

矿石放射性分析

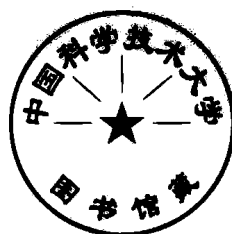
资料汇编

原子能出版社

56.5716
579

矿石放射性分析 资料汇编

湖南二三〇研究所



原子能出版社

内 容 简 介

本汇编登载了矿石放射性分析方面的研究成果和经验总结共12篇。内容主要包括闪烁 β - γ 法测铀, 放射化学法测镭、铀, γ 能谱法测铀、镭、钍和测量装置的改进四个部分。所介绍的分析方法, 有些是在原有的基础上加以提高, 有些是近年来发展的新技术、新方法。同时对分析方法的应用范围和影响因素进行了探讨。本汇编可供从事放射性分析人员、物探工作者以及大专院校有关专业师生参考。

矿 石 放 射 性 分 析

资 料 汇 编

湖南二三〇研究所

原子能出版社出版

北京印刷二厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(限国内发行)



开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $8 \frac{7}{16}$ · 字数 187 千字

1978年9月北京第一版·1978年9月北京第一次印刷

： 统一书号：15175·118

定 价：0.80元

前 言

矿石放射性分析是放射性测量工作的一个重要方面，是天然放射性元素的主要分析手段之一。随着我国铀矿地质事业的不断发展，对这一工作提出了越来越高的要求。因此，不断提高它的测量精确度和准确度，提高测量速度，探求新的分析方法，已成为从事铀矿放射性分析人员的一项重要课题。为了适应形势的需要，我们选编了近年来我所在放射性分析工作中的部分研究成果和经验总结，在编写过程中还参考了一些国内外有关资料。

本汇编共收入12篇文章。内容主要包括四个方面：（1）闪烁 β - γ 法测铀；（2）放射化学法测镭、铀；（3）能谱法测铀、镭、钍；（4）测量装置的改进及工作条件的选择。可供从事矿石放射性分析人员、物探工作者以及大专院校有关专业师生参考。

由于我们水平有限，书中缺点和错误之处，望读者批评指正。

编 者

1977年8月

目 录

闪烁 β - γ 法测定矿石中铀	(1)
偏镭样品中铀的测定	(51)
能谱法测定矿石中铀、镭、钍	(62)
β 射线及其次级辐射对 NaI (Tl) 闪烁 γ 能 谱测量的影响	(110)
关于区分系数的探讨	(134)
射气闪烁法测定矿石中镭	(138)
α 计数法测定 ^{226}Ra 的探讨	(152)
β 计数法测定铀	(171)
放化纯 RaD (RaD + RaE) 源的制备与标定	(187)
电流型阻抗匹配放大器及其在闪烁计数装置中 的应用	(197)
光电倍增管的坪	(214)
光电倍增管的分压器	(236)
附录 1 射线测定装置及其测定方法一览表	(244)
附录 2 天然放射性核的 γ 量子的能谱成分	(249)
附录 3 γ 射线的质量衰减系数	(262)

闪烁 β - γ 法测定矿石中铀

张庆文 唐芳云 胡海云

一、引 言

用 β - γ 法测定铀-镭矿石中的铀含量, 是一种行之有效的办法, 区分系数可达 $\text{tg}\theta \approx 1$ [1], 且所需的仪器比较简单。特别是使用 G-M 计数管探测装置, 对计数管工作电压的稳定度和定标器的性能要求不高, 成本低廉, 适合于野外地质矿山测定大批样品。因此曾被用来定量测定矿石中的铀含量。在国外也有关于这类工作的报道 [2-4]。

