

伴生放射性固体废物中放射性核素的 γ 能谱测定方法研究

宋 平^{1,3}, 钟春明², 毛俊杰^{1,3}, 唐世根^{1,3}

(1. 湖南省核地质与核技术应用中心, 湖南 长沙 410000;

2. 核工业二三〇研究所, 湖南 长沙 410007;

3. 湖南省电离辐射计量与仪器工程技术研究中心, 湖南 长沙 410000)

摘要: 伴生放射性固体废物种类繁多、含盐量高、基体效应强, 目前对其关键放射性核素的准确测量缺乏相关标准化分析方法。本研究以钨矿废渣、锆矿废渣和稀土废渣为研究对象, 利用 X 射线荧光光谱仪测定样品中的化学组分, 结合无源效率刻度软件进行模拟效率刻度, 使用 γ 能谱仪获取 γ 谱图, 进而建立了可用于伴生放射性固体废物中放射性核素分析的 γ 能谱法。试验结果表明, 将稀土废渣、锆矿废渣与本底基质样品分别按照质量比 3 : 7 (30 g : 70 g)、1 : 4 (20 g : 80 g) 混合均匀后, 装入 $\phi 75$ mm $\times$ 20 mm 的样品盒进行 γ 能谱测量, 测量死时间占比 9%, 自吸收因子修正误差小于 5%, 相对误差的绝对值小于 5%; 样品无源效率刻度相对于有源效率刻度的最大偏差为 4.74%; 当利用 92.6 keV 全能峰测量 ^{238}U 时, 对测量结果进行干扰峰修正后的结果偏差满足要求 (小于 30%); 与放化方法对比, 样品中 ^{238}U 、 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 的测量结果相对偏差范围分别为 1.40%~5.03%、0.59%~6.13% 和 2.30%~3.85%。此方法通过优化装样质量以降低样品自吸收影响, 并实现了无须依赖基质匹配固体废物标准样品的可靠测量。其结果为同行实验室提供了可行的分析方案, 并为相关行业标准制定提供了技术支撑。

关键词: 伴生放射性固体废物; γ 能谱法; 无源效率刻度; 放射性核素; 化学组分; 定量分析; 基体效应

中图分类号: TL75; TL81 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2026)03-0121-10

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2025.12.08

伴生放射性矿是重要的战略矿产资源, 当前铀和伴生矿资源开发量约占全世界铀产量的 20%, 开发铀多金属矿、铀非金属矿是保障天然铀产量的重要途径^[1-2]。在开采、冶炼、加工伴生放射性矿的过程中, 一般会产生含铀、钍及衰变子体的尾矿、废渣, 其具有活度浓度范围大、化学形态复杂、贮存量等特点^[3-4]。为了满足伴生放射性矿开发利用企业管理及有关政府部门的监督需要, 同时推动固体废物铀资源的回收利用、防控辐射环境污染, 准确测量伴生放射性固体废物中的放射性核素的活度浓度, 明确其中的铀(钍)系单个核素活度浓度是否超过 1 Bq/g^[5], 显得尤为重要。

实验室测量放射性核素的方法主要有放化分析法和 γ 能谱法^[6]。放化分析法需经过

样品前处理和放化分析过程, 前处理繁琐且流程长, 每种核素需要单独测量。高纯锗 γ 能谱法是一种重要的核分析技术, 广泛应用于环境监测、核物理研究、放射性物质检测等领域^[7]。该法可同时测量多种放射性核素, 具有前处理简单、测量方便、不破坏样品等优点^[8]。影响高纯锗 γ 谱仪测量结果准确度的因素主要有探测效率、重峰干扰、标准效率源、样品化学组分等。

目前, 中国尚未制定与发布针对伴生放射性固体废物中放射性核素检测的标准化分析方法。实际检测中, 一般参考岩矿石、土壤等介质中的核素检测方法^[9], 存在一定的适用性风险。伴生放射性固体废物具有种类多、含盐量高、基体效应强、衰变链不平衡、分析干扰多等特点, 与普通岩

收稿日期: 2025-12-10; **修回日期:** 2026-01-08

基金项目: 中核铀业全国重点实验室青年基金项目(NKLUR-2024-QN-020)

通信作者: 钟春明

石和土壤中的能谱分析相比较,其 γ 谱图更复杂^[10]。本研究在参照《高纯锗 γ 能谱分析通用方法》(GB/T 11713—2015)^[11]的基础上,使用 X 荧光光谱仪测定伴生放射性固体废物的化学组分,利用高纯锗 γ 能谱仪获取样品的 γ 谱图,用无源效率刻度软件模拟刻度曲线,进而准确计算出伴生放射性固体废物中的放射性核素活度浓度。

表 1 主要仪器设备参数

Table 1 Main instrument and equipment parameters

仪器型号名称	生产公司	主要性能指标
GEM100-95 型高纯锗 γ 能谱仪	美国 ORTEC 公司	探测效率 $\leq 100\%$,对 ^{60}Co 1 332 keV γ 射线能量峰的分辨率 ≤ 2.05 keV,峰康比为 83 : 1,全谱本底为 2.31 s^{-1} ,Gamma Vision 能谱分析软件,Angle 3 无源效率刻度软件
Axios ^{MAX} 型 X 射线荧光光谱仪	荷兰 PANalytical 公司	$W \leq 4.0\text{ kW}$, $V \leq 60\text{ kV}$, $I \leq 160\text{ mA}$,SSTmAX 超尖锐端窗铑靶 X 光管,SuperQ5.1A 软件
ME204E 型电子天平	德国 Sartorius 公司	精度 0.01 mg

