

海水中⁴⁰K 的 γ 能谱分析方法

魏计房^{1,2}, 邓春梅^{1,2}, 张馨星^{1,2}, 王荣元^{1,2}, 王伟^{1,2},
杨朋金^{1,2}, 张蒙蒙^{1,2}

(1. 国家海洋局北海环境监测中心, 山东 青岛 266033; 2. 山东省海洋生态环境与防灾减灾重点实验室, 山东 青岛 266033)

摘要:利用高纯锗 γ 谱仪对海水中的⁴⁰K 含量进行了直接测量。基于 LabSOCS 无源效率刻度技术, 得出最大探测效率对应的样品最佳几何外形和参数, 使得海水样品中的⁴⁰K 含量分析在 3 h 内便可以完成且样品净计数的相对标准误差小于 10%。同其他分析方法相比, γ 能谱分析法影响因素少、无需任何前处理且测量过程简单, 因此在海洋辐射环境本底调查工作中作为一种替代方法值得推广。

关键词:海水; 钾-40; γ 能谱; LabSOCS; 探测效率

中图分类号: X830.2

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2018)03-0438-06

γ -spectrum analysis of ⁴⁰K in seawater

WEI Ji-fang^{1,2}, DENG Chun-mei^{1,2}, ZHANG Xin-xing^{1,2}, WANG Rong-yuan^{1,2}, WANG Wei^{1,2},
YANG Peng-jin^{1,2}, ZHANG Meng-meng^{1,2}

(1. North China Sea Environmental Monitoring Center, State Oceanic Administration, Qingdao 266033, China; 2. Shandong Province Key Laboratory of Marine Ecological Environment and Disaster Prevention and Mitigation, Qingdao 266033, China)

Abstract: The concentration of ⁴⁰K in seawater was measured directly by HPGe γ spectrometer. Based on the LabSOCS software, the maximum detection efficiency corresponding to the optimal geometric shape and parameters was calculated, as a result, the analysis of the concentration of ⁴⁰K in seawater can be finished in 3 hours with relative standard deviation less than 10% for sample net count. Compared with other methods, γ -spectrum analysis has few influencing factors, and it does not need any pretreatment process which is very convenient. Therefore, the γ -spectrum analysis is worth promoting as an alternative method in environmental radiological baseline study.

Key words: seawater; ⁴⁰K; γ -spectrum; LabSOCS; detection efficiency

依据《海洋工程环境影响评价技术导则》, 对于临港核电建设项目, 海洋环境辐射本底调查项目和要素中明确要求对海水介质中的⁴⁰K 含量进行分析测量, 为评价核电临近海域的天然核素本底水平提供基础数据。《水中钾-40 的分析方法》(GB11338-89)^[1]规定了 3 种适用于环境水样的⁴⁰K 标准分析方法, 分别为原子吸收分光光度法、

火焰光度法和离子选择电极法。火焰光度法因方法快速、准确, 且无需昂贵的设备而被广泛采用, 但分析过程中火焰、酸度及燃烧等影响因素较多, 导致测试结果不如原子吸收分光光度法稳定且重现性差^[2]。许家昂等利用火焰原子吸收分光光度法测量了海阳核电周边海域中的⁴⁰K 含量, 结果显示海阳核电运行前周边海水中的⁴⁰K 浓度范围

为 8.05 ~ 12.80 Bq/L^[3]。为降低海水中的悬浮物对测量结果的影响,该工作利用 0.45 μm 滤膜对海水样品进行了过滤处理。标准 GB11338-89 同时指出,当样品中含有有机物时,需要进一步的纯化处理^[1]。海水样品中通常含有大量的溶解有机物,因此前处理工作量增加的同时原子吸收分光光度法对海水样品的分析效率也相应降低。