G-M 计数管 β - γ 法测铀装置的最大缺点, 是计数的不灵敏时间长, 约 10^{-4} 秒; 作为 β 探测器, 对 γ 射线的探测效率太高, 本底也高, 但作为 γ 探测器, 则对 γ 射线的探测效率又太低 (1—3%)。它不但不能用来作高速计数, 也就是不能用以测定铀-镭含量很高的样品, 也不利于进一步提高测量精确度。塑料-NaI (Tl) 闪烁 β - γ 装置的应用, 为克服 G-M 计数管装置存在的这些缺点提供了有利的条件 [5]。同时, 由于当前电子学的高度发展, 对闪烁探测装置所需高压的稳定度和对电子记录系统的某些要求所带来的困难已降到了次要的地位。自从 GP-I-T₁ 探头成批生产以来, 它已

逐渐被用来代替 G-M 计数管装置。该探头所用的两只光电倍增管的型号是 GDB-10，光阴极灵敏直径 44 毫米，分别配以 $\phi 60$ 毫米的薄片塑料闪烁体和 $\phi 50 \times 50$ 毫米的 NaI(Tl) 晶体，具有结构紧凑，被测样品需要量少的优点。但是， β 探测器的灵敏面积不够大以及所用的电压型前级放大器的不灵敏时间长(约 5 微秒)成为妨碍进一步提高测量速度和扩大测量含量范围的主要因素。针对这些问题，我们自己安装了闪烁 β - γ 法测铀装置，并经过了一年多的生产考验，取得了良好的效果。本工作的主要特点是：

1. 采用大面积 ($\phi 100$ 毫米) 的塑料闪烁体配接有效窗直径 100 毫米的光电倍增管，以提高 β 探测灵敏度。

2. 应用电流型阻抗匹配放大器，其分辨时间比 GP-I-T₁ 探头的放大器约提高一个数量级，并且简化了探头内的元件及其与定标器之间的引线。

3. 为了提高测量精确度和减少干扰，对塑料闪烁体的厚度、光电倍增管的工作电压以及吸收屏等进行了选择。

4. 除定量测定钾、钍的干扰外，还用放化纯 RaD 源定量地测定了 Ra (D + E) 的干扰。

5. 闪烁装置的使用，会带来一些新的问题。为了确保分析质量，对测量中可能存在的某些影响因素作了探讨。

二、原 理^[8]

在铀系元素中，主要的 β 辐射体有 UX₂，RaC 和 RaE， γ 辐射体主要有 UX₂，RaB 和 RaC。UX₂ 通过 UX₁ 与钍处于平衡，RaB 和 RaC 与钍处于平衡。RaE 的 β 射线能量较低。因此 β - γ 法测量往往忽略 RaE 的影响，而只把该系

元素分为铀和钍两组。

当矿样这两组的平衡状态与所使用的标准源的相同时，只需单独地比较它们的 $(\beta + \gamma)$ 或 γ 射线强度即可求得样品的铀含量。但往往样品中铀-钍不一定平衡，而且其平衡破坏程度也不尽一致。因此，必须用 β - γ 法分别测量 β 和 γ 射线的强度以确定样品的铀含量，测得的射线强度与放射性元素含量之间的关系用下式表示：

$$\begin{cases} I_{\#}^{\beta} = a_1 U + b_1 Rn \\ I_{\#}^{\gamma} / P_{\#} = a_2 U + b_2 Rn \end{cases} \quad (1)$$

式中 $I_{\#}^{\beta}$, $I_{\#}^{\gamma}$ 分别为样品的 β 和 γ 射线强度； $P_{\#}$ 为样品的称量； U , Rn 分别为样品中铀和钍（用铀当量表示）的含量； a_1 , b_1 分别为单位含量的铀和钍产生的 β 射线强度； a_2 , b_2 分别为单位含量、单位重量的铀和钍产生的 γ 射线强度。