1.2 试剂材料

标准物质:矿石中铀镭钍成分分析标准物质(GBW 04110),核工业北京地质研究院研制;土壤监测效率校准源(7NTR/25-806),中国计量科学研究院研制。

放射性固体废物样品:钼矿废渣、锆矿废渣、稀土废渣。以二氧化硅粉末为本底基质样品, SiO_2 质量分数 99.9%。

1.3 试验方法

1.3.1 试验样品制备

将 2.0 kg 左右的样品在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重,采用鄂式粉碎机对样品进行破碎、缩分后,再用振动研磨机对样品进行研磨,使其颗粒粒径小于 0.10 mm,将研磨好的样品放入牛皮纸袋中,备用。将本底基质样品和标准物质放入 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 2 h,取出放入干燥器中进行冷却、恒重,备用。试验样品由本底基质样品与放射性固体废物样品按照一定质量比混合均匀而制成。

将本底基质样品、试验样品和标准物质分别装入样品盒中,压实后称重并密封,记下密封时间,放置 3~4 周,待 ^{226}Ra 与氡子体达到长期平衡后再进行测量^[12]。

1.3.2 X 荧光光谱仪测量

在使用无源效率刻度软件模拟样品的效率刻

1 试验部分

1.1 仪器设备

主要仪器设备见表 1。相关仪器设备均已进行检定或校准,并在使用有效期内。圆柱形聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)样品盒:外尺寸 $\phi 75\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ (直径 $\times$ 高),内尺寸 $\phi 72\text{ mm} \times 17\text{ mm}$ (直径 $\times$ 高),壁厚 1.5 mm。

度曲线时,需输入样品主要的化学组分信息,以提高效率刻度曲线拟合度。使用 X 荧光光谱仪对测量样品进行光谱分析,获得样品的主要化学组分。

1.3.3 γ 能谱测量

1) 能量刻度

用已知其特征能量的核素作为刻度源来刻度能谱仪的能量响应,把道址转换成能量信息,从而确定特征峰能量。采用土壤监测效率校准源(7NTR /25-806)对 γ 能谱仪进行能量刻度,选用的特征 γ 射线涵盖以下核素及能量: ^{241}Am (59.5 keV)、 ^{57}Co (122.1 keV)、 ^{214}Pb (351.9 keV)、 ^{208}Tl (583.2 keV)、 ^{228}Ac (911.2 keV)、 ^{60}Co (1 173.2 keV、1 332.5 keV)、 ^{40}K (1 460.7 keV),全能峰分布在 30~2 000 keV 范围内。获得刻度源谱图后,进行 γ 射线能量与全能峰峰位的线性拟合,得到能量与道址的拟合方程 $y=0.247\ 5x+0.060\ 3$, $R^2=1$ 。能量测量值与拟合线的差值最大为 0.043 2%,满足能量非线性不超过 0.5%的要求。仪器能量刻度曲线见图 1。

2) 无源效率刻度

效率刻度是 γ 能谱分析方法能够准确测量放射性核素活度浓度的关键内容之一。在相同几何条件下,如果刻度标准源基质与样品基质的化学组成和密度有较大差别,则需进行自吸收修正^[13]。

无源效率刻度的主要优势在于无须利用标准源进行效率刻度,适用于刻度非常规或化学性质复杂的样品,可减少因匹配样品基质而重新制作标准源带来的寻源困难及样品自吸收对测量结果的影响,其根据样品化学组分和样品盒参数模拟得到效率刻度曲线。使用 Angle 3 无源效率刻度软件时,需输入高纯锗探测器表征数据,并结合 γ 能谱分析软件使用。需用可溯源的标准源进行验证,确保各能量点的相对偏差均小于 15%^[14]。

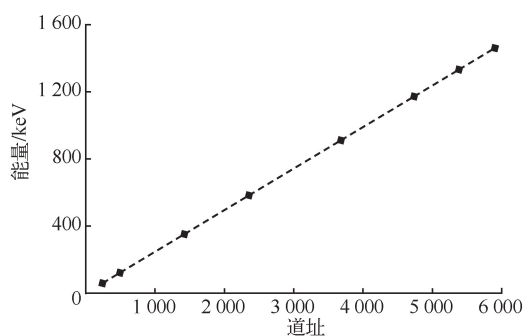


图1 仪器能量刻度曲线

Fig. 1 Energy calibration curve of instrument

3) 特征 γ 射线选择

γ 放射性核素衰变时放出特征 γ 射线,通过 γ 能谱仪测量特征 γ 射线全能峰,分析出核素种类和放射性活度浓度。在母体核素的特征 γ 射线存在重峰或分支比太小时,通常采用测量平衡状态下的衰变子体的特征 γ 射线全能峰计算母体核素的放射性活度浓度^[15]。本试验选用的放射性核素的特征 γ 射线见表2。

表2 放射性核素特征 γ 射线

Table 2 Characteristic gamma rays of radionuclides

核素名称	半衰期/a	衰变子体	特征 γ 射线/keV	分支比/%
^{238}U	4.47×10^9	^{234}Th	63.3	4.8
		^{234}Th	92.6	5.6
^{232}Th	1.40×10^{10}	^{228}Ac	911.2	25.8
		^{208}Tl	583.2	85.0(36.0)
^{226}Ra	1.6×10^3	^{214}Pb	351.9	37.6
		^{214}Bi	609.3	46.1

