

# 薄膜型 $^{90}\text{Sr}$ 放射源制备工艺研究

胡睿, 熊晓玲, 邓建, 董文丽, 彭太平

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 目的 为了获取与  $^{90}\text{Sr}$  同位素电池匹配的放射源, 研发一种在指定非金属衬底材料上制作薄膜型  $^{90}\text{Sr}$  放射源的工艺。方法 双环己烷-18-冠醚-6 是一种既可配位锶离子, 又具有良好抗辐照性能分子, 采用配位法将硝酸锶负载在该冠醚分子上, 并溶解于高分子成膜剂中, 在衬底材料上滴加后, 自然晾干制备成含锶膜层。对制备结果进行了 IR、TG、DSC、EDS、元素分析表征, 考察了膜与衬底材料之间在经过 116 kGy 剂量的  $\gamma$  辐照前后的结合力。结果 该工艺实现了锶加载率大于 93%, 辐照后薄膜振荡掉粉率的增加小于 1.3%。示踪实验表明, 薄膜中表征锶分布不均匀性的相对标准偏差在 7% 左右。结论 该工艺能够在衬底材料上获取  $^{90}\text{Sr}$  放射性薄膜, 膜与衬底之间结合牢固, 锶分布均匀性满足相关行业标准。

**关键词:**  $^{90}\text{Sr}$ ; 双环己烷-18-冠醚-6; 配合物; 抗辐照性; 同位素电池

**中图分类号:** TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)07-0173-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.07.029

## Study on Preparation of Strontium-90 Radioactive Source

HU Rui, XIONG Xiao-ling, DENG Jian, DONG Wen-li, PENG Tai-ping

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

**ABSTRACT:** **Objective** In order to match with  $^{90}\text{Sr}$  isotope batteries,  $^{90}\text{Sr}$  radioactive sources on the appointed nonmetallic material are needed. Therefore, a new preparation method of  $^{90}\text{Sr}$  radioactive sources was studied. **Methods** Dicyclohexano-18-crown-6 could not only coordinate with strontium ion but also had good resistance to radiation. The coordination technology was used to load the strontium nitrate on the crown molecule, then the product was dissolved in a functional polymer. After dropping the liquid containing strontium onto the appointed nonmetallic material, the film was dried at room temperature. The films were characterized by IR, TG, DSC, EDS and elemental analysis. Also, the binding properties between the film containing strontium and the substrate material were investigated before and after being experienced by the  $\gamma$  irradiation of a total dose of 116 kGy. **Results** The loading rate of strontium was greater than 93%. Compared with post-irradiation, the increased oscillation dropping powder rate of pre-irradiation was less than 1.3%. The results from tracing experiments showed that the relative standard deviation of the distribution of strontium in the surface of films was about 7%. **Conclusion** The process can obtain the strontium radioactive film on the appointed nonmetallic material, and the film is combined with substrate firmly. Strontium distribution uniformity satisfies relevant industrial standards.

**KEY WORDS:**  $^{90}\text{Sr}$ ; dicyclohexano-18-crown-6; coordination compound; radiation resistance; isotope batteries

收稿日期: 2016-03-30; 修订日期: 2016-05-05

Received: 2016-03-30; Revised: 2016-05-05

作者简介: 胡睿 (1974—), 女, 副研究员, 主要研究方向为同位素电池。

Biography: HU Rui (1974—), Female, Vice-professor, Research focus: radioactive isotope cells.