考虑到海水中的⁴⁰K 具有较高的放射性水平,且样品中的有机物对⁴⁰K 特征 γ 射线的吸收可以忽略,我们采用高纯锗 γ 谱仪对海水样品中的⁴⁰K 含量进行了直接测量,在此基础上,借助 LabSOCS^[4] 无源效率刻度软件对测量过程中的样品量和几何外形及参数进行优化,提高样品测量的探测效率,在满足一定测量精度的前提下大大提高了 γ 谱分析方法的时效性。

1 材料与方法

1.1 仪器及样品测量

实验测量使用的探测器为 CANBERRA 公司生产的 BE5030 型同轴高纯锗探测器,晶体直径 80.50 mm,厚度 31.70 mm,相对探测效率 $\geq 45\%$,能量分辨 ≤ 2.00 keV FWHM@ 1.332 MeV,峰康比 $\geq 70:1$ @ 1.332 MeV。谱分析软件为 Genie 2000。

采集的海水样品经酸化后静置,取 500 mL 上清液封装于直径 8 cm 的圆柱形聚乙烯样品瓶中。放射性核素⁴⁰K 特征能量不存在级联符合效应,因此无需考虑样品和探测器距离太近引发的符合加和效应^[5-6],海水样品直接放置于探头上进行 γ 谱测量。海水中⁴⁰K 的浓度计算公式为:

$$A_s = A_{\text{标}}(n_s - n_b) / (n_{\text{标}} - n_b) \quad (1)$$

式中: $A_{\text{标}}$ 为标准体源活度; n_s 为样品计数率; $n_{\text{标}}$ 为标准体源计数率; n_b 为本底计数率。

1.2 效率刻度

效率刻度采用氯化钾标准体源刻度法。为消除标准源与海水样品密度不同对效率刻度的影响,氯化钾标准溶液的密度应尽量接近于海水样品密度。优级纯氯化钾置于马弗炉内 500 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h,放入干燥器内冷却 30 min。天平准确称取 25.0 g,溶解于 1000 mL 的容量瓶内,去离子水稀释至刻度,摇匀。获得的⁴⁰K 标准溶液密度为 1.025 g/mL,放射性活度为 362.5 Bq/L。取 500 mL 标准溶液封装于直径 8 cm 的圆柱形聚乙烯样品瓶中待测。

1.3 样品条件的优化方法

环境样品放射性测量过程中,为得到一定测量精度,样品测量时间是首先需要考虑的问题。假定计数误差只来自于放射性及本底事件的统计涨落而忽略其他误差来源,样品净计数率的相对标准误差直接反映了样品的测量精度^[6]。在低水平放射性测量中,常常采取所谓的等时间测量,即样品测量时间与本底测量时间相等。等时测量条件下,净计数率的相对标准误差表达式为^[7]:

$$v = (N_s + N_b)^{1/2} / (N_s - N_b) \quad (2)$$

式中: N_s 为样品计数; N_b 为本底计数。选取 4 个青岛近岸海水样品各 500 mL 封装于直径 8 cm 的圆柱形聚乙烯样品瓶中,分别上机测量 3 h、6 h、12 h 和 24 h,本底计数、样品计数及净计数的相对标准误差见表 1。测量结果表明,在当前样品条件即样品量和几何外形确定的情况下,测量时间越长,测量精度越高。为满足样品测量的相对标准误差小于 10%,测量时间至少需要 24 h 甚至更长时间,这就导致 γ 谱法对海水中⁴⁰K 的样品分析效率大大降低。

表 1 海水样品测量结果

Tab. 1 Measurement results from different seawater sample

圆柱形 样品	测量时间							
	3 h		6 h		12 h		24 h	
	计数	相对误差	计数	相对误差	计数	相对误差	计数	相对误差
本底	45	-	99	-	222	-	441	-
#1 样品	99	22.2%	181	20.4%	395	14.4%	799	9.8%
#2 样品	90	25.8%	193	18.2%	368	16.6%	750	11.1%
#3 样品	94	24.1%	178	21.1%	368	16.6%	773	10.5%
#4 样品	92	24.9%	168	23.7%	370	16.4%	769	10.6%

