

CNIC-01200

LIHMPH-0012

强 ^{228}Ra (^{228}Ac) 干扰下的 ^{40}K 的 γ 谱法测定

苏 琼

(卫生部工业卫生实验所, 北京)

摘 要

介绍了卫生部工业卫生实验所实验室参与的一个“标准物质”定值的测试方法与数据处理观点。文中特别描述了在以往诸多测试中为人们所忽视的 ^{228}Ra (^{228}Ac)干扰下的 ^{40}K 的 γ 谱法测试及校正问题。指出, 如果忽视这一干扰校正, 那么, 在当前这个 ^{228}Ra 与 ^{40}K 的比活度相当的“标准物质”中 ^{228}Ra (^{228}Ac)干扰会导致 ^{40}K 的定值伴有20%的系统误差。

Determining Activity of ^{40}K with Disturbing from ^{228}Ra by γ Spectrometry

SU Qiong

(Laboratory of Industrial Hygiene Ministry of Public Health, Beijing)

ABSTRACT

The measurement methods and some viewpoints for processing data about determining activities in a reference material are reported (The Laboratory of Industrial Hygiene Ministry have a hand in the determining). The measurement and correct problems of determining activity of ^{40}K with disturbing from ^{228}Ra by γ spectrometry, which were neglected in the past a lot of measurement, are especially described. It is pointed out that if the correct is neglected then the value of ^{40}K in the current reference material, in that activities of both ^{228}Ra and ^{40}K are matched, will be determined with system error of about 20%.

高分辨率的 Ge 半导体探测器的 γ 谱分析技术已经广泛地应用于环境样品中 γ 放射性核素的分析测定, 特别是对于处于放射性平衡的天然放射性核素 ^{235}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 衰变系和 ^{40}K 的测定技术或方法已经相当成熟。因此, 在测量仪器系统足够稳定的前提下, 只要在测量中注意到诸如系统刻度与样品测量条件的一致性以及足够的计数统计误差, 一般总能获得比较满意的分析结果。由于它所具备的核素识别能力和样品制备通常相当简单, 又由于在环境放射性样品中的总 α 、总 β 活度本底值并非很小, 因此, 在少量核素的微量环境放射性污染监测方面则更显示出它比总 α 、总 β 等监测技术灵敏得多的优越性。所有这些特点都致使高分辨 γ 谱仪分析技术为环境放射性污染监测者所青睐。然而, 在一些要求更高的精确测定中, 即使仅限于天然放射性核素的测定, 在样品核素构成比例与通常的土壤、水、生物等环境样品差别很大时, 某些常见的测试和数据处理方法^[1~4]就显得不够完好, 一般需要作出方法改进与修正。在一项仅含天然放射性核素 U、Th、衰变系和 ^{40}K 的“标准物质(本文中代号: U-Th-K 标准物质)”的精确度要求高的 γ 谱法定值测试中, 我们明显地发现, 使用类似文献^[1~5]的分析方法会给测量结果带来不容忽视的系统误差。下面介绍在该“U-Th-K 标准物质”定值测试中我们的一些具体方法与结果比较。

1 测量装置与仪器刻度

本测试是在一台低本底反康普顿 HPGe γ 谱仪上进行的。HPGe 主探测器对 ^{60}Co 的 1332.5 keV γ 射线的能量分辨率为 1.75 keV, 相对探测效率为 25%^[6]。由于被测试样品属于仅含天然放射性核素的矿石类样品, 因此, 测量仪器的刻度也采用仅含天然放射性核素的标准物质制备的刻度源进行探测效率刻度及能量刻度。这样, 在测试中可以简单地采用相对比较法进行定量测定。然而, 却避免了采用效率曲线法测量中难以避免的级联 γ 辐射引起的符合相加效应带来的繁琐的符合相加效应修正。在刻度源制备中, 用分析纯的 SiO_2 和 Al_2O_3 作为基质成分, 并分别加入铀镭平衡粉末标准放射源 (GBW 04305)、钍粉末标准放射源 (GBW 04308) 和分析纯的 KCl 而制成相应的刻度源。刻度源测试的计数统计涨落相对误差, 对于所选择的特征峰来说, 最大不超过 1%。

