

ICS 17.240

CCS F 79

团 体 标 准

T/ZJARP 004-2024

沉降物中 γ 核素测量技术规范

Technical specification on determination of gamma-ray emitting radionuclides in
atmospheric deposition

2024-6-5 发布

2024-7-1 实施

浙江省辐射防护协会 发布

目 次

| | |
|-----------------------|----|
| 前言 | II |
| 1 适用范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 术语和定义 | 1 |
| 4 方法原理 | 1 |
| 5 试剂和材料 | 2 |
| 5.1 试剂 | 2 |
| 5.2 耗材 | 2 |
| 6 仪器与设备 | 2 |
| 6.1 高纯锗 γ 能谱仪 | 2 |
| 6.2 沉降物收集器 | 2 |
| 6.3 制样设备 | 2 |
| 6.4 辅助设备 | 2 |
| 7 采样与样品前处理 | 2 |
| 7.1 监测方案 | 2 |
| 7.2 样品采集 | 2 |
| 7.3 样品制备 | 3 |
| 8 γ 能谱的采集 | 3 |
| 8.1 标准源的获取与制备 | 3 |
| 8.2 标准源的制备 | 4 |
| 8.3 γ 谱仪的校准 | 4 |
| 8.4 本底测量 | 4 |
| 8.5 样品测量 | 4 |
| 9 结果计算与表示 | 4 |
| 9.1 γ 能谱分析方法 | 4 |
| 9.2 数据处理 | 5 |
| 10 质量保证 | 7 |
| 10.1 校准或自校 | 7 |
| 10.2 期间核查 | 7 |
| 附 录 A 不确定度的评定（资料性） | 8 |
| 附 录 B 校准源常用放射性核素（资料性） | 10 |
| 附 录 C 沉降物采样记录表（资料性） | 11 |

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定进行编制。

本标准规定了沉降物中 γ 核素测量的相关技术要求，包括样品采集、样品制备、样品测量、数据处理、质量保证、仪器校准和不确定度评估等主要内容。

请注意本文件的某些内容可能涉及相关专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由浙江省辐射防护协会提出并归口。

本标准主要起草单位：杭州湘亭科技有限公司、浙江省辐射环境监测站、常州环宇信科环境检测有限公司。

本文件主要起草人：李海，何帅兴，向元益，顾建刚，唐振波，王雪晴，曹明月，方灿琦，杨庚，何必胜，周峰，王欣刚等。

本标准为首次制订。

浙江省辐射防护协会

沉降物中 γ 核素测量技术规范

1 适用范围

本技术规范规定了空气中沉降物 γ 核素分析测量的技术要求，包括样品采集、样品制备、样品测量、数据处理、质量保证、仪器校准和不确定度评估等主要流程。

本技术规范适用于核设施监督性监测和辐射环境监测的空气中沉降物 γ 核素的分析测量，核与辐射事故（事件）的环境应急监测等可参照执行。

2 规范性引用文件

以下标准和规范所含条文，在本标准中被引用即构成本标准的条文，与本标准同效。凡是不注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 11713 高纯锗 γ 能谱分析通用方法

GB/T 16145 环境及生物样品中放射性核素的 γ 能谱分析方法

GB/T 27418 测量不确定度评定和表示

HJ 61 辐射环境监测技术规范

HJ 1149 环境空气 气溶胶中 γ 放射性核素的测定 滤膜压片 γ 能谱法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高纯锗 γ 能谱仪 high purity germanium gamma spectrometer

利用 γ 射线与高纯锗晶体中原子相互作用产生的电子-空穴对被收集来测量放射性核素活度的仪器。

3.2

沉降物 atmospheric deposition

从大气向地表沉降的微粒物质。沉降物可分为干沉降物和湿沉降物，干沉降物指分散在空气中固体微粒在仅受自身重力、气体浮力及两者相互影响产生的阻力作用下，自由沉降下来的微粒物质；湿沉降物指固体微粒随降水（雨、雪、雹等）沉降下来的微粒物质。

