

土壤放射性的碘化钠 γ -能谱分析

林 蓬 卿 任 天 山

(北京市卫生防疫站)

本文所介绍的是实验室 NaI(Tl) γ 谱仪分析土壤样品中 U、Th、 ^{40}K 和 ^{137}Cs 的方法, 具有制样方便、操作简单、快速、准确等优点, 适用于环境调查中大量样品的测定分析。

一、原 理

在土壤样品分析中遇到的天然放射性核素主要是 ^{238}U 、 ^{232}Th 及他们的子体, ^{40}K 和人工放射核素 ^{137}Cs 。铀系和钍系在衰变时发射的 γ 射线组成是相当复杂的, 能量范围是从几十 Kev 直到 3Mev。在土壤样品的 NaI(Tl) γ -能谱上, 不仅有明显的光电峰而且还有严重干扰低能 γ 射线光电峰的 Compton 散射连续谱。因此对这些核素分析的原则是: 找出那些具有代表性的特征光电峰, 它本身相对强度大, 其他峰的干扰小, 即使这样在混合谱中某一特征峰下面除记录本身光电事件外, 仍然存在着高能 γ 射线的 Compton 事件及谱仪无法分辨的其他 γ 射线的光电事件。本文采用逆矩阵方法⁽¹⁾剔除其他成分的影响, 从而求出所要求的各核素组分的强度。

逆矩阵方法解谱时, 要求标准源系列必须包括所要分析的待测样品中的全部核素。且必须保证谱仪系统在标准源和样品测量时的一致。当我们要解 m 组分的样品时必须选择 m 个特征峰区, 分别表征各自的核素, 从而可建立下面的方程:

$$A \cdot X = c \quad (1)$$

其中 $A = \{a_{ij}\}$ 是响应矩阵 (m, m) , a_{ij} 的定义是第 j 种核素的单位含量(或放射性强度)

在第 i 特征能区的贡献因子(即在第 i 能区中的计数率), 此值取决于第 j 种核素 γ -射线谱的组成和谱仪的测量条件; $X = \{x_j\}$ 是 m 维未知含量(强度)矢量; $c = \{c_i\}$ 是 m 维能区计数矢量。用 A^{-1} 乘公式(1)的两边得

$$A^{-1} \cdot A \cdot X = A^{-1} \cdot c \quad (2)$$

因为 $A^{-1} \cdot A = 1$, 于是公式(2)可以写成

$$X = A^{-1} \cdot c \quad (3)$$

$A^{-1} = \{a_{ij}^{-1}\}$ 称为矩阵 A 的逆矩阵 (m, m) 。因此, 通过实验建立响应矩阵 A , 再进而计算逆矩阵 A^{-1} 。将欲分析样品的 γ 谱中各能区的计数矢量 c 代入公式(3), 就可以求出各核素的含量(或强度)。

二、实 验 设 备

本实验所用闪烁探头是由北京 261 厂生产的 $\phi 75 \times 75$ 的 NaI(Tl) 晶体和 GDB-76 光电倍增管组成, 所用脉冲高度分析器是法国的 didac800。探测器置于 $40 \times 40 \times 60\text{cm}^3$ 壁厚为 6cm 的铅屏蔽室内, 屏蔽室内衬有 3mm 的紫铜板和 3mm 的有机玻璃以减少屏蔽材料中产生的韧致辐射对本底的贡献。样品置于壁厚 1mm 的不锈钢环形容器内, 土壤样品用量 1250g。

探头光电倍增管的高压为 850V, 放大器的积分时间常数和微分时间常数均为 $1\mu\text{s}$, 此时对 $\phi 8\text{mm}$ 的面积源 ^{137}Cs 的分辨率为 11% (源置于探测器表面)。

实验 γ 谱的输出设备为并行快速 (20 行/秒) 打印机。亦可以通过接口 M1665 输入 1N-90 电子计算机进行自动数据处理。

三、谱仪的标定

1. 模拟土的配制

一般干燥土壤的密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。我们采用重量比 28.6% 的石英砂和 71.4% 的 NaCl 均匀混合后作为模拟土。

