



中华人民共和国国家标准

GB/T 11743—2013
代替 GB/T 11743—1989

土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法

Determination of radionuclides in soil by gamma spectrometry

2013-12-31 发布

2014-12-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言 I

1 范围 1

2 仪器装置 1

3 γ 能谱仪的刻度 2

4 体标准源制备 3

5 样品制备 3

6 测量 3

7 γ 能谱分析方法 4

8 报告 6

附录 A (资料性附录) 能量刻度用单能和多能核素 7

附录 B (资料性附录) 常用的 γ 射线发射概率大于 1% 的天然放射性核素表 8

附录 C (资料性附录) γ 能谱分析中的逆矩阵法 9

附录 D (资料性附录) γ 能谱测量的探测下限 10

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 11743—1989《土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法》。

本标准与 GB/T 11743—1989 相比,主要技术变化如下:

- “比活度”修改为“活度浓度”;
- 删除了术语和定义;
- 修改了高纯锗 γ 能谱仪和 NaI γ 能谱仪的性能指标要求;
- 修改了能量刻度和效率刻度的能量范围;
- 修改了“ γ 能谱分析方法”中公式的表述;
- 删除了计数统计标准差,增加了计数不确定度和扩展不确定度;
- 增加了低于仪器测量探测下限时表述方法;
- 增加了附录“能量刻度用单能和多能核素”;
- 删除了附录“常用的 γ 射线发射概率大于 1% 的天然放射性核素表”中部分核素;
- 修改了附录“ γ 能谱分析中的逆矩阵法”中公式的表述。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准由中华人民共和国卫生部解释。

本标准起草单位:中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所、新疆维吾尔自治区疾病预防控制中心、包钢集团公司劳动卫生职业病防治研究所。

本标准主要起草人:徐翠华、张庆、王玉文、赵如意、任天山、张京、李文红。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 11743—1989。

土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法

1 范围

本标准规定了实验室用 γ 能谱仪分析土壤中放射性核素活度浓度的常规方法。
本标准适用于土壤中 γ 放射性核素的分析。

2 仪器装置

2.1 γ 能谱仪

2.1.1 探测器

2.1.1.1 碘化钠[NaI(Tl)]探测器

应用尺寸不小于 $\phi 7.5\text{ cm} \times H 7.5\text{ cm}$ 的圆柱形 NaI(Tl)探测器测量土壤样品。优先选用低钾 NaI(Tl)晶体和低噪声光电倍增管。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 光峰的分辨力应优于 9%。

2.1.1.2 半导体探测器

应根据 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。测量土壤样品可优先采用单开端同轴高纯锗探测器,其对 ^{60}Co 1 332.5 keV γ 射线的能量分辨力(FWHM)应优于 2.5 keV,相对于 $\phi 7.5\text{ cm} \times H 7.5\text{ cm}$ (3"×3")NaI(Tl)探测器的相对效率不低于 20%。

2.1.2 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 $>13\text{ cm}$,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,内屏蔽从外向里依次衬有厚度 $\geq 1.6\text{ mm}$ 的镭或锡、 $\geq 0.4\text{ mm}$ 的铜以及 2 mm~3 mm 的有机玻璃,以减少能量为 72 keV~95 keV 的 Pb 特征 X 射线的影响。如:可由 0.4 mm 的铜、1.6 mm 的镭及 2 mm~3 mm 厚的有机玻璃等组成。屏蔽室应有便于取、放样品的门或窗。

2.1.3 高压电源

应有保证探测器稳定工作的高压电源,其相对纹波电压不大于 $\pm 0.01\%$,对半导体探测器电压应在 0 V~ $\pm 5\,000\text{ V}$, $1\text{ }\mu\text{A}$ ~ $100\text{ }\mu\text{A}$ 范围内连续可调,不能有间断点。