样品测量时间表达式为:

$$t_s = (n_s + n_b) / [(n_s - n_b)^2 v^2] \quad (3)$$

式中: t_s 为样品测量时间。由上式可以看出,在满足一定测量精度的前提下,提高样品计数率和降低本底计数率都将有效缩短样品测量时间,进而提高样品分析效率。本底主要受宇宙射线、环境辐射及高纯锗 γ 谱仪的屏蔽材料等因素影响,因此实验室环境及仪器确定的情况下本底计数率不随样品条件的变化而变化。样品计数率则由样品量和探测效率决定。其中,仪器本身的相对探测效率一定的情况下,探测效率与样品的几何外形和参数直接相关^[8]。

基于 Canberra 公司生产的实验室无源效率刻度软件 LabSOCS,我们从样品量和几何形状及参数两方面对样品测量条件进行优化,提高样品计数率,在确保测量精度的前提下缩短样品的测量时间,进而提高海水中⁴⁰K 的 γ 谱分析法的效率。

1.4 LabSOCS 无源效率刻度软件及准确性检验

无源效率刻度是基于点源刻度技术和蒙特卡罗模拟计算方法而开发的放射性测量设备的刻度技术。同传统的有源效率刻度相比,无源效率刻度技术克服了标准源制备过程中的困难和不足,可快速、准确的给出任意样品的能量-效率曲线,因此在环境监测领域得到了广泛应用^[9]。其中,以 Canberra 公司生产的实验室无源效率刻度软件 LabSOCS 技术最为成熟^[10]。

表2 LabSOCS 与标准源对比分析结果

Tab.2 Comparison between the results obtained from LabSOCS and Standard Source

样品形状:圆柱形	探测效率		
	LabSOCS	实验测量	相对偏差
$D=10$ cm $t=10800$ s	$H=2$ cm	1.53200E-02	1.49420E-02 2.53%
	$H=4$ cm	1.13666E-02	1.10131E-02 3.21%
	$H=6$ cm	8.93382E-03	9.34793E-03 4.43%
	$H=8$ cm	7.30689E-03	7.05366E-03 3.59%
	$H=10$ cm	6.15413E-03	6.44749E-03 4.55%
$H=10$ cm $t=10800$ s	$D=2$ cm	9.10118E-03	8.73350E-03 4.21%
	$D=4$ cm	8.30704E-03	8.66129E-03 4.09%
	$D=6$ cm	7.62235E-03	7.33765E-03 3.88%
	$D=8$ cm	6.92459E-03	6.64420E-03 4.22%
	$D=10$ cm	6.15413E-03	6.44749E-03 4.55%

为检验无源效率刻度技术 LabSOCS 的准确性,在 LabSOCS 定义海水密度(1.029 g/mL)与氯化钾标准溶液密度(1.025 g/mL)基本相同的前提下,样品形状采用圆柱形,对不同高度和直径下的标准溶液进行直接测量,标准溶液测量所得的探测效率与 LabSOCS 计算给出的探测效率进行比较,对比结果见表2。可以看出,对高能区的单一核素体源,LabSOCS 计算结果偏差在5%之内,因此无源效率刻度技术是一种准确、可靠的刻度技术^[11]。

2 结果与讨论

2.1 样品量

低放射性水平测量过程中,增加样品量是提高样品净计数率最直接有效的方法。但样品量的增加受两方面因素的限制:一方面是探测器铅室内空间有限,现有的高纯锗 γ 谱仪圆柱形样品的最大装样尺寸为直径30 cm×高度12 cm;另一方面是有效计数与源距平方近似成反比,样品量增加必然导致部分样品远离探头,同时外层样品受内层样品的吸收,当样品量增加到一定程度,有效计数的增加与其带来的干扰相比不增加优势,或有效计数增加非常有限^[12]。

以圆柱形海水样品为例,利用 LabSOCS 无源效率刻度软件分别模拟计算了⁴⁰K 特征能量峰的探测效率随直径和高度的变化关系。在此基础上,假定样品活度等于标准体源活度,计算了对应几何尺寸下测量3 h的样品净计数,结果如图1和2。

