

中华人民共和国国家标准

放射性核素的 α 能谱分析方法

GB/T 16141—1995

Analytical method for radionuclides by
alpha spectrometry

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用半导体 α 谱仪测定 α 放射性核素组成和含量的分析方法。

本标准适用于生物样品和环境样品中的低水平 α 放射性核素测定 (α 能量低于 10.0 MeV)。

2 方法原理

样品经过前处理,化学分离,制成电沉积待测样品,置于具有一定真空度的由金硅面垒型半导体探测器组成的测量室内进行测量。由于 α 粒子与探测器相互作用,在前置放大器输出端产生幅度正比于入射粒子能量的脉冲信号,经过线性放大输入多道脉冲高度分析器分析,从而得到计数按能量(或道址)分布的 α 粒子能谱。由此谱进行核素识别和活度测定。

3 仪器设备

3.1 α 谱仪系统

3.1.1 半导体探测器

选用耗尽层厚度为 60~100 μm ,灵敏面积大于 100 mm^2 的金硅面垒型探测器。

常规测量中推荐采用灵敏面积为 300 mm^2 ,对 ^{241}Am 的 5.487 MeV 的 α 粒子能量分辨率为 20~50 keV,相应的探测效率不低于 20% 的探测器。

3.1.2 稳压直流电源

为探测器提供偏压。电压 0~300 V 连续可调,额定输出电流 0~500 μA 。稳定度优于 0.2%,纹波电压小于 15 mV。

3.1.3 前置放大器

要求使用低噪声电荷灵敏放大器。灵敏度为 1×10^{12} V/C,噪声不大于 2.5 ± 0.03 (keV/pF)。

3.1.4 谱放大器

应有与前置放大器和多道脉冲分析器相匹配的增益可调的放大器。增益变化优于 0.3%,积分非线性不大于 0.3%,噪声不大于 10 μV 。

3.1.5 多道脉冲高度分析器

应根据核素的组成及其 α 谱的复杂程度,能量范围,探测器的分辨率等因素选择多道脉冲分析器的道数,一般应不低于 512 道。

3.1.6 测量室

由不锈钢制成,内装半导体探测器和样品架。样品架距探测器的距离可调。该室与真空系统相连。

3.2 真空系统

真空系统主要包括机械真空泵、真空仪和真空阀门。本系统的真空度应满足 4.1.3 的要求。

国家技术监督局 1995-12-15 批准

1996-07-01 实施

4 α 谱仪刻度

4.1 谱仪工作状态选择

4.1.1 根据偏压-分辨率实验曲线,选择分辨率最好的偏压作为探测器的最佳偏压值。每一个探测器在使用前都必须进行偏压选择。

4.1.2 根据样品的活度和所含核素的组成确定待测样品到探测器的距离,一般在 2~20 mm 范围内选择,对于低活度 α 放射性核素测定,选择 2~3 mm 为宜。

4.1.3 测量室的真空度一般控制在 $10\sim 1\text{ Pa}$ ($10^{-1}\sim 10^{-2}\text{ mmHg}$)。真空度不宜过高,以免引起核反冲造成对探测器的污染。

4.2 能量刻度

4.2.1 用于能量刻度的 α 刻度源必须是活度分布均匀、表面没有污染的电沉积源,其能量应能覆盖待测样品的能量范围。常用的单能或多能刻度源有 ^{239}Pu (5.157 MeV), ^{241}Am (5.487 MeV), ^{210}Po (5.305 MeV) 以及天然铀 (4.20~7.688 MeV) 和天然钍 (4.01~8.785 MeV) 等电沉积源。

4.2.2 选择两个以上单能源或一个多能源刻度 α 谱仪的能量响应。通常使能量-道址转换系数小于每道 10 keV,能量非线性不得超过 1%。

4.2.3 应经常注意能量-道址关系的变化,如果斜率和截距有明显变化,影响测量时,必须重新刻度。

4.3 效率刻度

4.3.1 用于效率刻度的 α 刻度源必须满足均匀性好,活度不确定度应小于 $\pm 3.5\%$,其几何形状、大小与待测样品相同。对于低活度 α 放射性核素的测定,要求刻度源的活度为待测样品的 10~30 倍。