4) 本底测量

将本底基质样品盒放入高纯锗探测器上测量活

时间 72 h, 获得本底基质样品的本底谱图(图2)。

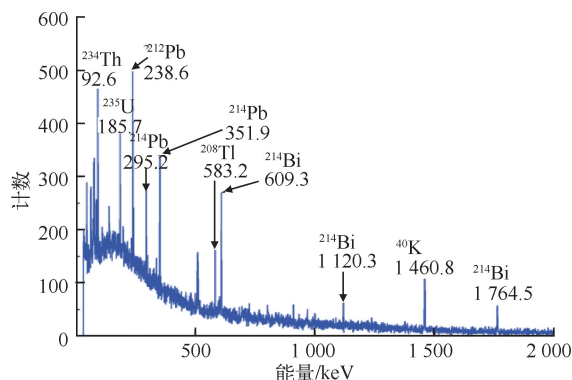


图2 本底测量谱图

Fig. 2 Spectrum of background sample

5) 标准物质测量

将标准物质样品盒放入高纯锗探测器上,分别测量活时间 12~24 h(根据标准物质放射性核素含量判断具体测量时间),获得标准物质的标准源谱图。

6) 试验样品测量

将试验样品盒放入高纯锗探测器上分别测量活时间 2~36 h(根据全能峰面积的计数统计误差作判断测量时间),统计误差一般控制在 5%以内,获得试验样品的样品谱图。

7) 结果计算

在 Gamma Vision 能谱分析软件中,对本底谱图、标准源谱图和样品谱图寻峰,得出各谱图相应的全能峰的净计数率。采用效率曲线法计算待测样品中放射性核素的活度浓度^[16]。

$$A_j = \frac{n_{ji} - n_{jib}}{\eta_{ji} \cdot \epsilon_i \cdot m \cdot K_j \cdot F}, \quad (1)$$

式中: A_j —待测样品第 j 种核素的比活度, Bq/g; n_{ji} —待测样品第 j 种核素的第 i 个全能峰净计数率, 1/s; n_{jib} —与 n_{ji} 相对应的全能峰本底净计数率, 1/s; η_{ji} —第 j 种核素发射第 i 个 γ 射线的分支比; ϵ_i —第 i 个 γ 射线全能峰根据无源效率刻度求得的效率值; m —待测样品装样净质量, g; K_j —第 j 种核素校正到采样时的衰变校正系数; F —样品自吸收因子, 无量纲。

其中, 样品自吸收因子由式(2)计算得到^[17]:

$$F = \frac{\mu_{ph}}{1 - e^{-\mu_{ph}}} = \ln \frac{n_0}{n} \times \frac{1}{1 - \frac{n}{n_0}}, \quad (2)$$

式中: F —样品自吸收因子; μ —探测因子; ρ —样

品密度, g/cm^3 ; h —样品高度, cm ; n —源在待测样品上测得的净计数率, $1/\text{s}$; n_0 —源在空杯盒上测得的净计数率, $1/\text{s}$ 。

8) 不确定度计算

$$U_x = k \sqrt{U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + U_4^2}, \quad (3)$$

式中: U_x —样品中核素的合成扩展不确定度; k —包含因子, 取 2; U_1 —样品计数率的不确定度; U_2 —标准源的不确定度; U_3 — γ 射线发射分支比不确定度; U_4 —样品峰净面积的本底修正不确定度。

2 结果与讨论

2.1 样品化学组分测量

在 γ 能谱分析时, 如果样品中的 Zr、Th 和稀

土含量过高, 则对自吸收影响较大^[18], 会降低全能峰计数率, 使测量结果偏低。利用 Axios^{MAX} 型 X 射线荧光光谱仪进行光谱扫描分析, 可快速分析出样品中主要化学组分。钼矿废渣、稀土废渣和锆矿废渣中的主要化学组分见表 3。可以看出, 钼矿废渣化学组分主要以 Fe_2O_3 、 CaO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 为主, 总占比达 91.9%, 与一般土壤性质相似, 可直接装样品盒; 1 号稀土废渣和 2 号稀土废渣中 Zr 质量分数均超过 2%、稀土总量均超过 25%; 锆矿废渣中 Zr 和 SiO_2 质量分数分别为 27.5%、54.8%。为了降低样品自吸收影响以及仪器测量死时间, 将稀土废渣、锆矿废渣与本底基质样品按照一定比例均匀混合后装入样品盒。

表 3 X 荧光光谱仪样品化学组分测量结果

Table 3 Measurement results of sample components using X-ray fluorescence spectrometer

样品	$w(\text{Zr})/$ (mg/kg)	$w(\text{Pb})/$ (mg/kg)	$w(\text{Th})/$ (mg/kg)	稀土总 量/%	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/$ %	$w(\text{CaO})/$ %	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/$ %	$w(\text{SiO}_2)/$ %	$w(\text{K}_2\text{O})/$ %
钼矿废渣	101	172	15.4	0.02	32.50	14.60	8.90	35.9	0.90
1 号稀土废渣	2.33×10^4	694	9.35×10^3	32.50	1.82	0.83	4.72	12.4	0.21
2 号稀土废渣	4.36×10^4	887	3.58×10^3	26.70	0.82	1.17	2.32	10.5	0.04
锆矿废渣	2.75×10^5	768	115	4.81	1.34	1.11	2.68	54.8	0.02

