

ORTEC GEM70P4-95 P 型高纯锗 γ 谱仪的标定

杨会丽 陈 杰

(中国地震局地质研究所 地震动力学国家重点实验室 北京 100029)

摘要 高纯锗 γ 谱仪是释光/ESR 测年中环境剂量率测量的重要方法之一,其标定(能量和效率刻度)是一项重要的基础性工作。利用中国剂量科学研究院提供的 U/Th/Ra/K 等标样,标定了本实验室的 ORTEC GEM70P4-95 P 型高纯锗 γ 谱仪。选择不同类型的样品,进行了测量时间长短对实验结果影响的实验,结果显示在测量时间达到 8 h 即可满足要求;另外同时进行了高纯锗 γ 谱仪与 ICP-MS 比对测量,两种方法测量结果在误差范围内完全一致,说明标定结果是可靠和准确的,此仪器可以广泛应用于释光/ESR 测年环境剂量率的测量中。

关键词 高纯锗 γ 谱仪,放射性核素,环境剂量率,标定

中图分类号 TL817+.2

环境剂量率的准确测量是释光/ESR测年的关键之一^[1-3]。高纯锗 γ 谱仪具有分辨率高、仪器稳定性好、测量能谱范围宽的特点,可以同时测量多种核素、测量效率高等优点,还可以检验放射性核素在地质环境中是否达到平衡,是环境剂量率测量的重要手段之一,在国外已被不少实验室所应用^[4]。

Murry (1981)曾在其博士论文中设计和标定了一台低水平高效率的高纯锗 γ 谱仪,并利用此谱仪作为一种便利的手段来检验考古点 U^{238} 和 Th^{232} 衰变系的平衡性。Hossain等(2002)曾对其使用的高纯锗 γ 谱仪进行了标定,并采用高纯锗 γ 谱仪、NaI(Tl) γ 谱仪、厚源 α 计数仪、中子活化等不同方法对比测量了黄土样品的环境剂量率。但国内释光/ESR实验室在这方面的应用研究却很少。

中国地震局地质研究所释光年代学实验室于2011年购置并安装了1台 ORTEC GEM70P4-95 P 型高纯锗 γ 谱仪,其标定是一项重要的基础性工作^[4]。在丹麦 Risoe 释光实验室 Murray 教授指导下,我们于2011年11月利用中国剂量科学研究院提供的 U/Th/Ra/K 等标样对仪器进行了标定,采用内矩阵法求得样品中天然放射性核素 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 的含量;对样品测量时间长短进行了对比,并选取12个样品,分别用高纯锗 γ 谱仪和 ICP-MS 方法进行了比对测量来检验仪器标定的可靠性。

1 实验仪器、测量样品盒与样品

1.1 实验仪器

本实验室 GEM70P4-95 高纯锗 γ 能谱仪为美国 ORTEC 公司产品,测量探头直径为 95mm,对 ^{60}Co 1.332MeV 能量分辨率 1.9 keV,对 ^{57}Co 122MeV 峰能量分辨率 0.9 keV,相对探测效率 75%,峰康比为 76:1。在本实验室环境下,铅室本底在 20KeV 至 3MeV 范围内,积分本底小于 0.5cps。

1.2 测量样品盒

测量样品盒应尽量与高纯锗 γ 谱仪探头大小一致,并且密封性较好,以防止氦逃逸。丹麦 riso 释光实验室采用蜡封样品方法,将样品和蜡按照 1:10~2:10 的比例充分混合均匀,借助于马琳杯或者圆柱杯模具,将样品制成马琳杯或圆柱形状供测量使用。本实验室采用中国剂量科学研究院电离辐射剂量科学研究所制作的圆柱形塑料样品盒,盒内径为 7.5 cm、高 5 cm,壁厚 2mm,样品盒盖顶部有一密封橡皮圈、盒盖与盒身间通过螺纹密封。该样品盒采用盒内装满水进行了本底测量,每种核素积分本底均小于 0.02 cps。

地震动力学国家重点实验室自主研究课题(编号 LED2010A04)、国家自然科学基金项目(编号 41272195) 和国家国际科技合作计划项目(编号 2008DFA20860)共同资助