3.3

探测效率 detection efficiency

在一定的测量条件下，探测器测得的粒子数与在同一时间间隔内由校准源或样品发射出的该种粒子数之比。

4 方法原理

将沉降物收集器放置在地形开阔、周围无高大建筑物和树木的地方，根据实际情况加适量去离子水（或蒸馏水），放置一定时间收集样品。将采集完毕的沉降物样品转移至专用容器，送实验室处理，经

过蒸发、烘干、研磨后得到待测样品，再用高纯锗 γ 能谱仪分析测量。

5 试剂和材料

5.1 试剂

主要试剂有：去离子水、pH 试纸、99.5%无水乙醇等。

5.2 耗材

其他常规耗材。

6 仪器与设备

6.1 高纯锗 γ 能谱仪

性能和技术指标除执行 GB/T 11713 的相关规定外，采用 P 型高纯锗探测器时，相对探测效率一般应不小于 30%，也适合采用宽能型或井型高纯锗谱仪分析测量。

6.2 沉降物收集器

圆柱形集尘桶，其内径一般不小于 60 cm，深度一般不小于 50 cm，材质为有机玻璃、不锈钢或陶瓷，底部平整或锥形，内壁光滑。

6.3 制样设备

主要制样设备有：烘箱（最高温度大于 250 °C）、电子天平（感量 0.01 g）等

6.4 辅助设备

其他常规辅助设备。

7 采样与样品前处理

7.1 监测方案

按照 HJ 61 中 5.2 和 5.3 节相关规定执行。

7.2 样品采集

7.2.1 沉降物的采集一般采用专用集尘桶采集总沉降物，也可采用干湿沉降自动采样装置。采集样品时，向沉降物样品收集容器（采样器）内注入深度超过 1 cm 的去离子水，为防止冰冻，可加入乙二醇。采样期间应保持采样器内水深在 1 cm 以上，必要时可采用自动补水装置。在夏季多雨或冬季多雪季节，

应注意采样器内积水或积雪情况，为防止水或雪满溢出，应使采样器内只保留少量样品，及时将大部分样品转移至采样容器内，待采样结束后合并处理。

7.2.2 收集样品时，用光洁的镊子将落入采样器内的树叶、树枝、昆虫等异物取出，并用去离子水将附着在异物上的尘埃冲洗下来，弃去异物。将采样器内溶液和尘埃全部转移至样品容器内，并用橡胶/软质硅胶刮刀等将采样器内壁附着的尘埃刮洗干净，用去离子水反复冲洗采样器内壁、采样桶和刮刀，清洗液并入样品容器，可在样品中加酸使 $\text{pH} < 2$ 。

7.2.3 记录样品采集信息，贴好标签，样品采集信息包括采样开始时间、结束时间、收集面积、样品状态、点位信息等。采样期间，所有有关样品代表性和有效性的因素，如沙尘暴等异常气候条件、异常建设活动、植被变化等均应详细记录。

7.3 样品制备

7.3.1 样品运至实验室，将样品转移至蒸发容器（如大型瓷蒸发皿或 5 L 烧杯），在电热板上蒸发，也可用自动浓缩装置处理样品。当液体量减少一半时，依次加入剩余未处理样品，继续浓缩，注意留出少量上层清液样品用于洗涤样品容器。

7.3.2 当浓缩液余量很少时，待其冷却，将浓缩后的样品转移至小型瓷蒸发皿中进一步浓缩。蒸发容器用少量去离子水洗涤，并加入浓缩液中，遇到器壁上有悬浮物等吸附时，仔细擦洗，洗涤合并入浓缩液，继续浓缩至体积约 20 mL。

7.3.3 用烘箱、红外灯或电热板等对小型瓷蒸发皿内的样品加热（不超过 105 °C，防止崩溅）至水相消失，用碾杵将样品磨细。称量样品总重量，充分混匀后，根据待测项目的要求，准确称取部分或全部样品进行分析。

