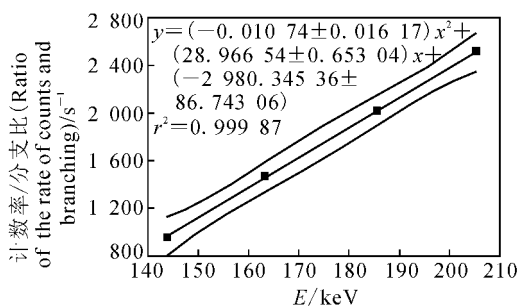


图 1 探测器低能部分相对效率曲线

Fig. 1 Relative efficiency curve for low energy of HPGe detector

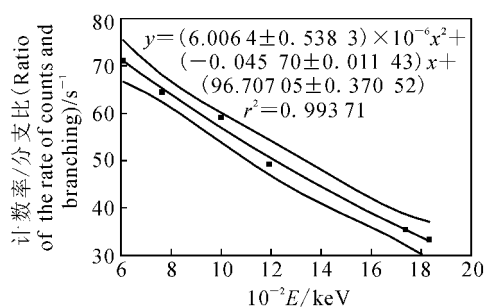


图 2 探测器高能部分相对效率曲线

Fig. 2 Relative efficiency curve in high-energy region for HPGe detector

表 1 样品测量结果

Table 1 Measurement results for two samples

样品 (Samples)	活度比 (Activity ratios)			年龄 (Age)/a
	$^{214}\text{Bi}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$	
U_3O_8 粉末 (Powder)	$3.73 \times 10^{-3} (2.98\%)$	61.8 (<0.1%)	40.80 (2.84%)	27.25 (3.0%)
硝酸铀酰 (HEU)	$1.58 \times 10^{-3} (4.33\%)$	64.4 (<0.1%)	38.00 (3.79%)	18.00 (4.1%)

4 结果和讨论

硝酸铀酰样品的测量时间为 2007 年 2 月,则样品测量时的实际年龄为 18.9 a,由表 1 可以看

出,测量结果与实际年龄的相对偏差为 -4.8%。各表中,年龄结果的相对标准偏差包含了相对效率拟合的相对标准偏差、活度比值测量的相对标准偏差和特征峰面积的相对标准偏差,最后进行

误差传递得到,其中质谱与 γ 谱仪结合法测定年龄结果的相对标准偏差还包括了质谱测量结果的相对标准偏差。

U_3O_8 粉末样品具体年龄不清楚,在 2001 年,何周国^[8]对该 U_3O_8 粉末样品进行了年龄测定,利用 α 和 γ 能谱法测量 $^{235}U/^{231}Pa$ 来推算铀年龄,其 ^{231}Pa 的回收率为 90%,测得的年龄结果为

22.1 a,不确定度为 10%;在 2005 年,对该样品采用 γ 能谱法,在 120~1 001 keV 进行相对效率曲线拟合,由 ^{234}U 和 ^{214}Bi 的特征 γ 射线峰直接得到 $^{234}U/^{214}Bi$ 的活度比,进而得到年龄值,测量结果约为 26.6 a^[9]。将 3 种结果都归一到 2006 年 12 月的年龄后其结果示于表 2,由表 2 数据可以看到,3 种方法测量结果符合很好。

表 2 铀(U_3O_8 粉末)年龄的 3 种方法测量结果比较

Table 2 Age of an U_3O_8 powder sample measured by three different methods

测量日期 (Measurement Date)	方法 (Measurement methods)	年龄(Age) /a	归一到 2006 年 12 月的年龄 (Unitary age to December, 2006) /a
2001	α, γ 能谱法(α, γ -spectrometry)	22.1(10%)	27.6
2005-11	γ 能谱法(γ -spectrometry) ¹⁾	26.6(8%)	27.6
2006-12	γ 能谱法(γ -spectrometry) ²⁾	27.3(3%)	27.3

注(Note): 1) 全能谱相对效率拟合(Intrinsic efficiency calibration for the whole gamma-spectrometry)

2) 分段相对效率拟合(本工作)(Intrinsic efficiency calibration in different energy areas)

由表 1 可以看到,年龄测量不确定度主要来自 $^{234}U/^{235}U$ 和 $^{214}Bi/^{238}U$ 活度比值测量不确定度,根据公式(4)、(5)可知,相对效率曲线拟合的精度直接影响到活度比的测量结果,为此,对硝酸铀酰样品中 $^{234}U/^{235}U$ 和 $^{235}U/^{238}U$ 的比值用质谱仪进行了测定,结果示于表 3。由表 3 可以看出, $^{235}U/^{238}U$ 的质谱测量结果与 PC/FRAM 分析结果吻合较好,但 $^{234}U/^{235}U$ 的比值两者测量结果相差较大。用质谱法测得的 $^{234}U/^{235}U$ 与用 γ 能谱法测得的 $^{235}U/^{238}U$ 和 $^{214}Bi/^{238}U$ 相结合,计算得到的铀年龄(表 4)与实际年龄的相对偏差由 -4.8% 减小到 +0.16%,这表明,采用 γ 能谱法测量 $^{234}U/^{235}U$ 活度比的误差是影响最终年龄测量不确定度的主要来源之一,这是由于在进行相对效率曲线拟合时, ^{234}U 120.9 keV γ 射线的相对探测效率是由该曲线外推得到,拟合误差较大。

