

伽马能谱法测量水中 ^{226}Ra 最短平衡时间的确定

曹诚彦, 徐步新, 陈美芳

(江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要:伽马(γ)能谱法测量水中 ^{226}Ra , 在制样过程中天然放射性核素衰变链遭到破坏, 一般规定样品放射性平衡期为 3~4 周后测定。通过试验证明, 样品天然放射性核素衰变链最终达到平衡的最短时间为 11 d, 测量结果在允许误差范围内, 满足测量精度。

关键词:测量; 天然放射性核素; 衰变链; 最短平衡时间; 伽马能谱法

中图分类号: O657.62

文献标识码: A

文章编号: 1674-3636(2012)02-0219-03

0 引言

γ 能谱法测量 ^{226}Ra , 是测量天然核素 ^{238}U 的第 11 代子体 ^{214}Bi (汲长松, 1990)。样品在预处理过程中因第 7 代子体 ^{222}Rn 的损失 (气态挥发), 使天然放射性核素衰变链遭到破坏, 预处理完成后必需经过一段时间, 使样品中天然放射性核素的衰变链重新达到新的平衡方能进行测量, 一般规定平衡期为 3~4 周。 ^{222}Rn 的半衰期是 3.823 d, 一般情况下, 经过 7 个半衰期后衰变链基本达到新的平衡 (GB/T 11743—1989)。

为了解水中 ^{226}Ra 在制样过程中天然放射性核素衰变链遭到破坏后, 不影响样品测量精度的最短时间和天然放射性核素衰变链基本达到平衡的最短时间, 在较长的平衡期内, 测量值的变化规律, 在允许误差范围内, 缩短检测周期, 提高工作效率, 笔者通过试验和数据统计分析, 得到了比较满意的结果。

1 方法标准、仪器设备及试剂

方法标准:《水中放射性核素的 γ 能谱分析方法》(GB/T 16140—1995)。

仪器设备: HP (Ge) γ 能谱仪 (型号 HP1920); 专用样品盒 $\phi 75\text{ mm} \times 70\text{ mm}$ (中国计量科学研究院提供)。

试剂: 硝酸 (分析纯); ^{226}Ra 液体标准源 (中国计量科学研究院提供)。

2 样品预处理

将水样搅拌后, 取 2 000 mL 水倒入 2 000 mL 的烧杯内, 再加入 5 mL 左右的硝酸试剂 (防止加热蒸发后有固体钙挂壁, 如果遇地下高钙水样品, 硝酸量要适当增加), 将烧杯放置在电炉上接通电源, 拨动功率开关至水近沸档, 防止水样沸腾时溢出。

当水样加热蒸发到一半时, 用 1 000 mL 烧杯量取剩余水样缓缓加入, 如此反复, 注意要留出少量水样最后洗涤使用过的容器。预处理水样的总量视测量时样品中 ^{226}Ra 的活度而定, 不得小于 0.4 Bq, 否则需增加水样。一般情况下取样量在 5 L 左右, 当样品中活度较高时 (测量时样品中 ^{226}Ra 大于 5 Bq), 可适当减少预处理水样的总量。

当预处理水样的总量蒸发至 200 mL 左右时, 移至 200 mL 烧杯中, 转到加热板上继续加热蒸发, 后期将剩余水样洗涤使用过的烧杯, 倒入 200 mL 烧杯中。当水样蒸发后的体积与标准源中水样体积相近时 (小于 5 mL) 停止加热, 移出烧杯冷却后, 将水样倒入专用样品盒, 加盖用石蜡或不干胶带密封, 盒盖上标注样品编号、取样总量和预处理日期, 最后把样品放入存有少量水的干燥器中待平衡。

3 测 量

分别测量标准源、基质本底和水样品中²¹⁴Bi 在 609 keV 能量峰下所对应的净面积计数,采用相对比较法计算出²²⁶Ra 测量结果。测量误差主要来源于仪器本身的误差、标准源给定的测量误差、样品预处理时回收率产生的测量误差、样品盒在探头不同位置产生的测量误差和标准源、基质本底、水样品在盒中的不同体积高度所产生的测量误差(GB/T 11713—1989,GB/T 11743—1989,GB/T 16140—1995)。

测量从制样后第 2 d 即样品平衡 1 d 后起,将样品盒置于仪器探头的中心,测量时间设置为 5 万 s,测量完成后不取出样品盒,待第 2 d 继续测量,这样就消除了样品盒在探头不同位置产生的测量误差;样品体积与标准源、基质本底的体积基本保持一致,缩小 3 者因不同水样高度产生的测量误差。连续测量 17 d 后停止,再经过 13 d 后测量 1 次,用来验证样品中天然放射性核素衰变链最终达到平衡的最短时间的可靠性。

4 测量数据的统计与分析

本次测定采集检测编号为 10S141 的地热水样品,预处理水样的体积总量为 3 L,封样日期为 2010

年 5 月 4 日下午,检测日期为 2010 年 5 月 5 日—22 日,每天测量 1 次(5 月 8 日因故未测),2010 年 6 月 4 日测量最后一次。测量数据见表 1。根据 JJF 1059—1999 误差分析分别求净面积计数的相对误差、标准不确定度和相对标准不确定度。相对误差

$$\delta = \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \times 100\%$$
,式中 δ 为相对误差, X_i 为能量为

609 keV 全能峰下第 i 次测量所对应的净面积计数, $\bar{X}$ 为 X_i 的 n 次测量的算术平均值。标准不确定度

$$s(\bar{X}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$
,式中 $s(\bar{X})$ 为输入估