21 世纪以来,美国、加拿大等发达国家已经将低功率同位素电池投入到超低功耗微系统的实际应用中<sup>[1-3]</sup>。常见超低功耗微系统包括电子信息系统、嵌入式传感系统、水下传感器等,使用场所具有环境极端性(例如深海、极地、陡峭边界),一旦安装便难以实现二次更换和维护,因此对其所使用的同位素电池要求具备寿命长、体积小等特点。放射性同位素<sup>90</sup>Sr 半衰期长(28.8 年),射线参数与电池中半导体换能元件匹配良好,能量密度高,是制备低功率同位素微小型电池的理想放射性原料之一<sup>[4]</sup>。为了制备这种电池,需要实现放射性同位素与衬底非金属功能材料的紧密接触,然而传统放射源制备工艺已经难以满足上述要求<sup>[5]</sup>。自 1961 年 Pedersen 合成了二苯并-24-冠醚-8 以来,冠醚由于对阳离子(尤其是对金属离子)具有高效选择性而备受关注<sup>[6-7]</sup>。其中,18-冠醚-6 及其衍生物对碱(土)金属和镧系、锕系金属存在络合行为,在放射化学领域有所发展。双环己烷-18-冠醚-6(DCH18C6)不仅对碱(土)金属离子表现出优良的选择络合性<sup>[8-9]</sup>,且其自身还具有较好的抗辐照性能<sup>[10-13]</sup>。

先将铯离子转换成配合物,然后溶于具有辐照稳定性的高分子功能成膜有机溶剂,铺展之后制备成薄膜型<sup>90</sup>Sr 放射源。根据这个思路,本文立足同位素电池研究背景,研发了这种薄膜型<sup>90</sup>Sr 放射源制备新工艺,整个过程不涉及高温,在加载率、牢固性、均匀性方面获得了较好的结果。

## 1 实验

### 1.1 主要仪器与试剂

双环己烷-18-冠醚-6(DCH18C6,百灵威,分析纯)、硝酸铯(国药试剂,分析纯)、某聚合物(百灵威, $M_w=300$ )、硝酸(科密欧,分析纯);其余试剂均为分析纯。

Vario EL CUBE 元素分析仪(德国元素分析系统公司);NICOLET 6700 傅里叶变换红外光谱仪(NICOLET 公司);SDT Q600 型同步热分析仪(美国 TA 仪器公司);Ultra 55 型场发射扫描电子显微镜(德国蔡司仪器公司);RDS-80 型表面沾污仪(RADOS Technology Oy Finland 公司);MZ2NT 型无油真空隔膜泵。

### 1.2 过程

#### 1.2.1 硝酸铯与 DCH18C6 配合物的合成

将 0.186 g DCH18C6 溶于 100 mL 乙腈溶液。配制硝酸铯的硝酸水溶液,浓度控制为 89 mg Sr/20 mL, pH $\approx$ 1。量取 400  $\mu$ L DCH18C6 的乙腈溶液于小离心管中,然后加入 40  $\mu$ L 硝酸铯溶液,室温下超声处理 15 min 混匀后,转移到 60  $^{\circ}$ C 砂浴,在真空系统中加热反应 27 h,得到淡黄色固体,系统装置如图 1 所示。在这个加热体系中,为了便于反应过程中气体的排放,用隔膜泵对体系施加少量真空(真空度约为 0.08 MPa),并在回收瓶填满煤质柱状活性炭用于废气吸附。

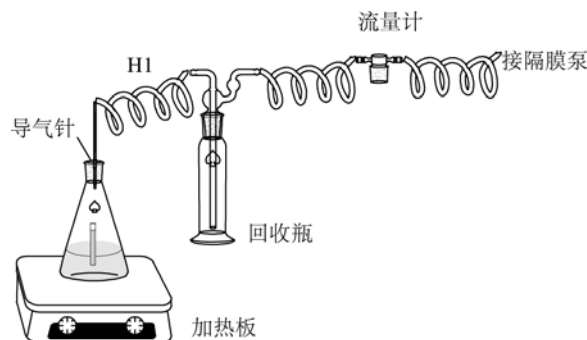


图 1 砂浴法配合物制备装置

Fig.1 Device of complex preparation by sand bath

#### 1.2.2 含铯膜层的制备

将 1.25 g 某高分子材料溶于 50 mL 氯仿溶液制成成膜剂。量取 50  $\mu$ L 成膜剂添加到前述所制得的淡黄色固体小离心管中,室温下超声处理 5 min,则固体全溶,获得无色澄清透明液。衬底片的表面依次用丙酮、无水乙醇淋洗,然后干燥,用微量移液枪吸取离心管中全部液体,滴加在室温、有凹型台阶的衬底片表面,10 min 后得到干燥、平整无卷边的膜层。

