

克量粉末样品中低比活度放射性核素的 γ 能谱分析

张佳媚 倪建忠 何小兵 凡金龙

(西北核技术研究所 西安 710024)

摘要 报道了缺少小直径圆盘状体标准源条件下,快速简便地测定固体粉末样品中多种人工放射性核素比活度的 γ 能谱分析方法。取1 g左右样品,装在特制的塑料盒中,形成 $\Phi 26\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的小圆盘状。由于样品的比活度较低,采用低源距(1 cm,记为 H_1)测量。由于没有与样品圆盒相同形式的体标准源,利用直径26 mm的 ^{60}Co 平面标准源在高源距(25 cm,记为 H_{25})测定若干放射性核素平面源的活度及峰效率,再测定 H_1 的平面源峰效率。然后源距在 H_1 基础上逐次增加1 mm以测量平面源的峰效率,拟合峰效率随距离变化的函数,模拟得到厚度为3 mm圆盘体标准源的峰效率。最终测定了样品比活度(包含自吸收校正)。与样品中两种核素的放化分析结果比对,测定结果偏差 $\leq 4\%$ 。

关键词 放射性核素, γ 能谱分析, γ 射线全吸收峰探测效率

中图分类号 R144, TL817.2

对于固体粉末样品中多个人工放射性核素的比活度测定,因样品数目较多,放射性强度较弱,为避免放化分离引起样品损失及化学回收率测定等操作,拟直接对固体样品采用 γ 能谱分析法。人工放射性核素为 ^{241}Am 、 ^{155}Eu 、 ^{152}Eu 、 ^{125}Sb 、 ^{137}Cs 、 ^{60}Co 和 ^{239}Pu 等,发射的 γ 射线能量从几十keV至1 MeV以上, γ 能谱各能区均有特征能峰。核素比活度均较低(多数估计在每g几十Bq至几百Bq),样品量为1 g左右。为提高能峰计数率,样品源盒采取低源距测量,增加测量时间以降低峰计数的不确定度,还需准确刻度HPGe探测器对小直径圆盘体源的探测效率,但是实验中并无与样品源相同形状的固体标准源,本工作通过测定平面源在不同源距的探测效率,拟合计算后模拟取得与样品源相同形状的体标准源的探测效率,由此测定的样品比活度与放化分离分析比对结果显示,本方法可行、结果可靠。

1 分析方法

1.1 测量源的制备

样品经磨碎过筛,为均匀的200目粉末,分别装在培养皿中,放入电加热干燥箱干燥一定时间,取出后在密封干燥器中冷却,用万分之一感量天平减量法称取1 g左右装于扁平塑料盒中。这种源盒外径28 mm,总高度10 mm,下部侧壁厚1 mm,底部厚度1 mm。1 g样品粉末装入盒子后,盖子旋紧与样品紧密接触,样品厚度 $\sim 3\text{ mm}$ (直径26 mm),

为安全起见对旋缝进行了密封处理。

1.2 刻度源的制备

有已知活度的直径26 mm的 ^{60}Co 和 ^{241}Am 平面标准源。为标定对其它核素的探测效率,配制了若干种 γ 放射性核素溶液(^{152}Eu 、 ^{133}Ba 、 ^{182}Ta 、 ^{75}Se 、 ^{109}Cd 、 ^{139}Ce 、 ^{141}Ce 、 ^{57}Co 等),在相同尺寸的盒中放入一张尺寸裁减合适的滤纸,滴加一定量的放射性核素溶液(一般约几十至几百mg),使溶液均匀分布在滤纸上,阴干后拧紧盒盖。这些源为待标定活度的平面源。

1.3 HPGe γ 谱仪探测系统

同轴P型HPGe探测器,型号GEM60-P4,美国ORTEC公司产品,相对探测效率60%,能量分辨率1.70 keV(FWHM, @1332 keV)。数字化谱仪DSPEC^{plus},应用软件GammaVision5.2。