2.2 样品与本底基质混合配比

为确定最佳测量混合配比, 考察了样品自吸收影响和测量死时间对不同混合比(包括稀土废渣、锆矿废渣与本底基质样品)测量结果的影响。以 92.6 keV 计算为例, 结果见表 4。在本试验条件下, 当稀土废渣质量分别为 10、20、30 g 时, 测量死时间占比稳定在 9% 左右; 当稀土废渣质量为 10、20、30、40 g 时, 自吸收因子修正带来的偏差均小于 5%; 当稀土废渣质量为 10、20、30、40 g 时, 相对误差的绝对值小于 5%。当锆矿废渣质量为 10、20、30 g 时, 测量死时间占比稳定在 7% 左右; 当锆矿废渣质量为 10、20 g 时, 自吸收因子修正带来的偏差均小于 5%; 当锆矿废渣质量为 10、20、30 g 时, 相对误差的绝对值小于 5%。综上分析, 建议混合方案: 稀土废渣与本底基质按质量比 3 : 7 (30 g : 70 g) 混合; 锆矿废渣与本底基质按质量比 1 : 4 (20 g : 80 g) 混合。

表 4 测量样品与本底基质样品混合比例试验结果

Table 4 Experimental results of measuring the mixing ratio of samples and matrix samples

样品质 量 : 基质 质量 ($\text{g} : \text{g}$)	稀土废渣				锆矿废渣			
	测量死 时间 占比/%	自吸收 因子 偏差/ %	相对 误差/ %		测量死 时间 占比/ %	自吸收 因子 偏差/ %	相对 误差/ %	
10 : 90	9.13	1.43	-2.85		6.90	3.85	-3.12	
20 : 80	9.38	2.86	-3.07		7.23	4.19	-3.84	
30 : 70	9.74	3.17	-3.24		7.64	5.78	-4.27	
40 : 60	13.8	4.96	-4.85		10.2	6.86	-5.21	
50 : 50	21.7	7.86	-6.78		15.0	9.75	-7.26	
60 : 40	31.8	9.78	-8.31		26.3	13.5	-11.19	
70 : 30	47.3	12.9	-9.58		33.6	17.8	-14.8	
80 : 20	59.8	16.5	-15.5		45.6	20.6	-18.8	
90 : 10	69.7	20.8	-18.5		56.8	27.9	-24.3	
100 : 0	68.7	21.6	-19.4		48.8	33.2	-30.7	

2.3 无源效率刻度

由无源效率刻度软件模拟出的效率刻度曲

线,其准确度取决于探测器表征的符合性、样品化学组分和样品盒信息。为了验证 Angle 3 无源效率刻度软件的准确度,分别通过该软件(无源法)和标准源实验(有源法)获取了探测器的效率刻度系数,结果见表 5。可以看出,无源效率刻度系数相对于有源效率刻度系数的最大相对偏差为 4.74%,满足偏差小于 15%的要求。

表 5 不同标准源效率刻度方法比对
Table 5 Comparison of different standard source efficiency scale methods

全能峰/keV	无源效率 刻度系数	有源效率 刻度系数	相对 偏差/%
63.3	0.029 96	0.028 81	4.00
92.6	0.075 82	0.072 39	4.74
238.6	0.099 85	0.109 00	-3.39
351.9	0.080 70	0.097 44	2.47
583.2	0.055 54	0.082 45	-2.13
609.3	0.053 70	0.057 33	-3.12
911.2	0.039 37	0.052 90	1.51
1 120.3	0.033 58	0.040 76	-3.39

根据 X 荧光光谱仪样品组分测量结果,以及固体废物和本底基质样品的混合比例,重新计算得出稀土废渣、锆矿废渣各化学组分含量;将试验样品的化学组分信息和样品盒信息分别输入 Angle 3 无源效率刻度软件,得出 4 组试验样品的效率刻度模拟曲线(图 3)。可以看出,1 号稀土废渣和 2 号稀土废渣的效率刻度曲线几乎重合,这与其化学组分相似密切相关。从效率刻度曲线的变化趋势可得出,效率刻度系数由大到小依次为钼矿废渣、1 号稀土废渣、2 号稀土废渣、锆矿废渣。

