

SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4566—2016

锆英砂中天然放射性核素的测定 γ 能谱法

Determination of natural radionuclides in zircon—Gamma spectrometry method

2016-08-23 发布

2017-03-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国厦门出入境检验检疫局、中华人民共和国烟台出入境检验检疫局、中华人民共和国新疆出入境检验检疫局、中华人民共和国湖南出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：蔡继杰、林碧芬、尚迪、肖伟剑、马婧、陈勇飞、贺鹏、万永亮。

锆英砂中天然放射性核素的测定 γ 能谱法

1 范围

本标准规定了锆英砂及其制品中天然放射性核素 ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 、 ^{40}K 比活度的 γ 能谱仪测定方法。

本标准适用于锆英砂及其制品中天然放射性核素的比活度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 6566—2010 建筑材料放射性核素限量

GB/T 11743—2013 土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法

GB/T 16145—1995 生物样品中放射性核素的 γ 能谱分析方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

锆英砂 zircon

锆英砂是一种以锆的硅酸盐(ZrSiO_4)为主要组成的矿物。

3.2

探测效率 detection efficiency

在一定的探测条件下,探测器测得的粒子数与在同一时间间隔内辐射源发射的该种粒子数之比值。

3.3

重峰 overlapping peak

不同核素的特征峰或同一核素的不同特征峰由于能量十分接近而在 γ 谱图中形成的无法分辨的能峰。

3.4

探测限 lower limit of detection

在给定的置信度下,谱仪可以探测到的最低比活度。

3.5

放射性比活度 specific activity

物质中的某种核素放射性活度与该物质的质量之比值。

4 仪器及设备

4.1 γ 能谱仪

由探测器、屏蔽室、放大器、脉冲幅度分析器、高压电源、谱数据分析处理系统等部件组成。

a) 半导体探测器

推荐使用高分辨率半导体探测器,其对 ^{60}Co 点源 1 332.5 keV γ 射线能量分辨率应小于 2.5 keV,相对探测效率不低于 20%,见 GB/T 11743—2013,2.1.1.2。

b) 屏蔽室

探测器装置应置于等效铅当量不小于 10 cm 的屏蔽室中,在铅室的内表面应有原子序数逐渐递减的多层内屏蔽材料,如:内衬由厚 2 mm~3 mm 有机玻璃、0.4 mm 的铜组成。屏蔽室应有一个门或孔,以便放取样品。

c) 脉冲幅度分析器

对于高分辨率半导体 γ 谱仪,应选用 4 096 道以上的多道脉冲幅度分析器。

d) 高压电源

应有保证探测器稳定工作的高压电源,其纹波电压不大于 $\pm 0.01\%$,对半导体探测器,高压应在 0~5 000 V 连续可调,不能有间断点。

4.2 粉碎/研磨设备

选用可使样品研磨至粒径 ≤ 0.16 mm 的粉碎/研磨设备,见 GB 6566—2010,4.2.2。

5 标准源

5.1 能量刻度标准源

能量刻度标准源可以是一个多种核素混合的发射多种能量 γ 射线或是一个单一核素发射多种能量 γ 射线的点源或体源,如: ^{152}Eu 。能量刻度标准源需选择能量确定,半衰期较长,能量分布比较均匀,范围较大(如 50 keV~3 000 keV)的 γ 源。

5.2 效率刻度标准源

效率刻度标准源与制备样品应使用相同尺寸、相同材质的样品盒。标准源的基质与制备样品的主要物理化学特性尽可能接近,且标准源应满足均匀性、核素含量已知、稳定、密封等要求。标准源核素的比活度与制备样品的比活度接近(锆英砂的比活度参考值参见附录 A),总不确定度控制在 $\pm 5.0\%$ 以内,且应当具有国家法定计量部门出具的计量证书。

由于锆英砂的比活度差异较大,实验室应至少准备 2 个~3 个不同比活度且其放射性核素计数率与对应的比活度呈线性相关关系的标准源。

6 空白基质

空白基质一般选择放射性水平较低、成分组成是 C、H、O 等原子序数较小的有机物(如马铃薯粉等),空白基质在使用前需经过烘干、研磨、检测。

7 γ 谱仪刻度

7.1 能量刻度

用一组已知能量的 γ 源,测出对应能量的全能峰峰位,然后作出能量和峰位(道址)的关系曲线。它是谱仪系统识别样品中 γ 放射性核素种类的基础, γ 能谱仪应定期检查和进行能量刻度。

