

液體閃爍 - 測量程序、新發展



Hidex 600 SLe



Hidex ULLA



Triathler



Hidex 300 SL

友德國際股份有限公司

02-2799-3339

目錄

前言:	5
1. 介紹	6
1.1 液體閃爍計數	6
1.2 消光	7
1.3 透過擷取閃爍體和脈衝形狀辨別來分離 α 和 β 伽馬輻射	10
1.4 α/β 脈衝形狀辨別的樣品製備	12
1.5 三重耦合應用	14
1.6 切倫科夫計數	16
1.7 以氧化燃燒法製備樣品	17
2. 量測	19
2.1 測量程序簡介	19
2.2 Hidex 生物燃料方法	21
2.3 使用 Hidex 600 OX 燃燒儀進行樣品燃燒	29
2.3.1 燃燒生物組織	29
2.3.2 燃燒植物樣品	29
2.3.3 燃燒土壤和沈積物樣本	30
2.3.4 燃燒混凝土樣品	30
2.4 儀器校準程序	31
2.4.1 消光校正曲線 (通道比法)	31
2.4.2 雙重標記 (排除法)	32
2.4.3 計算 α 和 β 核種區別 (Triathler)	33
2.5 天然放射性核種	35
2.5.1 水樣	36
2.5.1.1 飲用水中的總 Alpha Beta 調查	36
2.5.1.2 氬氣萃取	37
2.5.1.3 凝膠計數氬氣	39
2.5.1.4 Ra-226 經由氬氣發射	40
2.5.1.5 衍生鐳 RAD 盤法的鐳	42
2.5.1.6 使用鐳 RAD 盤和 TDCR 同時測定 Ra-226/228 和 Pb-210	44
2.5.1.7 飲用水中關鍵核種的快速測定方法	46
2.5.1.8 提取閃爍法測定鈾同位素	47
2.5.1.9 蒸餾濃縮氬	49
2.5.1.10 海水樣品	50
2.5.2 有機樣品	51
2.5.2.0 生物基產品 (燃料) 中的放射性碳	52
2.2.2.1 生物基產品 (燃料) 中的放射性碳	52

2.6 核分裂活動中的放射性核種.....	54
2.6.1 鋇 RAD 盤的鋇.....	54
2.6.2 以萃取層析法測定 Sr-90 和 Pb-210	55
2.6.3 使用微球的塑膠閃爍體的 Sr-90 和 Pb-210	57
2.6.4 牛奶中的鋇.....	59
2.6.5 切倫科夫數的 ⁹⁰ Sr/ ⁸⁹ Sr.....	60
2.6.6 TDCR 切倫科夫數的鋇同位素 (⁹⁰ Sr/ ⁸⁹ Sr 和 ⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y)	62
2.6.7 以萃取層析法測定 Fe-55	65
2.6.9 Ni-63 通過萃出色譜法	65
2.6.10 放射性廢棄物中的 Fe-55 和 Ni-63	67
2.6.11 生物護盾中的 Ca 同位素	69
2.6.12 TDCR-LSC 退役活動中的 Fe-55 和 Ca-41	72
2.6.13 Pu-241 分析的樣品製備(BioRad).....	73
2.6.14 其他鈾同位素存在下的 Pu-241 (液體閃爍計數器 α 能譜)	75
2.6.15 RAD Disk 和 PSresins 的 Tc.....	76
2.6.16 多種放射性核種分析.....	77
2.7 輻射防護.....	79
2.7.1 空氣中的氦.....	79
2.7.1.1 液態閃爍液的濃縮.....	79
2.7.1.2 活性碳「PicoRad」上的吸附.....	80
2.7.2 標準樣本.....	81
2.7.2.1 磷石膏中的天然放射性材料.....	82
(a)樣品溶離度.....	83
(b)鈾和鉛的分離.....	83
(c)鈾分離.....	83
(d)鈾分離.....	83
(e)鐳的分離與分析.....	84
(f)鈾 210 製備.....	84
(g)鈾和鈾的製備.....	84
(h)鉛-210 製備.....	84
2.7.2.2 原油和石油餾分中的 Rn.....	85
2.7.2.3 水垢、沉積物和生產水中的鐳同位素和 Pb-210	86
a) 226,228Ra 作為碳酸鹽垢	87
b) 226Ra 為硫酸鹽垢.....	87
c)黑火藥中的 210Pb	88
d)生產水中的 226Ra、228Ra 和 210Pb	88
e)210Po	88
2.7.3 廢氣.....	88
2.7.3.1 氫.....	88
2.7.3.2 放射性碳.....	90

2.7.4 透過刷卡檢測進行污染控制.....	91
3 品質保證和不確定性計算.....	93
3.1 品質保證與不確定性預算簡介.....	93
3.2 液態閃爍計數方法光譜中的不確定度預算.....	94
3.3 檢測下限.....	97
3.4 方法評估與驗證.....	98
(a) EDTA 洗脫液的凝膠測量：.....	99
(b)平衡後從 EDTA 洗脫液中萃取 ^{222}Rn (儲存>25 天)：.....	99
備註.....	100



The image shows the logo for 'Uttek' in a large, light blue, sans-serif font. The letters are bold and slightly stylized, with the 'U' and 't' being particularly prominent.

前言：

本資料來自於 Hidex 官方網站，有鑑於液態閃爍量測技術的進步，故翻譯相關資料，使大家更進一步了解這一量測技術。

此處有關液體閃爍(LS)的資訊源自「液體閃爍、測量程序、新發展」手冊。它包含應用這種現代測量技術的最重要的當代放射分析程序。此外，它也可作為測定放射性同位素的手冊。最近出版的另外兩本手冊中描述了這方面的新進展，重點介紹了天然放射性核素的研究工作。該手冊也出現在「液體閃爍光譜國際會議」LSC2001、2005、2008、2010、2013 和 2017 年的會議記錄中。該手冊還提供印刷版 ISBN 978-3-923704-95-8。

作者，DGFS e.V.與卡爾斯魯厄理工學院 KIT 不承擔任何損害賠償責任。因此，您可以自行決定使用本網站上有關液體閃爍測量程序和其他主題的資料和資訊。連結 <https://www.dgfs-ev.eu>

A large, stylized logo in a light blue color. The letters are thick and blocky, with some unique shapes. The first letter is a large 'U', followed by 't', 'e', 't', 'k'. The 'e' has a white cutout in the middle. The 'k' is also blocky and has a white cutout at the bottom.

1. 介紹

1.1 液體閃爍計數

液體閃爍計數(LSC)或稱光譜測定(LSS)是一種特別適合測定低能量 β 粒子的測量技術。六十多年來，它一直是 ^3H ($E_{\beta \text{ max}} = 18 \text{ keV}$)、 ^{14}C ($E_{\beta \text{ max}} = 156 \text{ keV}$)、 ^{35}S ($E_{\beta \text{ max}} = 167 \text{ keV}$) 和 ^{63}Ni ($E_{\beta \text{ max}} = 67 \text{ keV}$) 等放射性核種的首選方法。

然而，液體閃爍計數技術能夠直接與間接地偵測所有放射可見光子的過程。因此，此方法適用於量測高能量 β 粒子、電子捕獲核種和因衰變過程中產生的 α 粒子。

由於在 4π 幾何形狀下的液體溶液進行測量，幾乎沒有吸收和自吸收因素，因此可以量測低能量 β 粒子且具有高計數效率。在液體閃爍計數中，有機芳香化合物溶解在合適的溶劑中，稱為液態閃爍液 (Cocktails)，而不是固體晶體。所應用的閃爍體是基於具有對稱特性的有機芳香分子的電子躍遷和共振中的 π 電子。

由透過電子激發的能量轉移到溶劑分子，然後遷移並最終被閃爍體分子捕獲。市售液態閃爍液更將能量從初級閃爍劑轉移到發射波長為400至420 nm的二級閃爍劑（即時螢光）。這些光子撞擊到光電倍增管的陰極（大多數是兩個方向相反的光電倍增管）並有效地釋放電子。經過放大後，它們會產生電脈衝，脈衝高度與衰變粒子的能量成正比。因此，與比例計數相反，液態閃爍計數方法提出了一種半光譜測定方法。透過應用多達三個能量窗口，可以將光譜展開得與 γ 能譜相當。

產生光子的能量轉移機制如下圖所示（圖 1）。

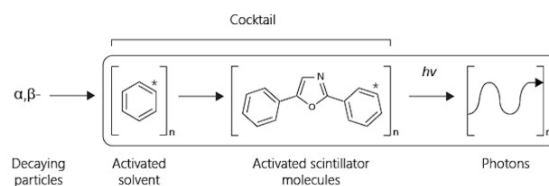


圖 1：液體閃爍計數中的能量傳遞機制

由於樣品和閃爍體分子之間為均質溶液，緊密接觸，液體閃爍的偵測效率非常高。 α 粒子(可視為中能量)和高能量 β 粒子的檢測效率高達95%至100%，幾乎可以用來定量。 ^{55}Fe 、 ^{41}Ca 在衰變過程中存在的電子捕獲可被測量高達40%，主要是因為其歐傑電子發射（歐傑電子能量須高於1 keV）。

Nuclide		Efficiency [%]
Low energetic β -emitters	^3H (19 keV)	60 to 70 *
	^{210}Pb (17 keV)	
	^{241}Pu (20 keV)	
	^{63}Ni (64 keV)	80
	^{14}C (156 keV)	90 to 95
	^{35}S (167 keV)	90 to 95
High energetic β -emitters		95
Cerenkov	^{32}P (1.7 MeV)	45*
	^{89}Sr (1.5MeV)	30*
Electron capture nuclides (^{55}Fe , ^{41}Ca)		20 to 40*
α -emitters (^{226}Ra + progenies, actinides)		100
γ -emission		1 to 5

表 1：液態閃爍計數技術對各種放射性核種的典型計數效率

* 對於僅具有單一光電倍增管的設備，由於較低能量光譜部分的冷光影響，因此值較低。如果有合適的校準標準品，(但 TDCR 技術無法使用)則對於沒有 α/β 衰變的 α 粒子其偵測效率是 100%；對於中等和高能量 β 粒子且是未消光樣品在全開放能量通道中的偵測效率為 95%。偵測效率與理論值相比時，計數效率較低是由消光所引起的，但也可能是在衰變 α 通道中計數時由脈衝高度辨別設定和脈衝形狀辨別(PSD)引起的。

1.2 消光

液體閃爍光譜測定中的一個主要問題是消光。消光被定義為從衰變粒子到光電倍增管陰極的能量轉移過程中衰變能量或光子的不可逆吸收。消光使整個脈衝高度光譜向較低能量方向移動，從而導致具有連續能量的放射性核素(如 β 粒子)的計數效率降低(圖 2)。

主要原因有：

1. 化學消光：光放射減少的原因是來自溶劑分子所收到的的激發能無法全部將其轉移到閃爍體。化學消光是來自從衰變粒子的能量無法轉移到閃爍體。這是實際上最常見的消光類型。
2. 顏色消光：產生的光子數量可能會因染料或濁度的光吸收而減少。顏色消光阻礙了預先形成的光子從初級閃爍劑到二級閃爍劑以及從次級閃爍劑到光電倍增管陰極的轉移。

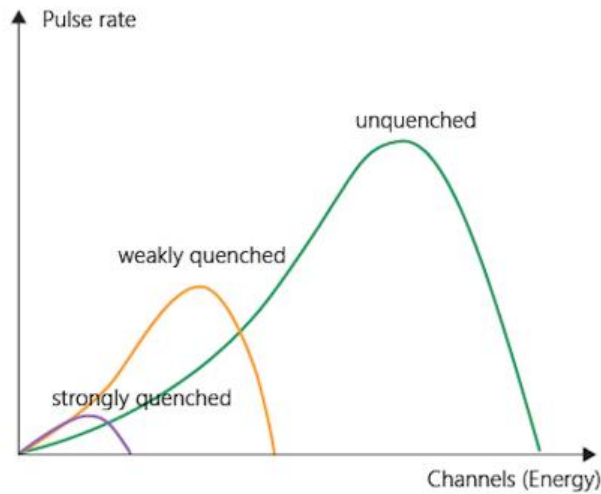


圖 2：不同消光程度的樣本與脈衝高度光譜的關係圖

β -粒子的消光會降低計數效率。由於消光程度無法直接識別，因此必須對樣品的定量活性測定進行適當的校正。有關消光機制的更多詳細資訊可以在 [Moebius and Moebius 2012] 中找到。