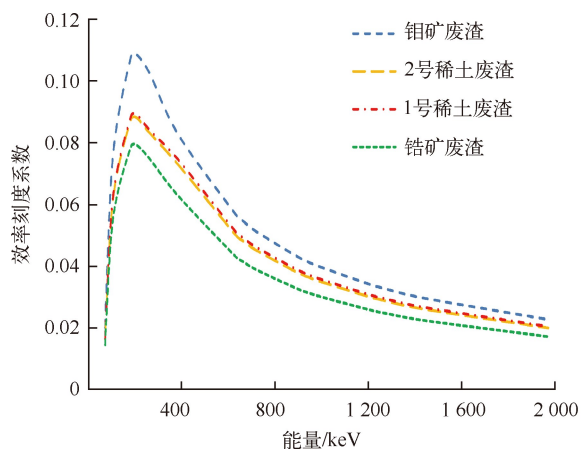


图 3 样品的模拟效率刻度曲线

Fig. 3 Analog efficiency calibration curve of the samples

2.4 试验样品测量

2.4.1 测量数据分析

将本底基质样品、标准源样品和试验样品放在高纯锗探测器上进行测量,得到相应的谱图;使用 Gamma Vision 能谱分析软件分别对本底基质样品、标准源样品和试验样品的谱图进行分析,从各试验样品的无源效率刻度曲线中读取所需的全能峰效率系数,计算出标准源样品和试验样品中放射性核素的活度浓度,测量结果见表 6。可以看出,1)与标准物质 GBW04110 的比活度推荐值(^{238}U : 3.542 Bq/g、 ^{232}Th : 0.100 Bq/g、 ^{226}Ra : 3.283 Bq/g)相比,本方法的计算值偏差分别为-4.2%、-3.1%、1.6%;2)钼矿废渣和锆矿废渣中的 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 由各子体全能峰计算得出的结果相对偏差较小(<6%),取平均值作为最终测量结果;3)1 号稀土废渣中的 ^{238}U 由各子体全能峰计算得出的结果相对偏差较大,由 63.3 keV 和 92.6 keV 全能峰计算出 1 号稀土废渣中 ^{238}U 的结果相对偏差为 50.6%(即两数之差与两数之和的比值)。同时,稀土废渣测量谱图中的 63.3 keV 全能峰淹没在康普顿坪中,解谱数据误差大,此时 63.3 keV 全能峰计算的结果不可信。1 号稀土废渣中 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 的测量结果偏差较小(<3%),取平均值为最终值;4)2 号稀土废渣中 ^{238}U 两个子体的结果偏差为 45.4%; ^{232}Th 两个子体的结果偏差为 41.1%, ^{232}Th 的结果偏差显著,为 ^{232}Th 衰变链不平衡造成的影响。

由 ^{232}Th 系衰变链(图 4)可知, $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{228}\text{Ra} \rightarrow ^{228}\text{Ac}$, ^{228}Ac 半衰期为 6.15 h, ^{228}Ra 半衰期为 5.75 a, ^{228}Ac 经过 61 h 后可与 ^{228}Ra 达到长期平衡^[19]。 ^{208}Tl 作为 ^{232}Th 衰变链上的第 9 个衰变子体,期间母体有 ^{228}Th (半衰期为 1.91 a)、 ^{224}Ra (半衰期为 3.66 d),经过最长衰变子体的 10 倍半衰期后,衰变链一般可达到长期平衡。因此,该衰变链平衡破坏后再达到长期平衡状态最短时间为 36.6 d。样品已密封 3~4 周,因此,由 ^{228}Ac (911.2 keV)计算得到的 ^{232}Th 测量结果更接近 ^{232}Th 实际结果。 ^{226}Ra 的测量结果偏差为 1.1%,取平均值为最终值。

综上分析,1 号稀土废渣和 2 号稀土废渣中的 ^{238}U 测量结果不能直接作为最终结果,需进行修正。

表 6 放射性核素活度浓度测量数据
Table 6 Measurement results of radionuclide activity concentration

样品名称	核素	子体	全能峰/keV	效率刻度系数	净计数率/s	计算结果/(Bq/g)	平均值/(Bq/g)
钼矿废渣	²³⁸ U	²³⁴ Th	63.3	0.028 86	0.180 1	1.324	1.283
		²³⁴ Th	92.6	0.073 03	0.498 8	1.242	
	²³² Th	²²⁸ Ac	911.2	0.037 92	0.053 8	0.056	0.054
		²⁰⁸ Tl	583.2	0.053 50	0.082 0	0.051	
	²²⁶ Ra	²¹⁴ Pb	351.9	0.077 73	4.242 4	1.478	1.505
		²¹⁴ Bi	609.3	0.051 72	3.587 6	1.532	
1 号稀土 废渣	²³⁸ U	²³⁴ Th	63.3	0.023 44	1.013 9	30.03	60.78
		²³⁴ Th	92.6	0.059 34	9.125 0	91.54	
	²³² Th	²²⁸ Ac	911.2	0.033 47	10.759 9	41.54	42.62
		²⁰⁸ Tl	583.2	0.047 21	18.938 6	43.70	
	²²⁶ Ra	²¹⁴ Pb	351.9	0.068 60	52.032 0	67.25	66.59
		²¹⁴ Bi	609.3	0.045 64	41.620 7	65.93	
2 号稀土 废渣	²³⁸ U	²³⁴ Th	63.3	0.023 72	0.605 0	17.71	32.47
		²³⁴ Th	92.6	0.060 02	4.762 0	47.22	
	²³² Th	²²⁸ Ac	911.2	0.034 20	3.624 1	13.69	9.702
		²⁰⁸ Tl	583.2	0.048 24	2.530 8	5.714	
	²²⁶ Ra	²¹⁴ Pb	351.9	0.070 10	30.551 7	38.64	39.06
		²¹⁴ Bi	609.3	0.046 65	25.468 0	39.48	
锆矿废渣	²³⁸ U	²³⁴ Th	63.3	0.021 09	0.112 2	5.540	5.681
		²³⁴ Th	92.6	0.053 39	0.348 1	5.822	
	²³² Th	²²⁸ Ac	911.2	0.028 86	0.082 4	0.553	0.589
		²⁰⁸ Tl	583.2	0.040 71	0.155 5	0.624	
	²²⁶ Ra	²¹⁴ Pb	351.9	0.059 15	2.247 5	5.053	5.120
		²¹⁴ Bi	609.3	0.039 36	1.882 7	5.188	
GBW04110 标准物质	²³⁸ U	²³⁴ Th	63.3	0.020 06	0.321 0	3.334	3.392
		²³⁴ Th	92.6	0.050 76	0.980 9	3.450	
	²³² Th	²²⁸ Ac	911.2	0.027 44	0.071 8	0.101	0.097
		²⁰⁸ Tl	583.2	0.038 71	0.109 5	0.092	
	²²⁶ Ra	²¹⁴ Pb	351.9	0.056 24	6.792 9	3.212	3.334
		²¹⁴ Bi	609.3	0.037 43	5.964 6	3.457	