由图可以看出,直径不变,探测效率 e 随高度 H 的增大而迅速降低;样品净计数随样品量的增加而增加,但当样品高度增大到10 cm左右时样品净计数增加趋势明显变缓并趋于饱和。高度不变,探测效率 e 随直径 D 的增大迅速降低;样品直径的增加对样品量存在平方关系,因此样品净计数在铅室允许的尺寸范围内随直径增大一直呈增加趋势。以上分析可以看出,对于当前的高纯锗 γ 谱仪,海水样品量的增加限制因素主要为铅室的内部空间尺寸。但样品量过大同样存在问题,一方面对样品测量过程中的人员操作带来困难,另一方面对探头的承重能力也提出了较高的要求。综合考虑以上因素,我们将海水样品的样品量确定在2 L。

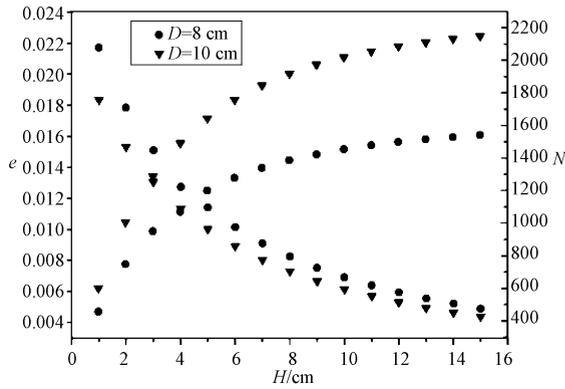


图1 探测效率及计数随样品高度的变化关系

Fig. 1 Detection efficiency and counts as a function of height of seawater sample

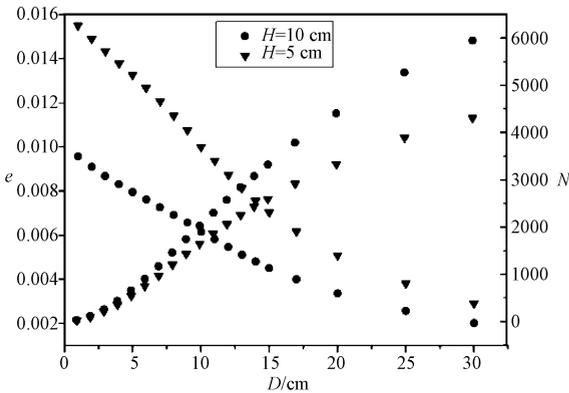


图2 探测效率及计数随样品直径的变化关系

Fig. 2 Detection efficiency and counts as a function of diameter of seawater sample

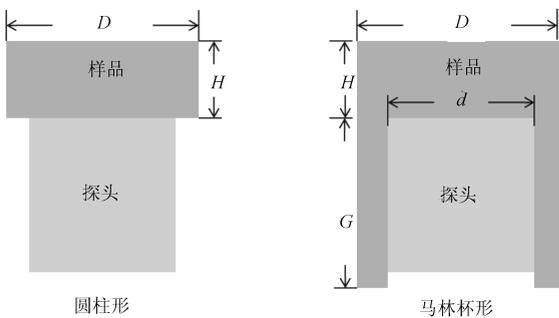


图3 圆柱形和 Marinelli 杯样品盒

Fig. 3 Cylindrical and Marinelli beaker sample boxes

2.2 几何外形和参数

2.2.1 圆柱形

γ 谱法测量海水中的⁴⁰K 以海水为直接测量对象,最常见的液体样品容器有两种,分别为圆柱形和 Marinelli 杯,如图 3。圆柱形几何参数少,自吸收校正简单,在测量中更为常见。但对于低水平放射性测量,尤其当可提供的样品量较为充裕的情