8 γ 能谱的采集

8.1 标准源的获取与制备

8.1.1 标准源的获取

标准源应来源于具备资质的国家法定计量部门或者标准实验室，标准源应满足以下条件：

- a) 可溯源至国家标准，相对扩展不确定度（ $k=2$ ）不大于 5%；
- b) 标准源在样品盒中的分布是均匀的，不产生显著的容器壁特异性吸附而改变核素分布；
- c) 标准源的密度、几何尺寸、基质成分等应与测量样品相近；
- d) 在有效的使用期内，不产生潮解、结晶等；
- e) 除有效的放射性核素外，应不含或尽量少含其它的放射性杂质；
- f) 具有校准或检定证书，信息至少包括：核素活度、不确定度、定值日期、化学成分、标准源定值方法、质量或体积等。

8.2 标准源的制备

实际工作中,可用收集的天然沉降物样品作为基质,掺入放射性核素制成,或用模拟物质配制成模拟沉降物基质,再掺入放射性核素,经过充分混匀后制成,标准源发射的 γ 射线能量范围通常为 40 keV~2 MeV,能量点分布均匀。

8.3 γ 谱仪的校准

8.3.1 能量校准

能量校准执行 GB/T 11713 的 4.3 节相关规定。

8.3.2 效率校准

有源效率校准执行 GB/T 11713 的 4.3 节和 HJ 1149-2020 的 8.1 节相关规定。

无源效率校准就是对沉降物样品的探测效率进行理论计算,理论计算通常基于蒙特卡罗方法。对探测器进行表征,再结合独立的实际参考物质测试验证和修正表征参数。可根据仪器厂商提供的表征参数文件建立几何模型,由此得到不同测量条件下的样品效率曲线。使用无源效率校准时需用可溯源的实际标准源进行验证,各能量点验证结果的相对偏差均小于 15%时,该种无源效率校准方法才可应用于实际样品分析。

8.4 本底测量

沉降物的本底测量可用一个干净的空白样品盒装入蒸馏水或者直接采用空白样品盒置于探测器上,测得本底数据。正常的本底谱的 γ 射线能峰一般为天然核素所贡献,为获得计数不确定度较小的本底谱,可根据实际情况设置本底测量时间。

8.5 样品测量

样品、标准源放置在探测器的测量位置要保持一致,根据分析项目的不确定度、探测限等要求设置样品测量时间,普通环境样品一般测量 24 h 或根据实际测量指标要求确定。对于需要分析短半衰期的核素的样品,需减少放置时间,尽快上机测量;测量 ^{226}Ra 活度时应密封放置 20 d 以上,以保证 ^{226}Ra 与其子体间的放射性平衡。

9 结果计算与表示

9.1 γ 能谱分析方法

9.1.1 相对比较法

相对比较法适用于有待测核素标准源可利用的情况下,样品中放射性核素活度浓度可用此方法解谱分析。

利用总峰面积法、函数拟合法、逐道最小二乘拟合法等,计算出标准源和样品 γ 能谱中各特征峰的全能峰净面积。标准源中第 j 种核素的第 i 个特征峰的校准系数 C_{ji} 见式 (1):

$$C_{ji} = \frac{A_j}{Net_{ji}} \dots \dots \dots (1)$$

式中：A_j——标准源中第 j 种核素的活度，单位为贝可（Bq）；

Net_{ji}——标准源中第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰净面积计数率，单位为每秒计数（cps）。

被测样品中第 j 种核素的活度浓度 Q_j 见式（2）：

$$Q_j = \frac{C_{ji}(A_{ji}-A_{jib})}{MD_j} \dots \dots \dots (2)$$

式中：Q_j——被测样品中第 j 种核素的活度浓度，单位为 Bq/(m²·d)；

A_{ji}——被测样品第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰净面积计数率，单位为每秒计数（cps）；

