

沉积物中 ^{238}U 等9种放射性核素 γ 谱法同时测定

刘广山 黄奕普

(厦门大学海洋系, 厦门, 361005)

摘要 本文报道了为测量沉积物中的 γ 放射性核素, 用一个HPGe探测器 γ 谱仪同时分别记录10~200keV能区能谱和100~2000keV能区能谱的方法。一次谱数据收集可同时测定出 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{210}Pb 、 ^{228}Th 、 ^{228}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 、 ^{60}Co 和 ^{137}Cs 等核素的比活度。

关键词 HPGe 低能 γ 射线发射核 沉积物

中国图书分类号 P736.4

HPGe γ 能谱分析技术具有可利用的样品量大、制样简单、可同时测量多种核素的优点, 不但在陆地, 而且在海洋环境放射性核素测量中得到广泛应用^[1~3]。对沉积物样品, γ 能谱法可测定的核素有 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{210}Pb 、 ^{228}Th 、 ^{228}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 、 ^{60}Co 和 ^{137}Cs 等。如果已知 ^{232}Th 与子体达平衡, 则可以由 ^{228}Th 和/或 ^{228}Ra 的活度推算出 ^{232}Th 的活度。由于 ^{228}Th 、 ^{228}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 、 ^{60}Co 和 ^{137}Cs 几种核素(或其子体)衰变放出的 γ 射线能量较高(>200keV), 目前测量这些核素的方法已比较成熟。测量 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{210}Pb 三种核素可利用的 γ 射线能量较低(<200keV), 当要同时测量 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{210}Pb 、 ^{228}Th 、 ^{228}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 、 ^{60}Co 和 ^{137}Cs 几种核素时, 测量 ^{238}U 、 ^{235}U 和 ^{210}Pb 用的 γ 射线峰, 由于谱压缩, 或是与特征X射线峰挤在一起, 或是峰区内连续本底计数增加致使峰面积测量误差很大^[8], 甚至根本探测不到。刘新华等^[9]用低能 γ 探测器测量 ^{238}U 和 ^{210}Pb , 但不能同时测量其余核素。而且, 由于一般沉积物样品中核素活度较低, 数据收集时间比较长, 为了同时测量其余核素, 即使具备可测量低能和高能 γ 射线的探测器, 为了提高低能 γ 射线峰面积测量精确度, 也需要进行两次谱数据收集, 测量时间增加一倍, 测量工作量很大。本文报道利用一个探测器, 分两路通过放大倍数不同的两个放大器, 同时分别收集10~200keV能区能谱(本文称之为低能谱)和100~2000keV能区能谱(本文称之为高能谱), 同时测定了 ^{238}U 、 ^{235}U 、 ^{210}Pb 等低能 γ 射线发射核素和 ^{228}Th 、 ^{228}Ra 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 、 ^{60}Co 和 ^{137}Cs 等高能 γ 射线发射核素。

1 谱仪结构

将 γ 谱仪系统按图1所示结构, 各部件系美国Canberra公司产品。使用GR3019型HPGe探测器, 晶体体积为 $\varnothing 52.5\text{mm} \times 60.5\text{mm}$, 可测量 γ 射线能量为4~1000keV; 对 ^{60}Co 1 332

• 国家自然科学基金资助项目(49676296号)。刘广山, 男, 1959年10月生, 硕士, 副研究员。
本文于1998年5月18日收到。

keV γ 射线峰分辨率和相对效率分别为 1.89keV 和 31.6%，对⁵⁷Co 122keV γ 射线峰分辨率为 0.89keV，¹⁰⁹Cd 22keV 和 88keV γ 射线峰计数比为 22.9 : 1。系统使用 Canberra747 铅室，铅室外径为 50.8cm，高为 63.5cm；内径为 28cm，高为 41cm；从外到内结构材料依次为 0.95cm 低碳钢+10cm 低本底铅+0.05cm 镉+0.16cm 铜。在该铅室内，10~1 630keV 能区探测器积分本底计数率为 1.8s⁻¹。系统使用一个 2001 型前置放大器、两个 2021 型谱放大器、两个 8076 型 ADC 和一个 S-95/9502 型多道分析器。多道存储容量为 8 192。在前放输出端用三通接头将信号分成两路分别输入两个谱放大器，放大器增益分别设置在约 10 和 100 倍，测高能谱的 ADC 变换增益和多道存储范围为 4 096，测量 γ 射线能量范围为 100~2 000keV；测低能谱的 ADC 变换增益和多道存储范围为 2 048，测量 γ 射线能量范围为 4~200keV；谱数据处理用 IBM-PS/2-30 计算机和 SPECTRAN-AT 谱分析软件。

