

中华人民共和国国家标准

土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法

GB 11743—89

Gamma spectrometry method of analysing
radionuclides in soil

1 主题内容与适用范围

本标准规定了使用高分辨半导体或 NaI(Tl) γ 能谱分析土壤中天然或人工放射性核素比活度的常规方法。

本标准适用于在实验室用 γ 谱仪分析土壤中放射性核素的比活度。待测样品的计数率小于 10^5 cpm,活度应高于谱仪的探测限。

2 术语

2.1 半宽度 full width at half maximum

在仅由单峰构成的分布曲线上峰高一半处两点间以能量或道数为单位的距离。

2.2 能量分辨率 energy resolution

对于某一给定的能量,辐射谱仪能分辨的两个粒子能量之间的最小相对差值的量度。在一般应用中,能量分辨率是用谱仪对单能粒子测得的能量分布曲线中峰的半高宽除以峰位所对应的能量来表示。

2.3 本底计数率 background count rate

在 γ 能谱中,除样品的放射性外,其他因素引起的计数率。

2.4 探测限 lower limit of detection

在给定的置信度下,谱仪可以探测的最低活度。

2.5 探测器效率 detector efficiency

探测器测到的粒子数与在同一时间间隔内射到探测器上的该种粒子数的比值。

2.6 探测效率 detection efficiency

在一定的探测条件下,测到的粒子数与在同一时间间隔内辐射源发射出的该种粒子总数的比值。

3 仪器装置

3.1 γ 谱仪

3.1.1 探测器

3.1.1.1 碘化钠探测器[NaI(Tl)];可用尺寸不小于 $7.5\text{ cm} \times 7.5\text{ cm}$ 的圆柱形 NaI(Tl)探测器测量土壤样品。最好选用低钾 NaI(Tl)晶体和低噪音光电倍增管。整个晶体密封于有透光窗的密封容器中,晶体与光电倍增管形成光耦合。探测器对 ^{137}Cs 的 661.6 keV 光峰的分辨率应小于 9% 。

3.1.1.2 半导体探测器;可根据 γ 射线能量范围采用不同材料和不同类型的半导体探测器。测量土壤样品最好采用单端同轴锗锂或高纯锗探测器,其对 ^{60}Co 的 332.5 keV γ 射线的能量分辨率应小于 3 keV ,相对探测效率不低于 15% 。

中华人民共和国卫生部 1989-10-06 批准

1990-07-01 实施

3.1.2 屏蔽

探测器装置应置于等效铅当量不小于 10 cm 的金属屏蔽室中,屏蔽室内壁距晶体表面的距离大于 13 cm,在铅室的内表面应有原子序数逐渐递减的多层内屏蔽材料,如:可由 0.4 mm 的铜、1.6 mm 的钨及 2~3 mm 厚的有机玻璃等组成。屏蔽室应有便于取、放样品的门或孔。

3.1.3 高压电源

应有保证探测器稳定工作的高压电源,其纹波电压不大于 $\pm 0.01\%$,对半导体探测器高压应在 0~5 kV 连续可调,不能有间断点。

3.1.4 谱放大器

应有与前置放大器及脉冲高度分析器匹配的具有波形调节的放大器。

3.1.5 脉冲高度分析器

NaI(Tl)谱仪的道数应不少于 256 道,对于高分辨半导体 γ 谱其道数应不少于 4 096 道。

3.1.6 读出装置

有多种可供选择的读出装置。如:记录仪、XY 绘图仪、打印机、图象数字终端等。

3.1.7 分析计算装置

γ 谱系统可与专用机或微机等计算机联接,通过计算机处理谱数据。

3.2 测量容器

根据样品的多少及探测器的形状、大小选用不同尺寸及形状样品盒,如:容器底部等于或小于探测器直径的圆柱型样品盒或与探测器尺寸相匹配的环形样品盒。容器应选用天然放射性核素含量低的塑料制成,如 ABS 或聚乙烯。