2 标准样品分析中 ^{235}U 衰变系的干扰

为了确保“U-Th-K 标准物质”定值测试工作的质量, 该标准物质的研制者要求参加定值测试的各实验室对一传递的标准物质 (GBW 04114) 样品进行分析测定。表 1 列出了我们的测定结果。

表 1 标样 (GBW 04114) 的各核素比活度的均值/ $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$

核素	^{210}Pb	^{210}Th	^{226}Ra	^{228}Ra	^{228}Th	参考时间
参考值	14.5	8.7	11.8	0.43	0.37	1992 年 10 到 12 月
测试值	13.04 ± 0.97	7.15 ± 0.31	11.2 ± 0.36	0.36 ± 0.02	0.38 ± 0.02	1997 年 3 月 15 日

需要指出的是, 从该标样的参考值可以明显看出, 无论对铀系衰变链或钍系衰变链来说, 其核素间都不是放射性平衡。由于样品中一些核素的背景值又不曾给出, 因此, 难于

根据给定的参考值推算出确切的当前比活度。尽管有这样一些实际问题存在,然而该测试除了仍不失为有关实验室测试能力的检验措施外,它也为该标准物质的当前参数提供了有益的参考值。根据我们的测试结果可以基本得出,当前其钍系衰变链已基本达到放射性平衡。因为若仅以 ^{226}Ra 为该标准物质的母体核素,那么其当前值则几乎为参考值的一半。而事实上该标样中的 ^{226}Ra 与 ^{230}Th 间在误差范围内其活度不仅已达到平衡,并且与该物质的 ^{230}Th 参考值相一致。这就从事实与理论上表明,对于钍系衰变链而言,该标准物质此前曾经是富 ^{226}Ra 的,而现在已经与实际的母体核素 ^{230}Th 达到放射性平衡。对于铀系衰变链来说,可以明显看出,其直到当前为止,仍然未达到放射性平衡。

另外,在该标样的测试中我们还观测到,该样品中的铀系衰变链中的 ^{234}Ra 发射的 338 keV γ 射线严重影响钍系的以该能量为特征峰的 ^{230}Th 的分析测定。因为该峰恰好为二者的重峰,所以若是仅以该峰的强度确定样品中 ^{230}Th 的活度显然是不适宜的。本工作表明,对于铀(钢铀)钍共存的样品来说,当以该峰为测定 ^{230}Th 的特征峰时,其所得到的活度值(本标样为: 0.47 Bq/g)势必偏大。而实际偏大程度的大小,取决于样品中的铀(钢铀)对钍的含量比。

3 ^{40}K 测定中的干扰及其修正

在 U-Th-K 标准物质中的 ^{40}K 的测定中,如果按照文献[1~5]或者[7, 8]等中描述的方法,把 1460 keV 处的谱峰简单地认为仅仅是由于来自 ^{40}K 的 γ 辐射贡献,那么势必导致把该标准物质中的 ^{40}K 含量偏高定量。事实上,在上述文献的工作中,都有意无意地忽视了存在着重峰干扰影响的校正问题。在当前这个 U-Th-K 标准物质中,影响 ^{40}K 准确分析的干扰辐射主要来自 ^{228}Ac 的能量为 1459.2 keV γ 辐射^[9~12]。该 γ 线的发射率在不同资料中尽管不全相同,但都在 1% 左右。有的资料中把它作为低于 1% 的发射率而未予列出^[13],因而至少导致仅依据该资料的核参数数据做 γ 谱分析的部分分析工作者忽视或遗漏了在 ^{40}K 的测试中存在的干扰。这样必然使得他们的 ^{40}K 成分的测定结果存在系统误差。也有部分分析工作者虽然不是依据象文献[13]这类未列低于 1% γ 发射率的核数据,但在其数据处理中也出于不清楚的原因而将其忽略了。这种忽略对于测定准确度要求不高的某些测试来说,比如土壤、建材等样品分析测定,一般是可以允许的。但是作为要求准确度高的分析测试工作,这种忽略显然是不适宜的,尤其在样品成分构成中 ^{40}K 的比例偏向与 ^{232}Th 的比活度可比时更是如此。本工作的 U-Th-K 标准物质就属于此例之一。