目前消光校正的方法有：

- 內標準法 Internal standardization
- 外標準射源法 External standardization
- 通道比例法 Channel ratio method
- 康普頓邊拐點的偏移(H 數)Shift of the inflexion point of the Compton edge (H-number)
- 光譜重心的移動 Shift of the centre of gravity of the spectrum
- 與標準樣品比較 Comparison with standard samples
- “即時 DPM” 方法 "Instant DPM" method
- CIEMAT-NIST 方法 CIEMAT-NIST method
- TDCR 法

通道比例法 Channel ratio method

通道比例法是消光校正的通用方法。它不依賴外部標準品，因此可用於移動儀器。最近商業應用的 TDCR 方法允許在沒有標準品和外部標準品的情況下進行消光校正，而是使用具有三個光電倍增管的設備。

內標準法 Internal standardization

在添加已知量的相同同位素標準品之前和之後樣品的計數率差異與其活度之比。作為偵測效率 ε 的量度。由於樣品和標準品受到消光的影響相同，因此原始樣品的活性可以透過以下公式計算：

$$\epsilon = \frac{R_2 - R_1}{A_s}$$

where

R_1 = Net rate of sample

R_2 = Net rate of sample plus standard

A_s = Activity of standard added

圖：使用內部標準法進行消光校正

內標準法是一種通用方法，還可以對異質和混濁樣本進行消光校正。

通道比例法

對於通道比例法，在兩個不同能量區域中測量樣品脈衝的高度（圖 3）。

通道 1 僅偵測高能量脈衝，而通道 2 則測量整個頻譜。隨著消光程度的增加，高能量通道 1 中的脈衝數量比通道 2 中的總計數率減少得多。因此，計數率的比率發生變化，即是消光程度的特徵量度。透過製備一組具有不同消光的標準樣品，繪製通道比與相應效率的校準曲線。這種通用校正方法的詳細程序在 2.1.1 中描述。

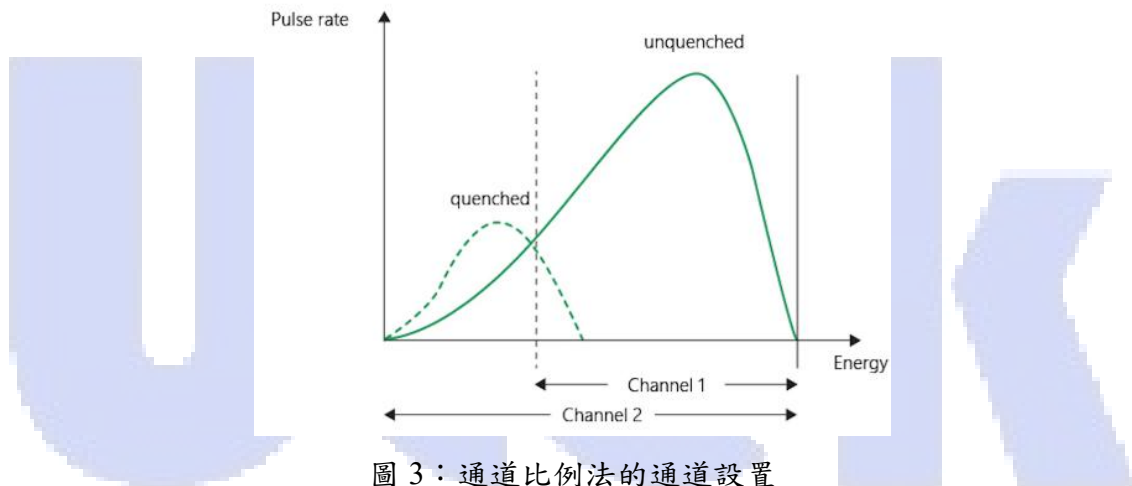


圖 3：通道比例法的通道設置

CIEMAT-NIST 方法

CIEMAT-NIST 方法是基於數學模型，該模型應用已知的二次電子倍增器產生的光電子分佈（泊松分佈）來計算。對於 β 粒子，利用計算連續 β 粒子圖譜的幾何形狀和計數條件上的未知自由參數是透過在相同的實驗條件下測量核種（主要是氬）來確定的。它只需要一次校準測量即可確定相對於標準品的效率。

TDCR 法

TDCR 方法（三重到雙重耦合比例法）最初由 Broda 提出[Broda 等人，1988]，不需要外部來源或標準品。它是一種絕對（主要）方法，但需要三支光電倍增管 ABC 來確定 TDCR 作為自由參數。引入三個光電倍增管還可以實現近乎重合的自由計數。使用此選項的設備近年來已投入商用（HIDEX 300 SL 和 600 SL）。它們已成功用於各種應用（請參閱在哥本哈根舉行的 LSC2017 會議），並且目前呈現出一種成熟的技術[Broda 等人，2007]。因此，該方法將在單獨的章節(1.5.)中進行更詳細的描述。

1.3 透過擷取閃爍體和脈衝形狀辨別來分離 α 和 β 伽馬輻射

用於放射性核種分離的萃取劑現在以萃取色譜柱 (EICHROM、TRISKEM)、選擇性盤式過濾材料 (3M Empore)、液體萃取閃爍體 (3M EMPORE) 和塑膠閃爍體微球 (巴塞隆納大學) 的形式提供。

[Moebius and Moebius 2012] 概述了重要放射性核種的溶劑萃取和萃取的基本原理，萃取劑請參考表 6。

本手冊中介紹的分析程序的綜合部分 (例如 Ra、Rn、U、Sr、Ni、Fe 和 Pu) 採用溶劑萃取作為中心分離步驟。

在萃取閃爍器中，選擇性萃取劑與液態閃爍液混合在一起。萃取閃爍體在測量前與水性分析物相接觸，並承擔分離和/或增加大多數選擇性 α -粒子的功能。放射性核種分離和測量的樣品製備只需一個分析步驟即可完成。

不同萃取閃爍體的組合可以快速測定核電廠中的鈾系元素 [Bickel et al. 1992]，[勞裡亞等人。1987]、[Möbius 和 Yang 1989] 和 [Yang 等人。1990、1991]。我們最近的「LSS 手冊」[Moebius 和 Moebius 2012] 中更詳細地概述了對水環境樣品中天然放射性核素 Rn、Ra、Pb 和 Po 應用提取閃爍器的程序，另請參閱 [Möbius 等人，2012 年]。1993] 和 [楊等人。1992]。市售的提取閃爍體匯總於表 2 中。

第 2.2 章描述了基於 HDEHP 萃取閃爍體的 U 同位素測定分析程序。

作為有機混合物的萃取閃爍體結合了這些優點，也可以實現良好的 α/β -PSD 區分 (圖 6、15、16)。

萃取閃爍體有如有機液態閃爍液結合了這些優點，也可以實現良好的 α/β -PSD 區分 (圖 6、15、16)。

Trade Mark	Extractive Agent
ALPHAEX	0.1 M HDEHP
POLEX	0.1 M TOPO
RADAEX	0.1 M 2-methyl-2-heptylnonanoic acid (HMHN) + 0.05 M dicyclohexano-21-crown-7 (DC21C7)
STRONEX	Crown ether-18 (DC18C7)
UREX	0.3 M TOA

表 2：市售提取閃爍體(3M EMPORE).

脈衝形狀鑑別 PSD 方法應用於 α 和 β/γ 脈衝的不同持續時間

α -粒子的高比電離導致能量不完全轉移到液體溶液中的閃爍分子。 α 粒子的線譜向較低通道數移動，整個光譜變得更寬。因此， α 粒子的能譜出現在中能和低能量 β 粒子區域（圖 13）。

因此，放射性核種的混合物會產生複雜的光譜。

當根據衰減時間分析閃爍過程產生的光子時，可以觀察到兩個不同的區域。光發射的主要部分在奈秒範圍內顯示出快速指數衰減，而其他部分由於三重態躍遷而在十分之一微秒範圍內顯示出較慢的脈衝衰減。這兩種成分的分佈取決於輻射的類型。粒子的電離密度越高，慢成分的部分越高。因此，對於 α 輻射，慢分量占主導地位，而對於 β 和 γ 輻射，快分量佔主導地位。

電子脈衝形狀辨別利用 α 粒子的設定時間斜坡，僅在單獨的通道中記錄 30 至 40 ns 較長的 α 分量（圖 4）。可以透過使用多通道分析儀對脈衝進行視覺化來優化適當的 PSD 等級。良好的 α/β 辨別力意味著脈衝既不受閃爍混合物的影響，也不受淬滅效應或透過記錄電子裝置的影響。儘管該方法早在 1986 年就已發表 [McDowell 1986, 1991, 1994]，但具有令人滿意的結果且 α 通道中的 β 干擾小於 0.1% 的計數器直到最近二十年才投入商業使用。透過脈衝持續時間和脈衝高度來分析脈衝。市售液態閃爍計數器中 α/β 辨別的實際性能因製造商而異。

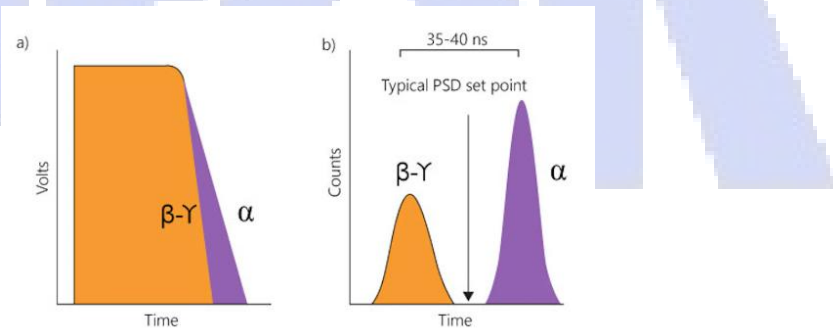


圖 4： α 和 β/γ 訊號的脈衝持續時間在多頻譜分析器中的表示

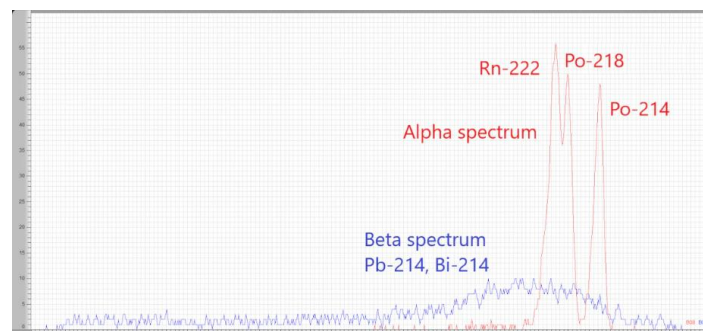


圖 5：含有機 Rn 樣品的 α/β PSD 光譜

α/β 鑑別的計數器校準在第 2.1.3 章中有詳細概述。

1.4 α/β 脈衝形狀辨別的樣品製備

用於各種（水性、有機、凝膠、過濾材料等）材料的各種液態閃爍液可透過修改閃爍體成分和溶劑在市場上購買。

「Bray」溶液是有效且常用的經典液態閃爍液，其含有 120 克萘、4 克 PPO（2,5-二苯基噁唑）、0.1 克 POPOP（1,4-雙-2-(5-苯基噁唑基)-苯）、用二噁烷或甲苯稀釋為 1 公升。目前使用環境友好且對環境更安全的液態閃爍液，以含有二異丙基萘(DIN)作為溶劑，並使用乙醇乙氧基化物(AE) 代替壬基酚乙氧基化物(NPE) 作為乳化劑。這些符合 DIN 的「安全液態閃爍液」高度易燃、環保、可生物降解，並且具有優異的 α/β -PSD。下面給出了常用液態閃爍液的彙編，並且可以在供應商傳單中找到相應特性的資訊。