需要注意的是所称矿石中某元素的含量均指其相对含量。

实际工作中，通常用 β 和 γ 当量含量来求铀含量，当量含量与真含量的关系式为：

$$\begin{cases} Q_{\beta} = aU + bRn \\ Q_{\gamma} = mU + nRn \end{cases} \quad (2)$$

$$\text{式中 } a = \frac{a_1}{a_1 + b_1}, \quad b = \frac{b_1}{a_1 + b_1}, \quad a + b = 1$$

$$m = \frac{a_2}{a_2 + b_2}, \quad n = \frac{b_2}{a_2 + b_2}, \quad m + n = 1$$

系数 a 的含义为铀-钍平衡时，铀组产生的 β 射线强度

对总 β 射线强度的比值。所以系数 a 通常又称为 β 测量时纯铀的平衡铀当量。同样，系数 b 又称为 β 测量时钍的平衡铀当量。系数 m 的含义为铀-钍平衡时，铀组产生的 γ 射线强度对总 γ 射线强度的比值，或称为 γ 测量时纯铀的平衡铀当量。同样， n 为 γ 测量时钍的平衡铀当量。

Q_β 称为 β 当量含量； Q_γ 称为 γ 当量含量。它们可以通过与铀-钍平衡标准源（简称平衡标准源）相对测量而得出

$$\begin{cases} Q_\beta = \frac{Q_{\text{标}}}{I_{\text{标}}^\beta} \cdot I_{\text{样}}^\beta = K_\beta \cdot I_{\text{样}}^\beta \\ Q_\gamma = \frac{Q_{\text{标}}}{I_{\text{标}}^\gamma} \cdot P_{\text{标}} \cdot \frac{I_{\text{样}}^\gamma}{P_{\text{样}}} = K_\gamma \cdot \frac{I_{\text{样}}^\gamma}{P_{\text{样}}} \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} K_\beta = \frac{Q_{\text{标}}}{I_{\text{标}}^\beta} \\ K_\gamma = \frac{Q_{\text{标}}}{I_{\text{标}}^\gamma} \cdot P_{\text{标}} \end{cases} \quad (4)$$

式中 $I_{\text{标}}^\beta$, $I_{\text{样}}^\beta$ 分别为对平衡标准源和样品所测得的 β 射线强度； $I_{\text{标}}^\gamma$, $I_{\text{样}}^\gamma$ 分别为对平衡标准源和样品所测得的 γ 射线强度； $P_{\text{标}}$, $P_{\text{样}}$ 分别为平衡标准源和样品的称量； $Q_{\text{标}}$ 为平衡标准源的铀含量； K_β , K_γ 分别为与单位 β 和 γ 计数率相当的平衡铀含量。对同一测量装置，当测量条件（仪器、探测元件及规格、屏、平衡标准源、测量几何条件等）不变时， K_β 和 K_γ 应当是常数。

解方程组 (2) 可得到

$$U = \frac{n}{n-b} Q_\beta - \frac{b}{n-b} Q_\gamma \quad (5)$$

令 $l = b/(n-b)$, 则 (5) 式可写成

$$U = (1+l) Q_{\beta} - l Q_{\gamma} = Q_{\beta} + l (Q_{\beta} - Q_{\gamma}) \quad (6)$$

这就是我们常用的计算铀含量的公式。

l 为平衡破坏校正系数, 也称装置系数, 它可用一个已知含量的纯铀 (或纯镭) 源和平衡标准源由 (6) 式逆推来测定, 即

$$l = \frac{U - Q_{\beta}}{Q_{\beta} - Q_{\gamma}} \quad (7)$$

式中 Q_{β} , Q_{γ} 由 (3) 式得出; U 为纯铀源的铀含量, 如果使用纯镭源, 则 U 等于零。

由于 β 探测器除记录 β 射线外, 或多或少也记录了部分 γ 射线, 因此必须扣除此部分 γ 计数率以获得真 β 计数率。为了简化测量步骤, 不必对各别的样品所对应的这部分 γ 计数率作测量, 而是通过用 γ 计数的换算系数 C_{γ} 乘以 γ 探测器的计数率来确定。因为

$$\begin{cases} I_{\pm} = I^{\beta} + I'_{\pm} + I_{\pm}^D \\ I_{\mp} = I' + I_{\mp}^D \end{cases} \quad (8)$$