4.3.2 刻度源与探测器的相对几何位置必须是严格可重复的。

4.3.3 谱仪的探测效率按式(1)计算,探测效率的相对标准差应小于 $\pm 5\%$ 。

$$E_{\alpha} = \frac{R_s}{R_a} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: E_{α} —— 谱仪的探测效率;

R_s —— 刻度源的净计数率, s^{-1} ;

R_a —— 刻度源的 α 粒子绝对发射率, s^{-1} 。

4.3.4 谱仪的探测效率确定以后,如测量的几何条件,系统的配置等有变化时,必须重新刻度。

4.4 谱仪的稳定性

在室温条件下,谱仪连续工作 24 h,谱峰稳定度应小于 0.2%。

5 样品的制备

5.1 一次分析所需样品量

a. 最少样品量按式(2)计算:

$$Q_{\min} = \frac{\text{LLD}}{c_i \cdot Y} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: Q_{\min} —— 一次分析需要的最少样品量, g(L);

LLD —— α 谱仪的探测下限, Bq;

c_i —— 预计样品中被测核素的浓度, Bq/g (Bq/L);

Y —— 被测核素的化学回收率。

b. 最多样品量按式(3)计算:

$$Q_{\max} = \frac{s_i \cdot a \cdot m}{c_i \cdot Y} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: Q_{\max} —— 一次分析所取样品量的上限值, g(L);

- s_i —— 被测核素的比活度, Bq/ μg ;
- a —— 待测样品的有效面积, cm^2 ;
- m —— 被测 α 核素的最大允许质量厚度, $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

c_i, Y 的意义同式(2)。

5.2 选择一种活度已知的核素作为示踪剂加入被分析样品中,以便校正核素的化学回收率。加入的示踪剂应是被分析核素的一种同位素,要求活度准确,半衰期长。加入量的多少根据被分析核素的活度和能量而定,以满足计数的统计要求和干扰被测核素的分析为宜,一般取几个 10^{-2}Bq 。

5.3 根据不同的样品和核素选用不同的样品前处理方法和化学分离程序,对被分析核素进行分离、纯化。

5.4 将被测核素电沉积在一个不锈钢盘上(或铂盘上)。待测样品的有效面积应小于探测器的灵敏面积。对于化学回收率较高的厚源,可以溶解后,重新制备。电沉积源制好后,应及时进行 α 能谱测量,以避免子体生长而干扰被测核素的分析。

5.5 用同样的方法,制备试剂空白样品。

6 测量

6.1 用刻度好的 α 谱仪测量仪器本底和试剂空白样品的 α 谱。对一特定的化学分析程序,应测 3~5 个试剂空白样品,求出各个待测核素所在能区范围内的仪器本底加试剂空白样品的平均计数率(cps)。

6.2 在与 6.1 完全相同的仪器状态下,测量待测样品的 α 谱。测量时间根据被测核素的活度和要求的精度控制。

7 α 能谱分析方法

7.1 α 能峰面积的确定

从测量的 α 能谱中确定各能峰对应的能量和峰面积。对于发射多种能量 α 射线的核素,能峰面积应包括全部能峰。用同样的方法确定相应的仪器本底和试剂空白样品的峰面积。

7.2 被测核素的活度计算

- a. 加入的示踪剂是 α 辐射体(如 ^{229}Th , ^{232}U , ^{242}Pu , ^{243}Am 等)时,

$$A_i = A_t \frac{N_i/T_i - N_{bi}/T_b}{N_t/T_i - N_{bt}/T_b} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: A_i —— 被测核素的活度, Bq;

A_t —— 加入示踪剂的活度, Bq;

N_i —— 被测核素所在能区的积分计数;

N_{bi} —— 上述能区内仪器本底加试剂空白样品的积分计数;

N_t —— 示踪剂所在能区的积分计数;

N_{bt} —— 示踪剂所在能区的仪器本底加试剂空白样品的积分计数;

T_i —— 样品的计数时间, s;

T_b —— 本底计数时间, s。

- b. 加入的示踪剂不是 α 辐射体(如 ^{234}Th)时,

$$A_i = \frac{N_i/T_i - N_{bi}/T_b}{E_a \cdot Y} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: E_a —— α 谱仪的探测效率;