计值 $\bar{X}$ 的标准不确定度, n 为重复测量次数, X_i 为被测量计数率的第 i 个输入量, $\bar{X}$ 为 X_i 的 n 次测量的算术平均值。相对标准不确定度 $u_{Arel}(\bar{X}) =$

$$\frac{1}{\bar{X}} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$
,式中 $u_{Arel}(\bar{X})$ 为 A 类相对标准不确定度。

为了更加直观地看到连续测量值的变化,绘制出了平衡期内²²⁶Ra 测量的趋势图(图 1)。

由图 1 看到,封样后第 1 d 的净峰面积计数测量值最小,之后总的趋势向上但测量值成不稳定跳跃状,从第 11 d 起测量值开始趋于稳定,第 14 d 起进入平衡态,一直到第 31 d 还保持稳定,与标准上一般规定 3~4 周平衡期后测定一致。

表 1 放射性水样品封样后在平衡期内不同时间测量²²⁶Ra 误差分析

序号	平衡时间 /d	检测日期	净面积计数 (X_i)	平均值 ($\bar{X}$)	($X_i - \bar{X}$) ²	相对误差 /%	标准不 确定度	相对标准不 确定度/%
1	1	2010-05-05	979	1 065.8	7 534.24	-8.1	9.6	0.9
2	2	2010-05-06	1 010		3 113.64	-5.2		
3	3	2010-05-07	1 035		948.64	-2.9		
4	5	2010-05-09	1 010		3 113.64	-5.2		
5	6	2010-05-10	1 035		948.64	-2.9		
6	7	2010-05-11	1 030		1281.64	-3.4		
7	8	2010-05-12	1 093		739.84	2.6		
8	9	2010-05-13	1 081		231.04	1.4		
9	10	2010-05-14	1 032		1 142.44	-3.2		
10	11	2010-05-15	1 105		1 536.64	3.7		
11	12	2010-05-16	1 105		1 536.64	3.7		
12	13	2010-05-17	1 105		1 536.64	3.7		
13	14	2010-05-18	1 094		795.24	2.6		
14	15	2010-05-19	1 094		795.24	2.6		
15	16	2010-05-20	1 094		795.24	2.6		
16	17	2010-05-21	1 094		795.24	2.6		
17	18	2010-05-22	1 094		795.24	2.6		
18	31	2010-06-04	1 094		795.24	2.6		

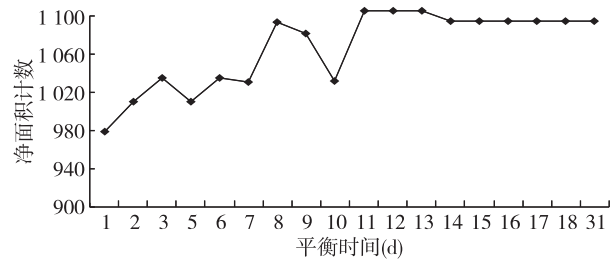


图 1 放射性水样品封样后平衡期内²²⁶Ra 测量趋势图

将封样后第 11 d—31 d 的 9 次测量值重新统计分析,其相对误差在 -0.3% ~0.7% 之间、标准不确定度为 1.8、相对标准不确定度为 0.2%。由此得出结论:γ 能谱法测量水中²²⁶Ra,在样品预处理完成后封样平衡 11 d 后即可进行正常测量,其测量精度能满足标准控制要求;样品平衡后第 14 d 起,测量精度更高。

根据公式(GB/T 16140—1995)计算出第 11 d 水中²²⁶Ra 的结果为 1.10 Bq/L,第 14 d 水中²²⁶Ra 的结果为 1.07 Bq/L,两者的相对误差为 2.80%,完全满足标准控制要求且比标准要求的 3~4 周提前了 10~17 d,大大缩短了测量周期,提高了工作效率。

5 结 论

γ 能谱法测量水中²²⁶Ra,是测量²²⁶Ra 的第 5 代子体²¹⁴Bi。由于在样品的预处理过程中,其天然放射性核素的衰变链遭到破坏,必须在样品预处理完成后进行密封并存放在有少量水的密封干燥器中平衡。经过对实验数据的统计分析,样品平衡 11 d 后其天然放射性核素的衰变链基本达到稳定;14 d 后得到修复,基本处于平衡态。样品平衡 11 d 后便可以测量,其测量精度满足标准控制要求。

参考文献:

GB/T 11713—1989,用半导体 γ 谱仪分析低比活度 γ 放射性样品的标准方法[S].
GB/T 11743—1989,土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法[S].
GB/T 16140—1995,水中放射性核素的 γ 能谱分析方法[S].
汲长松.1990.核辐射探测器及其实验技术手册[M].北京:原子能出版社.
JJF 1059—1999,测量不确定度评定与表示[S].

Time determination of ²²⁶Ra shortest balance time in water measured by gamma energy spectrum method

CAO Cheng-yan, XU Bu-xin, CHEN Mei-fang

(Geological Survey of Jiangsu Province, Nanjing 200018, China)

Abstract: Along with an increasing scarcity of surface water, the extraction of ground water became more extensive, a large amount of usage of deep well water, mineral water and geothermal water made the feasibility of radioactive nuclide into the human body increased. The radioactive investigation in groundwater resource and the monitoring of ²²⁶Ra in the drinking water were of great importance to the protection of human health. During the measurement of ²²⁶Ra in water by gamma energy spectrum method, the natural radioactive nuclide decay chain was broken in the course of sample preparation, so the measurement of sample would be conducted in three and four weeks for a balance period. The test demonstrated that the shortest time period was eleven days for balance for the natural radioactive nuclide decay chain, the detection results were in the range of the allowable error and met the measurement accuracy.

Keywords: Measurement; Natural radionuclide; Decay chain; Shortest balance time; Gamma energy spectrum method