校正钍衰变系中来自 ^{228}Ac 的能量为 1459.2 keV γ 辐射对 ^{40}K 分析的干扰,依据不同的仪器刻度方法与仪器系统性能可以采取不同的方法。如果采用效率曲线法进行了仪器刻度,得到了 γ 射线测量效率,再结合所选钍系核素的特征峰(如 ^{228}Ac 的 911.2 keV γ 辐射)与 1459.2 keV γ 辐射的发射率比的关系,则可以计算出相应的干扰校正份额或校正系数。如果测试中没有值得注意的符合相加效应发生,这种修正方法无疑是合理可行的。修正的难点恐怕在于从不同版本不同作者发布的不同结果的 γ 辐射发射率数据中筛选确定出更符合实际的结果。本工作未采用上述那种方式,而是借助 HPGe 探测器有好的能量分辨率及解谱软件的解析重峰的功能确定 1459.2 keV γ 辐射的峰面积。这种方式可以避免不同文献有关核参数不一致性的困惑,也可以不受 γ 辐射级联效应引入的符合相加效应修正的影响。这对于本工作中采用前面所述的仅含天然放射性核素的标准物质制备的刻度源进行探测效率

刻度及能量刻度,而在测试中简单地采用相对比较法进行定量测定无疑是很方便的。对于 $\phi 75 \times 50$ 的样品体积和以 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 为基质的钍刻度源,我们求得的干扰因子 F_k 为 0.023。此处,

$$F_k = \frac{\text{峰面积} (^{228}\text{Ac}, 1459.2 \text{ keV } \gamma \text{ 辐射})}{\text{峰面积} (^{228}\text{Ac}, 911.2 \text{ keV } \gamma \text{ 辐射})} \quad (1)$$

必须明确指出的是,在求解峰面积 (^{228}Ac , 1459.2 keV γ 辐射) 时进行重峰分析以除去 ^{40}K 的 1460.8 keV γ 辐射峰的干扰是难于避免的。这是因为几乎所有的天然辐射矿粉型标准物质都无一例外的伴随有天然 ^{40}K 存在的缘故。在获得了干扰因子 F_k 之后,就不难按照文献 [1] 中的方法求得修正了来自钍系干扰后的 ^{40}K 的有关数据。

表 2 列出了对于当前这个 U-Th-K 标准物质中的 ^{40}K 的校正前与校正后的测定结果以及其它核素的测定结果。

表 2 特定值“标准物质”有反符合屏蔽 γ 谱分析测量六样品数据结果/ $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$