第一作者:杨会丽,女,1982年生,现为中国地震局地质研究所博士研究生,构造地质学专业

通讯作者:陈 杰, E-mail: chenjie@ies.ac.cn

收稿日期:2012-09-06,修回日期:2012-10-10

1.3 样品

1.3.1 标定用参考样品

放射性核素产生的伽玛光子照射到高纯锗材料时产生光电效应而损失其能量，同时产生电信号，经过数字化谱仪处理和分析后即可得到用作定量分析的相关数据或谱图，依据谱图中能量峰的位置确定放射性核素的种类，而根据每个核素峰面积及其对应核素的探测效率确定核素的含量。要想确定核素的种类和活度（含量）必须对仪器进行准确的能量和效率刻度。标定所用参考样品是从中国剂量科学研究所电离辐射剂量科学研究所购买装于上述样品盒的 U、Ra、Th、K 标样 ZB001、ZB002、ZB003、ZB004。此外，本实验室还选取了丹麦 Riso 国家实验室提供的 U（含有子体 Ra-226）标样经与高纯度人工石英砂充分混合后装盒密封(编号为 ZB005)，而高纯度人工硫酸钾则直接装盒密封(编号为 ZB006)。表 1 给出了所采用标样的活度及活度浓度。

表 1 本实验室所用的能量效率刻度源

Table 1 The standard samples used for calibration in our laboratory.

实验室 编号 No.	核素 Radionuclide	质量 Mass/g	活度 Activity /Bq	活度浓度 Activity concentration /Bq·kg ⁻¹
ZB001	U-238	326	677	2077
ZB002	Ra-226	334	940	2814
ZB003	Th-232	332	216	651
ZB004	K-40	344	855	1934
ZB005	U-238	370	180	486
ZB006	K-40	442	6363	14396

1.3.2 与 ICP-MS 方法对比样品

为了检验本实验室高纯锗 γ 谱仪标定的准确和可靠性，选取基岩样品和第四纪松散沉积物共 12 个样品，分别用高纯锗 γ 谱仪和 ICP-MS 方法进行了测量对比。其中基岩样品通过粉碎机碎至小于 60 目；沉积物样品在实验室烘箱内烘干后，磨碎至小于 60 目。取出约 20 克样品寄送至澳大利亚 Perth 市的 intertek Genalysis Laboratory 实验室用 ICP-MS 方法测量，我们同时送了 4 个复样，以检验该实验室测量的可靠性。

剩余样品分别装入上述样品盒内，均压实至盒内样品不能晃动为止，然后用透明胶带密封，以防止氡逃逸。由于 ^{238}U 衰变系中第一个子体 ^{234}Th 半衰期为 24 天，样品封盒后应放置至少 24 天使铀、镭及它们的短寿命子体达到平衡后用本实验室高纯锗 γ 谱仪测量^[4,5]。

2 结果与讨论

2.1 能量和效率刻度

2.1.1 能量刻度

用上述含有已知活度的核素刻度源来刻度 本实验室 γ 谱系统的能量响应，完成能量刻度后才能直接从谱线中读取核素的种类。根据 Murry 的建议，将 $^{235}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ 核素中能量峰为 186 keV 的子体核素设定于 483 道， ^{232}Th 衰变子体能量峰 911 keV 的核素 (^{228}Ac) 设定于 2369 道，谱仪系统通过线性内插，将道数转换成能量，完成仪器的能量刻度（图 1）。每次计算峰面积积分时要检查以上两个能量峰是否位于设定的通道上，若有道的漂移，需将漂移的峰谱线矫正至设定位置后再进行积分计算^[6]。

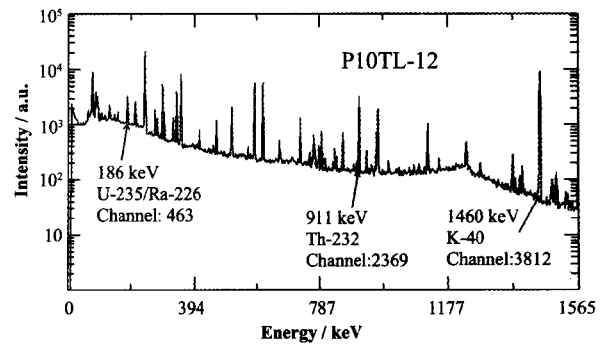


图1 经过能量刻度后样品P10TL-12的谱线

Fig.1 The calibrated energy spectrum.