况下, Marinelli 杯能有效提高样品净计数,缩短测量时间,因此在一些实验室已经作为标准容器使用^[13]。针对以上两种类型的样品容器,利用 LabSOCS 无源效率刻度软件分别模拟计算了一定样品量下不同几何参数的探测效率,并以此为标准对几何参数进行优化。

对于圆柱形样品瓶,影响探测效率的几何参数为直径 D 和高度 H 。样品量一定的前提下,探测效率随直径 D 的变化关系如图 4 所示。

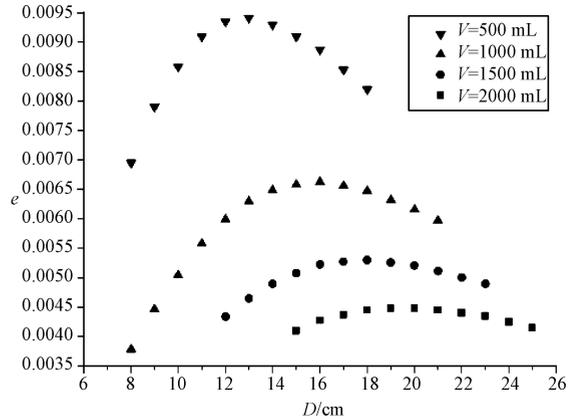


图4 圆柱形样品不同样品量下探测效率随高度的变化关系

Fig. 4 The relationship between the detection efficiency and the height of the cylindrical sample under different sample sizes

由图可以看出,圆柱形样品的探测效率随直径 D 的增加先增大后减小且存在一个效率极大值,极大值对应的直径即为最佳几何参数。样品量越大,对应的效率极大值越小,最佳直径越大。同时,几何形状对探测效率的影响程度随样品量的增加逐渐减弱。海水样品量为 2 L 时,圆柱形样品的最佳几何参数为:直径 $D=20$ cm。

2.2.2 马林杯

对于 Marinelli 杯样品瓶,影响探测效率的几何参数分别为样品外径 D 、内径 d 、顶部高度 H 和侧面高度 G 。实际测量过程中,样品内径等于探头外径,一方面确保侧面样品尽可能靠近探头,提高探测效率;另一方面便于整个 Marinelli 杯的放置^[14]。

LabSOCS 无源效率刻度软件给出了海水样品量为 2 L 时探测效率分别随样品外径 D 和侧面高度 G 的变化关系,结果如图 5 和图 6。

由图可以看出,侧面高度一定的情况下, Marinelli 杯样品的探测效率随外径的增加先增大后减小且存在一个效率极大值,极大值对应的最佳样品外

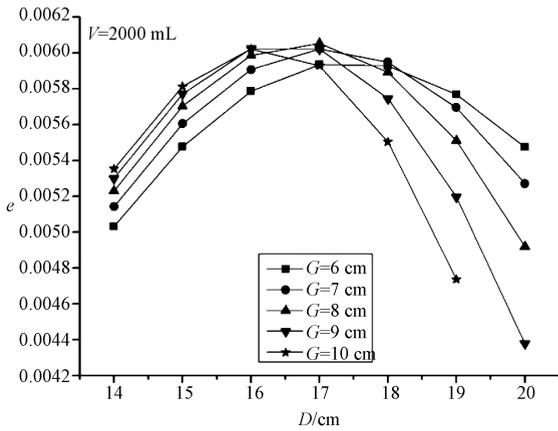


图5 马林杯样品探测效率随样品外径变化关系

Fig. 5 Detection efficiency measured from Marinelli Beaker Sample Box as a function of sample diameter

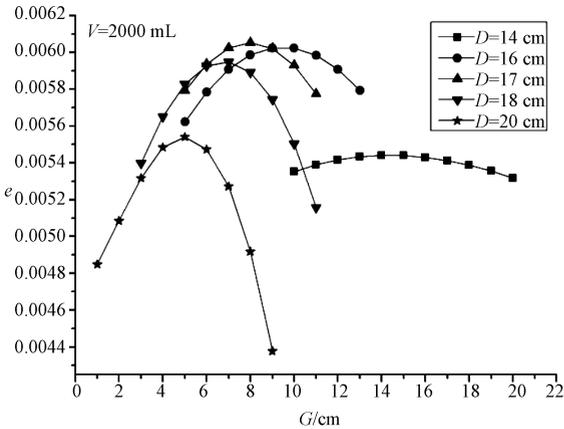


图6 马林杯样品探测效率随侧面高度的变化关系

Fig. 6 Detection efficiency measured from Marinelli Beaker Sample Box as a function of lateral thickness