4 γ 谱仪的刻度

4.1 能量刻度

用含有已知核素的刻度源来刻度 γ 能谱系统的能量响应。能量刻度范围应从 50~3 000 keV。适于能量刻度的单能或多能核素有: ^{241}Am (59.5 keV)、 ^{133}Ba (81.0 keV)、 ^{109}Cd (88.0 keV)、 ^{57}Co (122.1 keV)、 ^{141}Ce (145.4 keV)、 ^{51}Cr (320.1 keV)、 ^{137}Cs (661.6 keV)、 ^{54}Mn (834.8 keV)、 ^{60}Co (1 173.2 keV、1 332.5 keV)、 ^{208}Tl (2 614.7 keV)及发射多种 γ 射线的 ^{152}Eu 等,能量刻度至少包括四个能量均匀分布在所需刻度能区的刻度点。记录刻度源的特征 γ 射线能量和相应全能峰峰位道址,可在直角坐标纸上作图或对数据作最小二乘直线或抛物线拟合。如果非线性超过 0.5% 就不应作样品分析。谱仪的稳定性好,则变化的可能性就小。

4.2 效率刻度

全能峰效率是观察到的指定能量 γ 射线全能峰面积(计数率)与该光子发射的几率的比值。

对于土壤样品需用铀、镭、钍、钾的体标准源进行效率刻度。用作效率刻度的标准源其几何形状要与被测样品相同,基质密度和有效原子序数要尽量与被测样品相近。

探测器对入射在它上面的 γ 射线的探测效率是 γ 射线能量的函数。求出若干个(i)不同能量单能 γ 射线的全能峰探测效率后可在坐标纸上作出探测效率与 γ 射线能量的关系曲线(效率曲线)或用计算机对实验点作加权最小二乘法曲线拟合求效率曲线。在 50~3 000 keV 范围内用 n 次对数多项式拟合可达到很好的效果。表达式如式(1):

$$\ln \varepsilon = \sum_{i=0}^{n-1} a_i (\ln E_\gamma)^i \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: ε —— 实验效率值;

E_γ —— 相应的 γ 射线能量;

a_i —— 拟合常数。

效率刻度的不确定度应小于±2%。

5 体标准源的制备

γ能谱效率刻度用的体标准源必须满足均匀性好、核素含量准确、稳定、密封等要求。体标准源是用模拟基质加某种特定核素的标准溶液或标准矿粉均匀混合后制成,不均匀性小于±2%。

5.1 选用放射性本底低,容易均匀混合,与待测样品密度相近的物质作为模拟基质。对于填充密度在0.8~1.6 g/cm³的土壤样品的体标准源以一定比例的氧化铝和二氧化硅做为模拟基质最为合适。

5.2 体标准源的活度要适中,一般为被测样品的10~30倍,具体倍数根据样品量的多少及强弱而定。

5.3 制备好的铀、镭体标准源应放入样品盒中密封3~4周,使铀、镭和它们的短寿命子体达到平衡后再测量。

5.4 体标准源的总不确定度应控制在±5%以内。

6 样品的制备

剔除杂草、碎石等异物的土壤样品经100℃烘干至恒重,压碎过筛(40~60目)称重后装入与刻度谱仪的体标准源相同形状和体积的样品盒中,密封,放置3~4周后测量。

7 测量

应测量模拟基基本底谱和空样品盒本底谱,在求体标准源全能峰净面积时,应将体标准源全能峰计数减去相应模拟基基本底计数,土壤样品的全能峰计数应扣除相应空样品盒本底计数。

测量刻度源时,其相对于探测器的位置应与测量土壤样品时相同。

测量时间根据被测标准源或样品的强弱而定。标准源的测量计数统计误差应小于±2%,土壤样品中放射性核素的计数统计误差要求铀小于±20%,镭、钍、钾小于±10%,¹³⁷Cs要求小于±15%,置信度为95%。

