



中华人民共和国国家标准

GB/T 16145—1995

生物样品中放射性核素的 γ 能谱 分 析 方 法

Gamma spectrometry method of analysing
radionuclides in biological samples

1996-01-23 发布

1996-07-01 实施

国家技术监督局 发布
中华人民共和国卫生部

中华人民共和国国家标准

生物样品中放射性核素的 γ 能谱 分析方法

GB/T 16145—1995

Gamma spectrometry method of analysing
radionuclides in biological samples

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用锗[HPGe, Ge(Li)]或碘化钠[NaI(Tl)] γ 能谱仪分析生物样品中放射性 γ 核素的方法。

本标准适用于活度高于探测限的放射性 γ 核素的生物样品。除了采样制样部分外,本标准规定的 γ 谱分析方法原则上也适用于其他非生物样品。

2 术语

生物样品 biological sample

本标准中生物样品系指陆生动植物(如粮食作物、蔬菜、茶叶、牧草、牛奶、食品、家畜、家禽、指示性野生动植物),水生生物(如海洋或淡水中的浮游生物、水底生物、海藻和水中附着生物),以及人和动物的排泄物等。

3 方法概要

把制成一定几何形状的生物样品置于谱仪系统的锗或碘化钠探测器的适当位置,获取样品 γ 谱并确定全能峰位置和净峰面积,根据 γ 谱仪能量刻度系数、全能峰效率刻度系数、 γ 射线的发射几率、样品质量(或体积)以及有关参数或修正系数等确定样品中含有的放射性核素种类和其比活度。

4 仪器设备

4.1 γ 谱仪

由前置放大器、放大器、脉冲幅度分析器、高压电源、谱数据分析处理系统等部件组成。

4.2 探测器

a. 使用锗探测器时,探测器探测效率应尽量高(相对效率最好大于20%)。对 ^{60}Co 1332 keV γ 射线的能量分辨率应小于2.5 keV。分析器应不小于4096道;

b. 使用碘化钠探测器时,最好选用不小于 $\phi 7.5\text{ cm} \times 7.5\text{ cm}$ 含低钾圆柱形NaI(Tl)晶体和低噪声光电倍增管组成的低本底 γ 探头,对 ^{137}Cs 662 keV的 γ 射线全能峰分辨率小于9%。脉冲幅度分析器道数不小于256道;

c. 在样品量很少,放射性比活度又低的情况下,可使用井型探测器或低本底反符合屏蔽/康普顿抑制探测系统。

4.3 探测器屏蔽室

一般选用低放射性的铅或钢铁作屏蔽物质,壁厚为10~15 cm铅当量,内腔大小一般为40 cm \times

40 cm×50 cm~80 cm×80 cm×100 cm(或内腔容积近似的圆柱形)。有条件时内壁从外向里依次衬有适当厚度的镭、铜、有机玻璃或汞,例如,0.8~1.6 mm 镭,0.2~0.4 mm 铜等。

4.4 试剂

选用分析纯的酸(HNO₃, HCl 等)、络合剂或稳定性同位素载体,以及其他一些有关化学试剂,用于防止某些放射性核素在样品预处理过程中挥发损失或被容器器壁吸附。

4.5 γ 标准源和 γ 放射性标准溶液

适用于谱仪能量和效率刻度用的核素通常是²⁴¹Am、¹³³Ba、¹⁰⁹Cd、⁵⁷Co、¹³⁹Ce、⁵¹Cr、¹³⁷Cs、⁵⁴Mn、⁶⁵Zn、⁶⁰Co、⁸⁸Y、¹⁵²Eu、¹⁸²Ta 等。标准溶液或标准源的总不确定度应小于 5%(3 σ)。

4.6 样品盒及制样器具

根据不同情况选用合适的样品盒,压样模具或压板。附录 D(参考件)给出了适合测量低比活度样品用的两种类型样品盒。

5 谱仪系统的能量刻度

5.1 能量刻度 γ 源选择

5.1.1 选择能量精确知道,半衰期较长,能量分布比较均匀,范围较大(如 60 keV~3 000 keV,但对谱仪一般 60 keV~2 000 keV 即可)的 γ 源(参见 4.5)。

5.1.2 γ 源可以是一个多种核素混合的发射多种能量 γ 射线或是一个单一核素发射多种能量 γ 射线的点源或体源,也可以是一套只发射一、两种 γ 射线的单一核素 γ 点源或体源。

5.1.3 当自制混合源时,应根据探测器的效率和选用核素的 γ 射线的发射几率估算混合源中各核素应加的量,以使一次测量的混合 γ 刻度谱中被选用的有关 γ 射线的全能峰面积几乎能同时达到一定的统计性要求。

5.2 能量刻度 γ 谱的获取

将谱仪系统调至合适的工作状态并待稳定后,将 γ 源置于探测器适当位置,并在保证不发生严重堆积效应的条件下(总计数率<1 000 计数/秒)获取一个至少包含四个孤立峰,其面积统计性又符合要求的混合 γ 谱。

5.3 能量刻度曲线的确定

5.3.1 将包括峰的谱段平滑后,确定峰位,常见方法见附录 E(参考件)。

5.3.2 在一系列峰位 P 和能量 E 对应点: (P_j, E_j) , $j=1, 2, \dots, N$ 确定后,能量刻度曲线可用下列三种方法之一确定:

a. 假定峰位和能量之间关系满足下列多项式,即:

$$E = a_0 + a_1 P^1 + a_2 P^2 + \dots + a_n P^n \quad \dots\dots\dots (1)$$

利用上述多项式对已知的数据作最小二乘法拟合,确定系数 a_0, a_1, \dots, a_n 。一般情况下,取二次或一次多项式作拟合即可。

b. 假定峰位和能量之间的关系是逐段线性的,即:

$$E = E_j + \frac{P - P_j}{P_{j+1} - P_j} (E_{j+1} - E_j) \quad \dots\dots\dots (2)$$

其中 $P_1 < P_2 < \dots < P_N$; $P_j < P < P_{j+1}$ 。对任何一个峰位置,先确定它在哪个区间,再用插入法根据上面关系式求出对应的能量。

c. 实验要求不太精确时可用目测法确定一组峰位和对应的能量,在直角坐标纸上作图并对数据拟合。

6 谱仪系统的效率刻度

探测效率的刻度即指在给定测量条件下,建立 γ 射线能量与其全能峰效率关系曲线,或者确定一些

具体核素刻度系数。

6.1 全能峰效率刻度方法

6.1.1 效率刻度源

原则上必须选定(或自己制备)与待测样品的几何形状和大小完全相同,基质一样或类似,质量密度相等,核素含量和能量都准确知道,以及源容器材料和样品盒材料相同的 γ 刻度源。刻度源的活度总不确定度应 $<7\%(3\sigma)$,且具备良好的均匀性和稳定性,源活度一般为被测样品的10~30倍。

6.1.2 效率刻度谱的获取

将谱仪系统调至合适工作状态并待稳定后将刻度源置于与样品测量时几何条件完全相同的位置上获取刻度 γ 谱,并使 γ 谱中用于刻度的最小净峰面积计数统计误差小于 $0.5\%(2\sigma)$ 。必要时重复测量2~3次。

6.1.3 峰面积分析和效率计算

采用与样品谱相同的谱分析方法或程序,计算刻度 γ 谱中各 γ 射线净全能峰面积计数率,然后按下式公式计算 γ 射线能量为 E 的探测效率 $\epsilon(E)$:

$$\epsilon(E) = \frac{a_s}{PA_0 e^{-\lambda \Delta t}} = \frac{a_s}{R} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: a_s —— t 时刻测量的相应 γ 射线能量为 E 的净峰面积计数率, s^{-1} ;

A_0 —— t_0 时刻刻度源相应核素的活度,Bq;

P ——相应 γ 射线的发射几率;

λ ——核素的衰变常数, s^{-1} ;

Δt ——刻度源衰变时间,即源制备时刻(t_0)至测量时刻(t)的时间间隔,s;

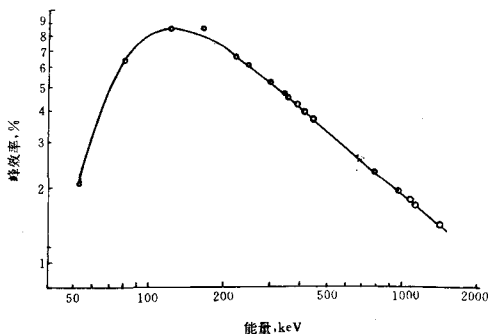
R —— t 时刻该 γ 射线的发射率, s^{-1} (它等于 $PA_0 e^{-\lambda \Delta t}$)。

6.1.4 效率曲线拟合

在一组全能峰效率 $\epsilon(E)$ 和相应能量 E 实验点确定后,效率曲线利用式(4)作加权最小二乘法拟合,求出待定参数 a_0, a_1, \dots, a_{N-1} 后,对任意 γ 能量的全能峰效率再由式(4)求得:

$$\log \epsilon(E) = \sum_{i=1}^{N-1} a_i (\log E)^i \quad \dots\dots\dots (4)$$

对锗谱仪,在双对数坐标纸上绘出的全能峰效率曲线形状如下图所示。曲线常常分两段拟合,大约在150~300 keV处有个“接点” E_c ,对 γ 能量 $E < E_c$ 的低能段,当实验效率点 ≥ 6 时,上式拟合阶数 $(N-1)$ 可取3;当有3~5个实验效率点时,阶数可取2。对 $E > E_c$ 的高能段,有6或7个实验点时,拟合阶数可取3;大于8个点取4,在3~5个点时取2。对于NaI(Tl)探测器,当能量大于200 keV时,在双对数坐标纸上全能峰效率与能量关系近似为一条直线。