#### 1.2.3 表征

现阶段使用稳定铯开展工艺研究,铯加载率的表征方法为:通过上述工艺参数制备多个样品,将膜层剥离、混合、压碎,采用元素分析仪获取氮元素含量,则铯的质量分数可由式(1)计算,并由式(2)得到元素分析时样品中铯的质量,最后由式(3)获得铯的加载率,初始原料的总含铯质量由式(4)获得。

膜层与衬底材料的结合牢固性,采用 $\gamma$ 辐照加速老化试验前后的振荡掉粉率表征。为了减少系统

误差,在上述投料量的基础上扩大 10 倍,将样品连同衬底放置在剂量为  $137.34\text{ Gy/min}$  的位置辐照,辐照总剂量为  $116\text{ kGy}$ 。振荡实验的转速为  $300\text{ r/min}$ ,振荡时间为  $30\text{ min}$ ,振荡前后含膜衬底片的质量分别为  $m_0$ 、 $m_t$ 。所有样品重复三次,平均掉粉率  $D$  由式(5)获得。

含铯薄膜中铯的分布均匀性通过添加微量放射性同位素  $^{89}\text{Sr}$  进行示踪考察,随机选取 5 个方位点,借助孔径  $\phi 2\text{ mm}$  (或  $\phi 3\text{ mm}$ )、厚  $3\text{ mm}$  的不锈钢掩模板,示踪放射源采用放射性计数器测量  $5\text{ min}$ ,并计算标准偏差和相对标准偏差。

$$W_{\text{Sr}} = \frac{W_{\text{N}}}{14 \times 2} \times 87.62 \quad (1)$$

$$m_{\text{Sr}} = m_j \times W_{\text{Sr}} \quad (2)$$

$$L = \frac{m_{\text{Sr}} \times W_{\text{Sr}}}{m_{\text{Sr}0}} \quad (3)$$

$$m_{\text{Sr}0} = m_j \times 8.19\% \quad (4)$$

$$D = \frac{1}{4} \left[ \left( \frac{\Delta m}{21.73} \times 100\% \right)_{\text{第一次}} + \left( \frac{\Delta m}{21.73} \times 100\% \right)_{\text{第二次}} + \left( \frac{\Delta m}{21.73} \times 100\% \right)_{\text{第三次}} \right] \quad (5)$$

式中:  $W_{\text{Sr}}$  为剥离下来的膜层中  $\text{Sr}$  的质量分数(%);  $W_{\text{N}}$  为剥离下来的膜层中  $\text{N}$  的质量分数(%);  $m_{\text{Sr}}$  为元素分析时样品中的铯质量( $\text{mg}$ );  $m_j$  为用于元素分析的样品质量( $\text{mg}$ );  $L$  为加载率(%);  $m_{\text{Sr}0}$  为初始原料的总铯质量( $\text{mg}$ );  $\Delta m$  为振荡实验前后的掉粉质量( $\text{mg}$ ),  $\Delta m = m_0 - m_t$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对配合物制备的分析

图 2 为原料 DCH18C6、配合物合成反应所得固体粉末的红外光谱分析结果。观察  $993\sim 1251\text{ cm}^{-1}$  的环氧醚键  $\text{C}-\text{O}$  的伸缩振动特征,没有发生变化,  $1091\text{ cm}^{-1}$  和  $1384\text{ cm}^{-1}$  处为硝酸根的  $\text{N}-\text{O}$  伸缩振动特征峰,  $600\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Sr}-\text{O}$  伸缩振动峰,这与文献[14]报道值相近。图 3 是经配合物合成反应所得固体粉末的热分析曲线。从图 3 可以看到,配位反应产物的热流曲线和失重曲线在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  前没有吸热峰和失重发生,说明此产物不含水。热流曲线上出现的第一个吸热峰约在  $347\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,这是产