α/β 區分的計數效率和品質主要取決於液態閃爍液成分、計數瓶的類型和尺寸。

液態閃爍液：

不同的化學品供應商可以找到各種液態閃爍液。最佳混合物的選擇取決於應用，例如有機、水性、耐消光、低水平用途、 α/β 辨別、乳液或過濾計數。常用液態閃爍液的彙編可在表 3 中找到。有關液態閃爍液及其應用的全面回顧可在 [L' Annunciata 2012] 第 580 頁中找到。

體積：

我們使用 Triathler (HIDEX) 研究了標準瓶中 20 mL 和 10 mL 的樣品體積、迷你瓶中的 8mL 和 6mL 以及 Eppendorf 塑膠迷你瓶中的 2mL 和 0.5mL 樣品體積，以進行 α/β 區分。所提供的樣品瓶中的後者已實現最佳能量分辨率和 α/β 辨別。最低的體積檢測極限是擴散刮痕) 迷你瓶 8mL 樣品瓶。因此，具有漫射光的塑料和噴砂玻璃液態閃爍液瓶 (Hidex 提供) 比普通玻璃液態閃爍瓶更佳。

有機/液態閃爍液：

在 MaxiLight™、BetaPlate Scint™ 或 Extractive Scintillators 等有機閃爍混合物中， α 脈衝的持續時間比水系統長得多。這導致了決定性的更好的 α/β 區分。根據我們的測量，所有高能量 32P 脈衝中只有不到 0.1% 會干擾 Triathler 的 α 通道，而水相中的比例為 1%。發光和低能量 β 粒子實際上不會干擾有機相。在 8mL 或更小液態閃爍計數瓶中，針對能量區域和 BetaPlate Scint 的 PLI，已在優化的 α 通道中實現了每小時少於 1 次的背景計數。

對於水相液態閃爍液， α/β PSD 分離並不好，特別是當存在 EDTA 等消光劑時。

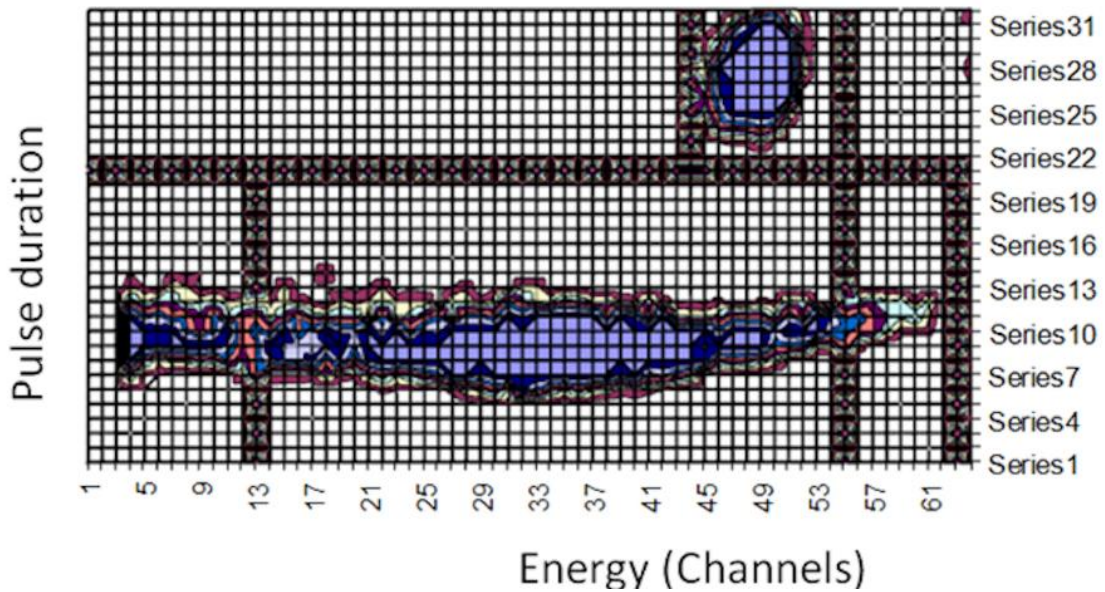


圖 6： ^{226}Ra 與 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 作為有機相中高能量 β 粒子的 2D PSD 表面圖的脈衝高度譜 (x 軸 $\times 16$ =通道數, y 軸 $\times 32$ =PLI=脈衝長度指數, Triathler, RADAEX, 0.5 mL 塑膠數瓶) 從 Triathler 設備中測量的 8 種不同的液態閃爍液中, 我們發現 AquaLight™、Ultima Gold™AB 和 OptiPhase HiSafe™3 在 8mL 水與 12mL 混合物的比例下可獲得最佳結果 (s. a. [Salonen 1993])。水相中 α/β PSD 的品質受到較高鹽類或含 EDTA 溶液消光的影響 (2.2.1.5.)。最多可將 6mL 與 16mL OptiPhase HiSafe 3 混合, 以形成透明凝膠。乳狀不透明乳液不具任何 α/β 分離能力。

Purpose	Safe Cocktails	Classical Cocktails
Aqueous Samples - High Sample Volume - pH < 6	AquaLight+ ¹⁾ AquaLight Beta ¹⁾ Ultima Gold XR ²⁾ Ultima Gold AB ²⁾ AquaSafe500Plus ³⁾ Gold Star LT2 ⁴⁾ Rotiszint ECO Plus ⁵⁾	Insta-Gel XF ²⁾ Insta-Gel Plus ²⁾
Organic Cocktails	MaxiLight+ ¹⁾ BetaPlate Scint ²⁾ Ultima Gold F ²⁾ Quicksafe N ³⁾ Pro-Scint Rn ⁴⁾	Toluene Scint (Bray) Insta Fluor Plus ²⁾
High Ionic Strength Samples pH < 6	OptiPhase HiSafe III ²⁾	
Low Level Samples	AquaLight+ LL ¹⁾ Ultima Gold LLT ²⁾	

¹⁾HIDEX ²⁾PerkinElmer ³⁾Zinsser ⁴⁾Meridian ⁵⁾Roth

表 3：常用閃爍液的彙編 (不完整)

1.5 三重耦合應用

傳統的液態閃爍計數器整合了一個或兩個光電倍增管。而最近提出了具有三個光電倍增管(彼此成 120 度,圖 7)和兩個不同耦合輸出的增強型計數(Hidex 300/600 SL·HIDEX)。這可以實現更高的計數效率、透過三耦合比(TDCR)進行自動消光校正以及無冷光計數 [Haaslahti 2010]。TDCR 方法最初是為直接測定液體閃爍體介質中 β 和 EC 衰變放射性核種的絕對活度而開發的。TDCR 將實驗數據與偵測器效率的理論計算結合。了解放射性核素衰變方案數據是前提。關於 TDCR 理論和實踐的詳細數學描述可以在 [Broda 2007]、[Nähle and Kossert 2011]、[Cassette 2011] 和 [L' Annunciata 2012] 中找到。

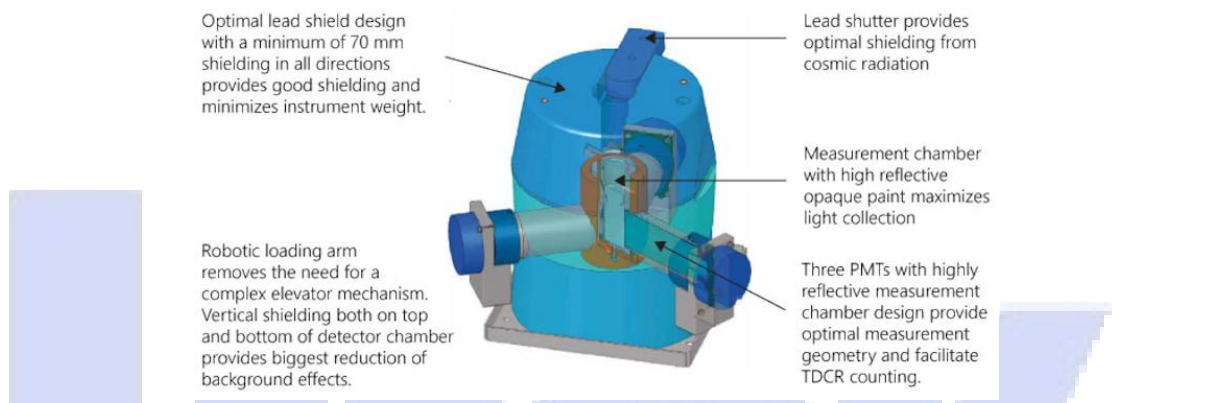
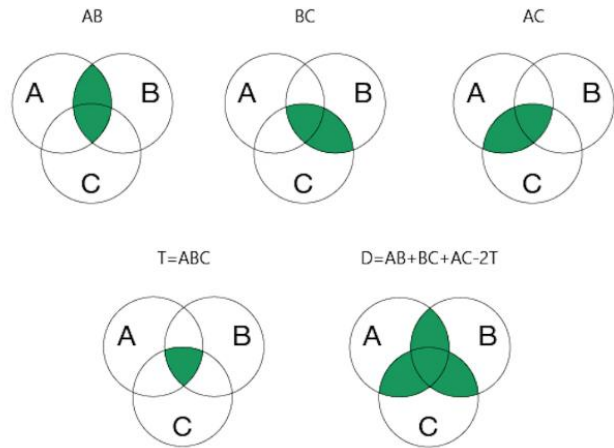


圖 7：Hidex 300 SL TDCR 液態閃爍計數器 (HIDEX 提供)



同時在所有三個光電倍增管中測量樣品：

三個雙偶合數(D)AB、BC 和 CA 以及一個三偶合計數(T)ABC。三耦合計數與雙偶合計數的邏輯和的比率對應於根據以下公式計算的計數效率：

$$\text{TDCR} = \frac{T}{\sum D + T} = \frac{\text{Triple Counts}}{\text{All Counts}} = \epsilon$$

對於純 β 粒子，TDCR 與偵測效率 ϵ 成正比。此方法可測定低和中消光樣本（化學消光

和顏色消光) 中 β 粒子的活性，而無需進一步消光校正。

較高消光水準下的 TDCR 偏差 (圖 8) 可以透過校正功能消除。最近，核心函數建模(CF) 提出了以下改進的數學方程，用於使用 TDCR 改進計數效率計算

$$CF = [TDCR + a(1-TDCR)b * (9TDCR^2 / 1+2TDCR)^2 - TDCR]c$$

其中 a、b 和 c 是取決於所使用的放射性同位素和混合物的係數 [Haaslahti 等人, 2017]。

圖 8 給出了基於 TDCR 測量和計算的 DPM 值，以及透過 CF 計算的效率。

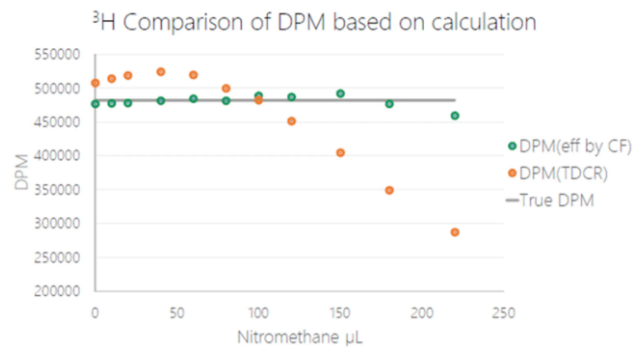


圖 8： ^3H 真實 DPM 和基於計算的值，以及 TDCR 準與使用硝基甲烷的消光程度

如最近所顯示的，只要衰變方案已知，TDCR 技術也可以擴展到單能電子，如 ^{55}Fe 和 ^{41}Ca 等電子捕獲核種 [Oikari 2012]，僅需考慮俄歇電子的躍遷機率，計算對應的校正因子即可計算。對於來自 γ 射線和 X 射線躍遷(40K)的光子，必須考慮它們對電子光譜的貢獻。對於切倫科夫電子的測量，可以使用 TDCR 計算它們的能譜。因此，目前 TDCR 效率計算技術可被視為放射性核種的主要標準化方法。