2.1.4 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。

2.1.5 脉冲高度分析器

NaI(Tl)谱仪的道数应不少于 512 道,对于高纯锗 γ 能谱仪其道数应不少于 8 192 道。

2.1.6 计算机系统

要求与整套谱仪系统硬件相匹配,并已安装适合整套谱仪系统的获谱、解谱软件,以及配套输出终

端,如打印机等。

2.2 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:容器底部直径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、无人工放射性污染的材料制成,如 ABS(丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物)树脂或聚乙烯。

3 γ 能谱仪的刻度

3.1 能量刻度

3.1.1 用已知核素的刻度源刻度 γ 能谱系统

能量刻度范围应从 40 keV~2 000 keV。适用于能量刻度的单能和多能核素参见附录 A。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。高纯锗 γ 能谱仪的能量非线性绝对值不应超过 0.5%,NaI(Tl) γ 能谱仪的能量非线性绝对值不应超过 5%。

3.1.2 能量和道址关系的变化

若能量刻度曲线的斜率和截距的变化绝对值不超过 0.5%,可利用已有的刻度数据,否则应重新刻度。 γ 能谱仪的稳定性越好,能量刻度变化的可能性就越小。

3.2 效率刻度

3.2.1 效率刻度体标准源

对于一般土壤样品测量用铀、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。对于某些涉及长寿命人工放射性核素 ^{137}Cs 的测量,还应另外制备 ^{137}Cs 体标准源备用。

3.2.2 效率刻度曲线

当级联和跨越效应可忽略, γ 射线全吸收峰探测效率是 γ 射线能量的函数。求出若干个不同能量单能 γ 射线全吸收峰探测效率后可在坐标纸上做出探测效率与 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得到效率曲线。在 40 keV~2 000 keV 范围内用 n 次对数多项式拟合可达到满意的效果,表达式见式(1):

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

式中:

ϵ ——实验 γ 射线全吸收峰效率值;

a_i ——拟合常数;

E_γ ——相应的 γ 射线能量,单位为千电子伏(keV)。

效率刻度的相对标准不确定度应小于 5%。

4 体标准源制备

4.1 体标准源要求

γ 能谱仪效率刻度用的体标准源由模拟基质加特定核素的标准溶液或标准矿粉均匀混合后制成,应满足均匀性好、核素活度准确、稳定、密封等要求。

4.2 模拟基质

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 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ 的土壤样品的体标准源以一定比例的氧化铝和二氧化硅作为模拟基质。

4.3 体标准源活度

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

4.4 体标准源密封

制备好的铀、镅体标准源应放入样品盒中密封 3 周~4 周,使铀镅及其短寿命子体达到平衡后再使用。

4.5 体标准源的不确定度

体标准源活度的总不确定度应在 5% 以内。

5 样品制备

剔除杂草、碎石等异物的土壤样品经 100°C 烘干至恒重,压碎过筛(40 目~60 目),称重后装入与刻度 γ 能谱仪的体标准源相一致的样品盒中,密封、放置 3 周~4 周后测量。

6 测量

6.1 本底测量

应测量模拟基质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质本底计数,土壤样品的全能峰计数应扣除相应空样品盒本底计数。

6.2 体标准源测量

测量体标准源时,其相对探测器的位置应与测量土壤样品时相同。

6.3 测量时间及测量计数不确定度

测量时间根据被测体标准源或样品的强弱而定。体标准源的测量不确定度应小于 5%。土壤样品中放射性核素活度的扩展不确定度(包含因子为 2)应满足:铀小于 20%,镅、钍、钾小于 10%, ^{137}Cs 小于 15%。

7 γ 能谱分析方法

7.1 相对比较法

相对比较法适用于有待测核素体标准源可利用情况下样品中放射性核素活度浓度的分析。

利用多种计算机解谱方法,如:总峰面积法、函数拟合法、逐道最小二乘拟合法等,计算出体标准源和样品谱中各特征峰的全能峰净面积。体标准源中第 j 种核素的第 i 个特征峰的刻度系数 C_{ji} 见式(2)。

$$C_{ji} = \frac{A_j}{Net_{ji}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_j ——体标准源中第 j 种核素的活度,单位为贝可(Bq);