物断键、分解、气化产生的热效应,此时对应的 TG 曲线有大量的失重发生。在此后的温度范围, TG 表现为一个平台,没有失重发生,但是这个阶段中间产物被继续氧化,持续放热,直至  $625\text{ }^{\circ}\text{C}$  后,分解产物开始进一步分解、气化,导致第二次发生明显失重,产生了明显的放热峰。最后质量恒定在  $18.05\%$  水平,该值与配合物中氧化铯的质量分数  $18\%$  完全一致,可以初步判断这些残留物是氧化铯。结合膜的表面能谱图(见图 4),也证实了热分析残留物是氧化铯的判断。

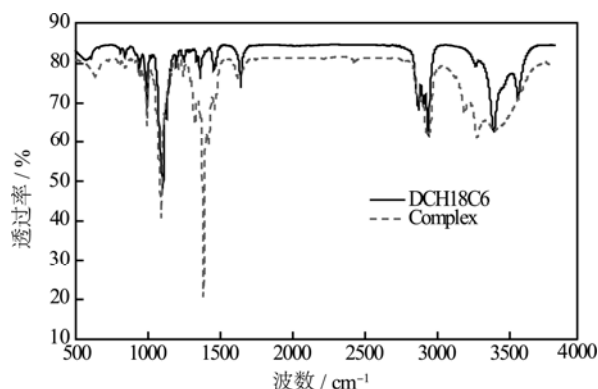


图 2 DCH18C6 与配位反应产物的 IR 比对

Fig.2 Infrared spectrum comparison between DCH18C6 and the complex

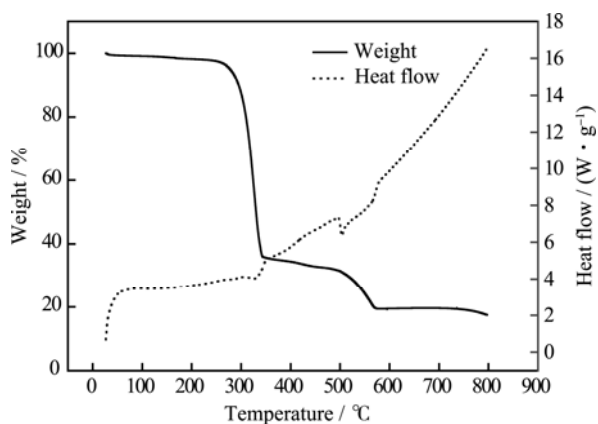
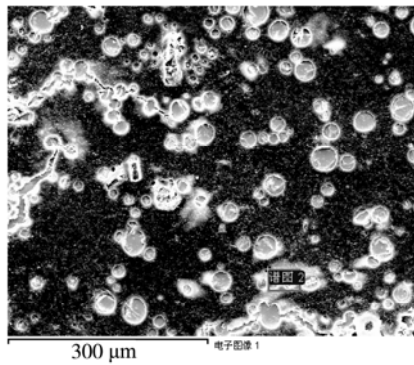


图 3 配位反应产物的热分析曲线

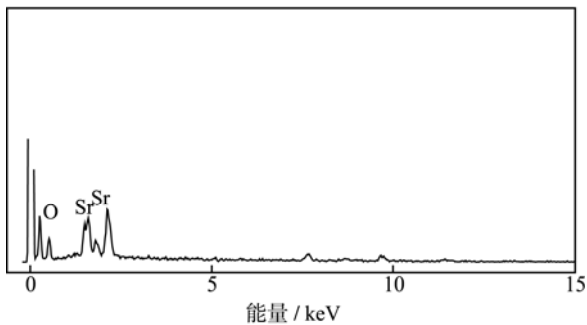
Fig.3 Thermoanalysis results of the product prepared by coordination reaction