此外，三個光電倍增管可實現高計數效率，同時將冷光干擾降至最低 (圖 9)。這有助於立即測量包括生物油在內的高發光樣品，無需對樣品進行暗適應 (另請參見程序 2.2.2.1.)。

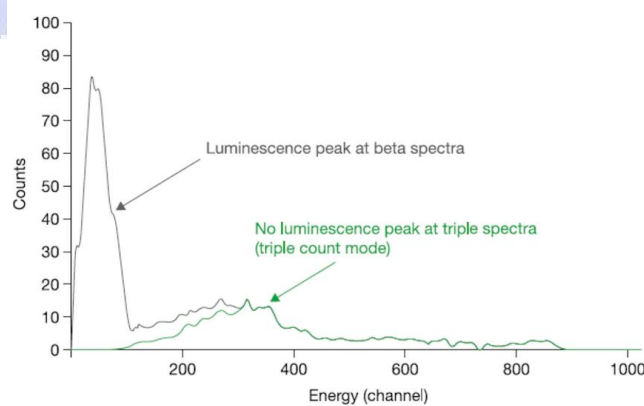


圖 9：三耦合 (綠色) 和雙耦合計數模式 (黑色；高色發光峰) 直接檢測生物油樣品的光譜比較；(10mL 油樣與 10mL MaxiLight+混合) [HIDEX 2016]

近年來，ENEA(義大利)、LNHB(法國)、NPL(英國)和 PTB(德國)在歐洲 Metrofission 項目的框架內開發了便攜式 TDCR 計數器 [Cassette 等人, 2013]。最近，描述了便攜式微型 TDCR 計數系統的設計和性能，該系統在每個通道中具有單獨的擴展型死區時間 [Mitev 等人, 2017]。

1.6 切倫科夫計數

切倫科夫輻射是由帶電粒子穿過透光極性介質（例如水）而產生的，其速度高於光在該介質中的相速度。這會導致介電分子的局部電子極化，當返回基態時釋放電磁輻射。對於水溶液中的 β 粒子，需要 262keV 的最小能量。當 β 最大能量超過 1MeV 時，可以獲得合理的效率（圖 10）。切倫科夫輻射不需要閃爍液。它可以在任何介質（酸性或鹼性）中檢測，並且不受化學消光。切倫科夫計數的進一步優點是可以應用更大體積的樣本量並且不產生有機廢物。而缺點包括強烈的顏色消光和較低的計數效率。

由於切倫科夫效應限制在高 β 粒子能量的偵測，在小量高能核種可以偵測存在 α 粒子和大量低能量 β 粒子。然而，強 γ 射線可以提高切倫科夫計數效率，就如康普吞電子高於閾值。因為如果 E_g 高於 430keV，則能夠產生高於閾值能量的康普頓電子 [Tayeb 等人。2014]。因此，40K 和 210Pb/210Bi 的測量值和計算值高於純 β 粒子的平均值。

切倫科夫計數最近已與 TDCR 計數結合應用，因為顏色消光可以自動校正，因此不需要外部校準 [Kossert 2010]（另請參見程序 2.3.5.）。因此，切倫科夫輻射可以是區分 89Sr 和 90Sr 的合適選擇，或透過更高能量的 β 粒子進行測定，例如當平衡狀態已知時，從 90Sr 得到 90Y，或從 210Pb 得到 210Bi。

除了經典的校準程序之外，切倫科夫計數的效率還可以透過 TDCR 和切倫科夫電子的已知能譜（麥克斯韋方程式）來計算，例如對於 Y-90，透過以下擬合：

$$h(90Y) = 0.90 * (TDCR_{corr})^{0.75} \quad [Tayeb \text{ et al. } 2014]$$

必須考慮伴隨 γ 輻射（例如 40K）可能產生的干擾（圖 10）。

即使在黃色和棕色食品級染料中，TDCR 對幾何形狀和顏色消光效應的校正也被發現對切倫科夫計數有效 [Tayeb 等人，2017]。2014]。塑膠液態閃爍計數瓶通常可提供更高的計數，並且與玻璃液態閃爍計數瓶相比而言更可取。

在含氫的水樣本中， $E_{\beta \text{ max}}$ 為 1.5 MeV 的 214Bi 產生的切倫科夫輻射 ($h = 40\%$, Beckman LS 6000LL) 以及 $E_{\beta \text{ max}}$ 為 0.7MeV 的 214Pb 產生的切倫科夫輻射在較小程度上可用於測定。

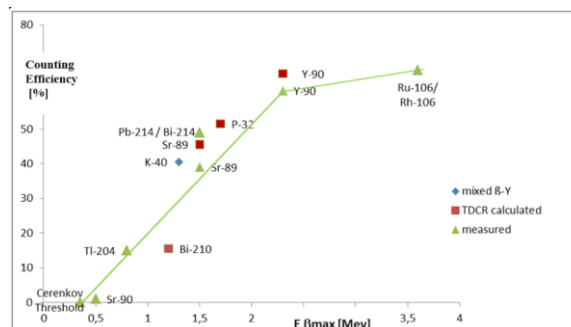


圖 10：切倫科夫計數效率與 β 能量的關係（針對 TDCR 計算[Tayeb 等人 2014]，並透過 Beckman LS 6000LL 測量[Möbius 和 Möbius 2008]）

1.7 以氧化燃燒法製備樣品

樣品氧化也稱為樣品燃燒，是液態閃爍計數樣品製備的有效方法。此技術主要用於 ^{14}C 和 ^3H ，最近也用於 ^{36}Cl 樣品。在燃燒過程中，有機樣品完全轉化為二氧化碳和水。如果樣品中存在 ^{14}C 和 ^3H 放射性核種，則燃燒產物將含有 $^{14}\text{CO}_2$ 和 $^3\text{H}_2\text{O}$ 。由於樣品中的所有有機化合物都被氧化為二氧化碳和水，因此消除了液態閃爍計數測量中的不溶性、化學發光和顏色消光等問題。有機樣品氧化是透過樣品在高溫下分解而開始的，導致揮發性氣態分子的釋放。然後這些分子在與氧氣的反應中被氧化。有機化合物的簡化反應為：



樣品氧化過程涉及

- 1) 水的產生和併入乳化液態閃爍劑，例如 Hidex 600 OX Tritium 液態閃爍劑，以及
- 2) 產生 CO_2 並吸收到液態閃爍劑混合物中，例如 600 OX Radiocarbon (Hidex)。

CO_2 在反應中被胺吸收，形成氨基甲酸鹽以永久捕獲 CO_2 。600 OX Radiocarbon 能夠將 2.8mmol 二氧化碳吸收到 1ml 液態閃爍劑中，因此，一次反應中使用的 15ml 混合液可吸收約 0.5g 碳。此外，600 OX Radiocarbon 液態閃爍劑包括閃爍體，使液態閃爍劑立即準備好可進行測量。

應用領域

最常見的應用和樣本類型是：

- 1) 藥物開發中 ADME（吸收、分佈、代謝和排泄）研究中的動物組織。
- 2) 農業化學工業中環境歸趨研究中的土壤和沈積樣品。
- 3) 農業化學工業中的植物樣品植物生物學研究。
- 4) 核電廠退役中的混凝土。
- 5) 碳封存。
- 6) 食物鏈中微塑膠循環的研究。

Table 1. Typical sample types that can be combusted with Hidex 600 OX Oxidizer

Soil	Sediment	Animal tissue	Plants
Faeces	Urine	Blood	Plastics
Bacteria	Filters	Hair	Concrete
Bone	Oil	Foodstuff	

表 1：說明典型樣品使用 Hidex 600 OX 為液態閃爍計數器製備的典型樣品類型。

Hidex 600 OX 燃燒儀是一種最先進的自動化樣品燃燒儀，它利用預熱爐，使用 PLC（可程式邏輯控制器）控制的機器自動化將樣品裝入石英玻璃勺中。樣品在受控氧氣流下在 900°C 溫度下燃燒，並使用氧化銅和鉑催化劑完成氧化。產生的燃燒氣體 CO₂ 和 H₂O 通過含有液態閃爍液的樣品瓶中的混合。此自動化儀器包括多個感測器，用於監測和控制樣品氧化過程。例如，在每個樣本之前都會進行氣密性測試，以確保所有燃燒氣體都收集在混合物中並且不會從系統中洩漏出來。即時測量氧氣消耗量，如果消耗量大幅增加，氧氣輸入流量會自動增加。該儀器還提供每個樣品燃燒的 QA（品質保證）數據。數據包括來自多個不同感測器的測量值，例如氧氣輸入流量、氣體輸出流量、爐溫和燃燒時間

樣品燃燒的優點

自動樣品氧化是各種樣品類型的首選方法，尤其是每天處理數十個樣品時。 Hidex 600 OX 燃燒儀具有六個樣品自動進樣器，可以燃燒一批六個樣品，使用者可以同時準備（例如組織切片和重量測量）下一批六個樣品。自動樣品燃燒有幾個優點，例如，

- 1) 快速樣品處理，（每個樣品 1-4 分鐘），
- 2) 最短的手動操作時間，
- 3) 任何含有碳和/或氫的樣品基質都可以燃燒，
- 4) 樣品可以是濕的、乾的或冷凍乾燥的，並且，
- 5) 非常適合單標記和雙標記 14C 和 3H 樣品。

此外，與火焰氧化相比，基於預熱爐和催化劑的樣品氧化方法更適合燃燒相對較大尺寸（1.5-2 克）的樣品，例如土壤和沈積物，需要較長的加熱時間才能完全氧化樣品中的所有碳。

2. 量測

2.1 測量程序簡介

儘管本章中描述的方法和程序已經過仔細測試，但每個實驗室都有責任執行單獨的驗證程序。必須遵守適當的國家和國際安全規則以及化學和放射性安全健康實踐。「良好實驗室規範」和最先進的分析品質管理是分析結果可靠性的先決條件。

第 2.1 節概述了設備校準的一般基本程序。它們對於以下所有分析方法都是基本的，除非另有說明，否則都會引用這些方法。在以下部分中，選擇了天然放射性核素以及裂變和活化產物的最重要程序來描述。每種方法又分為

介紹

材料和設備

程序

評估

「介紹」部分總結了主要目的和目標。給出了該方法的描述。

「材料和設備」部分彙編了分析程序所需的物品。本部分所列的所有化學試劑必須為分析純。通風櫃、天平、燃燒器、液態閃爍計數器設備等標準實驗室設備，以及燒杯、移液器、燒瓶、pH 試紙、超純水等標準實驗室材料不再提及。對於一般放射化學實驗室的規劃與安裝，讀者可以參考[Moebius 1988]。

必須考慮到在「量測過程中」內處理不可稱量的放射性核種（至少對於短壽命放射性核種）。因此，必須引入載體和滯留載體來沉澱和/或避免吸附效應。

用於液態閃爍計數的最終樣品必須是均質溶液或透明凝膠。必須避免不透明和乳白色的溶液以及兩相(分層)區域。請注意，液態閃爍液的狀況與溫度相關。因此，即使是均勻的液態閃爍液樣本也可能在溫度控制和測量過程中分解。測量前（最好在液態閃爍計數設備中），液態閃爍計數瓶通常應存放（至少 20 至 30 分鐘）在寒冷和黑暗的地方，以盡量減少發光，除非應用 TDCR。

數據「評估」的程序遵循以下一般方案。測量效率 ϵ 透過適當的標準溶液來確定

$$\epsilon = \frac{R_N}{R_E} \quad \text{with } R_N = R_M - R_0 \quad \text{whereas for } \alpha\text{- and } \beta\text{-emitters } R_E \text{ equals its Activity } A$$