探测器轴向垂直地面,端面朝上。探测器上方有样品支架,可在不同高度的位置放置样品源盒和刻度源盒,源盒中心在探测器轴线上。探测器置于大的铅屏蔽室中^[1]。

1.4 样品中核素比活度分析

样品测量源在探测器上方最近位置(距探测器端面1 cm,记为 H_1)测量,为减少样品的分析误差,测量时间一般1~2 d左右,由于待测核素为人工放射性核素,空白本底谱测量显示不存在相应的核素。

第一作者:张佳媚,女,1965年出生,2006年于西北核技术研究所获博士学位,副研究员,核技术及应用专业

收稿日期:2009-08-19,修回日期:2009-11-12

样品中待测核素比活度 Q_j 由式(1)计算^[2]:

$$Q_j = (C_{ji} - C_{jib}) / (P_{ji} \eta_i W D_j) \quad (1)$$

式中, C_{ji} 为被测样品第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰计数率, C_{jib} 为对应的本底计数率(均为 0), η_i 为第 i 个 γ 射线特征峰所对应的效率值, P_{ji} 为第 j 种核素发射第 i 个 γ 射线的几率, W 为被测样品的质量(g), D_j 为第 j 种核素校正到参考时刻的衰变校正系数。

关键是要确定样品源的全能峰探测效率, 包含自吸收校正。

1.5 γ 射线全能峰探测效率标定及计算

样品源是含有固体基质(多种岩石成分)尺寸为 $\Phi 26 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的小圆盘状体源。实验室没有相应的标准源, 因而用§1.2 中提到的放射性溶液制成的滤纸平面源(已知活度和未知活度的), 经以下步骤得刻度源的全能峰探测效率。

(1) 在高位置(相距探测器 25 cm, 记为 H_{25})用强度未知的 ^{152}Eu 、 ^{133}Ba 、 ^{182}Ta 和 ^{75}Se 源进行相对效率刻度^[3], 已知活度的 ^{60}Co 作绝对峰效率刻度, 绝对峰效率和相对峰效率分别表示为:

$$\eta_i(E_i) = C_{ji} / (P_{ji} A_j) \quad (2)$$

$$\eta'_i(E_i) = \eta_i(E_i) A_j = C_{ji} / P_{ji} \quad (3)$$

式中, $\eta_i(E_i)$, $\eta'_i(E_i)$ 分别为能量为 E_i 的第 i 个能峰的绝对和相对峰效率, A_j 为 j 种核素的活度。

先由 ^{152}Eu 各能量点相对峰效率作相对峰效率曲线, 内插 1173 keV 或 1332 keV 相对峰效率 $\eta'(1173)$ 或 $\eta'(1332)$, 与 ^{60}Co 标准得到的相应能峰绝对峰效率 $\eta(1173)$ 或 $\eta(1332)$ 之比为 R (可用两个能峰的平均值), 把相对峰效率除以比值 R 即可转化为绝对峰效率。

$$\eta_i(E_i) = \eta'_i(E_i) / R \quad (4)$$

再由其它核素某个能峰相对峰效率与 ^{152}Eu 绝对峰效率曲线内插值之比确定各自的比值 R 即可将相对峰效率都转化为绝对峰效率。因此, 确定了 H_{25} 的峰效率曲线, 并增加标准源 ^{241}Am 测量点, 使效率曲线延伸至 59.54 keV。拟合此效率曲线可用来标定其它任何未知活度的平面源。

(2) 用未知活度的 ^{109}Cd 、 ^{139}Ce 、 ^{141}Ce 、 ^{57}Co 、 ^{51}Cr 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu 、 ^{155}Eu 、 ^{203}Hg 、 ^{147}Nd 、 ^{125}Sb 、 ^{113}Sn 、 ^{85}Sr 和 ^{65}Zn 平面源, 分别在 H_{25} 和 H_1 两个位置测量。由式(2)得各核素各能峰在 H_1 位置的峰效率(已知活度的 ^{241}Am 和 ^{60}Co 可以在 H_1 位置测量, 直接标定峰效率)。这些核素多数是单能 γ 核素, 不受符合相

加效应影响, 可拟合一条 H_1 位置的峰效率曲线, 其它能量可以内插。但有符合相加效应的 γ 射线能峰效率不能由单能 γ 射线峰效率曲线内插(如 ^{60}Co 和 ^{152}Eu)。