一个典型同轴 Ge(Tl)探测器全能峰效率曲线(源距 10 cm)

6.2 锗谱仪效率相对刻度方法

6.2.1 选择一两种具有多种 γ 辐射的核素刻度源(各条 γ 射线相对强度必须精确知道),和一两种活度已知的单能 γ 辐射刻度源,它必须满足 6.1.1。

6.2.2 获取效率刻度谱(见 6.1.2)。

6.2.3 计算 γ 射线能量为 E 的相对全能峰 $\epsilon_r(E)$, 其值为 a_r/P_r , 其中 a_r 为净全能峰面积, P_r 为 γ 射线的相对强度,然后按式(4)拟合得一条相对效率曲线。

6.2.4 按式(3)计算出所选定的单能 γ 射线为 E_0 的全能峰效率 $\epsilon(E_0)$ 。

6.2.5 按式(5)计算出各 γ 射线的全能峰效率 $\epsilon(E)$:

$$\epsilon(E) = \epsilon_r(E) \frac{\epsilon(E_0)}{\epsilon_r(E_0)} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: $\epsilon_r(E_0)$ —— 相应于 γ 能量为 E_0 , 由相对效率曲线内插求得的相对全能峰效率。

6.3 刻度系数计算

当采用相对比较法确定样品中核素含量时(样品中核素组成已知),可选择相应核素刻度 γ 源,求出相互对应的核素刻度系数 C_s , $C_s = A/a_s$, 其中 A 为刻度源核素活度(Bq), a_s 为选择的一个或几个加权的(一般按发射几率加权)特征全能峰净面积计数率(s^{-1})。

6.4 效率刻度中应注意的几个问题

6.4.1 如果使用的刻度源中某种核素具有级联 γ 辐射,而且 γ 谱是在刻度源距离探测器较近情况下获取的,则用于计算效率的峰面积应做符合相加修正,详见附录 B(参考件)。

6.4.2 当标准源的装样质量密度与待测样品的质量密度不一致而且差别较大,则分析的刻度谱峰面积应作 γ 相对自吸收校正(或对样品谱的峰面积作校正)。相对自吸收校正方法见附录 C(参考件)。

6.4.3 当自己制备刻度源时,使用的基质中固有的放射性核素(通常是天然放射性核素)与加入的标准源溶液或标准物质的 γ 能量一样或相近,应考虑它们对刻度谱峰面积的影响。一般可以用制作刻度源的基质单独制作一个“空白”本底源,并在同样条件下获取其本底 γ 谱,然后从刻度谱峰面积中或者直接从刻度谱中扣除本底。

6.4.4 对反康普顿 γ 谱仪系统的全能峰效率刻度,应特别注意级联 γ 辐射核素的相应全能峰面积处理。通常可以利用其同时获取的非反符合谱中相应峰面积经符合相加修正后再计算全能峰探测效率。

7 测量样品的制备和样品 γ 谱获取

7.1 采集的样品必须具有代表性,采集的样品量和预处理原则必须便于 γ 能谱分析。详见附录 A(补充件)。

7.2 根据样品放射性核素含量强弱,样品量(质量或体积)多少,谱仪类型和其系统的主要性能指标,以及现有条件,选择最合适的样品盒制备样品。制备样品应满足下列原则要求:

- a. 确保使用的样品盒未被放射性污染;
- b. 对可能引起放射性核素壁吸附的样品(如液体或呈流汁状态样品),必须选择壁吸附小或经一定壁吸附预处理的样品盒装样;
- c. 装样密度尽可能均匀,并尽量保证与刻度源的质量密度和体积一样。在达不到质量密度一致条件时,应保证样品均匀和体积一致。当体积也不能达到一致时,则保证样品均匀条件下准确记录装样体积和重量,以便对结果作体积和密度校正;
- d. 对含有易挥发核素或伴有放射性气体生成的样品,以及需要使母子体核素达到平衡后再测量的样品,在装样后必须密封;
- e. 对样品量充足,预测核素含量很低,装样密度又小于标准源的样品(通常可能是一些直接分析的样品),可以选用特殊的工具和手段(如压缩机),把样品尽可能压缩到样品盒中;
- f. 装样体积和样品重量应尽量精确,前者误差应控制在 5% 以内,后者应小于 1%。

7.3 获取样品 γ 谱时必须注意:

- a. 在保持与获取刻度源 γ 谱相同的几何条件和工作状态下测量样品 γ 谱;
- b. 获取时间视样品中放射性强弱和对特征峰面积统计误差要求而定;
- c. 低活度样品的长期测量中应注意和控制谱仪的工作状态变化对样品谱的可能影响,测量过程中可暂停获取谱数据(或作为一个单独谱存储一次并分析处理),待重新放置样品一次后再接着测量。特别是天然核素弱样品分析时,应在测量样品之前或之后(或者前后两次)测量本底谱,用于谱数据分析时扣除本底谱的贡献;
- d. 对装样密度均匀性可能较差的样品,应在测量过程中间倒置一次再接着测量;
- e. 如果使用的设备是反康普顿谱仪,应同时获取反康普顿谱和符合谱或单谱。单谱用于确定样品中级联 γ 辐射的核素(如 ^{60}Co),也可使用反符合谱和符合谱相应峰面积之和来确定。若具有两个主探测器时,也可以在 γ - γ 符合工作状态下确定具有级联 γ 辐射的核素。

8 样品 γ 谱分析

视设备功能不同,可选用计算机谱分析软件完成,也结合谱仪硬件功能以及手工运算来完成。有时需要几种方法和手段相互结合补充,才能更好的定性定量分析。

8.1 定性分析——核素鉴别

8.1.1 对成分未知,峰面积统计涨落较大的 γ 谱,可考虑先平滑测量的 γ 谱(全谱或感兴趣的谱段),详见附录 E(参考件)。

8.1.2 选用适当方法寻峰并确定峰位,详见附录 E(参考件)。

8.1.3 根据确定的峰位,用能量刻度的系数或曲线内插求出相应的 γ 能量。

8.1.4 根据所确定的 γ 能量查找能量-核素数据表(库),即可得知样品中存在的核素。但有时需要根据样品核素半衰期(具体可测量峰面积的衰变曲线),一种核素的多个 γ 特征峰及其发射几率比例,或核素的低能特征 X 射线等辅助方法加以鉴别。

8.2 定量分析——核素活度确定

8.2.1 根据鉴别的核素的特征,原则上尽量选择 γ 射线发射几率大,受其他因素干扰小的一个或多个 γ 射线全能峰作为分析核素的特征峰。样品谱十分复杂,并伴有短半衰期核素而难以选定时,可利用不

同时获取的 γ 谱作适当处理。

8.2.2 根据样品谱特征、峰的强弱和具体条件选择合适的峰面积算法计算特征峰面积,详见附录F(参考件)。

8.2.2.1 受干扰小的孤立单峰,可选用简单谱数据处理方法,如总峰面积法,也可以用曲线函数拟合方法。

8.2.2.2 重峰或受干扰严重的峰必须使用具有重峰分解能力的曲线拟合程序。其步骤包括:选取适当本底函数和峰形函数;将谱分段,确定进行拟合的谱段;进行非线性最小二乘法拟合,求出拟合曲线的最佳参数向量;对拟合的最佳峰形函数积分或直接由有关参数计算峰面积和相关量。

8.2.2.3 某些情况下运用适当的剥谱技术或通过总峰面积的衰变处理或其他峰面积修正方法达到分解重峰或消除干扰影响的目的。

8.2.3 计算样品中核素比活度

8.2.3.1 根据谱仪刻度的具体情况,选用下面任意一种方法计算采样时刻样品中核素比活度 A 。

a. 相对比较测量法,计算公式为:

$$A = C_e \frac{A_s F_1}{F_2 T m e^{-\lambda \Delta t}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: C_e ——6.3中刻度系数;

A_s ——从测量样品开始到结束时所获得的核素特征峰净面积(计数);

F_2 ——样品相对于刻度源 γ 自吸收校正系数,如果样品密度和刻度源的密度相同或相近, F_2 可取1;

T ——样品测量活时间,s;

m ——测量样品的质量(当测量样品不是采集的样品直接装样测量时, m 用相应于采集时的样品质量或体积代替),kg(或体积,L);

Δt ——核素衰变时间,即从采样时刻到样品测量时刻之间的时间间隔,s;

λ ——放射性核素衰变常数, s^{-1} ;

F_1 ——按式(7)计算的样品测量期间的衰变校正因子,如果被分析的核素半衰期与样品测量的时间相比大于100, F_1 可取为1;

如果设 T_c 为测量样品的真实时间(不是活时间 T),则短寿命核素在测量期间的衰变校正因子 F_1 为:

$$F_1 = \frac{\lambda T_c}{1 - e^{-\lambda T_c}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

b. 刻度效率曲线法,计算公式为:

$$A = \frac{A_s F_1 F_3}{F_2 \epsilon P T m e^{-\lambda \Delta t}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中: F_3 —— γ 符合相加修正系数,对发射单能 γ 射线核素,或估计被分析 γ 射线的相应修正系数不大时,可取 F_3 为1,否则应设法估算 F_3 ;