- ϵ = Counting efficiency
- R_N = Net rate of a standard
- R_M = Measuring rate of a standard
- R_E = Emission rate of a standard
- R_0 = Background count rate

因此，樣品的未知活性 A_x 計算如下：

$$A_x = \frac{R_{MX} - R_o}{\epsilon} \quad \text{and the Activity Concentration } A_c = \frac{A}{V}$$

$$\text{or Specific Activity } A_s = \frac{A}{m}$$

with

R_{MX} = Measuring rate of unknown sample
 m = Mass of (original) sample or aliquot
 V = Volume of sample

對於樣品體積，當涉及溶劑萃取步驟（例如 R_n 萃取）時，必須考慮添加到液態閃爍液中進行測量的等分試樣以及水性樣品體積與有機相體積的比率。

如果採樣和測量之間的時間差不能忽略，則壽命相對較短的放射性核種的衰變必須根據以下公式進行校正

$$A_t = A_o * \exp(-(t_1/T_{1/2}) * \ln 2)$$

活度的變化，例如對於 R_n 萃取過程或系統中的 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 透過以下方式計算

$$A_t = A_o * \exp(1 - \exp(-(t_2/T_{1/2}) * \ln 2))$$

A_t =量測時間 A_o =取樣時間 t_1 =儲存時間 t_2 =內長時間

有關檢測下限的數據，在評估中大多報告為 Bq/體積中的最低可檢測活性 (MDA)，請參閱第 3.2 章中的背景數據。對於 Triathler 設備 (HIDEX)，它們以 α -PSD 模式記錄，對於典型的低水平儀器，以 β 計數模式記錄。除非另有說明，測量時間為一小時。如果合適，則說明測量的分析不確定度。

然而，透過考慮適當的背景和計數效率數據，數據可以轉移到任何其他儀器。

程序的化學產率由下列任一因素決定

1. 添加的載體量與產品中載體量的比例或
 2. 加入放射性標準溶液的同位素稀釋液。
- 有關這些情況的詳細評估，請參閱第 2.3.9 章。

2.2 Hidex 生物燃料方法

摘要

一種新的基於放射性碳定年和液體閃爍計數 (LSC) 的新方法，無需燃料特定背景樣品即可測定生物燃料中的生物碳含量。Hidex 生物燃料方法是一種易於使用的測量方法，無需樣品製備，非常適合快速內部檢測需求。它使用專利演算法來尋找具有可變顏色的未知生物燃料樣本的背景計數率和計數效率。Hidex 生物燃料方法採用具有三雙符合比 (TDCR) 輸出和外部標準的液體閃爍計數器。透過分析生物百分比範圍從 1 到 100% 的幾種不同類型的生物燃料，證明了該方法的性能。結果顯示 Hidex 生質燃料方法與加速器質譜 (AMS) 之間具有良好的相關性，檢測極限低至 1% 生物碳。

介紹

化石燃料越來越多地被生物來源燃料所取代，例如加氫處理植物油 (HVO) 和生物乙醇。燃料中生物成分的百分比可以透過加速器質譜 (AMS) 或是苯合成後由液態閃爍計數器測量 (ASTM D6866 和 EN 16640 指南) 來確定，兩者均基於 ^{14}C 測年原理。這些方法可提供準確的結果，但需要昂貴且耗時的樣品製備。液態閃爍計數器直接檢測是一種有吸引力的替代方案，因為液體燃料樣本可以在與液態閃爍液混合後直接測量 (DIN 51637、ASTM D8473-22 指南和 Hurt 等人, *Energy Fuels*, 35, 2, 1503 – 1510, 2021)。燃料樣本通常變化很大且顏色濃烈，這會影響計數效率和背景 CPM。這是一個挑戰，特別是對於燃料混合物來說，因為具有類似淬滅特性的化石背景樣本很少可用。

Hidex 生物燃料方法是直接液態閃爍計數測量的改進。該方法包括一種演算法，該演算法使用兩種不同類型的淬滅參數 (外部標準 TDCR= $e\text{TDCR}$ 和 QPE) 的組合來同時檢測樣品中的顏色和化學淬滅。它無需燃料特定背景樣本即可計算背景計數率。相同的演算法還發現每個樣本的計數效率。此方法採用 3-光電倍增管液態閃爍計數器，可實現三雙重合比 (TDCR) 輸出和外部標準。生物燃料演算法源自化學和顏色淬滅劑的背景和效率淬滅曲線。TDCR 和外標淬滅參數用於計算未知樣本的背景和計數效率。

材料和方法

液態閃爍計數測量

Hidex 自動 TDCR 液體閃爍計數器

300 SL、600 SL 或 ULLA 超低背景值型號

溫度控制單元

Eu-152 外部標準源

生物燃料方法的校正

生物燃料方法需要配備冷卻裝置和 Eu-152 外部標準射源的 TDCR 計數器。本研究使用的計數器為 Hidex 300SLL 超低背景 (425-020) 儀器。該演算法源自於現場測量的背景和

計數效率消光曲線。每個淬火曲線包括 7 個用於化學消光的含不同量硝基甲烷的標準品和 7 個含不同量蘇丹色素 1 號的用於顏色消光的標準品。消光曲線樣品組可裝在鐵氟龍塗層塑膠瓶或玻璃瓶中。消光曲線測量應盡快開始，最好在到達後兩週內開始，但不得早於安裝後兩天。計數效率測量（14 個樣本：Ef 1-14）大約需要三個小時。背景測量（14 個樣本：Bg 1-14）大約需要 4.5 天。校正後，演算法將作為 MikroWin 模板（.par 檔案）安裝，並準備用於生物燃料樣品的常規分析。

注意！此校正演算法具體為：對於儀器與對於消光曲線用於儀器的位置。如果儀器被轉移到另一個實驗室，則需要重新校準。

適用於材料，即液態閃爍計數瓶類型和 MaxiLight+ 液態閃爍液。由於 K-40 在玻璃材料中可能存在差異，因此應從同一製造商訂購玻璃瓶，以保持背景恆定。

此方法的使用僅限於演算法校正消光範圍內的樣品。

樣品製備

將 10ml MaxiLight+液態閃爍液加入 20ml 鐵氟龍塗層塑膠瓶或玻璃瓶中。樣品須使用與消光曲線測量中使用的相同類型的樣品瓶中製備。在分析天平上稱量樣品瓶的重量。將 10 ml 生物燃料樣本直接加入液態閃爍液中。在分析天平上測量並記錄生物燃料樣本的品質。蓋上樣品瓶蓋的情況下進行所有稱量。將樣品與液態閃爍液輕輕混合。將樣本質量（以克為單位）輸入到生物燃料 par 檔案中。非常不穩定的樣本（例如石腦油和汽油）可能很難稱重。為了簡化樣品製備，可以在稱重前冷卻此類樣品。

在將樣品瓶放在儀器內的托盤上之前，用抗靜電抹布或濕布擦拭每個樣品瓶。檢查冷氣是否開啟（目標溫度 17°C），溫度為 16-17°C。在開始測量之前，讓樣品在黑暗的托盤上冷卻至少一兩個小時。將樣本儲存在陰涼處，最好在 15-20°C。

對於低活度生物燃料樣品，即化石樣品和中低生物百分比樣品，建議使用較長的測量時間（5-7 小時）。更短的測量時間（例如 1 小時）可用於掃描目的。檢查進階選項中是否同時選擇了「使用外標準射源」和「Gard」。所有樣品均計數兩次，首先將外標自動放置在偵測器室下方並持續選定的時間（外標準樣品計數時間為 60 秒）。

注意！外標準射源消光參數 QPE 應 >600，預測計數效率 >30%。如果這些值低於最佳化範圍，則可以使用較少的樣品來減少消光。即將樣本與液態閃爍液的比例從 10 + 10 ml 減少到 8 + 12 ml 到 5 + 15 ml，或實驗上甚至更低。如果某些樣本的 QPE 和/或計數效率太低並且需要更多稀釋，演算法模板將顯示警告（紅旗）。

建議對樣品進行快速 QPE 掃描，以確保在開始長時間測量之前所有樣品均處於最佳消光水準。快速 QPE 掃描需使用 60 秒的外標準射源計數時間和幾秒鐘的樣品計數時間，避免因長時間量測而使樣品過度消光。

生物%的計算

所有結果均在 MikroWin 生物燃料演算法模板 (.par 檔案) 中計算。計數是從優化的無冷光三重重合 ROI 中收集的。使用該演算法預測背景計數率和計數效率，並在結果標籤中找到。在測量之前或之後，將燃料品質和碳含量輸入到生物燃料參數檔案中的相應矩陣中。從樣本的計數率 (CPM) 中減去背景計數率 (Background)，除以偵測效率值 (Efficiency)，換算為絕對活度 (DPM)。

$$DPM = \frac{(CPM_{sample} - CPM_{bg})}{Efficiency} \quad (1)$$

生物基碳含量 (Bio-%) 是使用生物燃料的碳質量% (生物燃料克數*碳含量, cc) 計算的，並假設碳 14 活度為 13.56 DPM/g。

$$Bio \% = \frac{DPM \text{ measured}}{fuel \text{ mass} * cc * 13.56} * 100 \quad (2)$$

DPM 僅來自生物成分，因此

$$DPM \text{ measured} = m_{bio} * cc_{bio} * 13.56 \quad (3)$$

其中 m 表示質量(g)。碳含量 cc 是用總有機碳(TOC)分析儀測定的。在 Hidex 生物燃料方法中，假設生物材料是 2019 年或以後的。舊生物材料的生物%校正說明可在 ASTM D8473-22 第 14.3.1.1 節中找到。如，由具有數十年歷史的木質材料製造的生物燃料可能會導致生物% > 100%。在這種情況下，比活度高於 13.56 DPM/g，可能接近 15 DPM/g (參見表 2)

結果與討論

Hidex 生物燃料方法已使用各種類型的燃料及其混合物進行了測試。在這裡，我們展示了內部製備的 HVO 柴油樣品的結果 (表 1.) 和作為未知物接收的生物燃料樣品的結果 (表 2.和 3.)。將 10 ml 燃料與 10 ml MaxiLight+液態閃爍液來製備樣品並分析 7 小時。一些煤油樣本由於顏色非常濃而被稀釋。Bio-%依方程式 2 計算。

Expected Bio-%	LSC Hidex Bio-%*
100	99.0 ± 0.7
78.8	76.8 ± 0.6
57.7	57.7 ± 0.6
38.5	37.7 ± 0.5

19.2	18.9 ± 0.4
13.9	13.8 ± 0.3
9.4	9.8 ± 0.3
4.6	4.3 ± 0.3
2.7	2.7 ± 0.3
0.9	1.2 ± 0.3
0	-0.2 ± 0.2

表 1. HVO-柴油混合物的比較：預期生物百分比與使用 Hidex 生物燃料方法確定的生物百分比（不確定度為 $\pm 1\sigma$ ）。

Composition	Expected bio-%	AMS University	LSC Hidex
100% HVO	100	101.2 ± 1.2	100.2 ± 0.8
100% HVO	100	100.9 ± 1.2	99.6 ± 0.8
100% HVO	100	100.7 ± 1.2	100.4 ± 0.8
100% HVO	100	100.1 ± 1.2	103.1 ± 1.0
100% HVO (woody biomass)	100*	111.0 ± 1.4	106.4 ± 0.7
70% diesel 7% FAME, 23% HVO	30**	25.3 ± 0.3	26.7 ± 0.9
70% diesel 7% FAME, 23% HVO	30**	28.6 ± 0.4	25.7 ± 0.9
70% diesel 15% FAME, 15% HVO	30**	29.8 ± 0.4	30.1 ± 0.4
100% diesel	0	0	0.1 ± 0.3
100% FAME	100**	95.4 ± 1.2	95.6 ± 0.9
100% GTL (fossil)	0	0	-0.1 ± 0.3
90% diesel, 10% HVO	10		9.8 ± 0.3

95% diesel, 5% HVO	5		5.0 ± 0.3
100% bio-naptha	100		96.6 ± 0.9
80% petrol, 10% ethanol, 10% bionaptha	20		17.1 ± 0.4