径的尺寸为 17 cm。样品外径一定的情况下,探测效率随侧面高度的增加先增大后减小且同样存在一个效率极大值。样品外径为 17 cm 时,极大值对应的最佳侧面高度的尺寸为 8 cm^[15-16]。因此,海水样品量为 2 L 时,马林杯样品的最佳几何参数为:外径 $D=17$ cm;侧面高度 $G=8$ cm。

2.3 样品条件优化结果

基于实验测量和 LabSOCS 无源效率刻度软件的模拟计算结果,表 3 给出了 3 种典型的样品几何外形和参数下的探测效率及测量时间为 3 h 的相对标准误差。可以看出,相比传统的圆柱形样品,最佳几何参数下的马林杯具有更高的探测效率。样品条件优化后,海水中⁴⁰K 的 γ 谱分析在 3 h 内便可以完成且相对标准误差小于 10%。

表 3 不同几何外形和参数下的探测效率及测量时间为 3 h 的相对标准误差

Tab.3 Detection efficiency and RE (3 h) under different Geometric shapes and parameter

样品量	500 mL	2000 mL	2000 mL
几何外形	圆柱	圆柱	马林杯
几何参数	$D=8$ cm	$D=20$ cm	$D=17$ cm $G=8$ cm
探测效率	6.95439E-03	4.47965E-03	6.05271E-03
相对误差	24.1%	11.5%	9.3%

2.4 方法检测限

检测限用于度量测量仪器可探测的最小放射性水平,是评价分析方法优劣的重要指标。海水中⁴⁰K 的 γ 能谱测量方法检测限表达式为^[17]:

$$MDA = \frac{L_d}{t_s \times \varepsilon \times Y \times V} = \frac{4.65 \times \sqrt{t_s n_b} + 2.70}{t_s \times \varepsilon \times Y \times V}$$

($k_\alpha = k_\beta = 1.645, t_b = t_s$) (4)

其中: L_d 为探测下限; $t_s = 10800$ s; $n_b = 0.0042$ /s;探测效率 $\varepsilon = 0.00605$;分支比 $Y = 0.1067$;样品体积 $V = 2$ L。带入以上数据,可得到该方法的检测限(3 h): $MDA = 2.43$ Bq/L。

2.5 方法验证

基于样品条件的优化结果,采用 γ 能谱法对不同活度的氯化钾标准溶液进行直接测量,以对该方法进行实验验证,结果见表 4。可以看出,在现有的标准溶液活度范围内, γ 能谱法的测量结果准确、可靠,且相对偏差均在 5% 以内,因此该方法可用于海水样品中⁴⁰K 的活度分析。

表 4 γ 能谱法实验验证结果

Tab.4 Experimental results from γ -spectrum analysis

标准溶液	KCl					
参考值 /Bq · L ⁻¹	362.5	290.0	217.5	145.0	72.5	14.5
测量值 /Bq · L ⁻¹	362.5	295.8	222.4	140.8	74.9	15.1
相对偏差 /%	/	2.0	2.3	2.9	3.3	4.1