则

$$C_{\gamma} = \frac{I'_{\pm}}{I'} = \frac{I_{\pm}^{\gamma}}{I_{\mp} - I_{\mp}^D} \quad (9)$$

同时可得

$$\begin{cases} I^{\beta} = I_{\pm} - I_{\pm}^D - C_{\gamma} (I_{\mp} - I_{\mp}^D) \\ I' = I_{\mp} - I_{\mp}^D \end{cases} \quad (10)$$

式中 $I_{\pm}$, $I_{\mp}$ 分别为 β , γ 探测器的实测计数率; $I_{\pm}^D$, $I_{\mp}^D$ 分别为 β , γ 探测器的本底计数率; I^{β} , I' 分别为被测样品的 β 和 γ 射线强度。被测样品如果是平衡标准源, 则为 $I_{\text{标}}^{\beta}$ 和 $I_{\text{标}}^{\gamma}$ 。

如果是一般的样品则为 $I_{\text{样}}^{\beta}$, $I_{\text{样}}^{\gamma}$ 。

上述各量单位均用计数/分表示。

C_{γ} 用平衡标准源测得。其中 I_{L}^{γ} 的测定是在不改变几何位置的条件 下, 于标准源和 β 探头之间加入厚度 5—6 毫米 (面密度约 1.4—1.6 克/厘米²) 的铝屏以吸收掉 β 射线, 并用该铝屏对 γ 射线的衰减量对测量值进行校正。例如, 对铀含量为 1.40% 的 P651-2 号平衡标准源的某次测量, 加 6 毫米厚铝屏 (我们采用 6 毫米铝屏, 对平衡标准源的 γ 射线衰减 8%, 此衰减量与装置有关, 对不同的装置应当实际测定) 后 β 探测器的计数率为 5602 计数/分, $I_{\text{L}}^{\beta} = 120$ 计数/分, 加铝屏前 γ 探测器的计数率为 73255 计数/分, $I_{\text{F}}^{\gamma} = 670$ 计数/分, 于是

$$C_{\gamma} = \frac{5602 - 120}{73255 - 670} \times \frac{1}{92\%} = 8.22\%$$

三、测量装置和某些工作条件的选择

1. 装置

图 1 (a) 是装置的示意图。两台定标器均为 FH-408。 β 探测器所用光电倍增管为 GDB-100, 配用 $\phi 100 \times 0.2$ 毫米的 ST-402 型塑料闪烁体, 该型号闪烁体的对联三苯浓度在 40—70%, 吸收屏用 0.52 毫米铝板。 γ 探测器用 GDB-10 光电倍增管配以 $\phi 40 \times 40$ 毫米 NaI (Tl) 晶体, 其吸收屏采用 4.0 毫米 Al + 0.5 毫米 Pb + 2.0 毫米 Al。两探头置于壁厚为 40 毫米的圆形铅室中, 铅室中间开活门以便放置待测样品。

图 1 (b) 为装置的实物图片, 图 1 (c) 为 β 探头各

部件图片。

样品盘用厚度 2 毫米铝板制作，内径 100 毫米，内高 10 毫米。硅酸盐样品的装填面密度约 1.4 克/厘米^2 。样品上表面距塑料闪烁体约 8 毫米，底部距 NaI (Tl) 晶体包壳约 8 毫米。

2. 吸收屏的选择

吸收屏的材料和厚度，直接影响到样品的分析质量。

β 探测器的吸收屏，目前多用铝板，但不同工作者采用的厚度不同。较薄的屏有利于提高探测灵敏度，但不利于排除 RaD 和 ^{40}K 的干扰；厚的吸收屏能有效地消除 RaD 和 ^{40}K 的干扰，但却使探测灵敏度降低，从而使统计误差加大。