峰能量 keV	核素	样 品 编 号						密度校正后 六样等权均值 [14]
		SAN1	SAN2	SAN3	SAN4	SAN5	SAN6	
谱 段 分 析 法	46.5 ^{210}Pb	$7.56 \pm 13\%$	$8.21 \pm 7\%$	$7.72 \pm 7\%$	$8.43 \pm 8\%$	$9.01 \pm 6\%$	$9.00 \pm 3\%$	$8.32 \pm 7.4\%$
	53.0 ^{226}U	$8.46 \pm 9\%$	$8.08 \pm 2\%$	$9.14 \pm 2\%$	$7.91 \pm 9\%$	$9.04 \pm 7\%$	$10.17 \pm 6\%$	$8.80 \pm 9.5\%$
	63.3 ^{210}U	$8.40 \pm 2\%$	$8.43 \pm 1\%$	$8.33 \pm 4\%$	$8.43 \pm 6\%$	$8.91 \pm 3\%$	$8.58 \pm 4\%$	$8.61 \pm 2.5\%$
	68.0 ^{226}Th	$9.60 \pm 2\%$	$9.32 \pm 2\%$	$9.42 \pm 5\%$	$10.09 \pm 1\%$	$9.72 \pm 6\%$	$9.32 \pm 9\%$	$9.58 \pm 3.1\%$
全 谱 自 动 分 析 法	63.3 ^{228}U	$10.36 \pm 5\%$	$10.15 \pm 3\%$	$10.29 \pm 2\%$	$9.95 \pm 9\%$	$11.47 \pm 2\%$	$11.04 \pm 3\%$	$10.54 \pm 5.5\%$
	295.2 ^{226}Ra	$9.28 \pm 3\%$	$9.43 \pm 4\%$	$9.42 \pm 7\%$	$9.03 \pm 3\%$	$8.79 \pm 3\%$	$9.04 \pm 3\%$	$9.17 \pm 2.8\%$
	338.5 ^{214}Ra	$2.71 \pm 2\%$	$2.68 \pm 1\%$	$2.74 \pm 2\%$	$2.74 \pm 2\%$	$2.82 \pm 3\%$	$2.73 \pm 1\%$	$2.74 \pm 1.7\%$
	351.9 ^{226}Ra	$9.09 \pm 1\%$	$8.86 \pm 2\%$	$9.22 \pm 1\%$	$9.29 \pm 4\%$	$9.42 \pm 3\%$	$9.55 \pm 3\%$	$9.24 \pm 2.6\%$
	583.1 ^{226}Th	$2.80 \pm 2\%$	$2.80 \pm 1\%$	$2.85 \pm 2\%$	$2.85 \pm 1\%$	$2.85 \pm 1\%$	$2.83 \pm 1\%$	$2.83 \pm 0.9\%$
	911.2 ^{226}Ra	$2.61 \pm 1\%$	$2.58 \pm 1\%$	$2.63 \pm 1\%$	$2.65 \pm 1\%$	$2.66 \pm 2\%$	$2.66 \pm 1\%$	$2.63 \pm 1.2\%$
	1460.8 $^{40}\text{K}_{(1)}$	$1.19 \pm 3\%$	$1.18 \pm 3\%$	$1.21 \pm 1\%$	$1.21 \pm 1\%$	$1.24 \pm 3\%$	$1.21 \pm 1\%$	$1.21 \pm 2.0\%$
	1460.8 $^{40}\text{K}_{(2)}$	$0.989 \pm 3\%$	$0.987 \pm 3\%$	$1.01 \pm 1\%$	$1.01 \pm 1\%$	$1.04 \pm 4\%$	$0.998 \pm 1\%$	$1.01 \pm 2.0\%$
	1764.7 ^{226}Ra	$8.66 \pm 1\%$	$8.45 \pm 1\%$	$8.67 \pm 1\%$	$8.79 \pm 1\%$	$8.80 \pm 1\%$	$8.86 \pm 1\%$	$8.71 \pm 1.7\%$

误差均为平均值的标准误差 (1S)。下同。

(1) 修正 ^{228}Ac 干扰前的 ^{40}K 测定活度;

(2) 修正 ^{228}Ac 干扰后的 ^{40}K 测定活度。

4 讨论与结论

综合考察表 2 中的铀系衰变链各核素的比活度结果,可以看出,对于采用同一核素 ^{214}Pb 的 295.2 keV 与 351.9 keV 二个不同特征峰分析的 ^{226}Ra 的比活度结果,其彼此间偏差很小;然而,与采用 ^{214}Bi 的 1764.7 keV γ 特征辐射测定的 ^{226}Ra 的比活度相比,则有较大偏差。产生这种现象的极为可能的原因是由于系统探测效率与实际样品分析时的偶然统计分布偏差所致。事实上,采用同一核素 ^{214}Pb 的 295.2 keV 与 351.9 keV 二个不同特征峰分析的 ^{226}Ra 的比活度各样品自身结果都有更大的不确定度,当考虑这个因素对 ^{226}Ra 最终比活度确定的影响时,我们认为比较合理的处理方法是采用三者的等权或加权平均值作为本实验室