Y —— 示踪剂的化学回收率。

$A_i, N_i, N_{bi}, T_i, T_b$ 的意义同式(4)。

7.3 示踪剂化学回收率的计算

$$Y = \frac{N_t}{A_t \cdot E_p \cdot T} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: Y —— 示踪剂的化学回收率;
 N_t —— 示踪剂的净计数;
 A_t —— 加入示踪剂的活度, Bq;
 E_p —— 仪器的探测效率;
 T —— 计数时间, s。

7.4 被测核素的浓度计算

$$c_i = \frac{A_i}{Q} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中: c_i —— 被测核素的浓度, Bq/g(Bq/L);
 Q —— 被测样品的用量, g(L);
 A_i —— 被测核素的活度, Bq。

7.5 干扰

7.5.1 分辨率大于 25 keV 时可能有相互叠加的 α 峰, 对这种峰应进行校正。

7.5.2 在同时分析一种元素的多种同位素时, 各个同位素之间的 α 能峰叠加造成相互干扰。可采取重峰分析和根据核素的分支比进行修正。

8 报告

8.1 样品分析报告应包括核素的浓度和相应的计数标准差, 并注明所采用的置信度。对于低于探测下限的核素, 其浓度以“小于 LLD”表示。其他如刻度误差, 化学回收率误差也需要在报告中注明。

8.2 样品计数标准差 S_0 用式(8)计算:

$$S_0 = \sqrt{\frac{N_i}{T_i^2} + \frac{N_b}{T_b^2}} \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中: N_i —— 被测核素所在能区的积分计数;
 N_b —— 相应能区内的仪器本底和试剂空白样品的积分计数;
 T_i —— 样品计数时间, s;
 T_b —— 试剂空白样品计数时间, s。

附录 A
待测样品电沉积源的制备
(参考件)

A1 设备

A1.1 直流电源:电压为 0~12 V,电流为 0~2 A。

A1.2 可以拆卸的电沉积槽装置(见图 A1)。

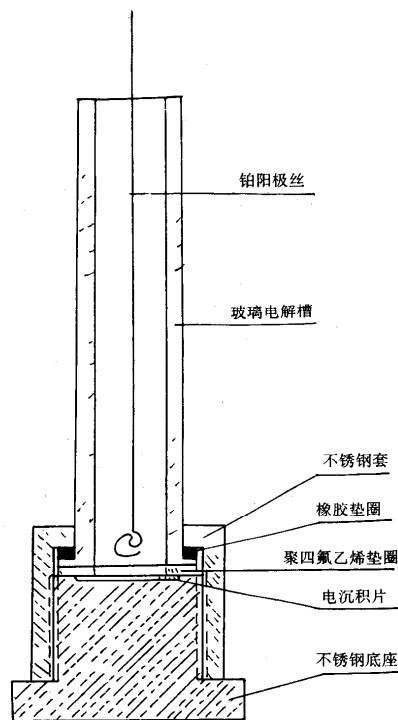


图 A1 电沉积装置图

A1.3 电沉积阴极是一直径 20 mm,厚度为 0.5 mm 的不锈钢盘(或铂盘)。盘面必须磨光并清洗干净,阳极用直径为 1 mm 的铂丝制成,丝的一端制成直径为 8 mm 圆环状。

A2 电沉积

A2.1 将经分离纯化的样品溶液蒸至近干。

A2.2 用 5 mL 的电解液溶解样品残渣,加热。

A2.3 转移样品溶液至电沉积槽内,然后用 5~10 mL 电解液洗烧杯,并将洗液一并转入到电沉积槽内。

- A2.4 加 3~4 滴百里酚蓝指示剂,然后用 1.8 mol 的硫酸或浓氢氧化铵(或两者)调节样品溶液的 pH 值,直到溶液变为粉红色为止。
- A2.5 放置铂阳极到电沉积槽内,阳极距阴极的距离为 1 cm。
- A2.6 连结电极至电源。打开电源,调节电流为 1.2 A,电沉积 1 h。
- A2.7 1 h 后,加 1 mL 浓氢氧化铵至电沉积槽内,再继续电沉积 1 min。
- A2.8 取出阳极,关掉电源。弃去电解液,然后用 0.15 mol 氢氧化铵洗电沉积槽 3 次。
- A2.9 拆开电沉积装置,取出电沉积源,用酒精冲洗,吸去过剩酒精,烤干。