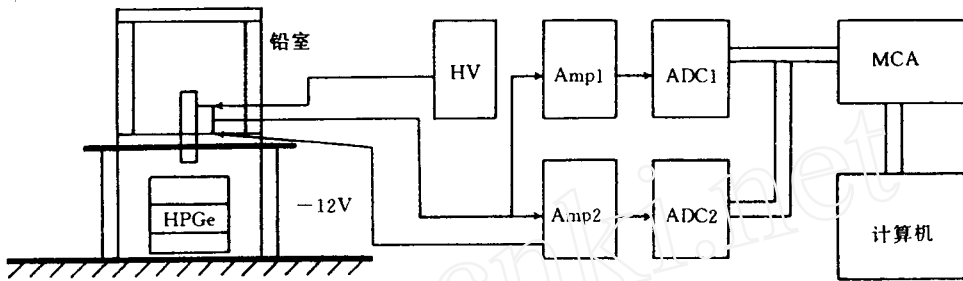


图 1 谱仪系统结构(示意)

Fig. 1 Schematic diagram of γ spectrometric system

2 样品与刻度源制备

测量样品用 $\varnothing 75\text{mm} \times 25\text{mm}$ 、 $\varnothing 75\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的柱状或 1 dm³ 体积的 M-1000 型凹杯状聚乙烯塑料盒封装。装样前，样品均经凉干、粉碎、混匀、过 120 目筛。样品密封 20d 后再上机测量，以期²²⁶Ra 与其子体达到衰变平衡。封装样品的同时取 10g 左右样品经 105℃ 烘干测量含水量。

用核工业北京地质研究院生产的纯铀(GBW04303)、铀镭平衡(GBW04305)、钍(GBW04308)粉末标准和中国计量科学研究院生产的⁶⁰Co 和¹³⁷Cs 标准溶液。将以上标准源和分析纯 KCl 试剂(含 KCl 99.9%)分别掺入模拟基质制成源物质。模拟基质由 SiO₂(73%)、Al₂O₃(18%)和 Fe₂O₃(9%)分析纯化学试剂混合、磨细、过 160 目筛制成。制好的源物质装入样品盒制成与样品几何条件完全相同的刻度源。

3 谱分析方法

3.1 样品测量

将样品直接放置在探测器端帽上方收集谱数据，要求感兴趣峰面积误差小于 10%。测量²³⁸U 用低能谱的 63.2keV(分支比 3.826%)和 92.6keV(5.41%) γ 射线峰；测量²¹⁰Pb 用低能谱的 46.5keV(4.0%) γ 射线峰；测量²³⁵U 用低能谱的 185.6keV γ 射线峰。测量²²⁶Ra 用高能谱²¹⁴Pb 的 351.9keV(37.09%)和²¹⁴Bi 的 609.3keV(46.1%)、1 120.3keV(15.0%) γ 射线峰；测量²²⁸Ra 用高能谱²²⁸Ac 的 338.7keV(11.9%)、911.2keV(27%)和 968.8keV(16.3%) γ 射线峰；测量²²⁸Th 用高能谱²¹²Pb 的 238.6keV(43.6%)和²⁰⁸Tl 的 583.1keV(30.96%) γ 射线峰；

测量¹³⁷Cs 用高能谱的 661. 6keV(85%) γ 射线峰;测量⁴⁰K 用高能谱的 1 460. 5keV γ 射线峰。其中²³⁸U、²²⁸Th、²²⁸Ra、²²⁶Ra 是用其子体发出的 γ 射线。

