

无源效率刻度方法表征矿产品中天然核素比活度的准确性验证

严文勋¹ 封亚辉¹ 李建军¹ 周程² 郑建明¹ 程薇¹ 戴东情¹ 张秀¹

1. 江苏出入境检验检疫局 江苏 南京 210001; 2. 江苏省辐射环境监测管理站

摘要: 目的 验证实验室无源效率刻度方法(LabSOCS)表征矿产品中天然核素比活度的准确性。方法 采用标准点源验证 HPGe γ 谱仪探测器的 LabSOCS 表征的可靠性 在此基础上,分别采用标准矿产品体源和非标准矿产品体源对无源效率刻度方法测量矿产品中天然核素比活度的准确性进行验证。结果 LabSOCS 可满足矿产品中天然核素比活度的测量需求。结论 LabSOCS 可作为矿产品中核素比活度分析的一个有效补充。

关键词: HPGe γ 谱仪; 无源效率刻度; 标准点源; 标准矿产品体源

Experimental Validation for Analysis of Specific Activity of Natural Nuclides in Ores by Sourceless Efficiency Calibration Method. Yan Wen-xun, Feng Ya-hui, Li Jian-jun, Zhou Cheng, Zheng Jian-ming, Cheng Wei, Dai Dong-qing, Zhang Xiu. 1 Jiangsu Entry-Exit Inspection And Quarantine Bureau, Nanjing 210001 China; 2 Radiation Environment Monitoring and Management Center of Jiangsu Province.

Abstract: **Objective** To verify the accuracy of the specific activity of natural nuclides in ordinary ores by sourceless efficiency calibration method(LabSOCS). **Methods** Standard point sources were used to verify the reliability for characterization of γ detector using LabSOCS, and standard ores volume source and non-standard ores volume source were used as experimental validation for analysis of specific activity of natural nuclides in ordinary ores by LabSOCS. **Results** LabSOCS can be applied to characterize the specific activity of natural nuclides in ordinary ores. **Conclusion** LabSOCS can be used as a supplementary method to efficiency calibration for analysis of specific activity of natural nuclides in ores.

Key words: HPGe γ Spectrometer; Sourceless Efficiency Calibration; Standard Point Source; Standard Ores Volume Source
DOI:10.13491/j.cnki.issn.1004-714x.2014.04.032

中图分类号: R144 文献标识码: B 文章编号: 1004-714X(2014)04-0365-03

近年来,口岸不断出现进口矿产品放射性超标事件。通常,对于放射性超标矿产品的监管,除了需现场检测 γ 辐射剂量率外,还需对矿产品中所含天然核素进行表征,以明确导致矿产品放射性超标的核素种类及其比活度。

核素的比活度测量有两种方法,分别是有源效率刻度方法和无源效率刻度方法。有源效率刻度方法为传统方法,采用该方法对谱仪进行效率刻度,必须使用计量部门提供的“标准样品”,同时要求标准样品的几何尺寸、密度和装样容器应与实际测量样品尽可能接近,以减少这些因素造成的测量误差。这种方法十分烦琐,对于不同的样品还要采用不同的标准样品。而且,当样品密度与标准样品密度存在差异时,很难对这些因素造成的影响进行修正。而使用无源效率刻度方法则可克服参考源法的诸多技术局限^[1]。无源效率刻

度方法(LabSOCS)对探测器进行独立表征,建立 MC-NP 模型,用一系列可溯源的多能量点源(NIST)在多个位置对探测器进行验证和模型优化,计算出探测器附近的射线能量、不同角度和距离的探测绝对效率值。无源效率刻度相对有源效率刻度最大的优势在于:能进行现场测量而无需制作标准源,可避免采样代表性问题而导致的不确定性,避免采样可能面对的高温、高压、有毒有害、攀登等危险。

由于矿产品种类繁多,一旦口岸出现矿产品放射性超标的紧急情况,在无法利用相应的标准样品进行所谓的有源效率刻度时,无源效率刻度方法无疑可以作为一个有效而实用的补充,从而积极有效地应对口岸出现的矿产品放射性超标事件。