2.4.2 测量数据修正

1)修正方法

在使用γ能谱法通过²³⁸U衰变子体²³⁴Th的92.6 keV全能峰分析²³⁸U活度时,其计数会受到²³²Th的衰变子体²²⁸Ac的93.4 keV X射线和²³⁵U的93.3 keV X射线的叠加干扰。当样品中²³⁸U活度远大于²³²Th活度时,²³⁸U测量误差小于5%^[20];钼矿废渣和锆矿废渣中的²³⁸U测量结果符合此种情况,所以²³⁸U

结果不用修正。当样品中²³⁸U活度相近或小于²³²Th活度时,应对²³⁸U测量结果进行修正。

²²⁸Ac作为²³²Th的子体,在衰变平衡状态时,其活度与²³²Th相同。天然铀中²³⁸U与²³⁵U的原子丰度不变,1 g天然铀中²³⁵U的活度是²³⁸U活度的4.61%,即样品中²³⁵U活度等于²³⁸U活度乘以4.61%。由此,在计算样品中²³⁸U实际活度浓度时,需扣除²²⁸Ac的

93.4 keV X射线和 ^{235}U 的93.3 keV X射线的计数,推导计算公式为^[21]

$$a(^{238}\text{U}) = \frac{n_{\text{总}} - a(^{228}\text{Ac}) \cdot M \cdot \eta_1 \cdot \epsilon - a(^{235}\text{U}) \cdot M \cdot \eta_2 \cdot \epsilon}{\eta_3 \cdot \epsilon \cdot M}, \quad (4)$$

进而导出 ^{238}U 的活度浓度修正计算公式:

$$a(^{238}\text{U}) = \frac{n_{\text{总}} - a(^{228}\text{Ac}) \cdot M \cdot \eta_1 \cdot \epsilon}{\epsilon \cdot M(\eta_3 + 0.0461\eta_2)}, \quad (5)$$

式中: $a(^{238}\text{U})$ —样品中 ^{238}U 实际的比活度, Bq/g; $n_{\text{总}}$ —92.6 keV全能峰的净计数率, 1/s; $a(^{228}\text{Ac})$ —样品中 ^{232}Th 测量的比活度, Bq/g; η_1 、 η_2 、 η_3 — ^{228}Ac 、 ^{235}U 、 ^{238}U 对应的 γ 射线或X射线分支比, 取3.2%、5.8%、5.6%; ϵ —92.6 keV全能峰的效率刻度系数; M —样品装样净质量, g。

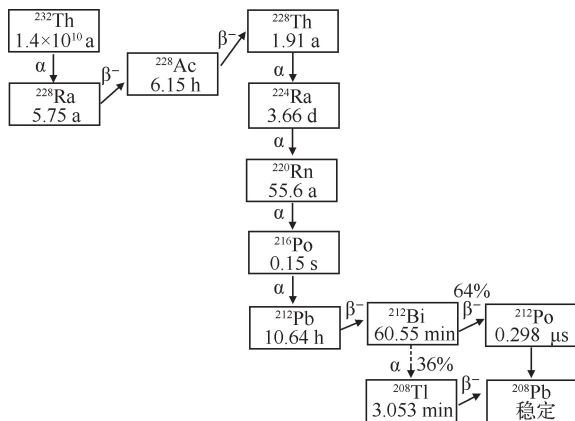


图4 ^{232}Th 系衰变链

Fig. 4 The decay chain of ^{232}Th

2)修正结果

对稀土废渣中的 ^{238}U 结果进行修正,重新报出修正后的结果。同时,4组样品中 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 的最终测量结果与激光荧光法测得的 ^{238}U 、 ^{232}Th 结果,以及放射法测得的 ^{226}Ra 结果进行比较,验证不同方法之间的偏差(表7)。可以看出,在4组样品中,本试验 γ 能谱法与化学法对样品中 ^{238}U 、 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 的测量结果相对偏差分别为1.40%~5.03%、2.28%~6.13%和2.30%~3.85%;而对GBW04110标准物质中 ^{238}U 、 ^{232}Th 和 ^{226}Ra 的测量结果相对偏差均小于

3%。样品和标准物质的相对偏差远远小于《辐射环境监测技术规范》(HJ 61—2021)中规定的30%要求^[22]。

表7 样品中 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 最终测量结果和方法比对

Table 7 Comparison of final measurement results and methods for ^{238}U , ^{232}Th , and ^{226}Ra in the sample

样品名称	核素	本法最终 测量结果/ (Bq/g)	化学法 测量结果/ (Bq/g)	相对 偏差/%
钨矿废渣	^{238}U	1.283 ± 0.107	1.197 ± 0.074	3.47
	^{232}Th	0.054 ± 0.004	0.060 ± 0.004	5.26
	^{226}Ra	1.505 ± 0.102	1.614 ± 0.087	3.49
1号稀土废渣	^{238}U	64.12 ± 2.10	62.35 ± 2.25	1.40
	^{232}Th	42.62 ± 2.12	39.85 ± 2.18	3.36
	^{226}Ra	66.59 ± 2.26	69.72 ± 2.12	2.30
2号稀土废渣	^{238}U	37.61 ± 1.89	41.59 ± 1.72	5.03
	^{232}Th	13.69 ± 0.69	14.33 ± 0.75	2.28
	^{226}Ra	39.06 ± 1.85	37.26 ± 1.62	2.36
锆矿废渣	^{238}U	5.681 ± 0.511	5.214 ± 0.405	4.29
	^{232}Th	0.589 ± 0.049	0.521 ± 0.037	6.13
	^{226}Ra	5.120 ± 0.502	4.740 ± 0.382	3.85
GBW04110 标准物质	^{238}U	3.392 ± 0.215	3.512 ± 0.230	1.74
	^{232}Th	0.097 ± 0.008	0.096 ± 0.003	0.52
	^{226}Ra	3.334 ± 0.231	3.184 ± 0.160	2.30