高能谱用 SPECTRAN-AT 进行分析计算峰面积;低能谱用人工方法计算峰面积。上述各个 γ 射线峰均为单峰,峰面积 N 的计算公式为:

$$N = G - (n/2m)(B_1 + B_2) \dots\dots\dots (1)$$

式中, G 为峰区积分计数, n 为峰区宽度, m 是峰两边所取连续本底道数,本工作中 $m = 4$, B_1 、 B_2 为峰两边 m 道连续本底积分计数。 N 的误差 σ_N 为:

$$\sigma_N = [G + (n/2m)^2(B_1 + B_2)]^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

3.2 效率刻度

由于具有每一种待测核素的刻度源,而且刻度源基质与样品化学成分相近,效率刻度不必作自吸收校正,用相对比较方法计算样品中的放射性核素比活度即可。在与测量样品完全一致的测量条件下,将刻度源直接放置在探测器端帽上方收集谱数据,要求感兴趣峰面积误差小于 5%。刻度因子 C 的计算公式为:

$$C = (N_c/T_c - n_{mb})/A_c \dots\dots\dots (3)$$

式中, A_c 为刻度源活度, N_c 为刻度谱峰面积, n_{mb} 为空白基质本底谱峰计数率, T_c 为刻度谱数据收集时间。

3.3 活度计算

样品谱是混合谱,计算活度时,有些核素必须考虑其它核素 γ 射线对感兴趣核素的影响。²¹⁰Pb、²²³Th、²²⁸Ra、²²⁶Ra、⁴⁰K、⁶⁰Co 和¹³⁷Cs 比活度 A (Bq/kg)的计算公式为:

$$A = \frac{1}{W(1-q)} \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \frac{N_{si}/T_s - n_{bi}}{C_i} \dots\dots\dots (4)$$

式中, N 是谱峰面积, T 是谱数据收集时间(s);下标 s 表示样品谱, i 表示第 i 个 γ 射线峰; n_{bi} 是样品容器本底谱峰计数率, p 为所用峰数, C_i 为刻度因子, W 为样品重量(kg), q 为样品含水量。对²³⁸U:

$$A(^{238}\text{U}) = \frac{1}{W(1-q)} \frac{1}{2} \left[\frac{N_{s1}/T_s - n_{b1}}{C_1} + \frac{N_{s2}/T_s - n_{b2} - C(^{232}\text{Th})A(^{232}\text{Th}) - C(^{235}\text{U})A(^{235}\text{U})}{C_2} \right] \dots\dots\dots (5)$$

式中,下标 1 和 2 分别表示 63. 2keV 和 92. 6keV γ 射线峰, $C(^{232}\text{Th})$ 和 $A(^{232}\text{Th})$ 表示²³²Th 92. 6keV γ 射线峰的刻度因子和样品中²³²Th 的活度, $C(^{235}\text{U})$ 和 $A(^{235}\text{U})$ 是²³⁵U92. 6keV γ 射线峰的刻度因子和样品中²³⁵U 的活度。在²³²Th 与子体核素平衡关系不确定的情况下,单用 γ 谱方法不能测量出²³²Th 的活度,如果没有其它方法测定出样品中²³²Th 的活度,则仅可利用 63. 2keV γ 射线测量²³⁸U,在式(5)中要去掉括号中的第 2 项。²³⁵U 的比活度计算公式为:

$$A(^{235}\text{U}) = \frac{1}{W(1-q)} \frac{N_i/T_s - n_b - C(^{226}\text{Ra})A(^{226}\text{Ra})}{C} \dots\dots\dots (6)$$

式中, $C(^{226}\text{Ra})$ 和 $A(^{226}\text{Ra})$ 为²²⁶Ra 186. 2keV γ 射线峰的刻度因子和样品中²²⁶Ra 的活度。

4 样品测量结果与讨论

(1)大部分沉积物样品放射性水平较低,为了减少计数误差,需要比较长的样品谱收集时间。人们希望一次谱数据收集能测量出尽可能多的核素。由于²³⁵U 丰度低,测量²³⁸U 和²¹⁰Pb 可