### 2.2 加载率的表征结果

加载率表征结果如表 1 所示。从表 1 的三次平行实验结果可以看出,在指定非金属衬底材料上的加载率大于  $93\%$ ,略高于文献中导电基质电镀法的加载率<sup>[13]</sup>。本文工艺得到的铯加载率较高主要归因于三点: 1) DCH18C6 实验条件下负载铯能力强;



a 分析的显微区域



b 选定区域的能谱图

图 4 膜层的表面能谱表征结果

Fig.4 Energy dispersive spectrum of chemical compositions of the film: a) selected analysis micro area, b) energy spectrum of selected region

2) 采用的尖头离心管面积小, 粘附损耗低; 3) 添加成膜剂溶解合成产物, 进一步降低了粘附损耗。与导电基质电镀法相比, 本文方法不受衬底材料是否具有导电性的限制, 却能得到与电镀法相媲美的加载率。

## 2.3 结合牢固性

表 2 是辐照前后平行样品的掉粉率测试结果, 两个样品的初始质量  $m_0$  有较大差异是由选用不同尺寸的衬底材料造成的。由表 2 可见, 本工艺制备的含锶薄膜在辐照前, 振荡掉粉率较低(不足 1.1%), 即使经过总剂量高达 116 kGy 的  $\gamma$  辐照后, 掉粉率也基本维持在初始水平(不足 1.4%), 没有出现明显衰减。这说明所得薄膜与衬底材料结合牢固, 在辐照剂量范围内, 具有优良的抗  $\gamma$  辐照稳定性。

## 2.4 均匀性

均匀性测量结果如表 3 所示。可见两种不同孔径测得的相对标准偏差值均为 7% 左右, 说明本工艺获得的薄膜的锶分布均匀, 均匀性满足相关行业要求(小于 10%<sup>[15]</sup>)。

表 1 加载率表征结果

Tab.1 Results of the loading ratio

样品号	$m_i/\text{mg}$	$W_N/\%$	$W_{Sr}/\%$	$m_{Sr}/\text{mg}$	$m_{Sr0}/\text{mg}$	加载率 $L\%$
20150907-1	4.583	2.48	7.76	0.3556	0.3753	94.75
20150907-2	4.745	2.44	7.64	0.3625	0.3886	93.28
20150907-3	4.653	2.49	7.79	0.3625	0.3811	95.11

表 2  $\gamma$  辐照前后掉粉率结果Tab.2 Results of the drop-power ratio before and after  $\gamma$  irradiation

样品类别		$m_0/\text{g}$			$m_i/\text{g}$			$D/\%$
		第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次	
辐照前	D-2	7.4807	7.4807	7.4808	7.4807	7.4808	7.4806	1.08
	B-2	12.6818	12.6817	12.6817	12.6818	12.6816	12.6817	0.15
辐照后	D-2	7.4807	7.4806	7.4807	7.4807	7.4808	7.4804	0.77
	B-2	12.6818	12.6819	12.6818	12.6818	12.6813	12.6815	1.38

表 3 示踪源均匀性测量结果

Tab.3 Results of the film uniformity about the radiotracer source

掩模孔径/mm	不同方位处放射性计数(cps)					标准偏差(cps)	相对标准偏差/%
2	10	11	9	10	10	0.707	7.07
3	22	24	20	23	21	1.581	7.19

### 3 结论

通过配位反应, 在酸性条件下, 将硝酸锶负载在功能分子 DCH18C6 上, 并将此配合物与成膜试剂混合, 室温下完成了衬底上含锶薄膜的制备。此工艺对锶的加载率可达 93% 以上, 含锶层与衬底材料结合牢固, 辐照老化试验前后掉粉率均小于 1.1%, 辐照后掉粉率增加 0.31%~1.23%。锶在膜中分布均匀, 相对标准偏差小于 10%。鉴于放射源长期使用必须考虑安全可靠, 本文使用的高分子成膜剂还需要从抗辐照稳定性方面予以评估。