2.1.2 效率刻度

对于高纯锗 γ 谱仪而言，不同能量范围的射线，其被探测到的效率是不一样的，不同仪器其核素探测效率也有差别，不同实验室测量所用样品盒的材质、几何形状不同，只有经过准确的效率刻度后才能计算每种核素的活度，因此需要对本实验室仪器所探测到的不同能量射线探测效率进行刻度。用铀、镭、钍、钾的体标准源进行效率刻度，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。

对上述中国剂量科学研究所的 4 个标样测量 48 小时后，对其铀、镭、钍、钾的谱线中子体进行全能峰积分后扣除本底，再除以测量时间，即为每种核素及其子体单位质量单位活度下的计数率^[4,7]，表 2 给出了本实验室高纯锗 γ 谱仪效率刻度后不同能量峰下核素的探测效率。完成效率刻度后可以对任一谱线中不同核素进行活度计算，核素的计数率除以其探测效率即可得到其对应核素活度。

表 2 本实验室高纯锗γ谱仪不同能量峰下核素探测效率
Table 2 The calibrated detection efficiency of the different energy peak.

	核素及能量 Radionuclide and energy	不同能量峰下	误差
		核素探测效率	Error
		Radionuclide detection intensity (cts/ks per Bq/kg)	(cts/ks per Bq/kg)
U-238	U-235 (186keV)	0.0395	0.001
衰变系	Th-234(63keV)	0.019	0.0007
	Pa-234(1001keV)	0.0055	0.0003
	Ra-226 (186keV)	0.0617	0.0009
U-238	Ra-226 (186keV)	0.0617	0.0009
decay series	Pb-214 (242keV)	0.1048	0.0017
	Pb-214 (295keV)	0.2375	0.0037
	Pb-214 (352keV)	0.4264	0.0065
	Bi-214 (609keV)	0.3405	0.0052
	Pb-210 (46keV)	0.0034	0.0005
Th-232	Ac-228 (338keV)	0.1216	0.0019
衰变系	Ac-228 (911keV)	0.1609	0.0025
	Ac-228 (969keV)	0.1239	0.0019
Th-232	Ra-224 (241keV)	0.0565	0.001
decay series	Pb-212 (239keV)	0.5934	0.009
	Tl-208 (583keV)	0.2149	0.0033
K-40 衰变	K-40 (1461keV)	0.0478	0.0007
K-40 decay			

2.2 测量时间的确定

高纯锗 γ 谱仪测量时间越长，统计误差越小，峰型越好^[5,8]。为提高测量精度和测量效率，我们对典型第四纪松散沉积物样品 LED11-210 和基岩样品 BLK11-1 进行了在不同测量时间长度下（0.5、1、2、4、6、8、13.2、24 h）的对比实验。从图 2 可见，随着测量时间的增长，测量误差明显减小，测量时间大于 8 个小时，核素的活度基本上无变化，所以我们认为测量时间达到 8 个小时即可以满足测量要求，同时也说明我们的仪器是稳定的，且具有可重复性。

2.3 本实验室高纯锗γ谱仪仪器的稳定性和可重复性

为了检验本实验室高纯锗 γ 谱仪的稳定性和可重复性，我们选取了 2 个放射性平衡的样品，进行了封盒后放置不同时间后的测量（放置时间均大于 24 天）。结果（表 3）说明本实验仪器的测量结果是可重复的，仪器稳定性也很好。

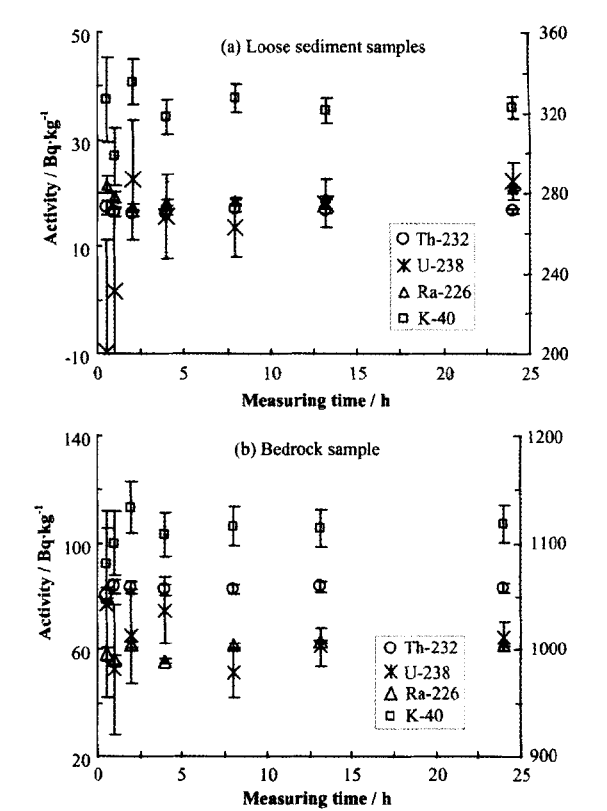


图 2 不同长度测量时间下核素的活度 (a)松散沉积物样品 LED11-210, (b)基岩样品 BLK11-1

Fig. 2 The nuclide activity using different measuring time.