应用 γ 能谱方法分别对海阳核电、石岛湾核电、红沿河核电及徐大堡核电临近海域海水中的⁴⁰K 活度浓度进行了测量,结果见表 5。

表5 两种不同分析方法的结果对比

Tab.5 Comparison between the results from two different analytical methods

方法	核电	经纬度		测量结果 /Bq·L ⁻¹
γ 能谱法	海阳	121°24'04"	36°43'03"	10.3±0.98
	海阳	121°25'56"	36°43'06"	11.0±1.05
	石岛湾	122°33'54"	36°58'26"	11.4±1.02
	石岛湾	122°32'42"	36°59'10"	11.7±1.10
	红沿河	121°27'54"	39°48'06"	9.65±0.94
	红沿河	121°27'18"	39°49'18"	9.88±0.95
	徐大堡	120°34'34"	40°20'20"	12.1±1.12
	徐大堡	120°34'34"	40°18'00"	11.8±1.05
原子吸收	海阳 ^[3]	-	-	8.05~12.80

3 结论

对比海阳核电临近海域的数据可以看出, γ 能谱法的测量结果均在原子吸收分光光度法给出的范围之内,考虑到具体站位经纬度的差异,可以认为两种分析方法的分析结果存在较高的一致性。相比原子吸收分光光度法, γ 能谱法单个样品的测量时间较长,样品分析时效性存在不足,且测量结果的标准误差较高。但是, γ 能谱法的测量仪器为放射性实验室最为常见的高纯锗 γ 谱仪,无需额外配置原子吸收分光光度计,同时该方法影响因素少且无需任何前处理,样品封装后直接上机测量,因此在海洋辐射环境本底调查工作中作为一种替代方法值得推广。

参考文献:

- [1] 国家环境保护局. GB 11338-1989,水中⁴⁰K的分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,1990.
- [2] 王洪波. 浅谈火焰光度法对钾钠测定的影响因素[J]. 新疆地质,2002,20(2):179-180.
- [3] 许家昂,李海亮,牛菲,等. 火焰原子吸收分光光度法测量海

阳核电站周边海水中⁴⁰K含量[J]. 中国辐射卫生,2015,24(3):288-289.

- [4] CANBERRA. User's manual of model S573 ISOCS calibration software[M]. USA,2002.
- [5] SIMA O,ARNOLD D. Self-attenuation and coincidence-summing corrections calculated by Monte Carlo simulations for gamma-spectrometric measurements with well-type germanium detectors[J]. Applied Radiation and Isotopes,1996,47(9/10):889-893.
- [6] RUSS W, VENKATARAMAN R, BRONSON F. Validation testing of the genie 2000 Cascade Summing Correction[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2005,264(1):193-197.
- [7] 复旦大学,清华大学,北京大学. 原子核物理实验方法[M]. 北京:原子能出版社,1997:340.
- [8] 周鹏,李冬梅,蒋跃进,等. 海洋环境放射性监测的数据处理中存在的问题[J]. 海洋通报,2011,30(5):544-550.
- [9] 刘广山. 海洋放射性核素测量方法[M]. 北京:海洋出版社,2006:186.
- [10] 付杰,徐翠华. 无源效率刻度技术研究进展及应用概况[J]. 核电子学与探测技术,2007,27(4):798-804.
- [11] BRONSON F L. Validation of the accuracy of the LabSOCS software for mathematical efficiency calibration of Ge detectors for typical laboratory samples[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2003,255(1):137-141.
- [12] 曾奕,徐彬,陈立. 实验室无源效率刻度技术的准确性检验[J]. 四川环境,2011,30(3):5-9.
- [13] 刘广山. 海洋放射性核素测量方法[M]. 北京:海洋出版社,2006:187.
- [14] 张文德,白立新,张惠鸽. 环境样品放射性测量中样品盒形状的最佳选择[J]. 核技术,2007,30(2):157-160.
- [15] AHMED A S, CAPELLO K, CHIANG A, et al. Optimization of geometric parameters for Marinelli beaker to maximize the detection efficiency of an HPGe detector[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2009, 610(3):718-723.
- [16] 王永生,白立新. 环境样品测量中马鞍形样品盒的最佳选择[J]. 核电子学与探测技术,2011,31(1):67-70.
- [17] 复旦大学,清华大学,北京大学. 原子核物理实验方法[M]. 北京:原子能出版社,1997:342-344.