使用 ^{152}Eu 或其他 γ 射线能量分布均匀、覆盖能区范围广、强度接近的多 γ 射线核素或者混合源进行能量刻度。能谱获取时,选取的 γ 射线全能峰应达到足够多的计数。能谱获取完成后,利用谱分析软件进行自动寻峰或手动寻峰,然后对能量-道址数据作最小二乘法拟合,得到能量-道址曲线,一般取线性或二次函数即可。

7.2 效率刻度

选用含有已知活度的天然放射性核素 ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 、 ^{40}K ,且密度与制备样品相同或相近的标准源。将谱仪系统调至合适工作状态并待稳定后将标准源置于与样品测量时几何条件完全相同的位置上获取 γ 谱,读取效率刻度源的谱图中各特征峰的全能峰面积。效率刻度标准源测量时间应与样品测量时间一致。

8 样品制备

将待测样品置于 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的电热恒温鼓风干燥箱内烘干至恒重,放入干燥器中冷却至室温。再将烘干的样品放入研磨仪,研磨至粒径不大于 0.16 mm 的粉末待用。将研磨后的样品装入与标准源相同的样品盒中振实称重,计算样品和空白基质的密度。若待测样品与标准源的密度存在差异,则需与其他密度较小的空白基质按一定的比例均匀混合,制成与标准源密度相同的样品,装盒、称重、密封后检测。

若待测样品比活度较高则应加入较多的空白基质使制备样品比活度降低,并使其密度与标准源相近。

待测样品与空白基质按一定比例均匀混合的具体步骤如下:

- 求样品盒的体积 V ,一般采用内径为 70 mm ,内高为 66 mm 的圆柱形样品盒。
- 将研磨后的待测样品和空白基质分别装入与标准源相同的样品盒中振实称重,计算出待测样品密度 ρ_1 和空白基质的密度 ρ_2 。
- 按照式(1)分别计算出待测样品和空白基质在混合样中所需的质量。

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = m_b \\ \frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} = V \end{cases} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——待测样品的质量,单位为克(g);

m_2 ——空白基质的质量,单位为克(g);

m_b ——标准源的质量,单位为克(g);

ρ_1 ——待测样品的密度,单位为克每立方厘米(g/cm^3);

ρ_2 ——空白基质的密度,单位为克每立方厘米(g/cm^3);

V ——样品盒的体积,单位为立方厘米(cm^3)。

9 特征峰选取

特征峰选取遵循的原则:对于有多个 γ 特征峰的核素,应选择发射几率最大的 γ 特征峰;如果一种核素的多个 γ 特征峰发射几率相近,则应该选择无其他核素 γ 特征峰干扰、能量大于200 keV的 γ 特征峰;如果两种核素的 γ 特征峰重叠,则需进一步做剥谱处理,见GB/T 11743—2013,7.3.2。

各核素特征峰的选取见附录B。

10 测量

10.1 本底测量

应测量空白基质和空样品盒本底谱,并对体标准源和样品测量谱作相应扣除。

10.2 样品测量

10.2.1 确认仪器系统能量刻度正常,设置相关参数使仪器处于良好的工作状态。

10.2.2 将样品置于屏蔽室内探测器上,使其几何条件与效率刻度源相同,并设置仪器检测参数与效率刻度时相同。

10.2.3 样品测量时间应根据待测样品放射性强弱而定,检测所获得的核素特征能峰峰形完整,当样品放射性较高时应适当缩短测量时间,以降低偶然符合的影响。

11 计算

11.1 比活度计算

采用相对比较法计算样品中放射性核素比活度。用计算机解谱软件读取样品谱中各特征峰的全能峰面积,然后按式(2)计算被测样品中各特征峰的比活度 C_{ji} :

$$C_{ji} = \frac{N_{ji}/t - N_{bji}/t_b}{N_{sj}/t - N_{bsj}/t_b} \times \frac{A_{sj}}{m_1 \times 10^{-3}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C_{ji} ——被测样品第 j 种核素的第 i 个特征峰的比活度,单位为贝克每千克(Bq/kg);

N_{ji} ——被测样品第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰面积;

N_{bji} ——与 N_{ji} 相对应能区的本底面积;

N_{sj} ——标准源第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰面积;

t ——样品及标准源测量时间,单位为秒(s);

t_b ——本底测量时间,单位为秒(s);

A_{sj} ——标准源第 j 种核素的活度,单位为贝克(Bq);

m_1 ——待测样品的质量,单位为克(g)。

若选择多个特征峰进行核素比活度分析,则用各个特征峰比活度的平均值表示该核素的比活度。

11.2 剥谱处理

锆英砂中 ^{40}K 的比活度通常较低, ^{232}Th 的比活度较高。因而 ^{232}Th 中的1 459.30 keV γ 射线会对 ^{40}K 的1 460.80 keV γ 射线产生干扰,形成重峰,对分析结果会产生严重影响,需进行剥谱处理。具体方法见式(3):

$$A_K = A_{KB} - A_{Th} \times \frac{P_{Th1\ 459}}{P_{K1\ 460}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