ϵ ——相应能量 γ 射线的全能峰效率;

P ——相应能量 γ 射线发射几率;

其他符号和式(6)中符号意义相同。

8.2.3.2 核素活度的标准偏差可根据误差传递原理由式(6)或(8)求出。

8.3 其他谱分析方法

当样品中核素已知,还可以使用剥谱法、联立方程组解谱法和最小二乘法确定核素比活度,这些方法对NaI(Tl) γ 谱仪更适用。详见附录G、H、I(参考件)。

9 样品分析结果报告

9.1 报告样品中大于探测限的核素比活度及其总不确定度,并注明总不确定度置信度和主要误差源大小。

9.2 属于常规低水平样品分析时,推荐按下列情况报告分析结果:

a. 当样品中核素计数大于判断限水平计数时(探测限和判断限详见附录 J(参考件)),核素比活度 A 表示为 $A = 1.96\sigma_A$, σ_A 为 A 的标准差,这时置信度为 95%;

b. 当样品中核素计数小于或等于判断限水平计数时,对作为评价报告用的数据,应报告 $A + 1.64\sigma_A$ 值,对作为求平均值用的数据,应直接报告 A 值(不管正、负或零)。

附录 A
生物样品的采集和预处理
(补充件)

A₁ 根据监测或研究的目的、采集对象和其特定场所特征、预计核素的可能浓度和分布、谱仪的探测下限等多种因素,确定采样方法、数量、时间、频度以及样品的预处理方法。样品保存、运输和预处理应避免放射性损失和污染。采样的具体方法、程序和步骤、时间和频度按照有关标准、规范执行。

A2 采集生物样品量的确定

A2.1 需要先确定采集多少样品量(W)时,可根据的下面方程来估算:

$$A = \frac{(ta)}{W f \epsilon P Y t} \dots\dots\dots (A1)$$

式中: A ——分析样品的放射性比活度,这里是可定量分析的最小活度, Bq/kg(L);

t ——测量样品的时间, s;

a ——在 t 时间内,谱仪可测量到的最小计数率, s^{-1} (通常指核素特征峰面积计数率);

W ——采集样品重量或体积, kg(L);

ϵ ——谱仪探测效率(通常指全能峰效率), %;

f ——被测量样品所占采样量份额(包括灰样比,详见表 A1);

P ——被分析核素特征峰的 γ 发射几率;

Y ——化学分析回收率。

表 A1 各种生物样品灰样比

			g/kg		
名 称	灰样比	10 g 灰 需原样, kg	名 称	灰样比	10 g 灰 需原样, kg
豆类(干)	38	0.3	香蕉	8.0*	
蛋类(带壳)	10	1.0	水果(罐头)	2.7	3.7
面粉	4.8, 9.1*	2.1	水果(鲜)	6.2	1.6
玉米	12*		苹果	3.5*	
大米	6.5, 5.7*	1.5	广柑	4.1*	
小麦	17	0.6	茶叶	56*	
干草	23	0.44	蔬菜(鲜)	7.5	1.3
鱼类	13	0.8	蔬菜(根类)	7.6	1.3
鲤鱼	12*		菠菜	15*	
贝壳类	18	0.6	白菜	7.3*	
马尾藻	38*		萝卜	8.4*	
肉类	9.2	1.1	茄子	5.5*	
猪肉	5.6*		奶	7.0, 7.2*	1.4
家禽	8.1	1.2	奶粉	60	0.2
土豆	11, 8.3*	0.9	脱脂奶粉	110	0.1
通心粉	7	1.4	面包(白)	21	0.5

注: 灰样比为常规下观察到的平均值(带*值为我国报导的一些典型平均值)。随样品的组成和灰化条件的不同, 表中值可能在 25% 范围内波动。

估算时因参数(ta)、 W 、 f 、 ϵ 、 Y 等值在很大范围内可有多种组合满足式(A1), 故应根据测量的目的要求、现有条件和花费成本最低等原则, 实行优化组合来确定采样量的多少。

A2.2 对一台测量装置固定的 γ 谱仪, 可根据相对测量误差的要求, 对(ta)值和特性指数(f 、 ϵ 、 P 、 Y 、 t)

作出一些估计和假设,然后按 A-W 关系曲线确定 W 值。当样品可能出现多种核素时,应以估计的 W 值中最大者为确定的采样量。

A2.3 A 值可根据占有的资料分析估计,或通过粗略预测来估计。当监测的目的是判断和记录核素浓度是否超过限值 1/10 或 1/4 以上浓度时,A 值可用相应 1/10 或 1/4 限值浓度来代替。

A3 一般生物样品的预处理

A3.1 鲜样处理与制备

将采集的样品去掉不可食部分,如蔬菜水果类,有的要去泥土、根须,有的要去籽、剥去外皮,有的用清水洗净、控水或用吸水纸拭干;水生物,如虾蟹、贝类等用水浸泡一夜,使吐出泥沙,去外壳,取其软体部分;动物和鱼类样品应分别取其肌肉和内脏等。然后称鲜重并视不同情况,将其切碎、剪碎、搅成肉末状或压碎后装入样品盒中敲实、压紧,制备成合适的样品用于 γ 谱分析。

A3.2 样品干燥

将不能直接测量的鲜样适当弄碎,进行冷冻干燥或放入清洁搪瓷盘内置于烘箱中,徐徐加温至 105℃,在该温度下烘十几至四十几小时至干,然后称重并求出干鲜比。对含核素碘的样品,烘干温度最好低于 80℃,防止碘升华损失。烘干后的样品粉碎后或研磨后直接装样测量,有的样品可压缩成一定形状后再转入测量样品盒中作 γ 谱分析。

A3.3 样品灰化

需要进一步灰化浓缩才能测量的样品,可根据样品量多少和具体条件,采用干式灰化、湿式灰化或低温灰化。大量样品主要靠干式灰化。灰化时应严格控制温度,开始炭化阶段应慢慢升温,防止着火,对脂肪多的样品可加盖并留有适当缝隙或皂化后炭化,表 A2 给出了各种物质着火的临界温度。炭化完成后可较快地将温度升至 450℃,并在该温度下灰化十几个小时至几十个小时,使样品成为含炭量最少的灰。严格防止高温炉内温度过高,造成样品损失或烧结。对灰化时容易挥发的核素,如铍、碘和钨等,应视其理化性质确定其具体灰化温度或灰化前加入适当化学试剂,或改用其他预处理方法。 ^{137}Cs 样品的灰化温度不宜超过 400℃。对要分析碘的样品,灰化前应用 0.5 mol/L NaOH 溶液浸泡样品十几个小时。牛奶样品在蒸发浓缩或灰化前也应加适量的 NaOH 溶液。

表 A2 各类样品灰化时初始着火临界温度

		℃	
名 称	温 度	名 称	温 度
蛋	150~250	根类蔬菜	200~325
肉	150~250	牧草	200~250
鱼	150~250	面粉	175~250
水果(鲜)	175~325	干豆类	175~250
水果(罐头)	175~325	水果汁	175~225
牛奶	175~325	谷物	225~325
蔬菜(罐头)	175~225	通心粉	225~325
蔬菜(鲜)	175~225	面包	225~325

灰化好的样品在干燥器内冷却后称重,并计算灰样比,然后按需要量制备测量样品。当样品中核素含量复杂,使用的谱仪又是碘化钠探测器时,可对灰样作进一步化学处理,然后制样测量。

A4 对于某些生物样品,如机体组织或器官、尿样、便样、呼出气等样品,可能受到采样量限制,核素在机体内分布也不一样,因此应根据具体情况、特点和条件决定其采样和处理方法,以及具体的测量分析方法。

附录 B

级联辐射引起的符合相加修正

(参考件)

B1 符合相加效应是指在谱仪分辨时间内,核素发射的级联 γ 光子或其他与 γ 光子产生的级联辐射有可能在探测器内同时被探测而记录为一个事件,使实际测量的有关 γ 射线全能峰面积增加或减少的现象。一般情况下只考虑级联 γ 辐射或电子俘获和内转换引起的 X 线的符合相加效应。

在效率刻度或样品测量中应尽可能设法避免或减少这种效应的影响,例如,样品放射性较强时,可以置于距探测器远的位置上测量(如 15 cm 以上,大于 25 cm 时,可以认为符合相加效应近似为零);用刻度源与待分析核素作相对应的比较测量,选择待分析核素受符合相加效应小的 γ 峰作为特征峰。但有时仍不可避免地要进行这种影响修正。

B2 符合相加修正因子的计算方法

对点源修正,可以用单能 γ 点源,如 ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{57}Co , ^{203}Hg , ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{113}Sn , ^{54}Mn , ^{65}Zn 或 ^{60}Co 和 ^{88}Y 等在选定的测量位置上测量峰总比 R , 得到 R 与能量 E 的关系曲线。用已知标准点源在相同条件下测量,得到全能峰效率 ϵ 和能量 E 关系曲线。由该两条曲线内插可以求出任意能量的总效率 ϵ_1 。知道了 ϵ 和 ϵ_1 , 则可以按照核素的衰变纲图、有关核参数和推导的符合相加修正因子计算公式计算出所关心的 γ 射线的符合相加修正因子 F , 将测量的 γ 射线的净峰面积乘以 F 便得到真正的峰面积。实验中如果使用的单能 γ 点源为标准源,则可直接得到效率 ϵ 和总效率 ϵ_1 曲线,不必求峰总比 R 曲线。对体源修正,方法类似点源情况。