2.5 实验室间结果比对

本实验室参加了2024年伴生放射性固体废物中放射性核素能力验证,并采用本次实验方法报出数据,具体考核结果见表8。

对于考核比对样品,按照偏差 $Z = (D_{\text{测量值}} - D_{\text{中位值}}) / D_{\text{中位值}}$ 进行考核评价,若 $|Z| \leq 30\%$,评价为满意;若 $30\% < |Z| \leq 50\%$,评价为可接受但警告;若 $|Z| > 50\%$,评价为不可接受。由表8可知,本实验室报出的 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 测量结果的 $|Z|$ 均小于6%,考核评价结果均为满意。

表8 本试验室测量值及其考核判定情况

Table 8 Measurement values and assessment results in this laboratory

样品名称	比对项目	测量值/(Bq/g)	不确定度/(Bq/g)	中位值/(Bq/g)	偏差/%	考核等级
GFH-001 固体 废物样品	^{238}U	4.351	0.412	4.628	-5.99	满意
	^{232}Th	2.118	0.303	2.021	+4.80	满意
	^{226}Ra	3.957	0.279	3.857	+2.59	满意

3 结论

本研究建立了一种用于测定伴生放射性固体废物中放射性核素比活度的 γ 能谱分析方法。该方法首先利用X射线荧光光谱仪测出伴生放射性固体废物中的主要化学组分,并基于该组分信息,结合无源效率刻度软件进行效率刻度曲线模拟;然后使用高纯锗 γ 能谱仪测量样品谱图,并计算出伴生放射性固体废物中 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 的比活度。此方法优化了不同固体废物的装样质量、减少了样品自吸收影响,且无需匹配相同基质的固体废物标准样品。此外,针对 γ 能谱法测量 ^{238}U 时92.6 keV全能峰受干扰的问题,本研究提出了相应的测量结果修正方法。

1) 稀土废渣、锆矿废渣与本底基质样品按照3:7(30 g:70 g)、1:4(20 g:80 g)比例均匀混合后装入 $\phi 75\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 样品盒进行 γ 能谱测量,测量死时间占比稳定在9%,自吸收因子修正带来的偏差均小于5%。其他性质的固体废物可参照此方法得出最佳混合比例。

2) 通过X射线荧光光谱分析获得伴生放射性固体废物中的主要化学组分,结合无源效率刻度软件进行效率刻度曲线模拟。模拟所得效率系数与有源效率刻度系数相比,最大相对偏差为4.74%,满足相对偏差小于15%的要求。

参考文献:

- [1] 苏学斌. 创新路上披荆斩棘实现伴生放射性矿清洁利用[J]. 中国核工业, 2023(5): 54-56.
Su Xuebin. Overcoming obstacles on the path of innovation to achieve clean utilization of associated radioactive ores[J]. China Nuclear Industry, 2023(5): 54-56.
- [2] 林水静. 用好共伴生铀资源保障我国核能“口粮”[N]. 中国能源报, 2023-04-10(008).
- [3] 金伟, 董春明, 王黎斌. 某伴生放射性固废处置库建设方案选择[J]. 铀矿冶, 2026, 45(2): 143-148.
Jin Wei, Dong Chunming, Wang Libin. Construction scheme selection of associated radioactive solid waste disposal repository[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2026, 45(2): 143-148.
- [4] 金伟, 董春明, 王黎斌. 某伴生放射性固体废物暂存库的 γ 射线环境影响分析[J]. 铀矿冶, 2026, 45(1): 141-146.
Jin Wei, Dong Chunming, Wang Libin. Environmental impact analysis of γ -ray from a temporary storage facility for associated radioactive solid waste[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2026, 45(1): 141-146.
- [5] 生态环境部. 关于发布《伴生放射性矿开发利用企业环境辐射监测及信息公开办法(试行)》的公告(国环规辐射[2018]1号)[Z/OL]. 2018-07-05. https://www.mee.gov.cn/xxgk/xxgk/xxgk03/201807/t20180711_630057.html.
- [6] 彭崇, 赖晓洁, 陈晶. 用高纯锗(HPGe) γ 谱仪测量天然放射性核素活度[J]. 大众科技, 2008, 10(10): 99-101.
Peng Chong, Lai Xiaojie, Chen Jing. Measure the activity of natural radioactive nuclides using a high purity germanium (HPGe) γ spectrometer[J]. Popular Science & Technology, 2008, 10(10): 99-101.
- [7] 胡咏梅, 刘徽平. 稀土生产中放射性污染及放射性检测的研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(2): 32-35.
Hu Yongmei, Liu Weiping. The latest research on radioactive pollution and radioactive detection in rare earth production[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2014, 42(2): 32-35.
- [8] 戴志兴. 地质样品中天然放射性核素含量的 HPGe γ 能谱分析方法及影响因素[D]. 抚州: 东华理工大学, 2017: 3-8.
- [9] 张会乔, 张若煊, 姚明. 高纯锗 γ 能谱法测量伴生放射性矿稀土酸熔渣 ^{238}U 方法研究[J]. 江西化工, 2023, 39(2): 44-47.
Zhang Huiqiao, Zhang Ruoxuan, Yao Ming. HPGe γ study on the method of measuring ^{238}U rare earth acid slag of associated radioactive ore by energy spectrum[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2023, 39(2): 44-47.