2. 标准源的制备

取北京第三研究所提供的标准铀矿粉 [U: $(0.062 \pm 0.002)\%$, Ra: $(2.00 \times 10^{-10}\text{g/g})$] 40g; 标准钍矿粉 [Th: $(0.063 \pm 0.002)\%$] 40g 及光谱纯的 KCl 粉末 (K: 0.523g/g KCl) 50g 分别与 1230g、1230g 及 1210g 模拟土均匀混合制成标准源; 取 1975 年科学院原子能研究所提供的 ^{137}Cs 标准溶液 $0.87 \times 10^{-9}\text{Ci}$ 加入到 1250g 模拟土中均匀混合而成铯的标准源。铀、钍、钾、 ^{137}Cs 的比强度(或浓度)分别是: $1.95 \times 10^{-5}\text{g/g}$, $1.98 \times 10^{-5}\text{g/g}$; 2.07%, $6.96 \times 10^{-13}\text{Ci/g}$ 。

3. 特征峰和特征能区的选取

特征峰的选取为尽量减少光峰之互相重叠, 一般来讲应尽可能选取相对强度高的高能峰, 虽然计算效率较低, 但干扰因素少, 有益于提高分析的准确度。因此我们分别选 2.614MeV (^{208}Tl), 1.764MeV (^{214}Bi), 1.460MeV 和 0.662MeV 作为 Th 系, U 系, ^{40}K 及 ^{137}Cs 的特征能峰。其中 2.614MeV 几乎没有其他相邻峰的干扰, 然而 1.460MeV 与 1.764MeV 的

峰由于谱仪的分辨率不甚理想存在部分重叠, 干扰较严重的是 ^{137}Cs 的 0.662MeV 峰, 它与铀系的 ^{214}Bi 的 0.609MeV 峰及钍系的 ^{208}Tl 的 0.583MeV 峰部分重叠, 这将影响 ^{137}Cs 的分析精度。

特征能区选取原则是尽可能多的利用所得的实验数据, 因此对没有干扰或者干扰较少的峰取得较宽, 而那些干扰因素多的则少取, 低能区窄些, 高能区宽些, 该实验所取的能区范围是:

^{208}Tl 2.614MeV 2.505—2.733MeV

^{214}Bi 1.764MeV 1.664—1.874MeV

^{40}K 1.460MeV 1.372—1.564MeV

^{137}Cs 0.662MeV 0.622—0.741MeV

4. 响应矩阵 A 的测定及逆矩阵 A^{-1} 的计算

在谱仪最佳工作状态下, 将模拟土(本底)、标准源分别放在不锈钢环形样品容器内, 进行重复测量, 每次测量时间为 7200 秒, 求出各能区净计数平均值, 再求出单位源强的平均净计数, 就可以得到响应矩阵 $A = \{a_{ij}\}_{(4,4)}$ 的各元素 a_{ij} , 我们的响应矩阵是分别对于 U: $1 \times 10^{-3}\text{g}$, Th: $1 \times 10^{-4}\text{g}$, K: $1 \times 10^{-1}\text{g}$ 及 ^{137}Cs : $1 \times 10^{-11}\text{Ci}$ 而言的。在电子计算机 IN-90 上计算逆矩阵 A^{-1} , 其结果是:

$$A^{-1} = \begin{vmatrix} -1.66 \times 10^{-4} & -1.96 \times 10^{-4} & -2.84 \times 10^{-3} & 9.05 \times 10^{-2} \\ 1.68 \times 10^{-6} & -6.59 \times 10^{-6} & 2.96 \times 10^{-3} & -1.76 \times 10^{-3} \\ -2.42 \times 10^{-4} & 2.18 \times 10^{-2} & -2.34 \times 10^{-2} & -3.36 \times 10^{-3} \\ 7.90 \times 10^{-3} & -2.14 \times 10^{-3} & -1.74 \times 10^{-2} & -1.29 \times 10^{-2} \end{vmatrix}$$