B3 符合相加修正因子的实验方法

B3.1 用一套单能 γ 射线标准溶液制备一套或一个混合 γ 源,用待确定符合相加修正因子的核素标准溶液制备一同样大小和形状的 γ 源,它们的基质都一样,但可以不同于样品或用于刻度的刻度源的基质。在相同的情况下,分别置于测量样品用的位置上获取 γ 谱,于是由单能 γ 源可得到无符合相加效应影响的峰效率与能量关系曲线,由确定符合相加修正的 γ 源可得到相应 γ 射线的具有符合相加影响的峰效率 ϵ' 。两效率之比为该 γ 射线的符合相加修正因子 F ;

$$F = \epsilon / \epsilon' \quad \dots\dots\dots (\text{B1})$$

式中: ϵ ——由曲线内插得到的相应 γ 能量的效率。

该方法求效率时要使用到每种核素的活度和有关 γ 射线的发射几率,故确定的 F 误差较大,1 σ 的不确定度大约 2%。

B3.2 式(B1)效率比实际上可分解为两部分之积,一部分是峰面积之比,一部分是 γ 发射率之比,于是可导出下面式(B2)和具体的实验方法,以减少测量误差。

B3.2.1 制备若干单能 γ 射线体源和相应的点源(或混合源)。

B3.2.2 制备待确定符合相加修正系数的核素体源和相应点源。上述各种源的几何形状、大小和基质都应相同,它们的强度与各对应的点源强度相对比值应已知,因此应用同一溶液制备。

B3.2.3 在距探测器近的位置 C 上测量各体源 γ 谱,在距探测器远的轴线位置 F(符合相加效应可忽略)测量各点源的 γ 谱。

B3.2.4 用 C 位置和 F 位置各对应的单能 γ 谱的峰面积 a_c 和 a_f 及相应的发射几率获得效率比值 ϵ_c/ϵ_f 与 γ 能量 E 关系曲线。用待求符合相加修正的源和点源 γ 谱计算 C 和 F 位置上的时间与强度归一的峰

面积比 a_c'/a_t' (实际为 ϵ_c'/ϵ_t')。

B3.2.5 按式(B2)计算 F 值,则 F 为相应源几何大小、在 C 位置上待求的 γ 射线的符合相加修正系数:

$$F = \frac{\epsilon_c}{\epsilon_t} / \frac{a_c'}{a_t'} \quad \text{..... (B2)}$$

式中 ϵ_c/ϵ_t 由效率比值曲线内插值得到。

上述实验步骤消除了活度和 γ 发射几率的误差, F 值可以做到 1σ 的不确定度大约为 1% 。而且使用的各源溶液绝对比活度不一定准确知道。

B4 符合相加修正因子的传递

这是指借助标准实验室或权威实验室实验标准数据的传递使用校正方法。例如,假定只用 ^{152}Eu 标准源进行效率曲线刻度,这时需要的基本条件是必须具备一个 ^{152}Eu 体标准源,一个 ^{137}Cs 体标准源,以及一个 ^{152}Eu 点标准源和一个 ^{137}Cs 点标准源。体标准源的几何条件和构成应与标准实验室的一样。具体符合相加修正方法如下:

B4.1 在效率刻度位置 C 处分别获取 ^{152}Eu 和 ^{137}Cs 体源 γ 谱;在可忽略符合相加修正的远距探测器位置 F 处(如 25 cm 处),分别获取 ^{152}Eu 和 ^{137}Cs 点源 γ 谱。这里 C 和 F 位置与标准实验室的位置类似。

B4.2 求出 C 位置 ^{137}Cs 体源和 F 位置 ^{137}Cs 点源的 662 keV γ 射线的全能峰效率,分别记为 $\epsilon_{c2}(662)$ 和 $\epsilon_{t2}(662)$ 。

B4.3 求出 C 位置 ^{152}Eu 体源和 F 位置 ^{152}Eu 点源各有关 γ 射线的全能峰面积,分别记为 $a_{c2}(E_i)$ 和 $a_{t2}(E_i)$ 。

B4.4 用标准实验室在类似 C 、 F 位置上给出的 ^{137}Cs 体标准源和点标准源的全能峰效率 $\epsilon_{c1}(662)$ 和 $\epsilon_{t1}(662)$,按式(B3)计算系数 M_{**} :

$$M_{**} = \frac{\epsilon_{c1}(662)}{\epsilon_{t1}(662)} / \frac{\epsilon_{c2}(662)}{\epsilon_{t2}(662)} \quad \text{..... (B3)}$$

B4.5 用标准实验室在类似 C 、 F 位置上给出的 ^{152}Eu 体标准源和点标准源相应 γ 射线全能峰面积比, $a_{c1}(E_i)/a_{t1}(E_i)$,和相应 γ 射线符合相加修正系数 $F_{c1}(E_i)$,按式(B4)计算本实验室在 C 位置 ^{152}Eu 体源的 γ 射线符合相加修正系数 $F_{c2}(E_i)$:

$$F_{c2}(E_i) = \left[\frac{a_{c1}(E_i)}{a_{t1}(E_i)} / \frac{a_{c2}(E_i)}{a_{t2}(E_i)} \right] M_{**} F_{c1}(E_i) \quad \text{..... (B4)}$$

上面实验中也可考虑分别制备混合的 ^{152}Eu 和 ^{137}Cs 体标准源和混合的点标准源。修正系数的误差主要来源于上述各峰面积的测量误差和标准实验室的 $F_{c1}(E_i)$ 的误差。

附录 C

样品自吸收校正方法

(参考件)

C1 当分析样品的基质组成和刻度用的 γ 源基质组成不一样,造成装样质量密度与刻度源的质量密度

差别很大时,它们之间的 γ 射线自吸收差别就不能忽略,对分析结果或峰面积就应进行校正。通常不必求出绝对自吸收校正因子,只要求出分析样品相对于刻度源的自吸收校正系数即可。根据各自实验室具体条件可选用下列方法之一。

C1.1 当样品的 γ 质量减弱系数 $\mu_1(\text{cm}^2/\text{g})$ 和刻度源的质量减弱系数 $\mu_0(\text{cm}^2/\text{g})$ 已知时,可按式(C1)计算样品相对刻度源自吸收系数 F :

$$F = \exp\left[-\frac{L}{V}(\mu_1 m_1 - \mu_0 m_0)\right] \quad \dots\dots\dots (C1)$$

式中: V ——样品体积,也就是刻度源的体积, cm^3 ;

m_1 ——是样品的装填质量, g ;

m_0 ——刻度源的装填质量, g ;

L ——被分析 γ 射线通过样品本身的平均有效长度, cm ,它是由样品体积或者说刻度源体积 V 决定的几何量,可以由标准实验室提供或由下面介绍的方法实验获得。

当样品的 μ_1 值不容易得到,所求自吸收校正的 γ 能量大于200 keV,装填样品质量密度(m_1/V)与刻度源的差别不大于 0.3 g/cm^3 时,可使用下面近似式(C2),其中符号同式(C1):

$$F = \exp\left[-\frac{L}{V}\mu_0(m_1 - m_0)\right] \quad \dots\dots\dots (C2)$$

C1.2 可按图C1所示源-探测器几何实验条件,通过测量发射多 γ 能量的点源(如 ^{152}Eu ,或单能 γ 混合源等)峰面积来计算自吸收校正系数。点源的 γ 射线能量范围应覆盖待分析的 γ 射线能量。实验要求至少测量两次,一次是在样品盒装满无放射性的样品基质材料上测量,设测量的峰面积为 a_1 ;另一次是测量装满无放射性的刻度源基质材料,设测得的峰面积为 a_0 ,则相对自吸收系数可按式(C3)计算:

$$F = \exp\left[\frac{L}{L_0} \ln(a_1/a_0)\right] \quad \dots\dots\dots (C3)$$

式中: L ——点源 γ 射线通过样品的最近距离, cm (如图C1所示);

L_0 ——同式(C1)。

当选用的点源足够强,样品和刻度源相对较弱,特别 γ 射线能量不重合时,实验可直接在样品与刻度源上来完成。

C1.3 确定自吸收系数的另一种方法是利用待分析的样品基质和刻度源基质物质制做两个放射性活度相等(实际上相对强度已知即可)、形状大小和待分析样品一样、 γ 能量范围覆盖待求自吸收的 γ 能量的体源。在相同条件下测量两个源,并分别求出对应的峰面积,设为 A_1 和 A_0 ,则样品相对刻度源的自吸收系数 F 为:

$$F = A_1/A_0 \quad \dots\dots\dots (C4)$$

求出若干不同能量 E 的 F 值,作 $F-E$ 曲线图,或选用适当函数拟合各实验点,则可求出任意能量下的 F 值。

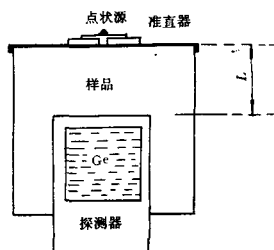


图 C1 点源、样品与探测器的几何位置

当选用更多的不同密度物质制源,用该实验方法求得多组数据,然后通过适当数据处理,可以内插出任意 γ 能量和任意密度情况下相对于刻度源的自吸收系数。

C2 γ 光子在物质中的质量减弱系数 μ 和所用样品盒对 γ 光子的有效行程长度 L 的确定方法

C2.1 关于 μ 的确定方法

a. 如果样品或刻度源的元素组分已知,则可利用已知元素的 γ 射线质量减弱系数数据表按它们在样品中或刻度源中的质量份额加权,计算出整个样品或刻度源对各种不同的 γ 射线质量减弱系数,部分常用元素或物质的 γ 射线质量减弱系数见表 C1。

b. 当样品或刻度源的基质组成不清楚时,可由实验方法确定 μ 。实验如图 C1 所示,样品盒用 μ 已知的物质装满(如水, μ 值见表 C1),测量点源的 γ 谱,计算全能峰面积 a_0 ,后用待求 μ 的样品或刻度源的基质装满样品盒,测量点源 γ 谱,计算全能峰面积 a_1 ,则样品或刻度源的相应 γ 射线质量减弱系数 μ_1 为:

$$\mu_1 = [\bar{L}\mu_0 m_0/V - \ln(a_1/a_0)]/(\bar{L}m_1/V) \quad \text{..... (C5)}$$