图 2 是把 γ 探测器的吸收屏固定为 4.0 毫米 Al + 0.5 毫米 Pb + 2.0 毫米 Al 时，测得的 Rn 和 RaD 的 $I^{\beta} / (I^{\gamma} / P)$ 值随

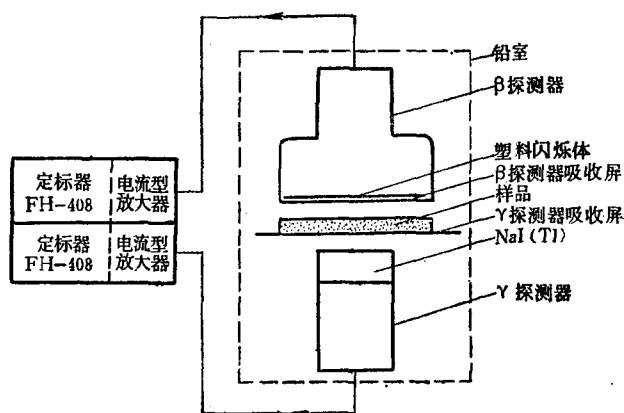


图 1(a) 探测装置示意图

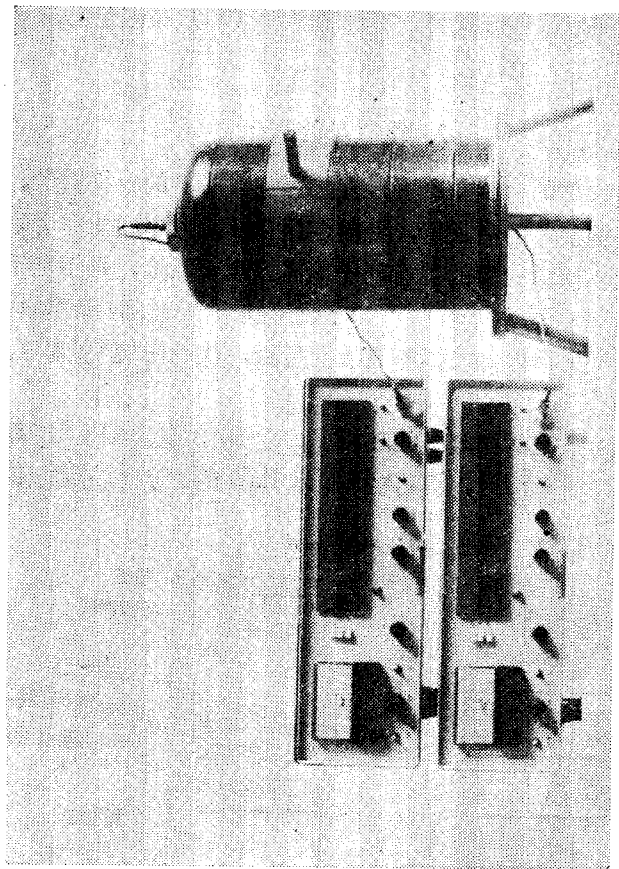


图 1 (b) 探测装置实物照片

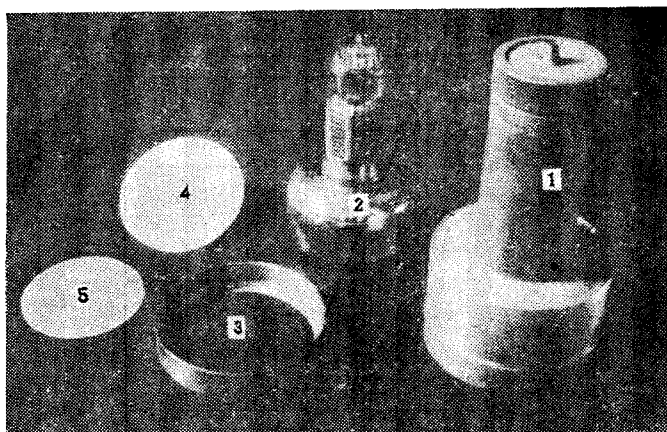


图 1(c) β 探头各部件

1——探筒；2——光电倍增管(GDB-100)；3——探筒的螺口压环；4——铝吸收屏；5——塑料闪烁体(ST-402)。

β 探测器的铝屏厚度变化的情况，图内两直线也同时表示两种源的 β 探测灵敏度（计数率）随屏厚相对变化的情况。当屏厚达到1.13毫米时，则

$$\left(\frac{I^{\beta} P}{I^{\gamma}} \right)_{\text{Rn}} = \left(\frac{I^{\beta} P}{I^{\gamma}} \right)_{\text{RaD}} \quad (11)$$