同时, 我们也计算了土壤中不存在 ^{137}Cs 时的 U, Th, K 分析的响应矩阵及相应的逆矩阵 A^{-1} 其值是:

$$A^{-1} = \begin{vmatrix} 0 & -4.46 \times 10^{-3} & 8.96 \times 10^{-2} \\ 0 & 3.45 \times 10^{-3} & -1.32 \times 10^{-3} \\ 25.80 \times 10^{-2} & -2.46 \times 10^{-2} & -6.25 \times 10^{-3} \end{vmatrix}$$

根据公式 (3), 用 LEM-II 语言编制了计算样品中各核素比强度的自动处理程序 B

UTRN, 自动将核素的百分含量及放射性比强度的分析结果打印输出。

四、方法的灵敏度和精确度

如采用文献(2)给出的计算 γ -谱仪探测灵敏度, 可以算出上述系统对单组分核素探测的极限, 然而在多种核素混合的样品测量时, 我们通过在模拟土中加入已知量的核素, 用求得的 A^{-1} 计算, 分析结果与已知量进行比较, 给出分析方法的灵敏度和准确度来, 表 1 给出了部分样品的测量结果, 从表 1 可

以看出对钍含量在 10^{-6}g/g , 铀含量 10^{-6}g/g , 钾含量在 10^{-3}g/g , ^{137}Cs 含量在 10^{-13}Ci/g 范围内的混合样品, 单次测量误差最大不超过 26%, 这种灵敏度对于一般环境样品, 河泥、厂矿的送检样分析是适用的。

理论上计算方法的误差是比较复杂的。我们采用对已知含量的样品进行多次重复测量以求得测量的平均值、标准偏差、与加入量进行比较给出方法的准确度和精密度。表 2

表 1 样品中放射性核素分析结果与加入量的比较

编号	$\text{U}(\times 10^{-6}\text{g/g})$			$\text{Th}(\times 10^{-6}\text{g/g})$			$\text{K}(\times 10^{-1}\%)$			$^{137}\text{Cs}(\times 10^{-13}\text{Ci/g})$		
	加入量	计算量	误差(%)	加入量	计算量	误差(%)	加入量	计算量	误差(%)	加入量	计算量	误差(%)
1	2.03	2.29	14.4 (1.98 -1.1)				4.20	5.10	21.4 (5.20 23.0)	1.40	1.57	12.1
2	5.00	5.80	16 (5.37 7)				4.20	4.88	16.2 (5.31 26)	1.40	1.70	21.4
3	5.00	5.33	6.6 (5.00 <1)	2.53	3.12	23.2 (3.15 24.0)	4.20	4.58	9.0 (4.77 13.6)	1.40	1.48	5.0
4	5.00	5.81	16.2 (5.24 +8)	4.96	6.18	22.6 (6.28 25.6)	4.20	4.73	12.6 (5.14 21.4)	1.39	1.71	22.2
5	4.91	5.22	5.5 (4.92 <1)	9.96	11.39	14.9 (11.46 15.1)	8.24	8.63	4.7 (8.78 6.5)	1.37	1.57	12.1
6	4.84	5.33	10.1 (5.29 9.5)	14.8	16.4	10.8 (16.4 10.8)	8.17	8.12	-1 (9.43 15.4)	1.36	1.30	-4.4
7	9.6	10.7	11.5 (10.8 12.5)	14.7	16.3	10.8 (16.2 10.2)	8.11	7.74	-4.5 (7.94 -2.1)	1.35	1.54	14.1

注: 括号内数字是将特征能区变窄后计算的结果。

表 2 单样品重复测量结果

编号	$\text{U}(\times 10^{-6}\text{g/g})$		$\text{Th}(\times 10^{-6}\text{g/g})$		$\text{K}(\times 10^{-1}\%)$		$^{137}\text{Cs}(\times 10^{-13}\text{Ci/g})$	
	加入量 (P)	计算量 (D)	加入量 (P)	计算量 (D)	加入量 (P)	计算量 (D)	加入量 (P)	计算量 (D)
10-1	4.91	4.92	9.92	10.88	8.24	8.99	1.37	1.31
10-2		5.01		11.77		8.84		1.78
10-3		5.41		11.17		8.63		1.55
10-4		5.32		11.26		8.19		2.07
10-5		5.43		11.54		8.56		1.52
10-6		4.69		11.87		8.75		1.30
10-7		5.49		11.26		8.47		1.47
统计	平均值 W: 5.22			11.39		8.63		1.57
处	标准偏差 SD: 0.34			0.36		0.26		0.26
理	准确度 $\frac{ P-D }{P}$: 6.3%			14%		4.7%		14%
	精密度 $\frac{SD}{W}$: 6.5%			3.2%		3.0%		18%