表 2. AMS 和 Hidex 生物燃料方法的生物燃料比較研究。所有樣品均以未知形式收到。

*非常古老的木質材料的比活性高於計算中使用的 13.56DPM/g。

**如果使用化石甲醇生產 FAME，則生物百分比為預期的 93-95%。有關詳細信息，請參閱“FAME 註釋”一章。

Low bio-% kerosene samples	AMS Bio-%	Hidex Bio-%	Cocktail to sample ratio
Fossil / “0%”		0.29 ± 0.31	10+10 ml
Unknown sample	1,87	1.50 ± 0.33	10+10 ml
Unknown sample	0,72	0.76 ± 0.29	10+10 ml
Unknown sample *Too dark (extreme colour quench)	1,25	N/A*	0.5+19.5 ml
Unknown sample	3,98	5.49 ± 0.46	10+10 ml
Unknown sample	3,04	4.3 ± 0.63	5+15 ml

表 3. 使用 AMS 和 Hidex 生物燃料方法分析低生物%煤油樣本。所有樣品均以未知形式收到。

碳含量在混合物生物百分比中的作用

有時在測量低碳含量生物成分的混合物時，例如 FAME (cc 0.77) 和生物乙醇 (cc 0.522)，生物百分比結果低於其混物品質的預期結果。一個可能的原因是總混合物的碳含量 (cctot) 用於生物百分比計算，得出 $pMC = \text{現代碳百分比} = \text{混合物中所有碳的生物碳百分比}$ 。對於低 cc 生物組分，pMC 低於質量生物百分比，因為與高 cc 化石組分相比，生物組分為混合物帶來的單位重量碳較少。為了獲得質量生物百分比，僅應使用生物組分的 cc (ccbio)。

Mass Bio-% = 生物成分品質佔所有燃料品質的百分比。

碳含量 = ccbio = 僅生物成分的 cc。

將方程式 3 代入方程式 2 得出

$$Bio \% = \frac{m_{bio} * cc_{bio} * 13.56}{fuel\ mass * cc_{bio} * 13.56} * 100 \quad (4)$$

$$Bio \% = \frac{m_{bio}}{fuel\ mass} * 100 = \frac{m_{bio}}{m_{bio} + m_{fos}} * 100 = mass\ Bio \% \quad (5)$$

大多數參數被刪除並且

pMC=現代碳百分比=所有燃料碳中生物碳的百分比。

碳含量=cctot=共混物的碳含量。

這可以寫成

式 6 中 ccfos 表示化石成分的碳含量。將方程式 6 代入方程式 2 會導致燃料質量 mbio+mfos 抵消，留下

$$cc_{tot} = \frac{(m_{bio} * cc_{bio}) + (m_{fos} * cc_{fos})}{m_{bio} + m_{fos}} \quad (6)$$

Bio-%計算範例

8 克的樣品中，(化石燃料(ccfos = 0.86)中含有 50 m-%生物乙醇(ccbio = 0.522)的混合物)，即 4 克生物乙醇和 4 克化石燃料。

$$cc_{tot} = (0.5 * 0.522) + (0.5 * 0.86) = 0.691 \quad (8)$$

$$4\ g\ of\ bioethanol = 4 * 0.522 * 13.56 = 28.31\ DPM \quad (9)$$

因此，如果 8 g 未知生物乙醇樣本的 DPM 應為 28.31，則可以進行以下計算。

$$mass\ Bio\ \% = \frac{28.31}{8 * 0.522 * 13.56} * 100 = 50\% \quad (10)$$

→解釋 1：混合質量的 50%是生物乙醇。

$$pMC = \frac{28.31}{8 * 0.691 * 13.56} * 100 = 38\% \quad (11)$$

→解釋 2：38%的混合碳是生物碳，它應該是：

$$\frac{4 * 0.522}{(4 * 0.522) + (4 * 0.86)} * 100 = 38\% \quad (12)$$

碳含量未知

如果燃料的碳含量未知或無法確定，則生物組分的比例可以報告為所有樣品品質中的生物碳品質。這比 CPM 或 DPM 值提供的資訊要豐富得多。

$$\frac{Biocarbon\ mass\ (g)}{Sample\ mass\ (g)} \% = \frac{DPM/13.56}{Sample\ mass\ (g)} * 100 \quad (13)$$

從方程式 13 和 14 很容易看出質量比和生物%之間的關係。

$$Bio\ \% = \frac{1}{cc} * \frac{Biocarbon\ mass\ (g)}{Sample\ mass\ (g)} \% \quad (14)$$

碳含量匯總

如果在計算使用生物組分 cc_{bio} 的碳含量，則 $bio-\%$ 是所有共混物質量的生物組分質量-%，即質量-生物-%、m-生物-%。

如果計算中使用總混合物 $cctot$ 的碳含量，則生物百分比為 pMC 、現代碳百分比或混合物中所有碳的生物碳百分比。

$pMC = \text{生物基碳含量}$

如果混合物完全未知且 cc 單獨測量，則它會產生 $cctot$ ，因此 $bio-\%$ 是 pMC 。

如果 $cc_{bio} < cc_{fos}$ ，則 $pMC < m-bio-\%$ 。

如果 $cc_{bio} = cc_{fos}$ ，則 $pMC = m-bio-\%$ 。

AMS 結果報告為 $pMC \rightarrow$ 在低 cc 生物組分（例如生物乙醇和 FAME）混合物中低於 $m-bio-\%$ 。

關於 FAME 的註釋

FAME（脂肪酸甲酯）是源自可再生資源的生物柴油的通用化學術語。FAME 是透過植物油與甲醇的酯交換反應生產的。最近，我們注意到 FAME 生產可能使用石油來源的甲醇。FAME 的酯甲酯來自甲醇。因此，如果這種甲醇是化石，並且假設 FAME 分子通常含有 15-20 個碳原子，則生物碳百分比為預期的 93-95%。

碳含量 0.77 通常用於計算 FAME 的生物百分比。如果 FAME 碳原子之一是化石基的，則 0.77 不僅僅是生物組分 $cbio$ 的碳含量，而是混合物的總碳含量 $ctot$ 。這可以解釋為什麼某些以液態閃爍計數量測的生物百分比結果對於 FAME 來說通常稍微太小。

根據 DIN 51637:2014-02 第 10.3 節，已知平均分子鍊長 (l_{AV}) 為 17.71，可以使用公式 13 計算生物組分的碳含量。

$$cc_{bio} = \frac{l_{AV} - 1}{l_{AV}} * cc_{tot} = \frac{17.71 - 1}{17.71} * 0.77 = 0.73 \quad (15)$$

如果 FAME 的確切類型（脂肪酸分佈或平均鍊長）已知，則可以在計算中使用該值（例如，對於油菜籽甲酯 $RME\ IAV = 17.80$ ）。

生物乙醇和生物甲醇

Hidex 生物燃料方法是基於非極性 MaxiLight+ 液態閃爍液。因此，它適用於生物乙醇及其混合物以及所有非極性生物基燃料。另一方面，甲醇是極性分子，不溶於 MaxiLight+ 液閃爍液，因此 Hidex 生物燃料方法本身不適合純生物甲醇應用。

然而，直接以液態閃爍計數方法非常適合生物乙醇和生物甲醇，因為燃料特定的化石背景樣本可用於兩者。計數效率可以透過 C-14 放射性加標來確定。如果背景和效率恆定（所有樣品相似），則可以在所有測量中使用相同的值，並且無需在每次測量中再次定義它們。對於生物甲醇應用，我們推薦 AquaLight+ 液態閃爍液，它是一種適用於水性和非水性樣品的通用液態閃爍液。

以下是生物甲醇的簡要流程：

計算效率值：

在樣品瓶中加入 10 毫升 AquaLight+ 液態閃爍液。

加入少量(20-200 μ l) C-14 溶液，例如甲苯溶液，活度約 5000 - 10 000 DPM。不需要知道確切的 C-14 活性。

將耦合時間設定為 35 ns 以確保準確的 DPM 確定。

測量開啟視窗 5-650 中的量測 10 分鐘。

用 TDCR 計算 DPM： $DPM = CPM/TDCR$ 。

將 10 ml 甲醇加入同一小瓶中。

將耦合時間設為 20 ns 以減少背景並獲得可靠的測量。維持重合時間為 20 ns。

測量三重(三支光電倍增管) ROI T100-400 中 10 分鐘。

計算 $Eff = CPM \text{ ROI } 100-400 / DPM \text{ ROI } 5-650$ 。

背景：

背景樣本：在樣品瓶中加入 10 ml AquaLight+液態閃爍液+10 ml 化石甲醇。

在三重(三支光電倍增管)ROI 100-400 中測量背景樣本 5-7 小時(如果可能，請重複幾次並使用平均值)。

未知樣品：

未知樣品：在樣品瓶中加入 10 ml AquaLight+液態閃爍液+ 10 ml 未知生物甲醇樣品。稱重生物甲醇樣品。

在三重 ROI 100-400 中測量生物甲醇樣品 5-7 小時。

計算生物甲醇 $DPM = (生物甲醇 \text{ CPM } 100-400 - 背景 \text{ CPM } 100-400) / Eff$

計算生物% = $生物甲醇 \text{ DPM} / (生物甲醇質量 * 碳含量 * 比活度) * 100$ 。

結論

我們的目標是開發一種新的、易於使用的直接液態閃爍計數測量方法，用於確定生物燃料的生物百分比。Hidex 生物燃料方法使用生物百分比在 1 到 100% 之間變化的不同類型的燃料進行了測試。該方法基於一種演算法，該演算法源自化學和顏色淬滅劑的背景和效率淬滅曲線。此演算法使用 TDCR 和外標淬滅參數來尋找未知樣品的背景和計數效率。不需要特定燃料的背景樣本。Hidex 生物燃料方法擴展了直接 LSC 的適用性。這裡提供的結果表明，它適用於多種燃料類型及其混合物，以及有色燃料。使用 Hidex 生物燃料方法測定的生物百分比與相應的 AMS 結果非常一致。

總結

直接內部測量生物百分比

不需要特定燃料的背景樣本

最少的樣品製備

適用於多種燃料類型及其不同顏色的混合物

無冷光干擾

檢測極限低至 1% 生物成分

建議對最高顏色強度樣品進行稀釋

2.3 使用 Hidex 600 OX 燃燒儀進行樣品燃燒

Hidex 600 OX 燃燒儀是理想的樣品燃燒儀器，適用於各種樣品，包括組織、植物、土壤、沉積物和混凝土。本儀器利用預熱的高溫(900°C)爐、控制氧氣流量和催化劑來完全氧化樣品，產生 CO₂ 和 H₂O。透過 PLC (可程式邏輯控制器) 自動化控制將樣品裝入燃燒管，一次可自動燃燒六個樣品。氧化產物 CO₂ 和 H₂O 分別收集。14C 以 14CO₂ 形式收集，3H 以 3H₂O 形式收集。

Hidex 600 OX 燃燒儀提供三種不同的樣品氧化器型號：

- 1) 僅適用於 14C 樣品的基本型號儀器
- 2) 標準型號適用於 14C 或 3H 樣品，並且在放射性核種之間切換時需要更換液態閃爍液，以及
- 3) Dual Label 型號可提取 14C 和 3H 將一個樣品放入兩個不同的 LSC 瓶中。