附录 B

α 能谱分析的探测下限

(参考件)

B1 能谱分析的探测下限可近似地用式(B1)计算:

$$LLD \approx (K_\alpha + K_\beta)S_0 \dots\dots\dots (B1)$$

式中: K_α ——与预选的错误判断放射性存在的风险概率(α)相应的标准正态变量的上限百分位数值;
 K_β ——与探测放射性存在的预选置信度($1-\beta$)相应的值;
 S_0 ——样品净放射性的标准偏差。

B2 如果 α 和 β 在同一水平上,则 $K_\alpha = K_\beta = K$ 。

$$LLD \approx 2KS_0 \dots\dots\dots (B2)$$

B3 如果总样品放射性与本底接近,则可进一步简化:

$$LLD \approx 2\sqrt{2}KS_b = 2.83K\frac{\sqrt{N_b}}{T_b} \dots\dots\dots (B3)$$

式中: T_b ——本底谱测量时间, s;
 N_b ——本底谱中相应于某一核素能区范围内的本底积分计数;
 S_b ——本底计数率的标准偏差。

对于不同的 α 值, K 值为表 B1 所列:

表 B1

α	$1-\beta$	K	$2\sqrt{2}K$
0.01	0.99	2.327	6.59
0.02	0.98	2.054	5.81
0.05	0.95	1.645	4.66
0.10	0.90	1.282	3.63
0.20	0.80	0.842	2.38
0.50	0.50	0	0

B4 探测下限以浓度表示,则有:

$$LLD \approx \frac{2KS_0}{E_\alpha \cdot Y \cdot Q} \dots\dots\dots (B4)$$

式中: S_0 ——样品净放射性的标准偏差;
 E_α —— α 谱仪的探测效率;
 Y ——被测核素的化学回收率;
 Q ——样品用量, g(L)。

附录 C
按原子序数编排的 α 辐射体
(参考件)

核素	半衰期	主要 α 能量, MeV	比活度, Bq/g
Nd-144	2.1 E15	a 1.83	
Sm-146	1.0 E8	a 2.50	
Sm-147	1.07 E11	a 2.232	
Gd-148	93	a 3.18	
Gd-150	1.2 E5	a 2.73	
Dy-154	1.0 E6	a 2.85	
Bi-210m	2.6 E6	a 4.953(57.6%) ¹⁾ , 4.916(36.0%), 4.568(6.0%)	2.42 E7
Bi-211	2.15	min 6.622(84.2%), 6.278(15.8%)	
Bi-212	60.6	min 6.050(69.9%), 6.090(27.1%), 5.764(1.72%), 5.601(1.12%)	
Po-206	8.8	d 5.22	
Po-208	2.93	a 5.10	2.17 E13
Po-209	1.03 E2	a 4.88	6.14 E11
Po-210	138.4	d 5.305	1.66 E14
Po-212	0.30	μ s 8.785	
Po-213	4.2	μ s 8.377	
Po-214	162	μ s 7.688	
Po-215	1.78	ms 7.384	
Po-216	0.15	s 6.777	
Po-218	3.05	min 6.000	
At-211	7.21	h 5.862	
At-217	30	ms 7.066	
Rn-219	4.0	s 6.817(81%), 6.551(11.5%), 6.423(7.5%)	
Rn-220	55.3	s 6.288	
Rn-222	3.824	d 5.486	
Fr-221	4.8	min 6.340(82%), 6.116(16.2%), 6.243(1.6%)	
Ra-223	11.4	d 5.714(53%), 5.605(24%), 5.745(9%), 5.537(9%), 5.432(2.4%)	
Ra-224	3.64	d 5.684(94.8%), 5.448(5.2%)	
Ra-226	1.6 E3	a 4.781(94.5%), 4.598(5.5%)	3.66 E9
Ac-225	10.0	d 5.825(52%), 5.785(29%), 5.724(9.5%), 5.630(4.0%), 5.716(2.6%), 5.675(1.0%)	
Th-227	18.5	d 6.036(24.5%), 5.976(23.4%), 5.755(20.3%), 5.707 (8.2%), 5.711(4.9%), 5.699(3.6%)	
Th-228	1.91	a 5.424(71%), 5.341(28%)	3.03 E12
Th-229	7.34 E3	a 4.942(58%), 4.899(10.7%), 4.811(11.4%), 5.054(6.7%), 4.967(6%)	7.88 E9
Th-230	8.0 E4	a 4.687(76%), 4.620(24%)	7.18 E8