表 3 不同时间测量样品结果对比(Bq·kg⁻¹)
Table 3 The samples compared results in different time measure(Bq·kg⁻¹).

	U-238	Ra-226	Th-232	K-40
LED11-210 ^a				
87 天 ^b	16.8±2.5	15.0±0.3	15.8±0.2	282.1±4.9
87 days				
310 天	14.0±3.2	15.0±0.3	15.8±0.3	281.0±5.4
310 days				
LED11-310				
39 天	19.1±3.2	20.0±0.3	22.8±0.3	458.2±7.6
39 days				
177 天	22.1±4.1	20.8±0.4	23.0±0.3	453.5±8.2
177 days				

注：a：样品编号；b：放置时间（封盒至测量间隔时间）
Note: a: sample number; b: standing time (sealed box to the measurement interval)

2.4 与 ICP-MASS 测量结果的对比

澳大利亚 intertek Genalysis Laboratory 实验室采用 4A/ ICP-MS(4 酸溶解后电感耦合等离子体质谱)方法测量 U/Th 含量, 4A/ICP-OE (4 酸溶解后电感耦合等离子体光谱) 方法测量 K 含量, 在此统一

称为 ICP-MS 法。此方法测量精度较高, K 的精度可以达 20 ppm, U/Th 的精度可达 0.01ppm。表 3 给出了 12 个样品两种方法的测量结果。送澳大利亚实验室的 4 个复样在 1 个标准偏差内一致, 表明该实验室的 ICP-MS 测量结果是可靠的和可重复的。

表 4 高纯锗 γ 谱仪与 ICP-MS 测量结果对比

Table 4 Comparison of measured and calculated results using the Ge γ -ray spectrometer and ICP-MS.

样品编号 No.	岩性 Lithology	U / 10^{-6}		Th / 10^{-6}		K / %		Ge-ray SS/ICP-MS 法		
		Ge-ray SS	ICP-MS	Ge-ray SS	ICP-MS	Ge-ray SS	ICP-MS	U	Th	K
P10TL-2	片麻岩 Gneiss	6.50	6.34	29.40	31.01	4.08	4.23	1.03	0.95	0.96
P10TL-4	片麻岩 Gneiss	6.56	7.06	28.36	27.28	4.30	4.18	0.93	1.04	1.03
P10TL-8	片麻岩 Gneiss	11.68	11.30	45.50	47.12	3.94	4.02	1.03	0.97	0.98
P10TL-12	片麻岩 Gneiss	14.40	15.24	37.66	38.34	4.05	3.90	0.94	0.98	1.04
P10TL-16	片麻岩 Gneiss	12.93	12.13	38.37	37.06	4.29	4.14	1.07	1.04	1.04
P10OE-6	片岩 Schist	4.93	5.07	25.86	25.26	2.62	2.72	0.97	1.02	0.97
BLK11-1	片岩 Schist	1.84	1.88	6.07	6.20	1.43	1.40	0.98	0.98	1.02
BLK11-2	片岩 Schist	3.72	3.73	21.27	21.52	3.33	3.21	1.00	0.99	1.04
P10OE-7	片岩 Schist	0.97	0.95	2.96	2.81	0.09	0.11	1.02	1.05	0.85
11-127	第四纪松散堆积物 Quaternary deposits	0.95	1.02	4.43	4.10	1.34	1.29	0.94	1.08	1.04
11-210	第四纪松散堆积物 Quaternary deposits	1.44	1.31	4.77	4.61	1.07	1.01	1.10	1.04	1.06
11-310	花岗岩 Granite	4.54	4.60	22.13	24.38	3.83	3.87	0.99	0.91	0.99
平均 Average								1.00	1.00	1.00
SD								0.05	0.05	0.06

注: Ge-ray SS代表本实验高纯锗 γ 谱仪测量结果 Ge-ray SS on behalf of the high-purity Ge γ -spectrometer results

表 4 中两种测量结果的比值均为 1 或接近 1, 一致很好, 表明本实验室高纯锗 γ 谱仪的标定是可靠的, 测量结果是准确的。其中样品 P10OE-7 的 K 含量两方法差别较大, 原因是此样品 K 含量低, 小于 0.1%导致相对误差稍大, 在这种情况下, ICP-MS 方法精度更高。