1 实验材料和方法

1.1 实验仪器 采用美国 Canberra 公司的 HPGe γ 能谱仪,由探测器、多道分析器、接口、计算机等组成。高纯锗同轴探测器由探测器、前置放大器和冷却系统

基金项目:国家质检总局科技计划项目(2013IK06)

作者简介:严文勋(1980-),男,高级工程师,博士,从事化工、矿产相关检测工作。

组成,有效直径 76.2 mm,能量范围 50 keV ~ 3 MeV,相对效率 > 40%,分辨率(FWHM) 优于 1.9 keV。铅室壁厚 5 cm,50 ~ 2 000 keV 的本底计数率约为 9.2 cps。谱分析软件: Genie 2000。

1.2 标准源 采用国防科工委放射性计量一级站提供的²⁴¹Am 和¹⁵²Eu 标准点源,置于探测器上方固定位置进行探测器的 LabSOCS 表征的可靠性分析。采用国际原子能机构(IAEA)提供的铀矿和钍矿标样进行 LabSOCS 方法表征有色金属矿产品中天然核素比活度的准确性验证,样品均填满并置于直径 75 mm × 50 mm 的聚乙烯塑料盒内。2 个标准矿产品体源为:① IAEA 提供的铀矿产品标样,由“Canada Certified Reference Material Project(CCRMP)”提供的铀矿(编号:IAEA/RGU-1,U 含量 7.09%)中添加超细硅粉稀释分散制备而成,其中²²⁶Ra 和²¹⁰Pb 已确认达到放射性平衡;② IAEA 提供的钍矿产品标样,由“Canada Certified Reference Material Project(CCRMP)”提供的钍矿(编号:IAEA/RGTh-1,Th 含量 2.89%,U 含量 219 μg/g)中添加超细硅粉稀释分散制备而成,其中所含关键核素已确认达到放射性平衡。2 个标准矿产品体源所含核素的比活度由 IAEA 提供,视为约定真值。

1.3 非标准源 另采用 2 个非标准的实际矿产品体源进行 LabSOCS 方法表征有色金属矿产品中天然核素比活度的准确性验证,样品均填满并置于直径 75 mm,高 50 mm 的聚乙烯塑料盒内。2 个非标准矿产品体源为:① 锆英砂,安达科(江苏)陶瓷有限公司提供,超细粉状,编号:Zirc2012;② 稀土原料,编号:Lanthan2012。两个非标样品均附带国家建筑材料测试中心检验报告,该检测报告给出的核素比活度视为约定真值。

1.4 效率刻度 γ 谱仪的探测器经 MCNP 软件表征,采用 Canberra 公司的 LabSOCS 无源效率刻度软件,应用 LabSOCS 软件,可拟合算出不同成分与几何尺寸样品的效率刻度。根据出厂验证性报告,50 ~ 150 keV、150 ~ 400 keV、400 ~ 700 keV 的 LabSOCS 效率刻度的不确定度(1 σ)可分别控制在 7.1%、6.0%、4.3%。

1.5 活度计算^[2] 样品活度为 $A = (S/T - S_0/T_0) \cdot F \cdot F_2 \cdot HXB / (E \cdot Q \cdot F_1 \cdot P)$,其中 S 为样品全能峰净面积, T 为样品测量时间, S_0 为本底谱全能峰净面积, T_0 为本底测量时间, HXB 为灰鲜比, E 为全能峰效率, Q 为取样量, P 为全能峰分枝比, F 为采样时间修正, F_1 为存放时间修正, F_2 为测量时间修正。

2 结果与讨论

2.1 探测器 LabSOCS 表征的可靠性验证 ²⁴¹Am 和¹⁵²Eu 标准点源放置位置如下图 1 所示,分别置于相对于探测器的 0°、45°和 90°进行探测器 LabSOCS 表征的可靠性测量。