式中: μ_0 ——水的 γ 质量减弱系数;

m_0 ——水的质量;

m_1 ——待求基质(即分析样品或标准源)的质量;

V ——装样体积;

L ——同式(C1)。

表 C1 γ 射线的质量减弱系数 μ (cm²/g)

光子能量 MeV	H	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	K	Fe	水	空气
0.010	0.385	2.28	3.73	5.78	15.5	20.0	26.3	34.2	80.9	173	5.18	4.99
0.015	0.376	0.787	1.18	1.74	4.58	6.23	7.93	10.3	25.0	56.4	1.58	1.55
0.020	0.369	0.429	0.596	0.826	2.01	2.72	3.41	4.39	10.8	25.5	0.775	0.752
0.030	0.357	0.251	0.304	0.372	0.705	0.918	1.12	1.41	3.30	8.13	0.370	0.349
0.040	0.346	0.206	0.229	0.257	0.395	0.485	0.567	0.696	1.49	3.62	0.267	0.248
0.050	0.335	0.187	0.198	0.213	0.281	0.329	0.369	0.437	0.843	1.94	0.227	0.200
0.060	0.326	0.176	0.182	0.191	0.228	0.258	0.280	0.322	0.560	1.20	0.206	0.188

续表 C1

(cm³/g)

光子能 量 MeV	H	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	K	Fe	水	空气
0.080	0.309	0.161	0.164	0.168	0.181	0.196	0.203	0.224	0.324	0.595	0.184	0.167
0.10	0.294	0.152	0.153	0.156	0.159	0.169	0.171	0.184	0.233	0.370	0.171	0.154
0.15	0.265	0.135	0.135	0.136	0.134	0.140	0.138	0.145	0.158	0.196	0.151	0.136
0.20	0.243	0.123	0.123	0.124	0.120	0.125	0.122	0.128	0.132	0.146	0.137	0.123
0.30	0.211	0.107	0.102	0.107	0.103	0.106	0.104	0.108	0.108	0.110	0.119	0.107
0.40	0.189	0.0957	0.0954	0.0957	0.0918	0.0949	0.0927	0.0962	0.0949	0.0940	0.106	0.0954
0.50	0.173	0.0872	0.0871	0.0873	0.0836	0.0864	0.0844	0.0875	0.0859	0.0840	0.0960	0.0870
0.60	0.160	0.0807	0.0805	0.0808	0.0774	0.0797	0.0780	0.0808	0.0792	0.0769	0.0896	0.0805
0.80	0.140	0.0709	0.0708	0.0708	0.0678	0.0701	0.0684	0.0707	0.0692	0.0669	0.0786	0.0707
1.00	0.126	0.0637	0.0636	0.0637	0.0606	0.0628	0.0613	0.0635	0.0621	0.0599	0.0707	0.0636
1.50	0.103	0.0517	0.0518	0.0518	0.0497	0.0512	0.0500	0.0518	0.0506	0.0488	0.0575	0.0518
2.0	0.0875	0.0445	0.0445	0.0446	0.0428	0.0442	0.0432	0.0445	0.0439	0.0425	0.0494	0.0445
3.0	0.0691	0.0357	0.0358	0.0360	0.0349	0.0361	0.0354	0.0368	0.0366	0.0362	0.0397	0.0358
4.0	0.0581	0.0305	0.0307	0.0310	0.0304	0.0316	0.0311	0.0324	0.0328	0.0331	0.0340	0.0308
5.0	0.0505	0.0271	0.0274	0.0278	0.0276	0.0287	0.0284	0.0297	0.0306	0.0314	0.0303	0.0275
6.0	0.0450	0.0247	0.0251	0.0255	0.0256	0.0268	0.0266	0.0279	0.0291	0.0305	0.0277	0.0252
8.0	0.0375	0.0216	0.0221	0.0226	0.0232	0.0244	0.0244	0.0257	0.0276	0.0290	0.0243	0.0223
10.0	0.0325	0.0196	0.0202	0.0209	0.0218	0.0231	0.0231	0.0246	0.0270	0.0298	0.0222	0.0204

C2.2 关于 L 的确定方法

a. 用 γ 质量减弱系数 μ 已知的两种基质物质做两个体源,其活度相等,形状大小和待分析样品一样,在相同条件下测量两体源,确定相应 γ 全能峰面积,按式(C6)计算 L :

$$L = \ln(A_1/A_2) / (\mu_2 m_2/V - \mu_1 m_1/V) \quad \text{.....(C6)}$$

式中: A_1 ——对基质物质 1 测量的峰面积;

μ_1 ——对基质物质 1 测量的 γ 质量减弱系数;

m_1 ——对基质物质 1 测量的装样量;

A_2 ——对基质物质 2 测量的峰面积;

μ_2 ——对基质物质 2 测量的 γ 质量减弱系数;

m_2 ——对基质物质 2 测量的装样量。

对不同 γ 能量,求出多个 L 值,其算术平均值即为所用样品盒对 γ 光子的有效行程长度。

b. 用两种无放射源的基质物质,如水和 FeCl_3 水溶液,分别装满样品盒,按图 C1 所示实验方法测量上面的 ^{152}Eu 点源 γ 谱,计算两种情况的峰面积,设分别为 a_1 和 a_2 。再将这两个空白样品加入相同量 ^{152}Eu 溶液制成体源,放在同一探测器同样位置上测量,得体源的峰面积,设分别为 A_1 和 A_2 ,然后按下式计算 L :

$$L = L \cdot \ln(A_1/A_2) / \ln(a_1/a_2) \quad \text{.....(C7)}$$

式中: L ——点源 γ 射线通过样品的最近距离,cm。

实验时, ^{152}Eu 点源和 ^{152}Eu 溶液不一定是标准源。对不同 γ 能量求出多个 L 值, 其算术平均值即为所用样品盒对 γ 光子的有效行程长度。

附录 D 测量低比活度样品用的塑料样品盒 (参考件)

D1 环形盒

常用尺寸有两种, 容积为 660 mL 和 1 000 mL, 材料为 ABS 或聚丁酸酯, 密度约为 $1.1 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$, 660 mL 盒尺寸如图 D1 所示。

D2 圆柱形盒

常用尺寸为: $\phi 75 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$, $\phi 75 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, $\phi 75 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$, 如图 D2, 材料为聚乙烯。

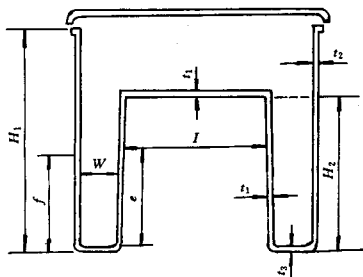


图 D1 (660 mL) 环形样品盒尺寸

$$H_1 = 104.1 \pm 1.3 \text{ mm}$$

$$H_2 = 68.33 \pm 0.15 \text{ mm}$$

$$I = (77.40 - 0.008e) \pm 0.10 \text{ mm}$$

$$W = (14.83 + 0.008f) \pm 0.25 \text{ mm}$$

$$t_1 = 1.90 \pm 0.1 \text{ mm}$$

$$t_2 = 2.00 \pm 0.25 \text{ mm}$$

$$t_3 = 3.60 \pm 0.015 \text{ mm}$$

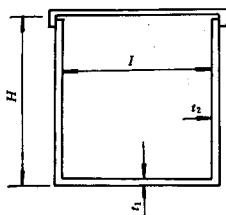


图 D2 圆柱形样品盒尺寸

$$H = 75; 50; 25 \text{ mm}$$

$$I = 75 \text{ mm}$$

$$t_1 = 1.0 \text{ mm}$$

$$t_2 = 1.5 \text{ mm}$$

附录 E 谱数据的平滑与峰位确定 (参考件)

E1 谱数据平滑与微分

最常用的方法是最小二乘平滑法, 即在谱上设置一个“窗”, 窗内共有 $N_0 = 2m + 1$ 个点, 其谱形用一个 n 阶多项式表示, 然后作最小二乘法拟合, 达到平滑目的。同时还可以对窗的数据微分。平滑后的计数和各阶导数可以用下式表示:

$$\bar{Y}_{ipm} = \frac{1}{N_{pm}} \sum_{j=-m}^m C_{jpm} Y_{i+j} \quad \dots\dots\dots (E1)$$