Hidex 600 OX Oxidizer 的樣品氧化方案對於所有樣品類型都是相似的。通常，僅燃燒時間根據樣品類型和數量而變化。

材料和設備

600 OX 燃燒儀

600 OX 放射性碳混合物或/和 600 OX 氫混合物

Hidex 陶瓷樣品船

20ml 液態閃爍計數瓶

2.3.1 燃燒生物組織

動物組織通常以 14C 標記，例如在 ADME (吸收、分佈、代謝和排泄) 或環境歸宿研究中。另外，3H 也可以單獨使用或與 14C 一起用於雙標記實驗。

程序

將組織樣本切片 (通常 30-60 毫克) 放入陶瓷樣品船中。

組織樣本的重量測量

將陶瓷樣品船和空液態閃爍計數瓶放入 600 OX 燃燒儀中

燃燒時間選擇 1-4 分鐘

啟動自動燃燒

燃燒後，蓋上液態閃爍計數瓶並使用液態閃爍計數器測量 14C 和/或 3H 活性

2.3.2 燃燒植物樣品

14C 植物研究通常是透過用 14C 標記的二氧化碳，種植時使植物吸收來進行。然後透

過分析植物不同部位的樣本來定義 14C 的分佈。

程序

將植物樣本切碎放入陶瓷樣本船上。通常，50-300 毫克植物。

植物樣品的重量測量

將陶瓷樣品船和空液態閃爍計數瓶放入 600 OX 燃燒儀中

燃燒時間選擇 3 分鐘

啟動自動燃燒

燃燒後，蓋上液態閃爍計數瓶並用液態閃爍計數器測量 14C 活性

2.3.3 燃燒土壤和沈積物樣本

環境歸趨研究用於評估新化合物在環境中的分佈和降解。通常，化合物會以 14C 標記，以便能夠追蹤土壤、沉積物和水中的運動。土壤和沈積物樣本由一半以上的無機不燃材料組成，因此，與其他樣本類型相比，燃燒通常需要更高的樣本量，才能達到液態閃爍計數測量所需的足夠 14C 量。由於樣品負載高，可以使用較長的燃燒時間來實現碳的完全氧化。

程序

將土壤或沉積物樣本加入樣品船中。通常，0.5-1.5 克土壤或沉積物。

樣品重量測量

將陶瓷樣品船和空液態閃爍計數瓶放入 600 OX 燃燒儀中

燃燒時間選擇 3-5 分鐘

啟動自動燃燒

燃燒後，蓋上液態閃爍計數瓶並用液態閃爍計數瓶器測量 14C 活性

2.3.4 燃燒混凝土樣品

測量核電廠退役後混凝土的放射性，以選擇適當的放射性廢棄物管理。氙是造成混凝土中大部分輻射的核素之一。氙以 $3\text{H}_2\text{O}$ 的形式從研磨混凝土樣品中釋放出來，並收集到 600 OX 氙混合物中。如果 3H 樣品活性較低，可將多個樣品氧化等分試樣（最多 6 個）自動收集到一個液態閃爍計數瓶中。

程序

將混凝土研磨並添加到陶瓷樣品舟中（通常為 2 克）。

混凝土樣品重量的測量。

將陶瓷樣品船和空液態閃爍計數瓶放入 600 OX 燃燒儀中

選擇 10 分鐘的燃燒時間，並將樣品等分試樣的數量收集到一個液態閃爍計數瓶中

啟動自動燃燒

燃燒後，蓋上液態閃爍計數瓶並用液態閃爍計數器測量 3H 活性

2.4 儀器校準程序

2.4.1 消光校正曲線（通道比法）

介紹

為了透過通道比法獲得消光校正曲線，將標準樣品（例如 3H）依照圖 3 在兩個不同的能量通道中進行測量。從高能量通道與整個能量通道的計數率之比來看，計算通道比（RN(1)/RN(2)或反之亦然）並將其用作消光參數。

始終使用相同的液態閃爍液、相同類型和尺寸的樣品瓶以及用於校準的總樣品體積和待分析的樣品來進行正確的消光校正。進一步的理論請參閱第 1.2 章。

材料與設備

CHCl₃ 或硝基甲烷

3H 或 (14C) 標準品

程序

標準樣品在選定的能量視窗中進行測量。

加入越來越多的消光劑（如氯仿 CHCl₃、硝基甲烷 CH₃NO₂）（50 μL、50 μL、100 μL、100 μL、200 μL）後重複測量。

使用相同的能量視窗設定測量未知樣品並計算其能量視窗比。

Addition of CHCl ₃ [μL]	[cpm] channel 1	[cpm] channel 2	Channel Ratio CR	Quench Parameter (QP)	Efficiency [ε]
0					
+50					
+50					
+100					
+100					
+200					

表 4：消光校正曲線數據

應選擇測量時間，以達到 $2\sigma < 0.5\%$ 的統計偏差（約 160,000 計數）

評估

根據整個能量通道 2 中的計數和標準品的已知活性，計算計數效率並根據通道比率繪製圖（圖 12）。

未知樣品的相應效率是從所得校正曲線內插的。

類似地，可以記錄並同時繪製儀器特定消光參數 QP（例如 H#、tSIE）與計數效率的關係圖。

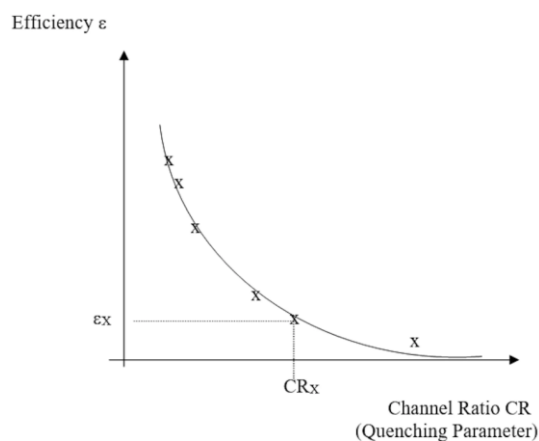


圖 12：消光校正曲線

2.4.2 雙重標記（排除法）

介紹

液體閃爍計數技術是通用的，因為它可以檢測所有導致發光的效應（圖 13）。然而，由於 β 能譜的連續能量分佈，彼此之間的分析會產生問題。

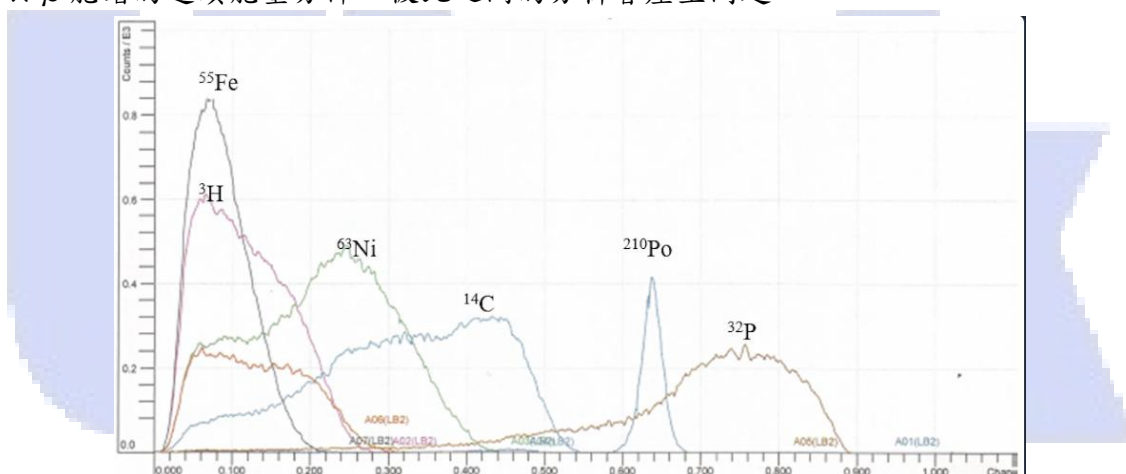


圖 13：液體閃爍中的能量分佈

一個樣品中雙標記 β 核種（例如 ^3H 和 ^{14}C ）的光譜在低能量區域重疊（圖 14）。可以透過設定僅測量來自較高能量同位素的脈衝的高能量通道 2 來獲得辨別測量。在第二低能量通道 1 中，記錄來自兩種核素的脈衝，可以計算來自高能量同位素的干擾（篩選或排除方法）。

根據圖 14，在通道 2 中僅測量 ^{14}C 脈衝，而在通道 1 中，部分區分 ^{14}C 的高能量脈衝以獲得有利於 ^3H 的脈衝比。

為了計算活性，必須考慮兩個計數通道中 ^3H 和 ^{14}C 的衍生效率值。

在下面描述的過程中， ^3H 代表任何低能量 β 核種， ^{14}C 代表任何更高能量的 β 核種。

材料和設備

^{14}C 和 ^3H 標準溶液

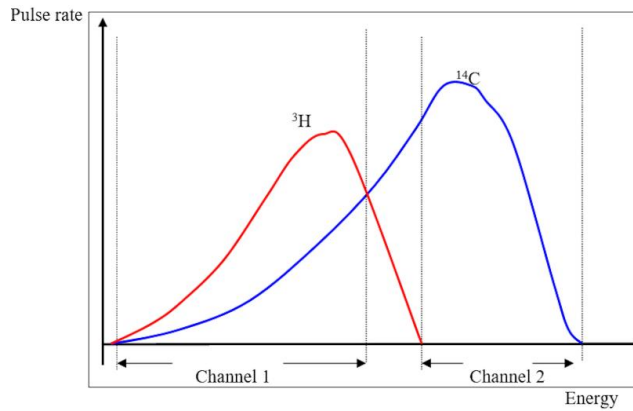


圖 14：用於測量雙標記樣品的通道設定（ ^3H 作為低能量 β 核種的範例， ^{14}C 作為較高能量 β 核種）

程序

1. 根據圖 14 選擇測量通道。
2. 透過測量相應的標準樣品來確定通道 1 和 2 中的 ^{14}C 以及通道 1 中的 ^3H 的計數效率。
3. 在兩個通道中測量未知樣品。雖然通道 2 中未知樣本的測量僅將 ^{14}C 脈衝註冊為 $\text{RX}(2)$ ，但通道 1 包含 ^3H 和 ^{14}C 計數作為 $\text{RX}(1)$ 。

計算

未知活度按下式計算：

$$A_{^{14}\text{C}} = \frac{R_X(2)}{\epsilon_{^{14}\text{C}}(2)}$$

$$A_{^3\text{H}} = \frac{R_{^3\text{H}}(1)}{\epsilon_{^3\text{H}}(1)}$$

其中 $R_{^3\text{H}}(1) = R_X(1) - R_{^{14}\text{C}}(1) = R_X(1) - A_{^{14}\text{C}} * \epsilon_{^{14}\text{C}}(1)$

此方法可用於所有 β 核種，除非它們的能量相差很大（因子 2）。如果存在三種放射性核素，則可以相應地應用該方法，並從最高能量的 β 核種開始進行 3 種不同的通道設定和評估。如果必須應用消光校正，則必須記錄每個測量效率的校正曲線（2 個放射性核種為 3 個，3 個放射性核種為 9 個）。如果存在更多的放射性核素，該過程將變得更加困難，並且電腦化的方法將不可避免（見 2.3.15.）。TDCR 的應用可能會很有幫助。用於測定雙標記 β 核種的方法也可用於區分同一樣品中的 α 和 β 核種。

2.4.3 計算 α 和 β 核種區別 (Triathler)

介紹

如第 2.1.3 章所述。(圖 13)， α 核種出現在與中高能量 β 核種相同的能量位置。這一事

實加上 0.3 至 0.5 MeV 的較差能量分辨率，阻礙了 α 與 β 核種之間的區分。此處以 HIDEX 的 Triathler 系統為例進行描述，該系統應用脈衝長度指數 (PLI) 作為 α/β 鑑別器。具有較長脈衝長度 (持續時間) 的 α 脈衝在上部 α 通道中測量，而低於 PLI 水平的其他脈衝在 β 通道中收集。可以單獨設定 PLI 等級以獲得最佳化的分離結果。