式中 I^{β} , I^{γ} 分别代表测得的 β , γ 计数率； P 为被测样品的装填重量，即称量。这说明，RaD 的 β , γ 强度和氧的一样，它将等价于氦而被测定，因此它们之间平衡与否不会影响铀的测量准确度，可是，与 0.52 毫米厚铝屏相比，平衡标准源的 β 探测灵敏度大幅度降低，仅为它的 1/4 左右。

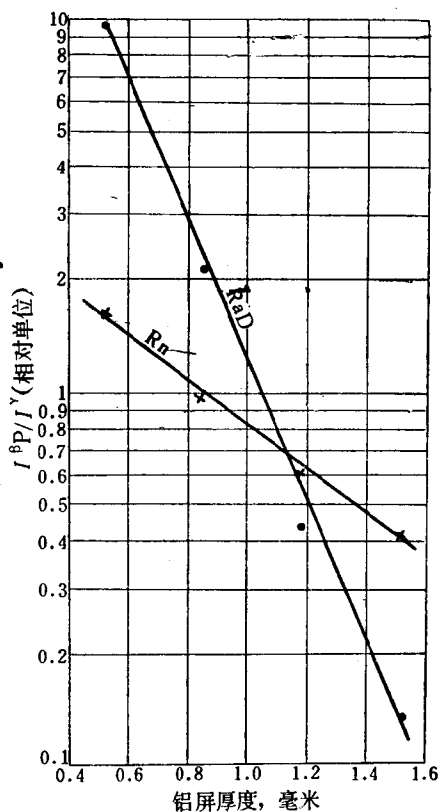


图2 Rn 和 RaD 的 β 探测灵敏度随屏厚变化的情况

实际工作中, β 探测器的铝屏厚度选择在0.4—0.7毫米为宜(参见图7), 铝屏太薄则 RaD 和 ^{40}K 的影响将显得严重。曾用屏厚为0.68和0.04毫米两套装置对比分析过一批铀-镭近于平衡的管理样品, 屏厚为0.68毫米的装置测得的结果与原结果一致, 而屏厚为0.04毫米的装置的测量结果系统偏高

5.0%。偏高的原因是 RaD 的 β 射线的干扰, 详细情况, 参见本文质量评价部分干扰元素的影响一节。

γ 探测器的吸收屏选择, 本文在第七部分将详细论述。由于 RaD 的 γ 射线能量为 47 千电子伏^[6], 低于铀-镭系 γ 射线的平均能量, 因此采用加有铅材料的吸收屏会使 RaD 对应的 Q_{γ} 变小, 从而使 RaD 的干扰有所加大。尽管如此, 但它却有利于减小因样品化学成分不同而可能带来的影响。因此, γ 探测器的吸收屏还是以加有适当厚度的铅材料为好。