式中: \bar{Y}_{ipm} ——用 n 次多项式拟合, 第 i 道的第 p 阶微分后的数值, 如果 $p=0$, 则为平滑后第 i 道计数;

C_{jpm} ——变换系数;

N_{pm} ——规范化常数;

m ——由 N_0 确定, 而 $N_0=2m+1$, 为变换宽度;

Y_{i+j} ——第 $i+j$ 道未平滑的计数;

γ 能谱分析中几种常用的有关系数见表 E1 和 E2。

对于一般平滑来说, $N_0=2m+1$ 的值不能太大或太小, 可近似取峰半高全宽度 (FWHM, 以道为单位); 而多项式阶数 n 一般不应大于 4, 比较适当的一种选择是: $N_0 < 6$ 时, 取 $n=2$; 当 $N_0 \geq 9$ 时, 取 $n=4$ 。当平滑后谱的统计性仍不能令人满意时, 可以将平滑后的谱再次平滑。

对锗 γ 谱仪也可使用二次多项式加权的平滑公式来完成, 对于 3 点和 5 点平滑公式分别为:

$$\bar{Y}_i = (Y_{i-1} + 2Y_i + Y_{i+1})/4 \quad \dots\dots\dots (E2)$$

$$\bar{Y}_i = (Y_{i-2} + 4Y_{i-1} + 6Y_i + 4Y_{i+1} + Y_{i+2})/16 \quad \dots\dots\dots (E3)$$

式中: \bar{Y}_i ——平滑后第 i 道计数;

Y_i ——平滑前第 i 道计数。

E2 寻峰与峰位确定

对寻找 γ 谱中的峰有多种方法, 如对称零面积卷积变换法, 协方差法, 简单的比较法, 以及导数法等, 也可以用高斯峰形函数作曲线拟合, 由拟合的最佳峰形函数的有关参数确定峰位。通常使用一, 二, 三阶导数, 它是利用实验谱光滑的不同阶导数的分布特点 (峰值附近的一阶导数分布由正变负, 三阶导数由负变正, 峰的二阶导数为负) 加上一定的判据找峰。一阶导数法主要用于找孤立的单峰。二、三阶导数法主要用于分辨重峰。具体导数公式可由表 E2 中的有关系数组成, 例如 5 点 3 次多项式的光滑一阶导数找峰公式和其三阶导数找峰公式分别如下:

$$Y'_i = (Y_{i-2} - 8Y_{i-1} + 8Y_{i+1} - Y_{i+2})/12 \quad \dots\dots\dots (E4)$$

$$Y'_i = (-Y_{i-2} + 2Y_{i-1} - 2Y_{i+1} + Y_{i+2})/2 \quad \dots\dots\dots (E5)$$

表 E1 变换系数 C_{jpm} 和规范化常数 N_{pm}

$i+j$ (道)		拟合多项式阶数 n 和点数			
		11 点 ($n=4,5$)	9 点 ($n=4,5$)	7 点 ($n=2,3$)	5 点 ($n=2,3$)
$i+5$	18				
$i+4$	-45		15		
$i+3$	-10		-55	-2	
$i+2$	60		30	3	-3
$i+1$	120		135	6	12
i	143		179	7	17
$i-1$	120		135	6	12
$i-2$	60		30	3	-3
$i-3$	-10		-55	-2	
$i-4$	-45		15		
$i-5$	18				
N_{pm}	429	429	21	35	

表 E2 n 阶多项式的一、二、三阶数值微商系数 $C_{j,pm}$ 和规范化常数 N_{pm}

$i-j$ (道)	一 阶					二 阶			三 阶	
	11 点 $n=3,4$	9 点 $n=3,4$	7 点 $n=2,3$	5 点 $n=3,4$	5 点 $n=2$	11 点 $n=2,3$	9 点 $n=2,3$	7 点 $n=2,3$	5 点 $n=2,3$	5 点 $n=3,4$
$i+5$	-300					15				
$i+4$	294	-86				6	28			
$i+3$	532	142	-22			-1	7	5		
$i+2$	503	193	67	-1	2	-6	-8	0	2	1
$i+1$	296	126	58	8	1	-9	-17	-3	-1	-2
i	0	0	0	0	0	-10	-20	-4	-2	0
$i-1$	-296	-126	-58	-8	-1	-9	-17	-3	-1	2
$i-2$	-503	-193	-67	1	-2	-6	-8	0	2	-1
$i-3$	-532	-142	22			-1	7	5		
$i-4$	-294	86				6	28			
$i-5$	300					15				
N_{pm}	5148	1188	252	12	10	429	462	42	7	2

也可以使用一阶导数公式三次重复变换谱数据,或者使用最简单的未光滑的一阶差分公式(E6)重复三次变换谱数据达到分辨重峰的目的:

$$Y'_i = (Y_{i+1} - Y_{i-1})/2 \quad \text{..... (E6)}$$

当满足下列不等式时,即可判定找到的是假峰或无意义的峰:

$$\sigma_{As} < \frac{A_s/W}{(N_s/W)^{1/2}} \quad \text{..... (E7)}$$

式中: σ_{As} —— 规定的灵敏度常数;

A_s —— 净峰面积;

N_s —— 峰内总计数;

W —— 峰宽度。

附 录 F

峰面积分析方法

(参考件)

F1 直接方法确定峰面积

对于分辨很好不受其他干扰的峰,可按选定的谱段内各道净计数之和直接计算峰面积,概括为式(F1):

$$A_s = \sum_{j=\Delta R}^{j+\Delta R} (Y_j - B_j) \quad \text{..... (F1)}$$

式中: A_s ——峰面积;

Y_i ——第 i 道的谱计数;

B_i ——第 i 道的本底计数;

J ——峰位。

选择峰两边边界道和估计各道的本底计数贡献方法不同,可以推导出不同的峰面积计算方法和公式。具体计算方法分总峰面积法(TPA),Covell方法,Wasson方法,Quittner方法,Sterlinski方法,Wasson-Sterlinski方法,以及Sterlinski-Quittner方法等。其中总峰面积法是广泛使用的方法,它把峰边界选取在道计数基本上是本底贡献而峰贡献很小的地方,峰下本底用直线近似表示,如图F1所示,左右边界道 L 和 R 的计数用各自外侧 N_1 和 N_2 道的平均计数 Y'_L 和 Y'_R 表示,峰面积 A 计算公式为:

$$A_s = \sum_{i=L}^R Y_i - (Y'_L + Y'_R) \frac{(R-L+1)}{2} \dots\dots\dots (F2)$$

$$Y'_L = \left(\sum_{i=L-N_1+1}^L Y_i \right) / N_1 \dots\dots\dots (F3)$$

$$Y'_R = \left(\sum_{i=R-N_2+1}^R Y_i \right) / N_2 \dots\dots\dots (F4)$$

如果只考虑每道的统计误差,而不考虑因温度漂移等引起的系统误差,则峰面积的标准偏差 σ_{A_s} ,根据误差传递原理推导结果如下:

$$\sigma_{A_s} = \left[\sum_{i=L}^R Y_i + [(R-L+1)/2]^2 (Y'_L/N_1 + Y'_R/N_2) \right]^{1/2} \dots\dots\dots (F5)$$

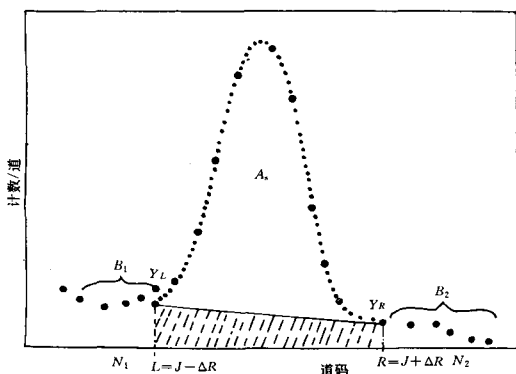


图 F1 总峰面积法

如果取 $n=N_1=N_2$, 相应于 N_1 和 N_2 内各道累加计数分别为 B_1 和 B_2 , 并令 $G = \sum_{i=L}^R Y_i$ (包括本底在内的累加计数); $N=R-L+1$, 则:

$$\sigma_{A_s} = [G + (N/2n)^2 (B_1 + B_2)]^{1/2} \dots\dots\dots (F6)$$

Quittner 方法中采用的本底扣除是非线性扣除法,计算的峰面积可能比总峰面积法、Wasson 方法等更准确些。

F2 曲线拟合方法确定峰面积

F2.1 基本原理

曲线拟合方法是最常用方法之一,它可以更精确地确定峰位、峰面积等参数,特别能对重峰或受干扰的峰进行分析。假定选取的谱段内样品谱可由本底函数 $G(i, B)$ 与峰形函数 $f_j(i, B)$ 叠加而成,则拟合函数 $F(i, B)$ 可以写成:

$$F(i, B) = G(i, B) + \sum_{j=1}^{N_p} f_j(i, B) \quad L < i < R \quad \text{..... (F7)}$$

式中: N_p —— 谱段内的全能峰个数;

i —— 拟合函数变量(道);

L —— 谱段的左边界道;

R —— 谱段的右边界道;

B —— 待定参数向量, $(B = b_1, b_2, \dots, b_N)$, N 为向量参数个数;