A_{jib}——与 A_{ji} 相对应的特征峰本底净面积计数率，单位为每秒计数（cps）；

M——样品量，单位为平方米·天（m²·d）；

D_j——第 j 种核素校正到采样时的衰变校正系数。

9.1.2 效率曲线法

效率曲线法适用于已有效率校准曲线的情况下，求被测样品中放射性核素的活度浓度，校准曲线的获得按照 GB/T 16145 的 7.3 节执行。

根据效率校准后的效率曲线或表示效率曲线的拟合函数求出某特定能量γ射线所对应的效率值，被测样品中第 j 种核素的活度浓度 Q_j 见式（3）：

$$Q_j = \frac{A_{ji}-A_{jib}}{P_{ji}\eta_i MD_j} \dots \dots \dots (3)$$

式中：η_i——第 i 个γ射线全吸收峰所对应的效率值；

P_{ji}——第 j 种核素发射第 i 个γ射线的发射几率，常用的γ射线发射几率大于 1%的放射性核素表参见附录 B；

A_{ji}——被测样品第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰净面积计数率，单位为每秒计数（cps）；

A_{jib}——与 A_{ji} 相对应的特征峰本底净面积计数率，单位为每秒计数（cps）；

M——样品量，单位为平方米·天（m²·d）；

D_j——第 j 种核素校正到采样时的衰变校正系数。

9.2 数据处理

9.2.1 全能峰面积的确定

确定样品谱、标准源谱中各特征峰的面积采用全能峰面积法。求标准源、样品全能峰净面积时，应将全能峰计数减去本底谱相应峰值本底计数。

9.2.2 特征峰道区的选择原则

- a) 对于发射多种能量γ射线的核素，特征峰道区选择发射几率最大的γ射线全能峰区；
- b) 如果一种核素发射几种能量γ射线的几率相差不多，则应该选择无其他核素γ射线干扰、能量适中、探测效率高的γ射线全能峰区；

- c) 如果某种核素发射几率最大的 γ 射线出现重叠干扰, 则这种核素就只能取其发射几率次高的 γ 射线作为特征峰;
- d) 特征道区宽度的选取应使多道分析器的漂移效应以及相邻峰的重叠保持最小。

9.2.3 根据全能峰效率曲线求核素活度浓度

根据效率曲线或效率曲线的拟合函数求出相应能量 γ 射线的全能峰效率值, 然后用式(4)计算沉降物样品中 γ 核素的活度浓度:

$$Q_j = \frac{A_{ji} - A_{jib}}{P_{ji}\eta_i D_j M} \dots\dots\dots (4)$$

式中: A_{ji} —— 被测样品第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰面积, cps;

A_{jib} —— 与 A_{ji} 相对应的光峰的本底计数率, cps;

η_i —— 第 i 个 γ 射线特征峰的全能峰效率值;

Q_j ——第 j 种核素浓度, Bq/($m^2 \cdot d$);

D_j ——第 j 种核素的校正到采样时的衰变校正因数;

M ——样品沉降量, $m^2 \cdot d$ 。

9.2.4 干扰和影响因素

- a) 对于半衰期较短的核素如 ^7Be 等需采用三段法(采样期间、放置期间、测量期间)进行衰变修正, 具体方法参照 HJ 1149 第 9 节中相关计算公式。
- b) 当两种或两种以上核素发射的 γ 射线能量相近, 全能峰重叠或不能完全分开时, 彼此形成干扰; 当能量相近的两种核素活度相差很大, 或能量高的核素在活度上占优时, 高活度核素对活度较小核素的分析带来干扰。应尽量避免利用重峰进行计算以减少由此产生的测量误差。
- c) 复杂 γ 能谱中, 曲线基底和斜坡基底对位于其上的全能峰分析构成干扰; 只要有其他可替代全能峰供分析, 就不应利用这类全能峰。
- d) 级联 γ 射线在探测器中产生级联符合相加现象。增加源(或样品)到探测器的距离, 可减少级联符号相加效应的影响。
- e) 应将全谱计数率限制到小于 1 000 cps, 使随机加和效应降到 1%以下。
- f) 应使效率校准标准源的密度与被分析样品的密度相同或尽量接近, 可以避免或减少密度差异的影响。