(3) 以位置 H_1 为起点, 高度分别增加 1、2、3、4 和 5 mm, 测量以上 14 种放射源及 ^{241}Am 、 ^{60}Co 源平面源, 计算各位置的峰效率, 在 1–5 mm 内进行不同能量的 γ 射线全吸收峰效率随测量源距的变化函数, 积分计算 H_1 位置、厚度为 D 的体刻度源无自吸收时的全吸收峰探测效率。

(4) 测定体源基质的质量吸收系数, 计算厚度为 3 mm 的小圆盘体源的自吸收因子^[4], 得到模拟体标准源在 H_1 位置、包含自吸收的全吸收峰探测效率。

2 测量结果

2.1 H_{25} 位置平面刻度源全能峰探测效率曲线

探测器 GEM60-P4 对于平面源在 H_{25} 位置的全能峰探测效率(η_{25})曲线示于图 1。采用自然数为底的双对数坐标 4 次多项式函数形式拟合全能峰效率曲线(能量 E 以 MeV 为单位)公式如下:

$$\ln(\eta_{25}) = a_0 + a_1 \ln E + a_2 (\ln E)^2 + a_3 (\ln E)^3 + a_4 (\ln E)^4 \quad (5)$$

多项式系数的拟合结果依次($i=0-4$)为: -6.86、-0.629、-0.0588、-0.133、-0.0618。线性相关系数为 0.9997, 测量点与拟合值偏差一般 <2%, 个别点(97 keV)偏大(<4%)。

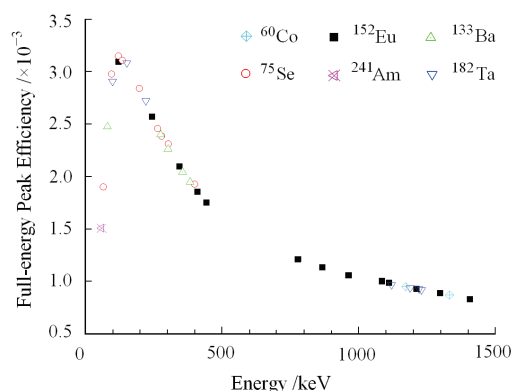


图1 GEM60-P4 探测器 H_{25} 位置的平面源($\Phi=26 \text{ mm}$)峰效率曲线

Fig.1 Peak efficiency curve of planar source($\Phi=26 \text{ mm}$) on Position H_{25} by GEM60-P4 detector.

2.2 H_1 位置平面源全能峰探测效率标定

η_1 表示平面源在 H_1 位置测量的全能峰探测效率。如 1.5 中步骤(2)所述, 分别在位置 H_{25} 与 H_1 测量平面源。同一全能峰的位置 H_1 与位置 H_{25} 对应 γ

计数率之比即它们的峰效率之比(η_1/η_{25})。 ^{241}Am 、 ^{60}Co 的 η_1 可直接标定, 其它核素通过位置 H_{25} 效率曲线先计算 η_{25} 后再计算 η_1 。表 1 列出不同核素不同能峰的峰效率之比及两个位置的峰效率标定值。从表 1 看出: 能量不同, 峰效率比也不同。排除具有明显符合相加效应影响的后 3 个核素, 峰效率比随能量变化有一定的规律性: 即先随能量增加而增加, 在 120 keV 附近达到最大而后随能量增加而减

小。除表 1 后 4 行外, η_1 可以拟合出位置 H_1 的不含 (或可忽略) 符合相加校正的效率曲线, 在此能区内其它任何能量点的峰效率可以内插计算。由 H_1 位置峰效率曲线内插值与核素实际测量值比较, 估计出 ^{125}Sb 的 428 keV 峰符合相加效应引起的峰效率损失仅~1%, 而 ^{152}Eu 的 122 keV 峰则有~21% (^{60}Co 射线能量在效率曲线能区范围之外, 需外推)。

表 1 多个核素 H_{25} 及 H_1 位置的峰效率标定结果
Table 1 Efficiencies on position H_{25} and H_1 for several nuclides