曲线拟合问题就是求解目标函数为 $R(B)$ 的极小值问题:

$$R(B) = \chi^2 = \sum_{i=L}^R W_i [Y_i - F(i, B)]^2 \quad \text{..... (F8)}$$

式中: Y_i —— 第 i 道的实验谱数据;

W_i —— i 道的权重因子,初始拟合时可取 $1/Y_i$ 。

求极小值的目的是确定拟合曲线式(F7)中的最佳参数量 $B^* = (b_1^*, b_2^*, \dots, b_N^*)$,使获得的曲线 $F(i, B^*)$ 与实验值 Y_i 在最小二乘意义下误差最小, $F(i, B^*)$ 即为最佳理论曲线。于是谱段内峰的面积、峰位、半宽度等参数可确定。

在 γ 能谱学中,选用的函数 $F(i, B)$ 对于待定参数 B 的依赖关系通常是非线性的,所以拟合便为非线性最小二乘法拟合。求解(F8)式的极小值方法有多种,一般需要迭代解决,包括选取待定参数向量的初值 $B_0 = (b_{10}, b_{20}, \dots, b_{N0})$,选取迭代公式和判断迭代是否收敛等步骤,最常用的是麦夸尔(Marquadt)方法。

各拟合参数的标准方差 $\sigma_{b_j}^2$ 和拟合函数的标准方差 σ_F^2 分别由下面的公式给出:

$$\sigma_{b_j}^2 = \frac{R(B^*)}{(n-m)} A_{jj}^{-1} \quad \text{..... (F9)}$$

$$\sigma_F^2 = \frac{R(B^*)}{(n-m)} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \frac{\partial F(i, B)}{\partial b_j} \frac{\partial F(i, B)}{\partial b_k} A_{jk}^{-1} \quad \text{..... (F10)}$$

式中: $R(B^*)$ —— 满足迭代结束条件时的目标函数值;

$n-m$ —— 自由度;

n —— 拟合数据点数;

m —— 独立参数的个数;

A_{jj}^{-1} —— 逆矩阵 A^{-1} 的矩阵元素;

A_{jk}^{-1} —— 逆矩阵 A^{-1} 的矩阵元素。

矩阵 A 的矩阵元为:

$$A_{ij} = \sum_{i=1}^n W_i \left[\frac{\partial F(i, B)}{\partial x_i} \frac{\partial F(i, B)}{\partial x_j} \right] \quad \dots\dots\dots (F11)$$

F2.2 碘化钠谱仪的 γ 射线全能峰面积确定

从现代计算技术的观点来看,认为最详细的精确计算是 R. G. Helmer 等人提出的用改进的高斯峰形函数加直线本底作为拟合函数:

$$F_i = \sum_{j=1}^{N_p} Y_{ij} + Y_i, \quad \dots\dots\dots (F12)$$

这里

$$Y_{ij} = Y_0 [1 + a_{1j}(X_i - X_0)^{m_1} + a_{2j}(X_i - X_0)^{m_2}] \quad \dots\dots\dots (F13)$$

$$\cdot \exp[-(X_i - X_0)^2 / ((W_0/2)(\ln 2)^{1/2})^2]$$

$$Y_{ij} = a + bX_i, \quad \dots\dots\dots (F14)$$

式中: m_1 ——预先确定的偶数正整数,一般情况下可取 4;

m_2 ——预先确定的偶数正整数,一般情况下取 12;

X_0 ——峰位置(道),高斯峰形待定参数;

Y_0 ——峰计数,高斯峰形待定参数;

W_0 ——峰半高全宽度(道),高斯峰形待定参数;

a_1 ——偏离高斯峰形的待定参数;

a_2 ——偏离高斯峰形的待定参数;

N_p ——峰个数 ($N_p < 10$);

a ——直线本底的待定参数;

b ——直线本底的待定参数。

根据对 F_i 的非线性最小二乘法拟合结果所确定的有关参数,可以求出每个峰面积。对一个改进的高斯峰,其面积 A_i 为:

$$A_i = (\pi/4 \ln 2)^{1/2} W_0 Y_0 [1 + \frac{(m_1 - 1)!!}{2^{m_1/2}} (\frac{W_0}{2(\ln 2)^{1/2}})^{m_1} a_1 + \frac{(m_2 - 1)!!}{2^{m_2/2}} (\frac{W_0}{2(\ln 2)^{1/2}})^{m_2} a_2] \quad \dots\dots\dots (F15)$$

式中: $(m_1 - 1)!! = 1, 3, 5, \dots, (m_1 - 1)$, $(m_1 - 1)$ 为奇数;

$(m_2 - 1)!! = 1, 3, 5, \dots, (m_2 - 1)$, $(m_2 - 1)$ 为奇数。

当 $a_1 = a_2 = 0$ 时,即为高斯峰形时, A_i 等于 $1.065 W_0 Y_0$ 。

峰面积标准偏差可由峰面积对相应参数的偏微商与相应的方差或协方差的适当乘积相加来计算。

F2.3 锗谱仪的 γ 射线的全能峰面积确定

描述含有全能峰谱段的拟合函数可分三部分:一是本底函数,二是高斯或改进的类高斯峰形函数,第三是似阶梯函数。对精确的实验要求应根据具体谱仪系统选择最适合的拟合函数。

在一般情况下,拟合函数式(F7)中 $G(i, B)$ 可用多项式表示,峰函数 $f_j(i, B)$ 可用一个高斯函数或在峰低能边平滑地接合一个指数函数到高斯函数上来表示,便可得到令人满意的拟合结果,如:

$$G(i, B) = \sum_{j=1}^N b_j \cdot i^{j-1} \quad \dots\dots\dots (\text{F16})$$

$$f_j(i, B) = b_{Nj+1} \exp[-4 \ln 2 (i - b_{Nj+2})^2 / b_{Nj+3}^2] \quad \dots\dots\dots (\text{F17})$$

或者

$$f_j(i, B) = b_{Nj+1} \exp[-4 \ln 2 (i - b_{Nj+2})^2 / b_{Nj+3}^2], i > b_{Nj+2} - T \quad \dots\dots\dots (\text{F18})$$

$$f_j(i, B) = b_{Nj+1} \exp[4 \ln 2 T (2i - 2b_{Nj+2} + T) / b_{Nj+3}^2], i \leq b_{Nj+2} - T \quad \dots\dots (\text{F19})$$

式中: N —— 多项式待定参数的个数,一般取值小于 5,常为 2;

b_{Nj+1} —— 高斯幅度;

b_{Nj+2} —— 峰位;

b_{Nj+3} —— 峰高半宽度。

T —— 尾部函数接点,即从峰位置到高斯函数向指数函数转变的接点距离。

对高斯函数或高斯函数加低能指数函数拟合时,视具体谱仪的特性,又可分峰对称、不对称,谱段内峰半宽度相等、不相等,半宽度作为拟合参数或不作为参数(预先由几何刻度定)等情况进行拟合。

通过非线性最小二乘法拟合得到最佳参数后,峰面积可由拟合函数积分而得到。只用一个高斯函数峰形时,其峰面积和方差为:

$$A_s = \sqrt{\pi/4 \ln 2} b_{Nj+1} b_{Nj+3} \quad \dots\dots\dots (\text{F20})$$

$$\sigma_{A_s}^2 = \frac{\pi}{4 \ln 2} [b_{Nj+3}^2 \sigma_{Nj+1}^2 + b_{Nj+1}^2 \sigma_{Nj+3}^2 + 2b_{Nj+1} b_{Nj+3} \text{covar}(b_{Nj+1}, b_{Nj+3})] \quad \dots\dots\dots (\text{F21})$$

式中: b_{Nj+1} —— 最佳拟合参数值;

b_{Nj+3} —— 最佳拟合参数值;

σ_{Nj+1}^2 —— 相应拟合参数方差;

σ_{Nj+3}^2 —— 相应拟合参数方差;

$\text{covar}(b_{Nj+1}, b_{Nj+3})$ —— 参数 b_{Nj+1} 与 b_{Nj+3} 的协方差。

附 录 G

剥 谱 法

(参考件)

G1 剥谱法是从净样品谱中逐个剥去每种核素的单一谱。具体步骤是:

G1.1 在完全相同条件下获取样品谱中各个单一核素刻度源 γ 谱和样品谱,并分别逐道减去本底谱数据,得净刻度谱和净样品谱。

G1.2 选取各刻度谱特征峰道群或峰址,建立谱仪每道对核素的响应系数 a_j :

$$a_j = C_{\mu}/P_i \quad \dots\dots\dots (\text{G1})$$

式中: C_{ij} ——某核素刻度谱第 j 道计数;

P_i ——选定的特征峰道群累加计数或峰位的计数。

G1.3 从净样品谱高能峰对应的核素开始, 计算样品中该核素的特征峰道群或道址的相应计数 P_i 和每道的计数 C_{ij} , $C_{ij} = a_{ij}P_i$, 然后从净样品谱逐道减去相应的 C_{ij} , 完成首次剥谱。

G1.4 从第一次剥谱后剩余谱中的高能峰开始, 用上面相同的方法完成第二次剥谱, 依次进行下去直到剩下最后一种核素 γ 谱, 并计算 P_i 。

G1.5 计算相应 P_i 的核素活度 A_i :

$$A_i = P_i A_i / P_i \quad \dots\dots\dots (G2)$$

式中: A_i ——相应刻度源活度。

G2 使用该方法应注意把各谱归一到同一测量时间, 样品中核素成分不能太多, 一般二至四种。对谱数据统计性较差, 又有增益和阈漂移时, 应采取诸如增加测量时间, 谱平滑, 道计数加权 and 增益漂移校正等措施, 提高分析精度。