8 γ谱分析方法

8.1 相对比较法求解样品中放射性核素比活度。用各种计算机解谱方法如:总峰面积法、函数拟合法、逐道最小二乘拟合法等,计算出标准源和样品谱中各特征光峰的全能峰面积,然后按式(2)计算出各个标准源的刻度系数 C_{ji} 。

$$C_{ji} = \frac{\text{第 } j \text{ 种核素体标准源的活度 (Bq)}}{\text{第 } j \text{ 种核素体标准源的第 } i \text{ 个特征峰的全能峰面积 (计数/s)}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

那么被测样品的第 j 种核素的比活度 Q_j (Bq/kg) 为:

$$Q_j = \frac{C_{ji}(A_{ji} - A_{jib})}{W \cdot D_j} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: A_{ji} —— 被测样品第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰面积,计数/s;

A_{jib} —— 与 A_{ji} 相对应的光峰本底计数率,计数/s;

W —— 被测样品的净干重,kg;

D_j —— 第 j 种核素校正到采样时的衰变校正系数。

这种方法适用于有待测核素体标准源可以利用的情况。

8.2 由效率曲线求解样品中核素的比活度。根据效率刻度后的效率曲线或效率曲线的拟合函数求出某特定能量 γ 射线所对应的效率值,然后用式(4)计算核素的比活度 Q_j (Bq/kg):

$$Q_j = \frac{A_{ji} - A_{jb}}{P_{ji} \cdot \eta_i \cdot W \cdot D_j} \dots\dots\dots (4)$$

式中: η_i ——第 i 个 γ 射线特征峰所对应的效率值;

P_{ji} ——第 j 种核素发射第 i 个 γ 射线的几率。

A_{ji} 、 A_{jb} 、 W 和 D_j 的意义同 8.1 所述。

该方法适用于没有待测核素标准源而有效率曲线可利用的情况。

8.3 用逆矩阵法求解核素含量。土壤中天然放射性核素²³⁸U、²³²Th、²²⁶Ra、⁴⁰K 和裂变产物¹³⁷Cs 的比活度也可用逆矩阵法求解并能较准确地求出²³⁸U 含量。用该方法必须首先确定响应矩阵。确定响应矩阵的所有标准源核素必须包括待求样品中的全部待求核素。不同核素所选特征道区不得重合。特征道区选择原则为:

- 对于发射多种能量 γ 射线的核素,特征道区应该选择分支比最大的 γ 射线全能峰区;
- 如果几种能量的 γ 射线的发射几率差不多,那么就应选择其他核素 γ 射线的康普顿贡献少的能量高的 γ 射线峰区;
- 如果两种核素发射几率最大的 γ 射线峰重叠,那么其中一种核素就只能取其次要的 γ 射线作为特征峰;
- 特征道区宽度的选取是使多道分析器的漂移效应以及相邻峰的重叠保持最小。

正确选择特征道区是逆矩阵法解析 γ 能谱的基础。用逆矩阵求解土壤中放射性核素的比活度,一般各核素选用的特征道区为 92.6 keV(²³⁸U)、³⁵²keV 或 609.4 keV(²²⁶Ra)、238.6 keV 或 583.1 keV(²³²Th)、1 460.8 keV(⁴⁰K)和 661.6 keV(¹³⁷Cs)。在求得多种核素混合样品的 γ 谱中某一特征道区的净计数率后,样品中的 j 种核素的比活度 Q_j (Bq/kg)可计算如式(5):

$$Q_j = \frac{1}{WD_j} X_j = \frac{1}{WD_j} \sum_{i=1}^m a_{ij}^{-1} C_i \dots\dots\dots (5)$$

$j = 1, 2, \dots, m$

式中: a_{ij} —— j 种核素对第 i 个特征道区的响应系数;

C_i ——混合样品 γ 谱在第 i 个特征道区上的计数率;