核素 Nuclides	能量 Energy/keV	η_1/η_{25}	η_{25}	η_1
^{241}Am	59.54	35.68	0.00151	0.0538
^{155}Eu	86.545	38.57	0.00264	0.102
^{109}Cd	88.03	38.14	0.00268	0.102
^{155}Eu	105.305	38.87	0.00300	0.117
^{57}Co	122.06	38.97	0.00313	0.122
^{57}Co	136.47	38.27	0.00315	0.121
^{141}Ce	145.44	38.17	0.00314	0.120
^{139}Ce	165.85	36.67	0.00306	0.112
^{203}Hg	279.20	33.96	0.00239	0.0811
^{51}Cr	320.08	33.44	0.00219	0.0732
^{113}Sn	391.69	31.96	0.00192	0.0612
^{85}Sr	514.01	30.87	0.00160	0.0494
^{147}Nd	531.02	30.76	0.00157	0.0482
^{137}Cs	661.66	30.44	0.00136	0.0414
^{65}Zn	1115.55	29.40	0.00098	0.0288
^{125}Sb	427.85	31.31	0.00181	0.0566
^{152}Eu	121.78	30.86	0.00313	0.0966
^{60}Co	1173.23	26.22	0.00095	0.0249
^{60}Co	1332.49	25.76	0.00087	0.0225

2.3 H_1 位置小圆盘体源相对峰效率的计算

在 H_1 位置每次增加 1 mm 测量平面源, 以 $\eta_{1.1}$ 、 $\eta_{1.2}$... 分别表示 5 个位置的峰效率, 与 η_1 的比值列于表 2。图 2 为 ^{137}Cs 662 keV γ 能量相对峰效率的拟合曲线, 其它核素的拟合曲线类似。根据拟合函数对平面源积分即可计算出厚度为 D 的体源的峰效率 η_B 与 η_1 的比值(表 2 末列)。

从表 2 中第 5 列看到, 在位置 H_1 , 平面源高度改变 3 mm (远离探测器), 能峰效率相对下降 10% 左右; 积分计算厚度为 3 mm 的小圆盘体源峰效率(无自吸收)相对于位置 H_1 的平面源效率为 0.94–0.96。不同核素、不同能量的相对峰效率变化差异不显著。

2.4 体源自吸收效应的校正

对厚度~3 mm 的小圆盘固体样品, 因面密度较

小, 自吸收并不严重。如采用实际样品测量质量吸收系数, 不确定度较大。因此, 采用基质与实际样品类似的 7 个 $\Phi 75 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的圆柱形样品来测量, 这些样品所含人工放射性较低, 为本底基质样品。采用测量准直 γ 射线(γ 射线放射源为 ^{241}Am 、 ^{152}Eu 和 ^{60}Co), 分别穿过样品和空盒的能峰计数率 $C_i(E)$ 和 $C_0(E)$ 计算质量吸收系数 μ_m :

$$\mu_m(E) = \{\ln[C_0(E)/C_i(E)]\}/(\rho D) \quad (6)$$

式中, ρ 为样品密度, D 为厚度。7 个本底基质样品对不同能量 γ 射线的质量吸收系数平均值结果示于图 3。拟合该曲线, 可内插计算其它所需能量 γ 射线的质量吸收系数。样品自吸收因子计算公式为^[4]:

$$F = (1 - e^{-\mu_m \rho D})/(\mu_m \rho D) \quad (7)$$

表 2 在位置 H_1 附近改变高度峰效率的相对变化及圆盘状源的效率积分结果
Table 2 Relative efficiencies at different distances varying in mm level around position H_1