给出 10^4 样品 7 次测量结果及其偏差、准确度和精密度。表 2 可看出 7 次测量的不准确度 $<14\%$, 精密度对 U、Th、K 均优于 6.5% , ^{137}Cs 为 18% 。

五、讨 论

1. 由于 ^{137}Cs 的 0.662Mev 峰与 0.609Mev (^{214}Bi) 和 0.583Mev (^{208}Tl) 峰的部分重叠及多种高能 γ 射线的 Compton 连续谱的干扰, 是 ^{137}Cs 分析精确度劣于其他几种核素的主要原因。Th 分析的误差主要取决于计数的统计误差。

2. 从表 1 可以看出样品中 Th 含量的增加对 U 含量的分析基本上没有影响, 这比选择 0.352Mev 峰作为 Th 特征峰和 0.093Mev 峰作为 U 特征峰的分析有明显改进。

3. 特征能区的精心选取对提高分析灵敏

度、精确度有明显影响。例如, 当我们将 Th、U、 ^{40}K 、 ^{137}Cs 各特征能区分别减少到 $2.505-2.733\text{Mev}$ 、 $1.682-1.810\text{Mev}$ 、 $1.399-1.527\text{Mev}$ 及 $0.631-0.695\text{Mev}$ 后, 用同样方法进行分析(所得部分结果列于表 1 括弧内), 从结果可以看出, 这种选取使得铀的分析精确度明显提高。

4. 在刻度谱仪及测量样品时, 应保持谱仪的可靠性和稳定性, 这对于保证分析结果的精确度是十分重要的。在本实验的过程中, 因为环境温度变化引起谱仪的零点和增益漂移未作修正, 也是该实验误差来源之一。

参 考 文 献

- [1] PG Report 312 (W), 1962 UKAEA.
- [2] "Environmental Radioactivity Surveillance Guide", U. S. Environmental Protection Agency Report ORP/SID 72-2 (1972).

天然铀的水平 and 危害

马玉琴 陈玉敏 于明珠 王锦兰

(中国科学院生物物理研究所)

天然铀是既有化学毒性又具有辐射损伤的双重危害元素。除核工业排放大量铀之外, 矿藏开发、煤炭、化肥、冶金和核电站也都向周围环境释放铀。因而, 环境中铀的水平不断升高, 危害人体健康。

一、天然铀的辐射特性

天然铀的辐射类型主要是放出 α -射线及微弱的 γ -射线, 在天然铀的衰变链中, 不少铀的子体放出 β -射线。铀的辐射损伤是摄入体内所产生的内照射, 而外照射通常只占容许剂量的十分之一到百分之一。

二、天然铀的水平

铀是多价态的放射性元素 (+3、+4、

+6), 水化学性质十分活泼。在自然界分布很广, 它含于岩石、水和各种生物体中。

1. 岩石中的铀

大多数岩石和土壤中含铀, 含量见表 1。土壤中铀的含量为 $1 \times 10^{-5} - 1.8 \times 10^{-4}\%$, 平均为 $n \times 10^{-5}\%$, 比地壳平均含量低得多^[1]。

表 1 各种岩石中天然放射性元素平均含量

岩石类型	^{226}Ra 10^{-12}g/g	^{238}U 10^{-6}g/g	^{232}Th 10^{-6}g/g	^{40}K 10^{-2}g/g
岩浆岩	1.3	4.0	12.0	2.6
沉积岩: 砂岩	0.71	1.2	6.0	1.1
页岩	1.08	1.2	10.0	2.7
石灰岩	0.42	1.3	1.3	0.27

2. 天然水中的铀