9.2.5 核素识别

根据 γ 能谱中射线的能量大小、各射线能量的相对关系、核素的特征能量和样品的性质等特征识别核素。

9.2.6 探测下限

测量方法的探测下限计算公式参照 GB/T 11713 附录 C 执行。

10 质量保证

10.1 校准或自校

每年或者核心部件维修后，应对仪器进行校准或者自校，校准的参数至少包括：相对效率、分辨率（FWHM）、峰康比、本底计数率等。基本的方法是使用活度适当的 ^{60}Co 点源，置于探测器表面上方 25 cm 处，循环测量若干组数据，用 1 332.5 keV 能量峰计算上述参数。

10.2 期间核查

- a) 仪器本底：每半年测量本底谱一次，其 40 keV~3 MeV 平均积分本底应小于 2 cps（参考仪器的使用效率）。
- b) 稳定性：每个测量周期记录样品谱的 ^{40}K 1 460.8 keV 峰中心道的道址，一般峰位漂移应在调试初始峰道的 1‰以内。
- c) 分辨率：用 10^4 Bq 量级 ^{60}Co 点源放置在探测器正上方，按能量分辨率测试要求，仪器分辨率应优于 2.5 keV。对经过维修的探测器，分辨率变化最大不允许超过维修后指标的 10%。
- d) 准确度：测量已知参考样品的核素含量，比较测量值与已知参考值之间的偏差，对 ^{238}U 应在 30%以内，对 ^{137}Cs 等核素应在 15%以内（测量时间 8 小时左右，校准源 ^{137}Cs 总活度约几十 Bq， ^{40}K 总活度约几百 Bq）。
- e) 探测效率：仪器应按照 HJ 1149 中 12.2 章节进行仪器相对效率测量和绘制质量控制图。
- f) 其它性能指标应不低于出厂时的指标，如固有误差、重复性等。

附录 A 不确定度的评定（资料性）

不确定度的计算参照《测量不确定度评定和表示》（GB/T 27418）执行，具体方法如下：

A.1 数学模型的建立

核素活度浓度的计算公式如下：

$$Q = \frac{N_s - N_b}{\eta \cdot P \cdot t \cdot M} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：Q——样品中核素活度浓度，Bq/(m²·d)；

N_s——全能峰或道区计数；

N_b——相应的本底计数；

η——全能峰效率；

P——γ射线发射几率

t——样品测量活时间，s；

M——样品沉降量，m²·d。

全能峰效率计算公式由下式给出，

$$\eta = \frac{N_s - N_b}{A_0 \cdot P \cdot t} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中除了 A₀ 表示校准源中核素总活度，单位 Bq；其他同（A.1）式。

A.2 不确定度来源分析

全能峰计数的统计规律，本底涨落和样品测量条件的差异是造成测量不确定度的主要来源，即“计数统计误差”是造成测量误差的根本因素。

- a) γ谱仪对样品测量的不确定度：u₁（A类评定）；
- b) γ谱仪在效率校准时的不确定度：u₂是合成标准不确定度分量，它由下列不确定度分量构成：
 - 1) 校准源峰净计数率测量的不确定度 u₂₁(A类评定) ；
 - 2) 校准源总活度的不确定度由证书给出：u₂₂（B类评定）；
 - 3) 所用核参数的不确定度由相关参考书给出：u₂₃（B类评定）；
- c) 所用核参数的不确定度：u₃（B类评定）同 u₂₃；
- d) 样品和校准源测量活时间不确定度贡献很小，忽略不计；
- e) 样品量的不确定度：u₄（B类评定）。