核素 Nuclides	能量 Energy/keV	对 $\Phi=26$ mm 的平面源, 实验值 For $\Phi=26$ mm planar sources, experimental values					η_B/η_1^*
		$\eta_{1.1}/\eta_1$	$\eta_{1.2}/\eta_1$	$\eta_{1.3}/\eta_1$	$\eta_{1.4}/\eta_1$	$\eta_{1.5}/\eta_1$	
^{241}Am	59.54	0.974	0.943	0.914	0.888	0.867	0.958
^{155}Eu	86.545	0.964	0.922	0.903	0.869	0.840	0.946
^{155}Eu	105.305	0.957	0.914	0.897	0.865	0.836	0.941
^{57}Co	122.06	0.959	0.931	0.895	0.867	0.834	0.946
^{57}Co	136.47	0.963	0.925	0.889	0.861	0.833	0.944
^{141}Ce	145.44	0.962	0.928	0.897	0.866	0.832	0.947
^{139}Ce	165.853	0.964	0.928	0.898	0.869	0.838	0.945
^{203}Hg	279.2	0.961	0.926	0.897	0.862	0.838	0.945
^{51}Cr	320.08	0.962	0.927	0.898	0.865	0.836	0.946
^{113}Sn	391.68	0.962	0.926	0.898	0.868	0.835	0.946
^{85}Sr	514.01	0.964	0.934	0.898	0.869	0.843	0.948
^{137}Cs	661.66	0.965	0.932	0.903	0.868	0.839	0.950
^{65}Zn	1115.55	0.963	0.930	0.898	0.872	0.839	0.949
^{152}Eu	121.78	0.977	0.936	0.915	0.901	0.863	0.958
^{125}Sb	427.87	0.976	0.934	0.910	0.876	0.841	0.955
^{147}Nd	531.016	0.967	0.927	0.911	0.871	0.840	0.950
^{60}Co	1173.23	0.974	0.952	0.917	0.896	0.865	0.961
^{60}Co	1332.49	0.979	0.949	0.923	0.894	0.867	0.963

*: 小圆盘体源效率与 H_1 位置平面源效率比值的计算值

Caculated ratio of efficiencies for disk sources (diameter 2.6 cm, thickness 0.3 cm) to planar sources on position H_1

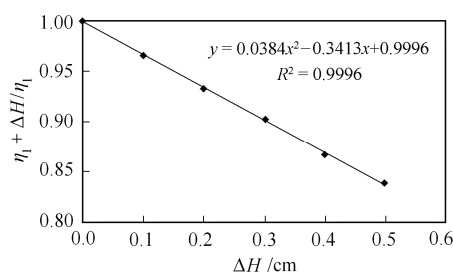


图 2 在位置 H_1 附近 ^{137}Cs 662 keV 相对峰效率与位置变化 ΔH 的拟合曲线

Fig.2 The fitting curve of relative peak efficiency as varying distance by mm level around position H_1 for ^{137}Cs 662 keV.

对于小圆盘样品源, $D=0.3\text{cm}$, 不同能量 γ 射线质量吸收系数采用圆柱体源的拟合结果计算, 因为样品基质成分差异不大, 对自吸收因子的影响较小, 尤其是高能 γ 射线质量吸收系数对成分的变化不敏感。对不同 γ 射线能量的样品自吸收因子计算结果见表 3。样品对 ^{241}Am 的 60 keV γ 射线自吸收 ~3%, 对中高能射线仅 ~1% 或更小。

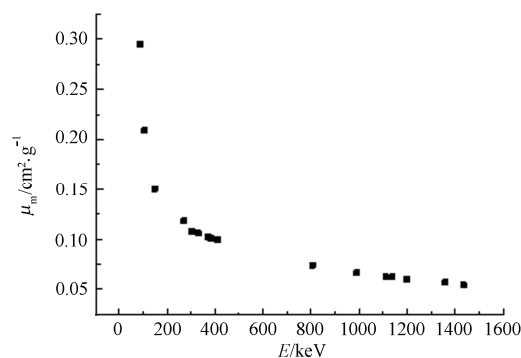


图 3 固体样品对不同能量 γ 射线样品质量吸收系数平均值

Fig.3 Average mass absorption coefficients for different γ rays for solid samples.