A_K ——剥谱后 ^{40}K 的活度,单位为贝克(Bq);

A_{KB} ——未剥谱时 ^{40}K 的活度,单位为贝克(Bq);

A_{Th} —— ^{232}Th 的活度,单位为贝克(Bq);

$P_{Th1\ 459}$ ——1 459.30 keV γ 射线发射几率;

$P_{K1\ 460}$ ——1 460.80 keV γ 射线发射几率。

12 探测限

本标准对谱仪系统和测量过程中对某核素的比活度探测下限定义见式(4):

$$C_D = \frac{4.66}{\epsilon P m} \sqrt{\frac{n_b}{t}} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

C_D ——谱仪可以探测到的最低比活度,单位为贝克每千克(Bq/kg);

ϵ —— γ 射线全能峰探测效率;

P —— γ 射线发射几率;

m ——被分析样品的质量,单位为千克(kg);

t ——测量时间(本底和样品测量时间相同),单位为秒(s);

n_b —— t 时间内测量的选用峰区内的本底计数率,单位为每秒(s^{-1})。

它表示对某核素最小可探测比活度,具体见 GB/T 16145—1995,附录 J2。

13 报告

13.1 样品检测报告中应以 Bq/kg 报告核素比活度数据,结果精确到 1 Bq/kg。

13.2 若需要对检测结果进行不确定度评定,采取 95%的置信度,不确定度(扩展因子 $k=1$)不大于 20%,见 GB 6566—2010,4.5。

附 录 A

(资料性附录)

锆英砂密度参考值及天然放射性核素比活度参考值

A.1 锆英砂密度参考值

不同种类的锆英砂密度值存在差别,锆英砂一般密度值为 $2.0 \text{ g/cm}^3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ 。

A.2 锆英砂天然放射性核素比活度参考值

不同产地的锆英砂的比活度值存在差异。以下是澳大利亚、南非、印度尼西亚、莫桑比克、印度、塞拉利昂、马达加斯加等产地的进口锆英砂放射性核素比活度值分析结果,仅供购买效率刻度标准源时参考。

表 A.1 锆英砂中天然放射性核素比活度参考值($1 \times 10^3 \text{ Bq/kg}$)

项目	U-238		Ra-226		Th-232		K-40	
	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围
进口锆英砂比活度参考值	4.2	1.6~13.6	3.5	1.2~11.5	9.0	0.3~33.2	0.1	0.1~0.5
山东荣城 ^a	2.4	—	4.5	—	3.7	—	—	—
两广海砂矿 ^a	9.3	—	1.0	—	2.0	—	—	—
广西平桂 ^a	11.1	—	30.0	—	3.7	—	—	—
海南锆英砂原矿 ^b	0.42	0.01~0.76	1.3	0.05~4.0	1.5	0.05~6.7	—	—
海南锆英砂初选矿 ^b	0.54	0.15~1.4	1.6	0.2~7.1	2.0	0.1~10.3	—	—
海南锆英砂 ^b	2.2	0.5~8.9	3.5	0.6~7.3	2.5	0.8~5.7	—	—
^a 数据来自《我国锆英砂矿的放射性分析》林振汉。								
^b 数据来自《海南省矿产资源伴生放射性水平调查》孙治等。								

附 录 B
(规范性附录)
各核素特征峰的选取

各核素特征峰的选取见表 B.1。

表 B.1 各核素可供选择的特征峰

分析项目	核素	半衰期	特征能量峰/keV	发射几率/%
²²⁶ Ra	²¹⁴ Pb	26.8 min	295.21	19.2
	²¹⁴ Pb	26.8 min	351.92	37.2
	²¹⁴ Bi	19.9 min	609.31	46.3
	²¹⁴ Bi	19.9 min	1 120.30	15.1
²³² Th	²²⁸ Ac	6.13 h	338.32	11.4
	²²⁸ Ac	6.13 h	911.07	27.7
²³⁸ U	^{234m} Pa	1.17 min	1 001.00	0.59
⁴⁰ K	⁴⁰ K	1.277×10 ⁹ a	1 460.80	10.7

中华人民共和国出入境检验检疫
行 业 标 准
锆英砂中天然放射性核素的测定
 γ 能谱法

SN/T 4566—2016

*

中国标准出版社出版
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

总编室:(010)68533533

网址 www.spc.net.cn

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2017 年 12 月第一版 2017 年 12 月第一次印刷
印数 1—500

*

书号: 155066 · 2-32460 定价 16.00 元



SN/T 4566—2016