### 参考文献

- [1] HONSBURG C, DOOLITTLE W A, ALLEN M, et al. GaN Betavoltaic Energy Converters[C]//31st IEEE Photovoltaics Specialist Conference. Florida: Orlando, 2005.
- [2] CRESS C D, LANDI B J, RAFFAELLE R P. InGaP Alpha Voltaic Batteries: Synthesis, Modeling, and Radiation Tolerance[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100: 114519.
- [3] LIU Bao-jun, CHEN K P, KHERANI N P, et al. Power-scaling Performance of a Three-dimensional Tritium Beta-voltaic Diode[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95: 233112.
- [4] HU Rui, KAN Wen-tao, DENG Jian, et al. Preparation and Quality Evaluation of a Simulating  $^{90}\text{Sr}$  Ceramic Source[J]. Ceramics International, 2014, 40: 14001—14007.
- [5] 张华明. 放射源的制备技术及其应用[J]. 同位素, 2009, 22(1): 54—59.  
ZHANG Hua-ming. Preparation Technology and Applications of Radioactive Sources[J]. Journal of Isotopes, 2009, 22(1): 54—59.
- [6] SHIGEKI N. Calcium Isotope Fractionation in Liquid Chromatography with Crown Ether Resin in Methanol Medium[J]. Isotopes in Environmental and Health Studies, 2013, 49(2): 655—664.
- [7] CASNATI A, BARBOSO S, ROUQUETTE H, et al. New Efficient Calixarene Amide Ionophores for the Selective Removal of Strontium Ion from Nuclear Waste: Synthesis, Complexation, and Extraction Properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123: 12182—12190.
- [8] DRAYE M, GUILLON A F, FAURE R, et al. Radiation Chemistry of cis-syn-cis Dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6): Acidity and Uranyl Nitrate Dependence[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2008, 77: 581—584.
- [9] KUMAR M, SHYAMALA S, GANDHI, et al. An Electrochemical Pathway to Prepare Circular Planar  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  Sources for the Calibration of Surface Contamination Monitors[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 302: 709—719.
- [10] BAKKER J M, DEACON G B, JUNK P C. Rare Earth Thiocyanate Complexes with 18-crown-6 co-ligands[J]. Polyhedron, 2013, 52: 560—564.
- [11] JUNK P C, STEED J W. Crown Ether Chemistry of the Alkaline Earth Nitrates[J]. Journal of the Chemical Society, 1999, 333: 407—414.
- [12] YU Chu-hong, PENG Jing, LI Jiu-qiang, et al.  $\gamma$ -radiation Effect on Dicyclohexane-18-crown-6 Aqueous Solution in the Presence of Metal Cations[J]. Radiochimica Acta, 2014, 102(1/2): 205—210.
- [13] 周瀚洋, 于天麟, 敖银勇, 等.  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-DCH18C6}$  配合物晶体结构与辐射稳定性[J]. 物理化学学报, 2014, 30(8): 1581—1586.  
ZHOU Han-yang, YU Tian-lin, AO Yin-yong, et al. Crystal Structure and Radiation Stability of  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-DCH18C6}$  Complex[J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2014, 30(8): 1581—1586.
- [14] 高晓雷, 高灿, 刘海宁, 等. 硝酸介质中 DCH18C6 对  $\text{Sr}^{2+}$  的萃取行为研究[J]. 盐业与化工, 2014, 43(6): 16—19.  
GAO Xiao-lei, GAO Can, LIU Hai-ning, et al. Study on Extraction of Strontium by Dicyclohexyl-18-crown-6 from Nitric Acid Solution[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2014, 43(6): 16—19.
- [15] PN ISO 8769—2005, Reference Sources for the Calibration of Surface Contamination Monitors: Beta-emitters (Maximum Beta Energy Greater than 0.15 MeV) and Alpha-emitters [S].