表 3 厚度为 3 mm 的小圆盘样品的自吸收因子

Table 3 The self absorption factors for small disk samples with thickness of 3 mm

能量 Energy /keV	μ_m /cm ² .g ⁻¹	自吸收因子 Self absorption factors
59.5412	0.291	0.968
86.545	0.199	0.978
105.305	0.169	0.981
121.7817	0.152	0.983
129.296	0.146	0.984
427.874	0.096	0.989
661.657	0.081	0.991
1173.228	0.060	0.993
1332.49	0.056	0.994

3 核素测量结果的验证

采用 γ 能谱测量方法分析了几十个样品, 得 7 种核素的比活度结果。其中 ^{241}Am 和 ^{155}Eu 在 1996 年进行过放化分析。 ^{241}Am 和 ^{155}Eu 比对结果列于表 4。 γ 能谱分析 ^{155}Eu 比活度为 86 keV 和 105 keV 两个能峰计算结果的平均值。

表 4 ^{241}Am 和 ^{155}Eu γ 能谱分析(GS)与放射化学分析(RC)的结果比较
Table 4 ^{241}Am and ^{155}Eu specific radioactivities (in $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$) by γ spectrometry (GS) and radiochemistry (RC)

序号 No.	GS	RC	相对误差 Deviation /%
^{241}Am			
1	730	716	1.9
2	382	384	-0.5
3	795	774	2.7
4	676	668	1.3
5	765	752	1.8
^{155}Eu			
1	13.6	14.0	-3.1
2	32.8	33.6	-2.5
3	41.5	44.0	-5.7
4	44.1	46.8	-5.7
5	49.5	52.4	-5.6
6	56.9	58.6	-2.9
7	57.9	59.5	-2.6
Average $\pm$ STD			-4.0 $\pm$ 1.6

表 4 显示 ^{241}Am 比活度结果两种方法在 $\pm 3\%$ 以内符合; ^{155}Eu 比活度本文方法比放化分析结果平均偏低 4%, 这主要受峰效率标定的不确定度影响。

4 结论

采用放射性溶液制备的平面源在不同源距测量 γ 能谱, 标定了模拟小圆盘体源在探测器近距离测量时多种核素多个 γ 射线能峰探测效率, 并校正了自吸收因子, 定量分析了克样品量粉末样品中多种低活度人工放射性核素的含量。方法简便可行, 经与放化分析结果比对验证, 测量结果偏差 $\leq 4\%$, 由此得到与待测样品尺寸相同的模拟体标准源, 并用于粉末样品的多种放射性核素的比活度测量。

参考文献

- 1 张佳媚, 王中录, 夏 兵, 等. 核电子学与探测技术, 2002, **22**(1): 92
ZHANG Jiamei, WANG Zhonglu, XIA Bing, *et al.* Nucl Electron Detect Technol, 2002, **22**(1): 92
- 2 GB11743-89. 土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法. 1989, 3
GB11743-89. Gamma spectrometry method of analysing radionuclides in soil. 1989, 3
- 3 复旦大学, 清华大学, 北京大学合编. 原子核物理实验方法. 北京: 原子能出版社, 1997. 272
Fudan University, Tsinghua University, Beijing University. Nuclear physics experiment methods. Beijing: Atomic Energy Press, 1997. 272
- 4 Boshkova T. Effective thickness of bulk samples in "close" measuring gamma-ray spectrometry, Applied Radiation and Isotope, 2003, **59**, 1

Analysis for low specific radioactive samples of gram level powder by γ spectrometer

ZHANG Jiamei NI Jianzhong HE Xiaobing FAN Jinlong

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract In order to determine quickly and conveniently several man-made radionuclides of low-level specific radioactivity in batch of powder samples, the γ spectrometry non-destructive analysis is adopted. Each sample about 1 g in weight was loaded into a custom-made plastic box, forming a small disk of $\Phi 26 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. Sample boxes were measured in the lower position, about 1 cm from the HPGe detector (referred as Position H_1). Without the same solid standard source for efficiency calibration, so some planar sources (in same diameter) containing many radionuclides were calibrated by standard ^{60}Co planar source in position H_{25} , 25 cm from the detector. Then peak efficiencies for planar sources on H_1 were obtained. By increasing distance 1 mm each time around position H_1 , planar sources were measured. Fitting the efficiency vs. distance curve, the efficiencies for disk source with thickness of 3 mm were calculated. Finally specific activities were evaluated including self-absorption correction. The differences of results between this method and radiochemical analysis are no more than 4% by just comparing two nuclides of some samples.

Key words Radionuclides, γ spectrometry analysis, Total absorption detection efficiency for gamma-ray

CLC R144, TL817.2