X_j ——样品中第 j 种核素的活度, Bq。

W 、 D_j 的意义同 8.1。

逆矩阵法主要用于样品中核素成分已知而能谱又部分重叠的情况。在用 NaI(Tl) γ 谱仪分析土壤样品的场合,逆矩阵法及与其类似的方法常能给出较好结果。

8.4 用 8.1 或 8.2 的方法分析 γ 谱时,对²²⁶Ra 可选 352.0、609.4、1 120.4、1 764.7 keV,对²³²Th 可选 238.6、583.1、911.1、2 614.7 keV,它们的结果应在计数误差范围内一致。²²⁶Ra 和²³²Th 的比活度可由所选各特征光峰结果的平均值给出。

8.5 干扰和影响因素

在含复杂 γ 辐射体的混合物中测定一种核素时,其他核素的干扰程度由几个因素决定。如果多种核素从辐射计量角度可以认为是以近似相等的比例存在,那么在光峰不能完全分辨时,将呈现干扰,如果多种核素从辐射计量角度被认为以不相等的比例存在于混合物中,并且较高 γ 能量的核素占了优势,那么在解释 γ 谱中较低能量的小峰时存在严重的干扰。例如:铀系的主要 γ 射线是²³⁴Th 的 92.6 keV,然而钍系有一个 93.4 keV 的 X 射线,当被测样品钍核素含量高时则 93.4 keV 的 X 射线峰将对铀系的 92.6 keV 的峰产生严重干扰。谱仪系统的本底是另一重要干扰因素,另外样品的密度也影响分析结果。可采取重峰分析、屏蔽、扣本底、密度校正等措施来减少各种因素对结果的影响。

9 报告

9.1 报告土壤样品分析结果时应报告样品中活度超过探测限的所有核素的比活度及相应的计数标准差,并注明所采用的置信度(95%置信度)。其他如解谱误差、刻度误差等也需要在报告中注明。

9.2 样品计数标准差 S_0 可用式(6)计算:

$$S_0 = \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \dots\dots\dots (6)$$

式中: N_s ——全能峰或道区计数;

N_b ——相应的本底计数;

t_s ——样品计数时间;

t_b ——本底计数时间。

附录 A

γ 能谱分析中的逆矩阵法

(参考件)

在多种核素混合样品的 γ 能谱中,某一能峰特征道区的计数率除了该峰所对应的核素的贡献外,还叠加了发射更高能量 γ 射线核素的 γ 辐射的康普顿贡献,以及能量接近的其他同位素 γ 射线的光电峰贡献,因此混合 γ 辐射体的 γ 谱扣除空样品盒本底后,某一能峰道区的计数率应是各核素在该道区贡献的总和,即:

$$C_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} X_j \quad i = 1, 2, \dots, m \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中: j —— 混合样品中核素的序号;

i —— 特征道区序号;

m —— 混合样品所包含的全部核素种数;

C_i —— 混合样品 γ 谱在第 i 个特征道区上的计数率;

X_j —— 样品中第 j 种核素的未知强度;

a_{ij} —— 第 i 个特征道区对第 j 种核素的响应系数,可按式(A2)计算。

$$a_{ij} = \frac{\text{第 } j \text{ 种核素标准谱在第 } i \text{ 特征道区上的计数率}}{\text{第 } j \text{ 种同位素标准源的衰变数(活度)}} \quad \dots\dots\dots (A2)$$

式(A1)可写为:

$$X_j = \sum_{i=1}^m a_{ij}^{-1} C_i \quad j = 1, 2, \dots, m \quad \dots\dots\dots (A3)$$

由实验可测定响应矩阵 a_{ij} ,从而求得逆矩阵 a_{ij}^{-1} ,因此只需测得样品各个相应的特征道区的计数率就可计算出各种核素的活度。当土壤中含有且仅含有天然放射性核素和¹³⁷Cs 时通过 5 个特征道区的逆矩阵程序可同时求出土壤中²³⁸U、²³²Th、²²⁶Ra、⁴⁰K 和¹³⁷Cs 的活度。

附录 B

γ 能谱分析的探测下限

(参考件)