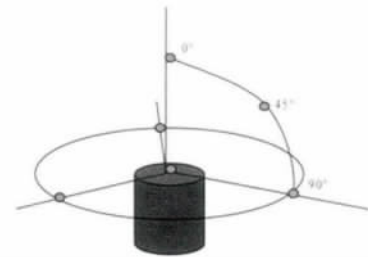


图 1 标准点源相对于探测器位置的示意图

²⁴¹Am 和¹⁵²Eu 标准点源分别在上述三个位置的 LabSOCS 模拟效率与测量效率如表 1 ~ 表 3 所示。可以看出,两个标准点源分别在 0°、45°和 90°的 LabSOCS 模拟效率,与实际测量标准刻度源获得效率的相对偏差的绝对值最小为 0.11%,最大为 4.11% (¹⁵²Eu, 1112.02 keV),表明谱仪自带的 LabSOCS 软件系统的效率刻度程序是可靠的。

表 1 同轴(0°)点源的 LabSOCS 模拟效率与测量效率

核素	能量(keV)	测量效率	LabSOCS 模拟效率	相对偏差(%)
²⁴¹ Am	59.54	0.00144	0.00145	0.69
¹⁵² Eu	121.78	0.00198	0.00197	-0.50
	244.6	0.00137	0.00136	-0.73
	344.27	0.00100	0.00101	1.00
	778.89	0.000500	0.000506	1.20
	1 112.02	0.000365	0.000380	4.11
	1 407.95	0.000308	0.000315	2.27

表 2 45°点源的 LabSOCS 模拟效率与测量效率

核素	能量(keV)	测量效率	LabSOCS 模拟效率	相对偏差(%)
²⁴¹ Am	59.54	0.000938	0.000910	-2.98
¹⁵² Eu	121.78	0.00176	0.00170	-3.41
	244.6	0.00123	0.00120	-2.44
	344.27	0.000916	0.000918	0.22
	778.89	0.000460	0.000470	2.17
	1 112.02	0.000350	0.000363	3.71
	1 407.95	0.000286	0.000296	3.50

表 3 90°点源的 LabSOCS 模拟效率与测量效率

核素	能量(keV)	测量效率	LabSOCS 模拟效率	相对偏差(%)
²⁴¹ Am	59.54	0.000886	0.000885	-0.11
¹⁵² Eu	121.78	0.00141	0.00139	-1.42
	244.6	0.00106	0.00105	-0.94
	344.27	0.000815	0.000790	-3.07
	778.89	0.000422	0.000425	0.71
	1 112.02	0.000326	0.000335	2.69
	1 407.95	0.000268	0.000278	3.73

2.2 标准矿和非标准矿的实测验证 验证的矿产品样品分别无间隙地置于探测器正上方,如图 2 所示^[2],验证该 HPGe γ 谱仪的无源效率表征矿产品中天然核素比活度的准确性^[3-4]。样品盒的相关参数如表 4 所示。

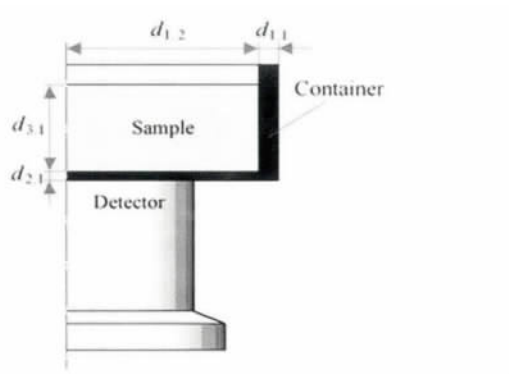


图 2 验证矿产品样品的 LabSOCS 测量示意图

表 4 样品盒的 LabSOCS 测量参数

材料	H	C	壁厚 $d_{1.1}$	底厚 $d_{2.1}$	内径 $d_{1.2}$	盒高 $d_{3.1}$	密度
	(%)	(%)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
聚乙烯	14.36	85.60	1.5	1.5	50	75	0.95

两个标准矿产品的元素组成为:

IAEA/RGU-1(%) : Si: 99.5 ,Ca: 0.1 ,P: 0.1 ,Al: 0.1 ;

IAEA/RGTh-1(%) : Si: 98.0 ,Ca: 1.0 ,P: 0.5 ,Al: 0.2 ;

两个非标矿产品的元素组成为:

Zirc2012(%) : Zr: 42.8 ,Hf: 6.8 ; Si: 15.0 ; O: 34.6 ; Al: 0.3 ;

Lanthanon2012(%) : Nd: 18.6 ; Pr: 4.0 ; La: 12.8 ; Y: 26.6 ; Ce: 0.6 ; Ca: 0.3 ; Al: 0.9 ; Si: 1.3 ; S: 0.5 ; P: 6.6 ; Cl: 0.8 ; Fe: 2.8 ; Co: 3.2 ; Ni: 2.9 ; Mn: 1.0 ; Cu: 0.6 ; Zn: 0.4 ; O: 15.0 ;

上述 4 个矿产品样品经无源效率刻度方法(Lab-SOCS) 分别测量 2 次后 ,测量结果与约定真值的相对误差如表 5 和表 6 所示。

表 5 两个标准矿产品样品的验证实验结果

样品编号	测试项目	测试结果 1 (Bq/kg)	测试结果 2 (Bq/kg)	平均值 (Bq/kg)	约定真值 (Bq/kg)	相对误差 (%)
IAEA/RGU-1	^{238}U	5 356	5 268	5 312	4 960	7.10
IAEA/RGTh-1	^{232}Th	3 062	3 108	3 085	3 250	5.08

从表 5 和表 6 中可以看出 ,两个标准矿产品样品中天然核素比活度的 LabSOCS 测量值与约定真值的

相对误差最大为 7.10% ,而两个非标准矿产品样品中天然核素比活度的 LabSOCS 测量值与约定真值的相对误差最大为 8.82% ,无论标准矿产品或非标准矿产品样品 ,LabSOCS 测量值与约定真值的相对误差均小于 10% ,表明无源效率刻度方法(LabSOCS) 对矿产品中天然核素比活度的测量结果是满意的 ,可以满足矿产品中天然核素比活度的测量。

表 6 两个非标准矿产品样品的验证实验结果

样品编号	测试项目	测试结果 1 (Bq/kg)	测试结果 2 (Bq/kg)	平均值 (Bq/kg)	约定真值 (Bq/kg)	相对误差 (%)
Zirc2012	^{232}Th	565	575	570	621	8.21
	^{226}Ra	2176	2 226	2 201	2 339	5.90
Lanthanon2012	^{232}Th	2 632	2 596	2 614	2 800	6.64
	^{226}Ra	153	157	155	170	8.82

3 小结

目前 ,在多数研究和检测领域 ,在能够取得放射性标准样品的情况下 ,有源效率刻度方法仍然是最为倚重的核素比活度分析方法。尽管如此 ,这并不妨碍 LabSOCS 独特的应用空间 ,因为在相当多的情况下 ,放射性标准样品并不是可以随时得到的 ,尤其在许多紧急情况和突发情况下需要测量核素的比活度时 ,Lab-SOCS 的优势越发明显。

尽管目前该方法还未取得国内计量部门的认可 ,未达到国家计量法规的要求 ,但本文作者相信 ,随着科学的发展和技术的进步 ,无源效率刻度方法将会进一步完善 ,功能也将日趋强大 ,测量准确性也将大大提高。不仅是在矿产品中天然核素比活度的分析领域 ,在其它任何需要分析核素比活度的科研和应用领域 ,由于诸多优势的客观存在 ,无源效率刻度方法在未来都将大大的拓展其应用空间。

参考文献

[1] 沈明,朱月龙,赵燕子,等. 环境辐射监测中 γ 谱仪无源效率刻度方法探讨[J]. 核电子学与探测技术,2009,29(1): 116-121.

[2] 周程,王凤英,朱晓翔. 无源效率刻度方法的实验验证和分析[J]. 核技术,2011,34(8): 1-5.

[3] 朱文凯,陈军,熊建平,等. ISOCS 系统无源效率刻度测量方法的准确性检验[J]. 核电子学与探测技术,2005,25(3): 287-290.

[4] 沈明,朱月龙,赵燕子,等. 环境辐射监测中 γ 谱仪无源效率刻度方法探讨[J]. 核电子学与探测技术,2009,29(1): 116-121.