Net_{ji} ——体标准源中第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰净面积计数率,单位为每秒计数(计数/s)。

被测样品中第 j 种核素的活度浓度 Q_j 见式(3):

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

式中:

Q_j ——被测样品中第 j 种核素的活度浓度,单位为贝可每千克(Bq/kg);

A_{ji} ——被测样品第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰净面积计数率,单位为每秒计数(计数/s);

A_{jib} ——与 A_{ji} 相对应的特征峰本底净面积计数率,单位为每秒计数(计数/s);

W ——被测样品净重,单位为千克(kg);

D_j ——第 j 种核素校正到采样时的衰变校正系数。

7.2 效率曲线法

效率曲线法适用于已有效率刻度曲线可利用求被测样品中放射性核素的活度浓度。

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 η_i ,被测样品中第 j 种核素的活度浓度 Q_j 见式(4)。

$$Q_j = \frac{A_{ji} - A_{jib}}{P_{ji}\eta_i WD_j} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

η_i ——第 i 个 γ 射线全吸收峰所对应的效率值;

P_{ji} ——第 j 种核素发射第 i 个 γ 射线的发射概率,常用的 γ 射线发射概率大于 1% 的天然放射性核素表参见附录 B;

A_{ji} ——被测样品第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰净面积计数率,单位为每秒计数(计数/s);

A_{jib} ——与 A_{ji} 相对应的特征峰本底净面积计数率,单位为每秒计数(计数/s);

W ——被测样品净重,单位为千克(kg);

D_j ——第 j 种核素校正到采样时的衰变校正系数。

7.3 γ 能谱分析的逆矩阵法

7.3.1 适用条件

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。用 NaI(Tl) γ 能谱仪分析土壤样品中天然放射性核素 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 和人工放射性核素 ^{137}Cs 的活度浓度可用逆矩阵法。

7.3.2 原则

逆矩阵法应先确定响应矩阵,确定响应矩阵的体标准源应包括待测样品中的全部待求核素,且与待测样品有相同的几何和相近的机体组成,不同核素所选特征峰道区不能重合,正确选择特征峰道区是逆矩阵法解析 γ 能谱的基础,特征峰道区选择原则为:

- 对于发射多种能量 γ 射线的核素,特征峰道区应选择发射概率最大的 γ 射线全能峰道区;
- 若几种能量的 γ 射线的发射概率接近,应选择其他核素 γ 射线的康谱顿贡献少、能量高的 γ 射线特征峰道区;
- 若两种核素发射概率最大的 γ 射线特征峰道区重叠,其中一种核素只能取其次要的 γ 射线特征峰;
- 特征峰道区宽度的选取应使多道分析器的漂移效应以及相邻峰的重叠保持最小。

7.3.3 选用的特征峰道区

用逆矩阵求解土壤中放射性核素的活度浓度,各核素选用的特征峰道区可为 92.6 keV(^{238}U)、352 keV 或 609.4 keV(^{226}Ra)、238.6 keV 或 583.1 keV 或 911.1 keV(^{232}Th)、1 460.8 keV(^{40}K)和 661.6 keV(^{137}Cs)。

7.3.4 计算方法

当求得多种核素混合样品的 γ 能谱中某一特征峰道区的净计数率后,样品中的第 j 种核素的活度浓度 Q_j 见式(5):

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

式中:

a_{ij} ——第 j 种核素对第 i 个特征峰道区的响应系数;

C_j ——混合样品 γ 能谱在第 i 个特征峰道区上的计数率,单位为每秒计数(计数/s);

X_j ——样品中第 j 种核素的活度,单位为贝可(Bq);

W ——被测样品净重,单位为千克(kg);