另外,实验发现,当样品与探测器距离不同时,对年龄测量结果也有较大影响(表 5),在距离

为 10 cm 时,由于探测器的死时间高达 30%,致使年龄测量结果偏差高达 -10%;当距离大于 15 cm 时,死时间降低到 15% 以下,这时,年龄测量结果偏差为 -4.8%;造成年龄测量的误差主要是由 $^{234}U/^{235}U$ 测量值的误差造成的。而且,整体测量结果比实际值都偏小,存在着测量系统误差,这表明对低效率刻度曲线的精确拟合十分重要,需要进一步的进行深入研究。

表 3 质谱仪测定硝酸铀酰样品相关同位素比值

Table 3 Result of isotopic ratio measured by mass spectrometry

同位素(Isotope)	r	活度比 (Activity ratios)	$s_r/\%(K=3)$
$^{234}U/^{235}U$	1.184×10^{-2}	33.946	0.094
$^{235}U/^{238}U$	1.021×10^{-3}	64.849	0.039

注(Note): K 为扩展因子(K is the expanded factor)

表 4 质谱与 HPGe γ 谱仪结合所得样品年龄

Table 4 A sample age measured by combination of mass and gamma spectrometry

活度比(Activity ratios)			年龄(Age)/a	与实际值的相对偏差 (Irradiation deviation)
$^{234}U/^{235}U$	$^{235}U/^{238}U$	$^{214}Bi/^{238}U$		
33.946	64.432	1.577×10^{-3}	19.03(4.0%)	0.16%

表 5 不同距离下硝酸铀酰样品年龄测量结果

Table 5 Measurement results measured in different distance between sample and the detector cap

距离 (Distance)/cm	测量次数 (Measurement times)	吸收片 (Adsorption pieces)	活度比 (Activity ratios)		年龄(Age results)/a	与实际年龄的相对偏差 (Irradiation deviation)
			$^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$		
10	3		40.8	66.2	17.1(3.6%)	-10.0%
15	3	1 mm Cu + 1 mm Cd	38.0	64.4	18.0(4.1%)	-4.8%
20	3		38.0	64.4	18.0(4.2%)	-4.8%

注(Note): 年龄计算采用的 $^{214}\text{Bi}/^{238}\text{U}$ 活度比值列于表 1 ($^{214}\text{Bi}/^{238}\text{U}$ activity ratio is from table 1)

5 结 论

实验表明,采用 γ 能谱法测定高浓铀年龄,其测量结果与样品的实际年龄偏差可以做到好于 5%。通过对两个不同形态、不同量和不同年龄的高浓铀样品的实验,表明采用非破坏性的 γ 能谱法测定高浓铀年龄可以得到很好的结果;由于采用了相对探测效率自刻度技术,所以该方法适合任何物理形态和几何形状的高浓铀核材料,不需要已知生产年龄的高浓铀作参考样品,也不需要测量系统进行复杂的绝对探测效率刻度。

致谢:张生栋研究员提供了实验用高浓铀样品,在此表示衷心感谢!

参考文献:

- [1] Moorthy A R, Kato W Y. HEU Age Determination [C]// A non Proc of the 35th Annual Meeting of the Institute of Nuclear Material Management, Naples Italy, July 17-20, 1994: 768-775.
- [2] Moorthy A R, Kato W Y. HEU Age Determination [C]// A non Proc of the 36th Annual Meeting of the Institute of Nuclear Material Management, California USA, July 9-12, 1995: 1 170-1 175.
- [3] Wallenius M, Morgenstern A, Apostolidis C, et al. Determination of the Age of Highly Enriched Uranium, DOI 10.1007/s00216-002-1555-9 [J]. Anal Bioanal Chem, 2002, 374: 379-384.
- [4] Morgenstern A, Apostolidis C, Mayer K. Age Determination of Highly Enriched Uranium; Separation and Analysis of ^{231}Pa [J]. Anal Chem, 2002, 74: 5 513-5 516.
- [5] Lamont S P, Hall G. Uranium Age Determination by Measuring the $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ Ratio [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2005, 264: 423-427.
- [6] Nguyen C T. Age-Dating of Highly Enriched Uranium by Gamma-Spectrometry [J]. Nucl Instrum Meth, 2005, B229: 103.
- [7] Nguyen C T, Zsigrai J. Gamma-Spectrometric Uranium Age-Dating Using Intrinsic Efficiency Calibration [J]. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2006, 243: 187-192.
- [8] 何周国,李安利,范显华,等.高浓铀年龄的测定[J].核化学与放射化学,2005,27(2): 91-95.
- [9] 刘国荣,叶峰,吕学升,等.便携式高分辨 γ 谱仪测量高浓铀年龄[R].北京:中国原子能科学研究院,2006.