另外在进行高纯锗 γ 谱仪分析计算时, 可以根据母体 ^{238}U 元素和子体 ^{226}Ra 元素活度, 来判断样品在地质历史时期内衰变的平衡性, 如果 ^{238}U 元素活度与 ^{226}Ra 元素活度基本一致, 说明此样品是处于放射性平衡状态; 但如果 ^{238}U 元素活度高于 ^{226}Ra 元素活度, 此样品可能存在 ^{238}U 的富集; 反之, 可能有 ^{238}U 的丢失。本批测量的 12 个样品放射性衰变均处于平衡体系中。

3 结论

对本实验室 ORTEC GEM70P4-95 P 型高纯锗 γ 谱仪的测量本底、测量条件 (如样品盒本底与测量时间)、仪器稳定性进行了检测。用标样分别进行了

能量刻度和效率刻度, 并与 ICP-MS 方法进行了比测。结果表明, 本实验室高纯锗 γ 谱仪和所选用样品盒测量本底极低; 测量时间越长, 误差越小, 但达到 8 个小时即可满足测量要求; 本仪器经标定后的测量结果与 ICP-MS 结果在误差范围内完全一致, 说明标定结果是可靠的, 而且具有很好的稳定性和可重复性。此外本仪器能同时测量多种放射性核素, 根据母体和子体的活度, 可以判断放射性衰变是否平衡。

致谢 丹麦 risoe 释光实验室 Andrew Murry 教授亲自指导仪器标定并提供计算软件; 中国科学院地质与地球物理研究所顾兆炎研究员指导数据计算; 中国计量科学研究院电离辐射剂量科学研究所梁珺成帮助测量标样, 在此一并表示衷心感谢!

参考文献

- 1 Chiozzi P, Pasquale V, Verdoya M, *et al.* Practical applicability of field γ -ray scintillation spectrometry in geophysical survey[J]. *Applied Radiation Isotopes*, 2000, **53**(1-2): 215–220
- 2 Corte D F, Hossain S M, Jovanovic S, *et al.* Introduction of Marinelli effective solid angles for correcting the calibration of NaI(Tl) field gamma-ray spencrometer in TL/OSL dating[J]. *Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 257. 2003551–555
- 3 Sanzelle S, Errarrdi H, Fain J, *et al.* The assessment of gamma dose-rate by gamma-ray field spectrometer[J]. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1988, **14**(1): 209–213
- 4 Andrew M. Enviromental Radioactivity Studies Relevant to Thermoluminescence Dating[D]. 1981.136–240
- 5 王强. 高纯锗 γ 能谱仪在铀矿地质试样分析中的应用[J]. 西北铀矿地质, 2006, **32**(2):60–64
WANG qiang.Ge γ -ray Spectrometer System is applied in Uranic Geology sample analysis[J]. *Xibei Uranic Geology*. 2006, **32**(2):60–64
- 6 谭金波, 徐春长. 检验锗 γ 谱仪性能的实验方法[J]. 核电子学与探测技术, 1987, **7**(2):81–87
TAN Jingbo, XU Chunchang. The Experimental Method for Testing performance of Ge γ -ray Spectrometer System[J]. *Nuclear Electronics & Detection Technology*. 1987, **7**(2): 81–87
- 7 Ortec. Digital Portable MCA with SMART-1™ HPGe Detector Technology Operator Manumal.2009. 30–46
- 8 Hossain S M. A critical comparison and evaluation of methods for the annual radiation dose determination in the luminescence dating of sediments[D]. 2002. 81–91

Calibration of the ORTEC P type Ge γ -ray spectrometer

YANG Huili CHEN Jie

(State Key Laboratory of Earthquake Dynamics, Institute of Geology, China Earthquake Administration, Beijing 100029, China)

Abstract Ge γ -ray spectrometer is an important tool for determining potassium, uranium and thorium contents in sediments. The results depend on accuracy of the calibration and the extent to which the measuring conditions resemble those adopted during calibration. Our ORTEC GEM70 P4-95 P type Ge γ -ray spectrometer was calibrated by measuring K, Ra, Th and U standards from Ionizing Radiation Division National Institute of Metrology. Different type samples were analyzed by both ICP-MASS and the Ge γ -ray spectrometer. The results show that 8 hours measured time are enough and the calibration is accurate.

Key word Ge γ -ray spectrometer, Radioactivity nuclide, Dose rate, Calibration

CLC TL817+.2