附录 H 联立方程组解谱法 (参考件)

H1 基本原理和数学公式

该解谱方法的基本原理是假定在一个由 m 种核素组成的混合 γ 谱中扣除天然放射性本底后, 表征某种核素成分的特征道群的计数率是混合样品中含有的全部核素成分在该道群贡献的总合, 即:

$$C_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} X_j \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad \dots\dots\dots (H1)$$

式中: X_j ——第 j 种成分的待求活度;

C_i ——混合样品 γ 谱在第 i 道群上的计数率;

a_{ij} ——谱仪的第 i 个特征道群对第 j 种成分的响应系数, 定义为第 j 种成分刻度谱在第 i 个特征道群中的计数率与第 j 种成分的刻度源活度的比值。

这样得到一个包含 m 个未知数 $X_j (j=1, 2, \dots, m)$ 由 m 个方程式组成的方程组是相互独立的, 解方程组即可得到各核素含量。

方程组的解法很多, 一般可用逆矩阵解法。将(H1)写成矩阵形式: $AX = C$, 则 $X = A^{-1}C$, 即:

$$X_j = \sum_{i=1}^m a_{ij}^{-1} C_i \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad \dots\dots\dots (H2)$$

式中: A ——由 a_{ij} 构成的 $m \times m$ 阶矩阵, 称谱仪响应矩阵;

X —— X_j 的 m 维列向量;

C —— C_i 的 m 维列向量;

A^{-1} —— A 的逆矩阵;

a_{ij}^{-1} —— A 的逆矩阵元。

假定分析系统比较稳定,样品计数率不高,测定的响应矩阵元误差可以忽略,则计数统计涨落引起的第 i 种核素成分含量的标准误差 σ_i 为:

$$\sigma_i = t^{-1/2} [\sum_{k=1}^m \sigma_{ik} X_k + B_i]^{1/2} \quad \dots\dots\dots (H3)$$

$$\sigma_{ik} = \sum_{j=1}^m (a_{ij}^{-1})^2 a_{ik} \quad \dots\dots\dots (H4)$$

$$B_i = 2 \sum_{j=1}^m (a_{ij}^{-1})^2 b_j \quad \dots\dots\dots (H5)$$

式中: b_i —— 第 i 道群的本底计数率;
 t —— 测量样品和本底谱的时间。

H2 方法步骤

- H2.1 在完全相同条件下获取各刻度源 γ 谱、样品谱和本底谱。
 H2.2 用扣除本底谱的刻度谱建立各特征峰道群的响应系数 a_{ij} 。
 H2.3 用扣除本底谱的样品谱求出各特征峰道群的计数率 C_i 。
 H2.4 按式(H2)求解各核素含量,按式(H3)求解其标准误差。

H3 应注意的几个问题

- 混合样品中核素成分的数量必须和建立谱仪响应矩阵的单一核素标准源的个数相等。因此必须对样品中核素成分用各种可能的方法鉴别清楚,防止成分误差,甚至多估成分;
- 特征道群的选取应尽量选发射几率大的 γ 射线全能峰区,而且不能使两种核素的特征道群重合,各道群间的距离最好大于探测器的分辨率;
- 用于建立谱仪的响应矩阵刻度源,其几何形状、大小和密度等应和样品一样。当密度不一样时,应对有关谱道群计数作 γ 吸收校正。获取 γ 谱时对增益漂移和阈漂移应加以严格控制,以减少对分析结果的影响,否则应做相应校正。

附录 I

用最小二乘法解复杂 γ 谱方法 (参考件)

11 基本原理和数学公式

把测量的样品谱在 i 道的净计数率 C_i 看作是样品中各核素在核道的贡献之和,则可建立方程组:

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} X_j + V_i = C_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad \dots\dots\dots (I1)$$

写成矩阵形式为:

$$AX + V = C \quad \dots\dots\dots (I2)$$

式中: m ——组成样品中的核素个数;

n ——解谱所使用的道数,即方程个数(50~400);

a_{ij} ——谱仪响应系数,它等于第 j 种成分的刻度源谱在 i 道的净计数率和该刻度源活度之比;

A ——由 a_{ij} 构成的谱仪响应矩阵;

X —— m 种成分(X_j)组成的列矩阵;

X_j ——待求样品中第 j 种核素含量;

V —— n 个 V_i 组成的列矩阵, V_i 为 i 道随机统计误差;

C —— n 个道净计数率(C_i)组成的列矩阵。

每道加权的统计误差平方和 R (剩余残差平方和)为:

$$R = \sum_{i=1}^n W_i V_i^2 = \sum_{i=1}^n W_i (C_i - \sum_{j=1}^m a_{ij} X_j)^2 \quad \dots\dots\dots (13)$$

即:

$$R = V^T W V = (C - AX)^T W (C - AX) \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中: W ——每道权因子 W_i 组成的对角矩阵,通常取 W_i 为 i 道计数的倒数。

按最小二乘法原理求得:

$$X = (A^T W A)^{-1} A^T W C \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\sigma_{x_j}^2 = \frac{R}{(n-m)} (A^T W A)^{-1}_{jj} \quad \dots\dots\dots (16)$$

式中: A^T —— A 的转置矩阵;

$(A^T W A)^{-1}$ ——对称常数矩阵 $(A^T W A)$ 的逆矩阵;

$(A^T W A)^{-1}_{jj}$ ——逆矩阵 $(A^T W A)^{-1}$ 对角元素;

$(n-m)$ ——拟合自由度。

式(15)中 X 的矩阵元 X_j 即为第 j 种核素的最小二乘法估计量,其标准偏差为 σ_{x_j} 。

12 方法步骤

12.1 在完全相同的条件下获取各刻度源 γ 谱、样品谱和本底谱。

12.2 用扣除本底谱的刻度谱建立各道的响应系数 a_{ij} 。

12.3 按公式(15)求解矩阵 X , 其矩阵元 X_j 则为样品中第 j 种核素的含量。

12.4 按公式(16)求解 X_j 的标准偏差。

13 应注意的几个问题

a. 解谱效果的好坏可用计算的统计量 x^2 来检验: $x^2 = R/(n-m)$, 理论上 x^2 值近似 1。偏离 1 太大时,说明解谱中可能存在问题,如谱仪增益和零阈漂移严重,测量条件不一致,或分析样品谱成分漏失等。 x^2 值不正常,一般应作道残差分布图,由此可能找出是否有漏失成分或证明有明显峰漂移。

b. 该方法要求谱仪系统非常稳定,而且一般情况下要在谱数据处理程序中增设增益和阈漂移校正程序,把有增益和阈漂移的样品谱进行变换,才能得到精确的结果。

c. 必须严格保证样品、刻度源在完全相同的条件下测量,装样密度不同时,应做相应 γ 吸收校正。

附录 J

判断限和探测限

(参考件)

J1 判断限 A_c

J1.1 本标准对谱仪系统和测量过程中对某核素的比活度判断限定义为:

$$A_c = \frac{K_a \sigma_0}{\epsilon P m} \dots\dots\dots (J1)$$

式中: K_a ——与第一类错误判断几率 α (预先给定)有关的一个常数;

σ_0 ——样品净计数率(通常为净峰面积或道群的净计数率)的标准偏差;

ϵ —— γ 射线全能峰探测效率;

P —— γ 射线发射几率;

m ——被分析样品的质量(或体积), kg/L。

J1.2 判断限 A_c 只作样品中“有”该核素的判据,不能作“无”该核素的判据。通常取 K_a 为 1.645(发生第一类错误概率为 5%,置信度为 95%), σ_0 取 $\sqrt{2}$ 倍于选用峰区内本底计数率标准差($\sqrt{n_b/t}$),这时式(J1)简化为:

$$A_c = \frac{2.33}{\epsilon P m} \sqrt{n_b/t} \dots\dots\dots (J2)$$

式中: t ——测量时间(本底和样品测量时间相同);

n_b —— t 时间内测量的选用峰区内的本底计数率,它包括探测器及其周围环境中核素引起的干扰峰计数率(如果存在的话)和样品中其他高能 γ 发射体的连续谱的贡献。

J1.3 不同解谱法,样品净计数率的标准偏差估算方法不同, A_c 的计算公式也有差别。式(J1)或(J2)主要适用峰面积解谱法。

J2 探测下限 A_D

J2.1 本标准对谱仪系统和测量过程中对某核素的比活度探测下限定义为:

$$A_D = 2A_c = \frac{4.66}{\epsilon P m} \sqrt{n_b/t} \dots\dots\dots (J3)$$

它表示对某核素最小可探测比活度,置信度为 95%,发生第一、二类错误概率为 5%(相应 $K_a = K_\beta = 1.645$)。式中各符号意义与式(J1)相同。

J2.2 同 A_c 一样,对不同解谱方法, A_D 有不同具体计算方法。式(J3)主要适用于峰面积解谱法。

J3 当给出某核素的判断限 A_c 和探测下限 A_D 时,要适当注明测量条件。如谱仪系统主要性能、测量时间、使用特征峰、测量几何条件等。

附加说明：

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由卫生部工业卫生实验所负责起草。

本标准主要起草人潘京全。

本标准由卫生部委托技术归口单位卫生部工业卫生实验所负责解释。