的定值结果更为可取。为了验证这种判断,又采用通常的单晶体谱仪运行方式(即非反符合屏蔽运行方式)对上述样品进行了测试,其结果示于表3。它同表2一样,都是六平行样待定值“标准物质”的各样品的测试平均值及总平均值。从表3关于由不同核素不同特征峰测定的 ^{226}Ra 活度结果可以明显得出上述判断是正确的。必须申明的是,由于在单晶体谱仪运行方式条件下,在谱的低能区存在强烈的康普顿散射干扰,从而使得本身 γ 射线发射率低、探测效率也低,而且以低能 γ 辐射为特征谱线的一些核素(如: ^{210}Pb , ^{234}U , ^{234}U , ^{230}Th 等核素)的分析具有更大的离散性分布或不确定度。因此,表3中未列出这些核素的比活度测试结果。

表3 待定值“标准物质”无反符合屏蔽 γ 谱分析测量六样品数据结果/Bq/g

峰能量 (keV)	核素	样 品 编 号						密度校正后 六样等权均值
		SAN1	SAN2	SAN3	SAN4	SAN5	SAN6	
295.2	^{226}Ra	9.16 $\pm$ 0.02	9.26 $\pm$ 0.37	9.17 $\pm$ 0.04	9.00 $\pm$ 0.12	8.94 $\pm$ 0.23	8.97 $\pm$ 0.10	9.08 $\pm$ 0.13
351.9	^{226}Ra	8.95 $\pm$ 0.01	8.89 $\pm$ 0.06	9.14 $\pm$ 0.37	8.85 $\pm$ 0.12	8.73 $\pm$ 0.12	8.99 $\pm$ 0.44	8.93 $\pm$ 0.14
583.1	^{230}Th	2.74 $\pm$ 0.01	2.71 $\pm$ 0.11	2.80 $\pm$ 0.04	2.74 $\pm$ 0.01	2.78 $\pm$ 0.03	2.76 $\pm$ 0.15	2.76 $\pm$ 0.03
911.2	^{226}Ra	2.71 $\pm$ 0.02	2.67 $\pm$ 0.03	2.71 $\pm$ 0.02	2.65 $\pm$ 0.04	2.64 $\pm$ 0.02	2.65 $\pm$ 0.04	2.67 $\pm$ 0.03
1460.8	^{40}K	0.992 $\pm$ 0.021	0.920 $\pm$ 0.030	0.992 $\pm$ 0.030	0.992 $\pm$ 0.01	1.00 $\pm$ 0.03	1.02 $\pm$ 0.03	1.003 $\pm$ 0.014
1764.5	^{226}Ra	9.01 $\pm$ 0.04	8.94 $\pm$ 0.04	8.97 $\pm$ 0.07	8.86 $\pm$ 0.04	8.88 $\pm$ 0.05	8.96 $\pm$ 0.02	8.94 $\pm$ 0.06

活度参考时间: 1997年3月15日。

还需指出的是,表2中的结果是在测量系统采用反符合屏蔽运行方式下获得的,它已极大地抑制了 γ 辐射的康普顿散射影响,特别是改善了谱的低能段的测量环境。但是尽管如此,然而其对以铀系中那些本身 γ 射线发射率低、探测效率也低的而且以低能 γ 辐射特征谱线为特点的一些核素(如: ^{210}Pb , ^{234}U , ^{234}U , ^{230}Th 等核素)的测量仍不能获得伴有小不确定度的测定结果。因此,对于铀系衰变链而言,根据这里获得的结果仍不能判断其核素间是否处于放射性平衡。