A.3 各不确定度分量的评定

- a) γ谱仪对样品测量的计数率不确定度 u₁,

$$u_1 = \frac{\sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}}}{\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b}} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：N_s——全能峰计数；

N_b——相应的本底计数；

t_s——样品计数活时间，s；

t_b——本底计数活时间，s。

b) γ谱仪在效率校准时的不确定度 u₂,

$$u_2 = \sqrt{u_{21}^2 + u_{22}^2 + u_{23}^2} \dots\dots\dots (A.4)$$

c) 校准源峰净计数率测量不确定度 u₂₁ 的评定类似于 u₁；

d) 校准源活度的不确定度由证书给出：u₂₂=U/k，k 为扩展系数，以下同；

e) 所用核参数的不确定度 u₂₃ 可查参考书得到；

f) 核参数的不确定度 u₃ 同 u₂₃；

g) 样品量的不确定度 u₄ 由称量样品所用容器或天平等确定，例如对天平称量的不确定度有（式中 M 为样品量，单位为 g）；

$$u_4 = \sqrt{2} \frac{u_{\text{天平}}}{k \cdot M} \dots\dots\dots (A.5)$$

h) 在各分量相互独立时，合成标准不确定度的评定如下：

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} \dots\dots\dots (A.6)$$

A.4 扩展不确定度的计算

U=k×u，k 为包含因子，一般取 k=2。

附录 B 标准源常用放射性核素（资料性）

常用于制备标准源的放射性核素参考下表。

表 B.1 常用于制备标准源的放射性核素

| 核素名称 | 半衰期 | γ 射线能量及发射几率（keV） |
|---|------------------------|--|
| ^{241}Am | 432.0 a | 59.54（35.7%） |
| ^{57}Co | 270.9 d | 122.06（85.7%）；136.47（10.47%） |
| ^{133}Ba | 10.59 a | 80.997（32.97%）；302.86（18.58%）；356.01（62.1%）383.86（8.92%） |
| ^{60}Co | 5.27 a | 1 173.2（99.87%）；1 332.5（99.98%） |
| ^{137}Cs | 30.17 a | 661.66（85.1%） |
| ^{40}K | 1.277×10^9 a | 1 460.8（10.66%） |
| ^{139}Ce | 137.66 d | 165.85（80.0%） |
| ^{109}Cd | 453 d | 88.03（3.70%） |
| ^{203}Hg | 46.8 d | 279.20（81.5%） |
| ^{113}Sn | 115.1 d | 391.7（64.0%） |
| ^{54}Mn | 312.5 d | 834.85（99.98%） |
| ^{88}Y | 106.6 d | 898.0（93.90%）；1 836.1（99.32%） |
| ^{238}U （子体 ^{234}Th ） | 4.4683×10^9 a | 63.3（3.81%） |

数据来源：<http://www.nndc.bnl.gov/nudat2>

附 录 C 沉降物采样记录表（资料性）

任务名称：_____

共 页 第 页

| | | | | | |
|---------|----------------|---------|----|---------|----|
| 采 样 地 点 | | 样 品 编 号 | | 分 析 项 目 | |
| 放 置 时 间 | 年 月 日 时 分 | 天 气 | | 放 置 人 | |
| 第一次观察时间 | 年 月 日 时 分 | 天 气 | | 观 察 人 | |
| 观察印象记录 | | | | | |
| 第二次观察时间 | 年 月 日 时 分 | 天 气 | | 观 察 人 | |
| 观察印象记录 | | | | | |
| 收 取 时 间 | 年 月 日 时 分 | 天 气 | | 收 取 人 | |
| 观察印象记录 | | | | | |
| 采样桶受灰面积 | m ² | 水 深 | cm | 加 硝 酸 | mL |
| 采样累积天数 | | 容 器 编 号 | | 样 品 体 积 | L |
| 备 注 | | | | | |

采样人：_____ 校对入_____ 日期：_____ 接样人/日期_____