由于土壤中放射性核素的比活度一般来说很低,土壤中放射性核素的 γ 能谱分析是在很强的随机涨落的干扰存在情况下的弱放射性测量。一个 γ 能谱的探测下限(Lower Limit of Detection,或 LLD)是在给定置信度情况下该系统可以有把握探测到的最低活度。

探测下限可以近似表示为:

$$LLD \approx (K_\alpha + K_\beta) S_0 \quad \dots\dots\dots (B1)$$

式中： K_α ——与预选的错误判断放射性存在的风险几率(α)相应的标准正态变量的上限百分位数值；

K_β ——与探测放射性存在的预选置信度($1-\beta$)相应的值；

S_0 ——净样品放射性的标准偏差。

如果 α 和 β 值在同一水平上,则 $K_\alpha = K_\beta$,

$$\text{LLD} \approx 2 K S_0 \quad \dots\dots\dots (\text{B2})$$

如果总样品放射性与本底接近,则可进一步简化:

$$\text{LLD} \approx 2 \sqrt{2} K S_{\text{本底}} = \frac{2.83K}{t_0} \sqrt{N_0} \quad \dots\dots\dots (\text{B3})$$

式中： t_0 ——本底谱测量时间；

N_0 ——本底谱中相应于某一全能峰的本底计数。

对于不同的 α 值, K 值如表B1所列:

表 B1

α	$1-\beta$	K	$2\sqrt{2}K$
0.01	0.99	2.327	6.59
0.02	0.98	2.054	5.81
0.05	0.95	1.645	4.66
0.10	0.90	1.282	3.63
0.20	0.80	0.842	2.38
0.50	0.50	0	0

式(B3)中探测限是以计数率为单位的。考虑到核素特性、探测效率、用样量,即可把计数率转换成活度表示的探测下限。

附录 C

γ 射线发射几率大于1%的天然放射性核素表

(参考件)

表 C1

能量,keV	核素	几率, %	半衰期	产生方式
63.3	^{234}Th	3.9	L	^{238}U
74.8X	^{214}Pb	6.3	L	^{238}U
74.8X	^{212}Pb	10.7	L	^{232}Th
75.0X	^{208}Tl	1.3	L	^{232}Th
77.1X	^{214}Pb	10.7	L	^{238}U
77.1X	^{212}Pb	18.0	L	^{232}Th
84.4X	^{228}Th	1.2	L	^{232}Th
87.3X	^{214}Pb	4.8	L	^{238}U

续表 C1

能量, keV	核 素	几率, %	半衰期	产生方式
87.3X	²¹² Pb	8.0	<i>L</i>	²³² Th
90.0X	²²⁸ Ac	2.1	<i>L</i>	²³² Th
92.6D	²³⁴ Th	5.6	<i>L</i>	²³⁸ U
93.4X	²²⁸ Ac	3.5	<i>L</i>	²³² Th
99.6	²²⁸ Ac	1.3	<i>L</i>	²³² Th
105.0X	²²⁸ Ac	1.6	<i>L</i>	²³² Th
109.3X	²³⁵ U	1.4	$71 \times 10^7 a$	天然
129.1	²²⁸ Ac	2.5	<i>L</i>	²³² Th
143.3	²³⁵ U	10.5	$71 \times 10^7 a$	天然
163.4	²³⁵ U	4.8	$71 \times 10^7 a$	天然
185.7	²³⁵ U	54.0	$71 \times 10^7 a$	天然
186.0	²²⁶ Ra	3.6	$16.02 \times 10^3 a$	天然
205.3	²³⁵ U	4.7	$71 \times 10^7 a$	天然
209.5	²²⁸ Ac	4.1	<i>L</i>	²³² Th
238.6	²¹² Pb	45.0	<i>L</i>	²³² Th
241.0	²²⁴ Ra	4.0	<i>L</i>	²³² Th
241.9	²¹⁴ Pb	7.3	<i>L</i>	²³⁸ U
270.2	²²⁸ Ac	3.8	<i>L</i>	²³² Th
277.2	²⁰⁸ Tl	2.4	<i>L</i>	²³² Th
295.2	²¹⁴ Pb	18.7	<i>L</i>	²³⁸ U
300.6	²¹² Pb	3.4	<i>L</i>	²³² Th
328.0	²²⁸ Ac	3.3	<i>L</i>	²³² Th
338.5	²²⁸ Ac	12.3	<i>L</i>	²³² Th
352.0	²¹⁴ Pb	36.6	<i>L</i>	²³⁸ U
409.5	²²⁸ Ac	2.1	<i>L</i>	²³² Th
463.0	²²⁸ Ac	4.7	<i>L</i>	²³² Th
510.7	²⁰⁸ Tl	9.0	<i>L</i>	²³² Th
583.1	²⁰⁸ Tl	30.0	<i>L</i>	²³² Th
609.4	²¹⁴ Bi	45.0	<i>L</i>	²³⁸ U
665.6	²¹⁴ Bi	1.6	<i>L</i>	²³⁸ U
727.2	²¹² Bi	7.0	<i>L</i>	²³² Th
755.1	²²⁸ Ac	1.1	<i>L</i>	²³² Th
768.4	²¹⁴ Bi	5.0	<i>L</i>	²³⁸ U
771.9	²²⁸ Ac	1.7	<i>L</i>	²³² Th