- [10] 宁健,程晓波,苏超丽,等.广东省伴生放射性矿周围土壤放射性水平分析[J].生态环境学报,2023,32(9):1692-1699.
Ning Jian, Cheng Xiaobo, Su Chaoli, et al. Analysis of soil radioactivity levels around NORM facilities in Guangdong Province[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2023, 32(9):1692-1699.
- [11] GB/T 11713—2015 高纯锗 γ 能谱分析通用方法[S].
- [12] GB/T 11743—2013 土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法[S].
- [13] 尚迪,杜瑶芳,马思政,等.一种无源效率刻度法与有源相对比较法相结合的 γ 谱分析方法的研究[J].检验检疫学刊,2018,28(2):61-63.
Shang Di, Du Yaofang, Ma Sizheng, et al. Research on a method of gamma spectrum analysis combining laboratory sourceless calibration software with relative comparison method[J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2018, 28(2):61-63.
- [14] GB/T 16145—2022 环境及生物样品中放射性核素的 γ 能谱分析方法[S].
- [15] 隗莲,沈明启,刘春雨.环境样品低水平 γ 放射性的活度测量[J].哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2014,30(1):80-84.
Kui Lian, Shen Mingqi, Liu Chunyu. Low levels of radioactivity in environmental samples γ activity measurement[J]. Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition), 2014, 30(1):80-84.
- [16] 杨秀玉,孟纪群,李庆光,等. γ 能谱法分析放射性核素时对 γ 射线全能峰干扰的修正[J].辐射防护,2021,41(5):415-421.
Yang Xiuyu, Meng Jiqun, Li Qingguang, et al. The discussion on gamma-rays characteristic peak interference correction method when analyzing radionuclide activity with gamma spectrometry[J]. Radiation Protection, 2021, 41(5):415-421.
- [17] 李君利.实验室 γ 能谱测量与分析[M].北京:人民交通出版社,2014.
- [18] 耿成. γ 能谱无源效率分析方法在辐射监测中的应用研究[D].镇江:江苏大学,2023:4-9.
- [19] 黄宇琦,钟春明.高纯锗 γ 谱仪测量矿渣中的 ^{232}Th [J].世界核地质科学,2025,42(1):211-217.
Huang Yuqi, Zhong Chunming. The measurement of ^{232}Th in slag with high-purity germanium γ spectrometer[J]. World Nuclear Geoscience, 2025, 42(1):211-217.
- [20] 龙远奎,李利平,蔡宗平.生态环境物理监测[M].北京:化学工业出版社,2024:165-166.
- [21] 潘自强.电离辐射环境监测与评价[M].北京:原子能出版社,2017:11-12.
- [22] HJ 61—2021 辐射环境监测技术规范[S].

Research on Gamma Spectroscopy Methods for Determination of Radionuclides in Associated Radioactive Solid Waste

SONG Ping^{1,3}, ZHONG Chunming², MAO Junjie^{1,3}, TANG Shigen^{1,3}

(1. Hunan Nuclear Geology and Nuclear Technology Application Center, Changsha 410000, China;

2. Research Institute No. 230, CNNC, Changsha 410007, China;

3. Hunan Provincial Engineering Technology Research Center for Ionizing Radiation Metrology and Instruments, Changsha 410000, China)

Abstract: In view of the characteristics of complicated types, high salt content and strong matrix effect of associated radioactive solid wastes, and there is no relevant standard method for analyzing radionuclides in associated radioactive solid wastes. Taking molybdenum ore slag, zirconium ore slag and rare earth slag as the measurement objects, the chemical components in the samples were measured by X-ray fluorescence spectrometer, and the simulated efficiency calibration was carried out by combining with the passive efficiency calibration software. The spectrum was measured by gamma spectrometer, and the gamma spectrometry method for the analysis of radioactive nuclides in associated radioactive solid waste was established. The experimental results show that the rare earth waste residue, zirconium waste residue and background matrix samples are uniformly mixed at the ratio of 3 : 7 (30 g : 70 g) and 1 : 4 (20 g : 80 g), and then put into the ϕ 75 mm $\times$ 20 mm sample box for gamma spectrometry measurement. The measurement dead time accounts for 9% and the correction error of self absorption factor is less than 5%; The absolute value of the relative error is less than 5%; The maximum deviation between the passive efficiency scale and the active efficiency scale is 4.74%; When ^{238}U is measured with 92.6 keV full energy peak, the deviation of the measured results after the interference peak correction meets the requirement of less than 30%. Compared with other methods, the relative deviations of ^{238}U , ^{232}Th and ^{226}Ra are 1.40%—5.03%, 0.59%—6.13% and 2.30%—3.85%, respectively. When the gamma spectrometer is used to measure the associated radioactive solid wastes, this method optimizes the sample loading quality, reduces the influence of sample self absorption, and does not need to match the solid waste standard sample with the same matrix, and the measurement result is reliable. The results provide a feasible analytical scheme for peer laboratories and technical support for the formulation of relevant industry standards.

Key words: associated radioactive solid wastes; gamma spectrometry; passive efficiency scale; radioactive nuclide; chemical composition; quantitative analysis; matrix effect