GB/T 16141—1995

续表

核素	半衰期		主要α能量, MeV	比活度, Bq/g
Th-232	1.41 E10	a	4.01(76%), 3.95(24%)	4.03 E3
Pa-231	3.25 E4	a	5.005 (25%), 4.943 (22.8%), 5.022 (20%), 5.051 (11.0%), 4.729(8.4%)	1.76 E9
U-230	20.8	d	5.89(67%), 5.82(32%)	
U-232	72	a	5.32(68%), 5.27(32%)	7.92 E11
U-233	1.62 E5	a	4.821(83.4%), 4.778(14.6%)	3.50 E8
U-234	2.47 E5	a	4.773(72%), 4.722(28%)	3.29 E8
U-235	7.1 E8	a	4.396(57%), 4.366(18%), 4.216(5.7%), 4.597(4.6%)	8.14 E4
U-236	2.39 E7	a	4.49(76%), 4.44(24%)	2.35 E5
U-238	4.51 E9	a	4.20(75%), 4.15(25%)	1.23 E4
Np-237	2.14 E6	a	4.786(42%), 4.769(28%), 4.636(6%), 4.661(5.5%)	2.61 E7
Pu-236	2.85	a	5.769(69%), 5.722(31%)	1.96 E13
Pu-238	86.4	a	5.499(72%), 5.456(28%)	6.44 E11
Pu-239	2.44 E4	a	5.157(73.3%), 5.145(15%), 5.107(11.5%)	2.27 E9
Pu-240	6.58 E3	a	5.168(76%), 5.123(24%)	8.36 E9
Pu-242	3.79 E5	a	4.903(76%), 4.863(24%)	1.44 E8
Am-241	4.58 E2	a	5.487(85%), 5.444(13%)	1.20 E11
Am-243	7.95 E3	a	5.276(87.9%), 5.234(10.6%)	6.85 E9
Cm-240	26.8	d	6.294(72%), 6.250(28%)	
Cm-242	162.5	d	6.115(73.5%), 6.07(26.5%)	1.29 E14
Cm-243	32	a	5.786(73%), 5.742(11.5%), 5.994(6%), 6.061(5%)	1.70 E12
Cm-244	17.6	a	5.808(76.7%), 5.766(23.3%)	3.08 E12
Cm-245	9.3 E3	a	5.362(80%), 5.461(8%), 5.306(7%)	5.81 E9
Cm-246	5.5 E3	a	5.396(81%), 5.342(19%)	9.77 E9
Cm-248	4.7 E5	a	5.08(82%), 5.04(18%)	1.14 E8
Bk-247	1.4 E3	a	5.52(58%), 5.68(37%), 5.31(5%)	3.81 E10
Cf-248	350	d	6.27(82%), 6.22(18%)	5.55 E13
Cf-249	360	a	5.812(84%), 5.755(4.4%)	1.48 E11
Cf-250	13.2	a	6.031(83%), 5.987(17%)	4.00 E12
Cf-251	800	a	5.666(55%), 5.846(45%)	6.57 E10
Cf-252	2.646	a	6.119(84.3%), 6.076(15.5%)	1.98 E13
Es-252	140	d	6.64(82%), 6.58(13%)	1.38 E14
Es-253	20.47	d	6.64(90%), 6.597(6.6%)	
Es-254	276	d	6.437(93%), 6.367(2.9%)	6.88 E13
Es-255	38.3	d	6.307	
Fm-253	3	d	6.96(81.8%), 6.91(18.2%)	
Fm-257	80	d	6.526(94%), 6.703(3.2%), 6.450(2.2%)	

注: ① 括号内为分支比——两种或两种以上特定方式的衰变的分支份额的比。