D_j ——第 j 种核素校正到采样时的衰变校正系数。

详细的计算方法参见附录 C。

7.4 干扰和影响因素

7.4.1 γ 射线能量相近的干扰

当两种或两种以上核素发射的 γ 射线能量相近,全能峰重叠或不能完全分开时,彼此形成干扰;在核素的活度相差很大或能量高的核素在活度上占优势时,对活度较小、能量较低的核素的分析也带来干扰。数据处理时应尽量避免利用重峰进行计算以减少由此产生的附加分析不确定度。如:铀系的主要 γ 射线是 ^{234}Th 的 92.6 keV,钍系有一个 93.4 keV 的 X 射线,当被测样品钍核素含量高时,93.4 keV 的 X 射线峰将对铀系的 92.6 keV 的峰产生严重干扰。

7.4.2 曲线基底和斜坡基底干扰

复杂 γ 能谱中,曲线基底和斜坡基底对位于其上的全能峰分析构成干扰。只要有其他替代全能峰,就不应利用这类全能峰。

7.4.3 级联加和干扰

级联 γ 射线在探测器中产生级联加和现象。增加样品(或刻度源)到探测器的距离,可减少级联加和的影响。

7.4.4 全谱计数率限制

应将全谱计数率限制到小于 2 000 计数/s,使随机加和损失降到 1% 以下。

7.4.5 密度差异

应使效率刻度源的密度与被分析样品的密度相同或尽量接近,以避免或减少密度差异的影响。

8 报告

8.1 报告格式

报告土壤样品分析结果时应报告样品中活度超过探测下限的所有核素的活度浓度及相应的不确定度。

8.2 计数不确定度

由统计计数引起的不确定度 μ 见式(6):

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

式中:

N_s ——全能峰净面积计数;

t_s ——样品测量时间,单位为秒(s);

N_b ——相应全能峰的本底净面积计数;

t_b ——本底测量时间,单位为秒(s)。

8.3 扩展不确定度

测量结果的扩展不确定度包括:A类不确定度(μ_A),由 μ 贡献;B类不确定度(μ_B),主要由刻度源的不确定度贡献。扩展不确定度 U 由式(7)计算:

$$U = k \sqrt{\mu_A^2 + \mu_B^2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

k ——包含因子,一般取 2,相应置信度约为 95%。

8.4 低于仪器测量探测下限的报告

在报告低活度浓度土壤样品分析结果时,常遇到低于仪器探测下限的情况,这种情况下,只需要把结果表示为“小于探测下限”,探测下限的计算方法参见附录 D。

附 录 A
(资料性附录)
能量刻度用单能和多能核素

适用于能量刻度的常用单能和多能核素见表 A.1。

表 A.1 能量刻度用单能和多能核素

核素	半衰期	γ 射线能量 keV	γ 射线发射概率 %
^{210}Pb	22.3 a	46.5	4.25
^{241}Am	432.6 a	59.54	35.78
^{109}Cd	461.4 d	88.03	3.626
^{57}Co	271.80 d	122.1	85.51
^{141}Ce	32.508 d	145.4	48.29
^{51}Cr	27.703 d	320.1	9.87
^{137}Cs	30.018 a	661.7	84.99
^{54}Mn	312.13 d	834.84	99.974 6
^{22}Na	2.602 7 a	1 274.54	99.940
^{88}Y	106.626 d	898.0	93.90
		1 836.1	99.32
^{60}Co	5.271 a	1 173.2	99.85
		1 332.5	99.982 6
^{152}Eu	13.522a	121.8	28.41
		344.3	26.59
		964.1	14.50
		1 112.1	13.41
		1 408.0	20.85

附录 B
(资料性附录)