续表 C1

能量, keV	核 素	几率, %	半衰期	产生方式
785.4	²¹² Bi	1.3	L	²³² Th
786.0D	²¹⁴ Bi	1.1	L	²³⁸ U
794.9	²²⁸ Ac	4.9	L	²³² Th
806.2	²¹⁴ Bi	1.2	L	²³⁸ U
835.6	²²⁸ Ac	1.8	L	²³² Th
860.1	²⁰⁸ Tl	4.7	L	²³² Th
904.1	²²⁸ Ac	1.0	L	²³² Th
911.1	²²⁸ Ac	29.0	L	²³² Th
934.1	²¹⁴ Bi	3.2	L	²³⁸ U
964.6	²²⁸ Ac	5.5	L	²³² Th
968.9	²²⁸ Ac	17.5	L	²³² Th
1 120.4	²¹⁴ Bi	15.2	L	²³⁸ U
1 155.3	²¹⁴ Bi	1.9	L	²³⁸ U
1 238.2	²¹⁴ Bi	5.9	L	²³⁸ U
1 281.1	²¹⁴ Bi	1.6	L	²³⁸ U
1 377.8	²¹⁴ Bi	4.8	L	²³⁸ U
1 401.7	²¹⁴ Bi	1.5	L	²³⁸ U
1 408.0	²¹⁴ Bi	2.5	L	²³⁸ U
1 459.2	²²⁸ Ac	1.2	L	²³² Th
1 460.8	⁴⁰ K	10.7	$1.3 \times 10^9 a$	天然
1 499.0D	²²⁸ Ac	2.1	L	²³² Th
1 509.5	²¹⁴ Bi	2.2	L	²³⁸ U
1 588.1	²²⁸ Ac	4.6	L	²³² Th
1 620.6	²¹² Bi	1.8	L	²³² Th
1 631.0T	²²⁸ Ac	3.4	L	²³² Th
1 661.5	²¹⁴ Bi	1.2	L	²³⁸ U
1 729.9	²¹⁴ Bi	2.9	L	²³⁸ U
1 764.7	²¹⁴ Bi	15.4	L	²³⁸ U
1 847.7	²¹⁴ Bi	2.2	L	²³⁸ U
2 118.9	²¹⁴ Bi	1.2	L	²³⁸ U
2 204.5	²¹⁴ Bi	4.9	L	²³⁸ U
2 448.0	²¹⁴ Bi	1.6	L	²³⁸ U
2 614.7	²⁰⁸ Tl	36.0	L	²³² Th

注：① 半衰期栏内，L表示长寿命天然放射性核素的子体。

② 能量栏内，D表示双线，T表示叁线，X表示X射线。