利用的 γ 射线分支比为 10^{-2} 量级,比用于测量其它核素的 γ 射线分支比低一个量级,而可用于测量这三种核素的 γ 射线能量均比较低,同样活度水平条件下,测量这三种核素成为高本底下低能低强度 γ 放射性核素的测量,用同轴 HPGe 探测器 γ 谱仪测量样品,通常将测量 γ 射线能区高能端调节到 2~3MeV,这样做测得谱中低能 γ 射线和 X 射线将会挤在一起,即使可以分辨,测量结果误差也很大.采用本文方法,这种情况完全得到改善,用本方法测量了大量沉积物样品,其中包括参加国际原子能机构分析质量控制服务部(IAEA-AQCS)组织的国际比对样品的测量^[10],图 2 是本文方法收集一个沉积物样品低能谱和高能谱中的低能谱段.由谱中可以看出:低能谱中,每一条 γ 射线及其与 X 射线都分得很开,高能谱的低能谱段则不然,本文方法的优点不言而喻.

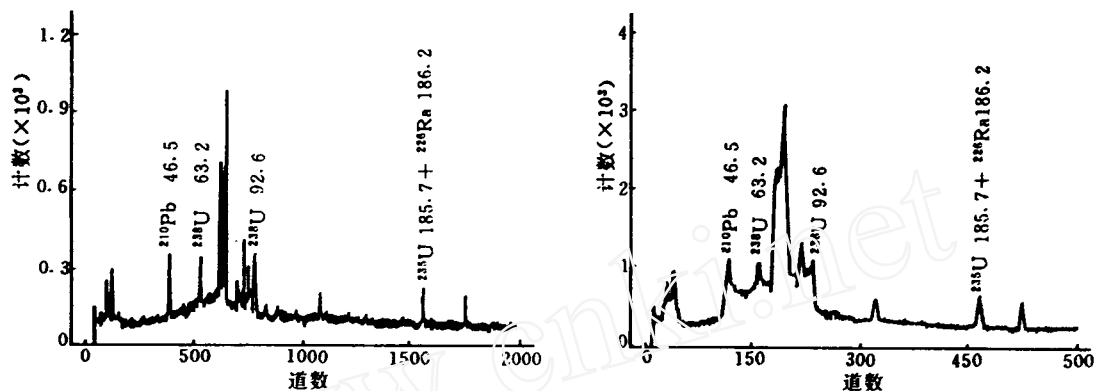


图 2 沉积物样品低能谱(a)和高能谱低能谱段(b)谱数据收集时间均为 86 400s
 Fig. 2 Low energy spectrum(a) and low energy segment (b) of high energy spectrum of sediment
 Data collection time, 86 400s

(2)用本方法测量了中国计量科学研究院用于环境放射性样品谱 γ 谱测量比对的沉积物样品.比对样品有两个,分别封装在 1 dm³ 体积的凹杯状样品容器内,1 号样品基质化学成分为 SiO₂(63.8%)、Al₂O₃(11.8%)和 Fe₂O₃(8.1%),2 号样品基质化学成分为 SiO₂(60.5%)、Al₂O₃(12.4%)和 Fe₂O₃(8.8%),均与前述的刻度源基质相近.并假设两样品中²³²Th 已与子体达到衰变平衡.表 1 列出作者的测量结果和参考值.表中的²³⁸U、²³⁵U 和²¹⁰Pb 结果是由低能谱得到的,高能谱未能报出²³⁸U 和²¹⁰Pb 的定量分析结果,高能谱报出²³⁵U 的结果误差比低能谱大一倍.由表中可以看出,本方法测定结果与参考值在实验误差范围内一致,偏差比较大的

表 1 沉积物比对样品测量结果(Bq/kg)