常用的 γ 射线发射概率大于 1% 的天然放射性核素表

常用的 γ 射线发射概率大于 1% 的天然放射性核素表见表 B.1。

表 B.1 常用的 γ 射线发射概率大于 1% 的天然放射性核素表

核素	能量 keV	发射概率 %	半衰期	产生方式
^{234}Th	63.3	4.8(7)	L	^{238}U 衰变
^{235}U	143.8	10.96(14)	703.8(5)E6a	天然衰变
^{235}U	185.7	57.2(8)	703.8(5)E6a	天然衰变
^{226}Ra	186.2	3.533(21)	1 600(7)a	天然衰变
^{212}Pb	238.6	43.6(3)	L	^{232}Th 衰变
^{224}Ra	241.0	4.12(4)	L	^{232}Th 衰变
^{208}Tl	277.4	6.6(3)	L	^{232}Th 衰变
^{214}Pb	295.2	19.3(2)	L	^{238}U 衰变
^{212}Pb	300.1	3.18(13)	L	^{232}Th 衰变
^{228}Ac	338.3	11.3(3)	L	^{232}Th 衰变
^{214}Pb	351.9	37.6(4)	L	^{238}U 衰变
^{208}Tl	583.2	85.0(3)	L	^{232}Th 衰变
^{214}Bi	609.3	46.1(15)	L	^{238}U 衰变
^{212}Bi	727.3	6.74(12)	L	^{232}Th 衰变
^{208}Tl	860.6	12.5(1)	L	^{232}Th 衰变
^{228}Ac	911.2	26.6(7)	L	^{232}Th 衰变
^{228}Ac	969.0	16.2(4)	L	^{232}Th 衰变
^{214}Bi	1 120.3	15.1(2)	L	^{238}U 衰变
^{40}K	1 460.82	10.66(13)	1.265(13)E9a	天然衰变
^{212}Bi	1 620.7	1.51(3)	L	^{232}Th 衰变
^{214}Bi	1 764.5	15.4(2)	L	^{238}U 衰变

注：圆括号中数值为前面相应数据的不确定度，其不确定度值参照圆括号前数值按照最后一位小数点对齐原则给出，如：4.8(7)表示 4.8 ± 0.7 ； L 表示该核素的半衰期取其母体核素的半衰期；当由能量为 583.2 keV 的 ^{208}Tl 来计算母体 ^{232}Th 活度时，应将其发射概率乘以 0.36。

附 录 C
(资料性附录)
γ 能谱分析中的逆矩阵法

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 能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[见式(C.1)]。

$$C_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} X_j \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

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 能谱在第 i 个特征峰道区上的计数率,单位为每秒计数(计数/s);

X_j ——样品中第 j 种核素的未知活度;

a_{ij} ——第 i 个特征峰道区对第 j 种核素的响应系数,见式(C.2)。

$$a_{ij} = \frac{Net_{ji}}{A_j} \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

Net_{ji} ——第 j 种核素标准谱在第 i 特征道区上的计数率,单位为每秒计数(计数/s);

A_j ——第 j 种同位素标准源的放射性活度,单位为贝可(Bq)。

由式(C.1),样品中第 j 种核素的活度 X_j 可用(C.3)计算:

$$X_j = \sum_{i=1}^m a_{ij}^{-1} C_i \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

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个特征峰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 D
(资料性附录)
γ 能谱测量的探测下限

探测下限(LLD)可近似表示为式(D.1):

$$LLD \cong (K_{\alpha} + K_{\beta})\sigma \quad \text{.....(D.1)}$$

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;

σ ——净样品放射性的标准偏差。

如果 α 和 β 值在同一水平上,则 $K_{\alpha}=K_{\beta}=K$,见式(D.2):

$$LLD \cong 2K\sigma \quad \text{.....(D.2)}$$

若总样品放射性与本底接近,则可进一步简化,见式(D.3):

$$LLD \cong \frac{2.83K}{t_b} \sqrt{N_b} \quad \text{.....(D.3)}$$

式中:

t_b ——本底谱测量时间,单位为秒(s);

N_b ——本底谱中相应于某一全能峰的本底计数。

式(D.3)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。

对于不同的 α 值, K 值见表 D.1。

表 D.1 α 、 K 值表

α	$1-\beta$	K	$2\sqrt{2}K$
0.01	0.99	2.326	6.58
0.02	0.98	2.082	5.89
0.05	0.95	1.645	4.65
0.10	0.90	1.282	3.63
0.20	0.80	0.877	2.48
0.50	0.50	0	0