从表2还可看出,对于钍系核素 ^{226}Ra (^{226}Ac)的测定,同样存在前而所述的样品中的钍(铀)系衰变链中的 ^{226}Ra 发射的338 keV γ 射线对钍系的以该能量为特征峰的 ^{226}Ra 的分析测定的影响。因此,这里不采用表2中未对其影响进行校正的由该特征峰分析出的结果作为 ^{226}Ra 的分析测定结果,而是采用911.2 keV特征 γ 辐射的分析结果作为本实验室的测定结果。仍须指出的是,与铀系中 ^{226}Ra 的上述多核素多特征峰定值观点不同的是,鉴于 ^{226}Ra 与 ^{230}Th 的半衰期并非足够短,在样品密封放置期内不会根本改变原来样品中该二核素间的比活度平衡系数,因而不能排除钍系放射性不平衡的可能。所以,这里分别用911.2 keV和583.1 keV二特征 γ 辐射的测定结果表征 ^{226}Ra 与 ^{230}Th 的比活度。这种不平衡估计在表3中表示的单晶体谱仪运行方式对上述样品进行测试的结果中得到定性的验证。

比较表2中的 ^{40}K (1)与 ^{40}K (2)的分析结果,可以明显看出,由于来自钍系的 ^{226}Ra (^{226}Ac)的干扰辐射的存在,使得该样品中 ^{40}K 的测定结果依据是否作修正而可以相差近20%。而且该偏差是系统误差,对于标准物质的定值测量来说,显然是必须校正的。表3中的 ^{40}K 活度是进行了干扰修正后的活度,其与表2中修正干扰后的结果符合得很好。

任天山研究员为本工作提供了有力的资料帮助,于此特致感谢。

参 考 文 献

- 1 卫生部工业卫生实验所 γ 谱仪组. 用 Ge (Li) γ 谱仪测定土壤中 U、Th、Ra、K 的含量. 中华放射医学与防护杂志, 1982, 2 (4): 34
- 2 楼汝洪、陈生茂. 浙江省土壤中天然放射核素活度及其所致居民剂量. 中华放射医学与防护杂志, 1988, 8 (增刊 2): 53
- 3 刘志和、肖纯英、阮秀贞, 等. 山东省土壤中放射核素浓度及其所致居民剂量估算. 中华放射医学与防护杂志, 1988, 8 (增刊 2): 69
- 4 韩寿岭、李宝廷、李秀珍, 等. 辽宁省土壤中放射核素含量及其对居民剂量的贡献. 中华放射医学与防护杂志, 1988, 8 (增刊 2): 35
- 5 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
- 6 苏琼、钟志兆、罗素明, 等. 一台用于低水平放射性分析的超低本底反康普顿高纯锗 γ 谱仪. 中华放射医学与防护杂志, 1987, 7 (3): 189
- 7 樊履桐、胡青、梁健君. 山西省土壤中 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 和 ^{137}Cs 浓度. 中华放射医学与防护杂志, 1988, 8 (增刊 2): 27
- 8 潘京全、张淑蓉、苏琼, 等. 广东高本底地区土壤中铀、钍、镭、钾含量的 γ 能谱分析. 中华放射医学与防护杂志, 1982, 2 (2): 41
- 9 核素图表编制组. 核素常用数据表, 北京: 原子能出版社, 1977
- 10 Lederer C M, et al. Table of Isotopes, 7th ed. 1978
- 11 Lederer C M, et al. Table of Isotopes, 6th ed. 1967
- 12 EMI HASL-300 procedures manual 27th edition, 1993
- 13 刘运作. 常用放射性核素衰变纲, 北京: 原子能出版社, 1982
- 14 苏琼、高亚民. 用圆柱形体源刻度 Ge γ 谱仪效率的能量及源自吸收的数学模型. 原子能科学技术, 1990, 24 (2), 35