3. 塑料闪烁体厚度的选择

塑料闪烁体厚度的选择原则, 必须是 (1) 有较高的测量精度, (2) 工作稳定性良好, (3) 足够的灵敏度。

为使工作稳定, 应使用有计数率-高压坪的闪烁体, 并将工作点选于坪区, 以减小高压、阈值、放大器增益等变化对计数率的影响。

为了获得最高的测量精度, 要求对铀组的 β 射线计数具有最小的相对统计误差, 因为

$$\begin{aligned} I_{\pm} &= I^{\beta}_{\text{U}} + I^{\gamma}_{\text{U}} + I^{\beta}_{\text{Rn}} + I^{\gamma}_{\text{Rn}} + I^{\text{D}}_{\pm} \\ I^{\beta}_{\text{U}} &= I_{\pm} - I^{\gamma}_{\text{U}} - I^{\beta}_{\text{Rn}} - I^{\gamma}_{\text{Rn}} - I^{\text{D}}_{\pm} \end{aligned} \quad (12)$$

I^{β}_{U} 的统计标准误差 σ 为

$$\sigma = \sqrt{I_{\pm} + I^{\gamma}_{\text{U}} + I^{\beta}_{\text{Rn}} + I^{\gamma}_{\text{Rn}} + I^{\text{D}}_{\pm}} \quad (13)$$

相对标准误差 ε 为

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{I^{\beta}_{\text{U}}} = \frac{\sqrt{I_{\pm} + I^{\gamma}_{\text{U}} + I^{\beta}_{\text{Rn}} + I^{\gamma}_{\text{Rn}} + I^{\text{D}}_{\pm}}}{I^{\beta}_{\text{U}}} \quad (14)$$

式中 $I_{\pm}$ 为 β 探测器的总计数率, I^{β}_{U} , I^{γ}_{U} 和 I^{β}_{Rn} , I^{γ}_{Rn}

分别为被测样品中铀组和钍组在 β 探测器中对应的 β , γ 计数率; $I_{\pm}^D$ 为 β 探测器的本底计数率。

(14) 式适用于各种平衡状态的样品。为了能够将有效平

衡系数 C ($C = \frac{Rn}{U}$) 在式中反映出来, 令 $I_{\text{Rn平}}^{\beta}$ 和 $I_{\text{Rn平}}^{\gamma}$

代表样品内与铀平衡的钍所对应的 β 和 γ 计数率, 则

$$\begin{cases} I_{\text{Rn}}^{\beta} = C I_{\text{Rn平}}^{\beta} \\ I_{\text{Rn}}^{\gamma} = C I_{\text{Rn平}}^{\gamma} \end{cases} \quad (15)$$

将 (15) 式代入 (14) 式得

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{I_{\pm} + I_{\text{U}}^{\gamma} + C I_{\text{Rn平}}^{\beta} + C I_{\text{Rn平}}^{\gamma} + I_{\pm}^D}}{I_{\text{U}}^{\beta}} \quad (16)$$

可见, ε 值小, 测量精度就高。使 ε 值小的条件是: 探测灵敏度要高, 本底要小, 对平衡样品测得的 I^{β}/I^{γ} 值以及铀组的 β 射线比重, 即 $I_{\text{U}}^{\beta}/I_{\text{Rn平}}^{\beta}$ 值要大。但是这些条件不可能同时满足。有的条件达到一定程度后不再是影响测量精度的主要因素。因此, 闪烁体的最佳厚度, 只能通过实际测量并按 (16) 式的计算结果加以选择。

图 3 是对几种厚度的塑料闪烁体测得的坪曲线。表 1、2 是工作电压选于噪声即将被记录之处 (故本底较高) 对纯铀源 (Z 65-7) 和平衡标准源 (P 651-2) 测得的有关数据及算得的 ε 值 ($C = 1$)。从图 3 和表 1、2 可以看出, 选用厚度为 0.2 或 0.5 毫米的 ST-402 型塑料闪烁体, 不但有满意的坪, 同时还能获得较好的测量精度。

对于不同的装置, 闪烁体的最佳厚度也可能不同, 它主要由探测系统的噪声等效能当量所决定。