Tab. 1 Measurement results of sediment samples for intercalibration

样品编号	项目	²³⁸ U	²³⁵ U	²¹⁰ Pb	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	⁶⁰ Co	¹³⁷ Cs
1	参考值 A _r	394	19.7	—	120	59.9	415	353	118
	测量定值 A	421	21.8	124.3	126	62.5	439	400	129
	测量值误差(%)	14	13	10	5.6	9.5	7.3	14	10
	(A - A _r)/A _r × 100%	6.8	11	—	5.0	4.3	5.8	13	9.3
2	参考值 A _r	159	8.42	—	129	63.8	569	228	87.2
	测量定值 A	190	8.3	107.8	133	66.8	564	252	94.4
	测量值误差(%)	21	16	8.3	5.3	7.8	8.2	13	9.5
	(A - A _r)/A _r × 100%	19.5	-1.4	—	3.1	4.7	-0.88	11	8.3

几个核素中,²³⁸U和²³⁵U的误差主要来源于峰面积误差,¹³⁷Cs和⁶⁰Co的误差主要来源于刻度源活度误差。

(3)锗探测器 γ 谱仪主要费用在探测器,本文提出用一个探测器收集两个谱,既可节省大量费用,又在实际工作中节省大量测量时间,较适合于海洋低放射性水平样品的测量。

参考文献

- 1 李培泉,刘志和,卢光山等.渤海近岸地区表层沉积物中U,Ra,Th,⁴⁰K,¹³⁷Cs的Ge(Li) γ 谱仪测定及地球化学研究.海洋与湖沼,1983,14(4):333~340
- 2 Sakanoue M,Euruyama K and Okubo T.海水中的²²⁸Ra.见:戈德堡(美),堀部纯男(日)和猿桥胜子(日)编(黄奕普,施文远,邹汉阳等译).同位素海洋化学.北京:海洋出版社,1990,156~164
- 3 Yokoyama Y,Nguyen H V.应用高分辨的 γ 能谱法直接和不破坏试样地测定海洋沉积物,锰结核和珊瑚的年龄.见:戈德堡(美),堀部纯男(日)和猿桥胜子(日)编(黄奕普,施文远,邹汉阳等译).同位素海洋化学.北京:海洋出版社,1990,165~183
- 4 Schmidt S and Reyss J L. Radium as Internal Tracer of Mediterranean Outflow Water. *J. Geophys. Res.*, 1996,101(C2):3 589~3 596
- 5 Reyss J L,Schmidt S,Latrouite D et al. Age Determination of Crustacean Carapaces (Using ²²⁸Th/²²⁸Ra Measurements by Ultra Low Level Gamma Spectrometry *Appl. Radiat. Isot.*, 1996,47(9~10):1 049~1 053
- 6 刘广山,周彩芸.大亚湾海洋生态环境放射性水平研究见:侯秉政编.中国青年学者论环境(下册).1996,800~804
- 7 刘广山,韩玉虎,王治惠等.比活度为 10^{-3} ~ 10^{-1} Bq/kg水平环境样品的 γ 谱分析.能源与环境,1996,13(4):28~34
- 8 郝润龙,谭金波,唐贞信.环境放射性样品的锗 γ 谱测量比对.辐射防护,1993,13(4):241~253
- 9 刘新华,李瑞香,朱伏虎等.平面型HPGe谱仪的效率刻度及对²¹⁰Pb的测量方法.辐射防护,1994,14(6):429~436
- 10 刘广山,黄治俭,祖其荣等.WHO-IRC和IAEA-AQCS国际比对样品的 γ 谱分析.环境科学,1998,19(1):73~75

Simultaneous measurement of ²³⁸U, ²³⁵U, ²¹⁰Pb, ²²⁸Th, ²²⁸Ra, ²²⁶Ra, ⁴⁰K, ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs in sediment samples using HPGe γ Spectrometer

Liu Guangshan and Huang Yipu

(Department of Oceanography, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract

The low energy spectrum (10~200keV) and high energy spectrum (100~2 000keV) are collected respectively at the same time using an HPGe detector for the measurement of sediment samples. The method determines simultaneously the specific activities of ²³⁸U, ²³⁵U, ²¹⁰Pb, ²²⁸Th, ²²⁸Ra, ²²⁶Ra, ⁴⁰K, ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs.

KEYWORDS HPGe, low energy γ -ray nuclide, sediment