



样;水深50~100m时,分别采集表层(0.1~1m)水样、10m处水样、50m处水样和底层(海底2m)水样,混合为一个水样。

## 2.2 采样数量

用表层自动采水器、水泵或塑料桶采集水样。根据分析测试指标(核素种类)、测试方法、仪器探测限、备份样品用量、样品中核素含量范围等,海水每样采集100~200L。

## 2.3 采样点

污染源和核电站排放口附近的海域,未受影响的海域(对照点)。

## 2.4 样品预处理

海水样品采集后,原则上不进行过滤处理(当水中含泥沙量较高时,应立即过滤)。供 $\gamma$ 谱分析的海水预处理:在每升样品中加入1mL浓盐酸。

## 3 分析测量步骤

### 3.1 药品、仪器

浓盐酸、氨水、磷钼酸铵、二氧化锰(100~200目)、搅拌器、布氏漏斗、抽滤装置、pH计。

### 3.2 海水的前处理

方法原理:磷钼酸铵-二氧化锰吸附分离法<sup>[4]</sup>。取经盐酸酸化的海水60L,向样品中加入30g的磷钼酸铵搅动30min,放置过夜;上清液转移至其他容器中备用,使用布氏漏斗分离沉淀,并用0.1mol/L盐酸溶液洗涤。滤液、洗涤液均加入到上清液中去;向分离出的上清液中加入氨水,pH值调节到8.0~8.5;以1L溶液加入MnO<sub>2</sub>粉末2g的比例加入MnO<sub>2</sub>搅动2h,放置过夜;去除上清液,使用布氏漏斗过滤沉淀,并使用去离子水清洗。将载有MnO<sub>2</sub>的滤纸放到(2.3.4)中的磷钼酸铵沉淀之上转移到测量容器中。测量容器密封好后,置于高纯锗 $\gamma$ 能谱仪中待测量。

## 4 样品的分析测量

样品的测量与数据处理有全能峰面积确定法、相对比较法、全能峰效率曲线法,本文介绍以全能峰效率曲线法进行数据处理。

### 4.1 刻度曲线的确定

采用谱分析软件获得全能峰峰位,确定峰位和能量之间的关系,用谱分析软件进行 $\gamma$ 射线能量与全能峰峰位的拟合,拟合曲线的二次项与之后各项之和不能超过总贡献的0.5%。

能量刻度曲线的道址和能量之间关系满足式

(1):

$$E=a+a_1p^1+a_2p^2+\dots+a_n p^n \quad (1)$$

式中:

E-- $\gamma$ 射线能量,单位为千电子伏(keV);

a<sub>i</sub>--能量刻度曲线(a, a<sub>1</sub>, …, a<sub>n</sub>)拟合常数;

P--全能峰中心所在道址。

## 4.2 效率刻度

### 4.2.1 标准源要求

效率刻度标准源的能量分布应适当,用于效率曲线刻度时的能量点应分布在需刻度的能区内(通常为40~2000keV),选择至少9个量能的 $\gamma$ 射线。标准源的放射性核素总活度应小于1000kBq。

### 4.2.2 谱的获取

将谱仪系统调至合适工作状态并待稳定后,把效率刻度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刻度 $\gamma$ 能谱,并使 $\gamma$ 能谱中用于刻度的全能峰净面积计数统计引入的相对扩展不确定度不超过1%(k=2)。

### 4.2.3 $\gamma$ 射线全能峰探测效率刻度

对于待测样品与效率刻度标准源的几何形状、性状等相同, $\gamma$ 射线全能峰探测效率刻度可用全能峰效率曲线法:

(1)在常用能区内至少选择9个能量孤立的 $\gamma$ 射线能峰,并计算它们的全能峰探测效率 $\varepsilon_{p,\gamma}(E_\gamma)$ ;

(2)用谱分析软件完成 $\gamma$ 射线全能峰效率刻度曲线,一般的拟合函数采用式(2)计算:

$$\ln \varepsilon_{p,\gamma}(E_\gamma) = \sum_{i=1}^k b_i (\ln E_\gamma)^i \quad (2)$$

式中:

$\varepsilon_{p,\gamma}(E_\gamma)$ --探测器对能量为E<sub>r</sub>的 $\gamma$ 射线的全能峰探测效率;

b<sub>i</sub>--效率刻度曲线拟合常数;

E <sub>$\gamma$</sub> -- $\gamma$ 射线对应的能量,单位为千电子伏(keV);

曲线一般分两段拟合,大约在150~300keV处有个“拐点”E<sub>c</sub>,对 $\gamma$ 能量E<E<sub>c</sub>的低能段,当实验效率点 $\geq 6$ 个时,式(2)中拟合阶数k可取3;当有3~5个实验效率点时,式(2)中拟合阶数k可取2。对E>E<sub>c</sub>的高能段,当有3~5个实验效率点时,式(2)中拟合阶数上可取2;当有6个或7个实验效率点时,式(2)中

表1 常见 $\gamma$ 核素的特征能量

核素名称 j	$^7\text{Be}$	$^{54}\text{Mn}$	$^{58}\text{Co}$	$^{60}\text{Co}$	$^{65}\text{Zn}$	$^{95}\text{Zr}$	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	$^{124}\text{Sb}$
发射能量值 i(keV)	477.61	834.85	810.78	1332.50	1115.54	756.73	884.68	602.73
核素名称 j	$^{134}\text{Cs}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{40}\text{K}$	$^{106}\text{Ru}$	$^{125}\text{Sb}$	$^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}$
发射能量值 i(keV)	604.72	661.66	133.51	1461.00	621.93	427.87	911.21	63.29

拟合阶数上可取3;当大于8个实验效率点时,式(2)中拟合阶数上可取4。宜采用系统自带的谱分析软件进行 $\gamma$ 射线能量与全能峰效率的拟合。

#### 4.3 样品本底的测量

选择与标准体源形状、体积、基质的主要物理化学特性以及容器相同的样品盒,擦净。将样品盒放在探头正上方位置,样品盒轴心与探头轴心重合。测量样品本底谱,保存谱图。

#### 4.4 样品的测量

检查待测样品密封性并表面去污2-3次。将样品盒放在探头正上方位置,样品盒轴心与探头轴心重合。测量样品谱,保存谱图。

### 5 测量数据的处理

打开测量的被测样品本底谱和被测样品谱,查找所求核素相应能量的峰面积。再从效率曲线上查找相应能量的效率值。被测样品中核素的浓度可用公式(3)计算:

$$Q_j = \frac{A_{ji} - A_{jib}}{F_{ji} \eta_i R_j W t}$$

式中:

$P_{ji}$ --第j个核素发射能量i的 $\gamma$ 射线的几率, GammaVision核素库中可查;

$\eta_i$ --能量i的特征峰的全能峰效率值, GammaVision效率曲线上可查;

t--测量时间;

$Q_j$ --第j种核素浓度, Bq/L;

$S_j$ --第j种核素效率刻度源的活度, Bq;

$A_{ji}$ --被测样品第j种核素的能量i的特征峰的全能峰面积, 计数;

$A_{jib}$ --样品盒本底第j种核素的能量i的特征峰的全能峰面积, 计数;

W--测量样品的体积, L;

$R_j$ --被测样品第j种核素校正到采样时的衰变校正系数。

### 6 结语

$\gamma$ 能谱分析是检测放射性核素的重要手段,放射性核素的 $\gamma$ 能谱测量结果以曲线图的形式表示,以提供给使用者准确的研究结果。研究人员可以通过分析 $\gamma$ 能谱曲线图获得放射性核素的种类和含量,从而为海水放射性核素的识别提供重要的参考依据。

### 参考文献

- [1] GB/T16145-2022.环境及生物样品中放射性核素的 $\gamma$ 能谱分析方法[S].北京:中国标准出版社,2022.
- [2] GB/T11713-2015.高纯锗 $\gamma$ 能谱仪分析通用方法[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [3] 韩玉龙、赵正杰.华能山东石岛湾核电厂外围辐射环境监测系统介绍[J].科技资讯,2021(8):32-35.
- [4] GB17378.3-2007.海洋监测规范第3部分:样品采集、贮存与运输[S].北京:中国标准出版社,2007.