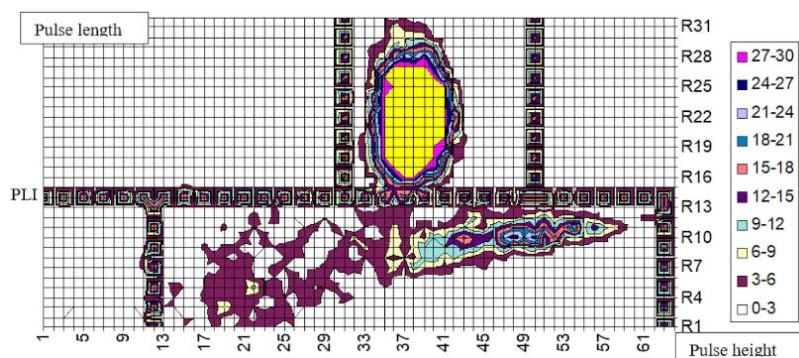


圖 15：有機鈾溶液的 2D PSD 圖 (MaxiLight+含有 6% HDEHP)

在 2D PSD 表面圖中 (例如圖 15、17)，x 軸上的能量 (脈衝高度) 相對於 y 軸上的脈衝持續時間 (脈衝長度) 和強度分別繪製為背景顏色佈局。

作為「脈衝長度指數」PLI 的水平線將 α 脈衝與 β 脈衝分開。脈衝持續時間較長的 α 脈衝 (上部) 在 α 通道中編譯，而較短的 β 脈衝 (下部) 則在 β 通道中排序。

垂直線對應於 α (上部) 和 β (下部) 脈衝的能量視窗。PLI 和能量視窗可以單獨設置，以優化 α/β 分離和背景。Triathler 軟體的三維表示可以透過 Excel 巨集自動建立 (圖 16)。憑藉其出色的 α/β 分離能力，移動式 Triathler 設備可用於現場測量空氣和水中的氦氣，以及 $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ 。水樣本中的 $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ 同位素。根據鈾同位素比，可以確定樣本的來源，例如：天然鈾或「貧鈾」(DU)。此移動系統也適用於使用抹片測定進行原位污染測量。

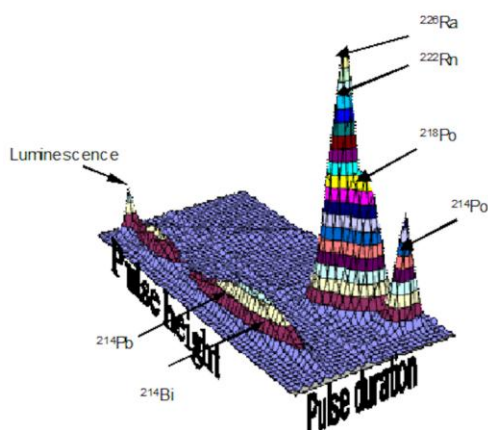


圖 16：RADAEX 中與子代部分平衡的 ^{226}Ra 的 3D α/β PSD 圖

2D 曲面圖和 3D 圖形表示均可用於驗證正確的 α/β 辨別 (圖 18)。因此，可以透過正確設定 PLI 鑑別器來立即識別、估計和糾正來自 β 發射器的干擾。它展示了現代儀器對結果的有效品質控制。

材料與設備

α 和 β 放射放射性核種的標準溶液

具有圖形 α/β PSD 選項的液態閃爍計數儀器（例如 HIDEX Triathler、HIDEX 300SL 或 600SL）

程序（以 Triathler 為量測儀器）

1. 選取操作程式”4” “alpha 分離” 和對數座標的擴展模式定義。
2. 測量混合的 α/β 樣品（如果可行，計數值為 500 至 1,000 中間），並在電腦軟體中自動或在先前設定顯示 2D 圖。二維圖應出現在圖的中間部分。位置可以透過「Y-pos」進行更改（值越高，頻譜越低；對於 Y 增益、偏置 V、延遲和偏移，請參閱 Triathler 操作手冊）。
3. PLI 和能量視窗應迭代更改，以便 α 脈衝定量地出現在 PLI 之上，而不允許 β 脈衝的干擾。

需要注意的是，在先前的軟體版本中，原始的 1024 x 1024 資料集在我們的範例（圖 15）中被壓縮為 64 x 32 以進行視覺化。

例如，為了將視窗值設為 61， α 脈衝的上限必須設定為 $61 \times 16 = 976$ 。資料在先前設定後自動傳輸（ α ：4 個輸入， β ：1 個輸入，以及 2D：3 輸入）。

例子：

有機相(Rn)的設置

A：500 - 880 PLI：510 Y 增益：75 Y 位置：48

水凝膠相(Rn)的設置

A：400 - 750 PLI：490 Y 增益：75 Y 位置：45

2.5 天然放射性核種

從輻射防護條例（1990 年 ICRP 65）和新的飲用水法規在全球範圍內頒布以來，就要求對 Rn、Ra 和其他天然放射性核素進行快速分析。這尤其涉及空氣中氡的定量以及水中鐳和其他天然放射性核種的測定。

我們的研究旨在開發簡單、快速的水樣本中天然放射性核種的分析分離和富集程序。由於運送到實驗室期間的採樣和樣本保存是誤差的主要來源，因此首選可移動液態閃爍計數器的現場測量技術。 α/β 脈衝形狀辨別對於避免干擾和提高檢測極限起著重要作用。

本章對標準液態閃爍計數器和我們新開發的液態閃爍計數器進行了詳細描述。

為了確保程序的質量，我們成功地參加了 IAEA 透過其 ALMERA 協會組織的幾次國際比對運行和實驗室間活動，請參閱 [Moebius 和 Moebius 2008]。作為 ALMERA 合格實驗室組（環境放射性測量分析實驗室）的基礎成員，我們也支持國際原子能機構 IAEA。

2.5.1 水樣

飲用水中的總 Alpha Beta 調查

2.5.1.1 飲用水中的總 Alpha Beta 調查

介紹

世界衛生組織和歐洲飲用水法規考慮了透過飲用飲用水而導致的人口輻射暴露的最大值。氡、⁴⁰K 和 Rn 以外的天然放射性核種及其後代的總指示劑量已固定為 0.1 mSv/a。第一種調查方法預計透過總 α/β 測量進行篩選，以將 α 活性的最大活性濃度限制為 0.1 mBq/L，將 β 活性限制為 1 Bq/L。廣泛使用的程序透過蒸發或吸附沉澱（「清除」）來富集放射性核素，並進行最終比例計數。詳細程序可在「輻射防護協會」的活頁集 [Fachverband für Strahlenschutz 2004] 和環境放射性監測的測量說明 [BMU 2000] 中找到。

在 α 通道中應用具有低背景的 α/β -PSD，液態閃爍提供了合適的替代方案，易於樣品製備和有效計數。與比例計數相比的優點是，對於最大能量高於 0.1 MeV 的 β 發射體，計數效率穩定在 90% 左右。

為了收集，樣品直接在計數瓶中蒸發或冷凍乾燥。如果不能忽略樣品中固體物質和有機化合物的存在，建議用硝酸和硫酸（添加 1.5 M H₂SO₄）進行燻蒸。

此程序適用於飲用水以及鐵和鹽含量較低（Ca+Mg<0.5 g/L）的泉水和礦泉水。此方法比「Messanleitungen」（H- α -Gesamt-TWASS-02-01）[BMU 2000] 更簡單，但當用 HCl 溶解後出現固體物質時不能應用。

材料和設備

液態閃爍液(AB)（例如 AquaLight+、Ultima Gold AB）

加熱器、真空蒸發器或冷凍乾燥器

0.5M 鹽酸

具有 PSD 功能的液態閃爍計數器

程式

將 100 mL 水樣本在小燒杯(50 mL)中蒸發至乾。

將殘餘物以 1mL 0.5 M HCl（或一些 2M HCl，然後用 6M NH₄OH 中和）溶解並轉移至 20mL 計數瓶中。

添加 19mL 液態閃爍液(AB)後，透過 PSD 在 α 通道中測量樣品。

應避免長期保存原始樣品，因為在不平衡的情況下，²¹⁰Pb 可能會形成 ²¹⁰Po。這也適用於測量樣品，因為 ²²⁶Ra 後代可能會向內生長。

評估

總的 α 和 β 活性濃度 AC 可以根據下式從相應的 α -和 β -通道中的淨計數率 RN 估計

$$A_C = \frac{R_N}{\varepsilon * V} \quad [\text{Bq/L}]$$

然而

RN = 淨計數率(cps)

ε = 計數效率

V = 樣品體積(L)

對於完全的 α -PSD 分離，可以假設 α 通道中的計數效率為 95% 至 100%，而當 α 和 β 脈衝重疊時計數效率較低。對於 β 通道，必須進行淬火校正程序。

5 小時計數時間的檢測極限(MDA)

總 α : 35mBq/L

總 β : 100mBq/L (Trihaler 為 550mBq/L)

分析不確定度(α) : 4.5%

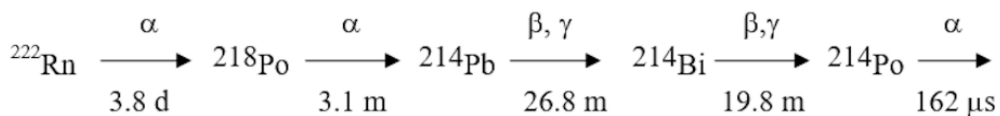
如果超過建議的總 α 最大值 0.1 Bq/L 和總 β 1.0 Bq/L，則需要進行核素特异性分析，例如用於鐳和鈾同位素以及 210Pb。

如果樣品在儲存幾天後重新測量，則可以鑑定出 226Ra 的存在。

2.5.1.2 氡氣萃取

介紹

Rn 同位素 222Rn 對於室內輻射暴露有關鍵作用。222Rn 衰變的半衰期為 3.83 天，並在儲存 3 小時後與其直接的短壽命子產物形成放射性平衡。



氡氣體透過裂縫和毛細管從地面逸出到大氣中，並且可能在封閉的住宅中收集。主要透過地面與地窖/地下室的直接接觸轉移到室內。氡衰變後的衍生物部分吸附在氣溶膠或灰塵顆粒上。它們透過呼吸沉積在支氣管中，其中 α 發射體造成大部分輻射暴露。當氡與含鐳礦物（例如花崗岩）直接接觸時，氡也會遷移到地下水。因此，它也可以在泉水和公共飲用水供應中找到。

「鈾氣」作為鈾衰變系列中的 220Rn，僅發揮次要作用，因為半衰期很短，為 56 秒，這對於它轉移到大氣中來說幾乎太短了。表面空氣中的濃度比通常為氡氣(222Rn) : 鈾氣(220Rn) : 錒氣(219Rn) = 100:10:1，但在鈾豐富的地區可能會大不相同。

氡是一種惰性氣體，與遊離或吸附的衰變產物相比，在輻射暴露方面表現出不同的行為。由於其化學和物理特性， ^{222}Rn 通常與其衰變後的衍生物處於不平衡狀態，平衡因子大多為 0.6（變化範圍為 0.2 至 0.8）。對於有效劑量的計算，了解它們的相對活性很重要。

根據 1990 年 ICRP 65 的建議以及 1996 年和 1998 年歐洲指南的結果，在限制輻射暴露時必須考慮天然放射性核素。

這涉及暴露於自然輻射的工人，例如 在水處理廠、氡溫泉或地下礦井。大多數歐洲國家都建議或存在住宅中氡氣濃度的最大值，其中德國建議的範圍為 $100\text{Bq}/\text{m}^3$ ，瑞士的建議範圍為 $1000\text{Bq}/\text{m}^3$ 。

應用液體閃爍測定水中的氡氣避免了發射和擴散等分離步驟，從而避免了與樣品製備相關的誤差源[Passo 和 Floeckner 1989];[普里查德等。1992 年];[普里查德和格塞爾 1997]。

α 和 β 區域的光譜分佈和量化可以估計原始水樣的平衡狀態。此外，由於不存在自吸收和 4π 幾何結構， α 發射器的計數效率實際上為 100%，因此可以避免任何校準誤差。這方面特別重要，因為合格的氡氣標準很少可用。

水中的氡可以直接以凝膠形式與衰變衍生物一起測量，也可以預先提取到與水不混溶的有機閃爍混合物（如 MaxiLight+、Toluene Scint 或 BetaPlate Scint）中後進行測量。後者方法應用了以下事實：氡氣作為氣體在甲苯和水等有機溶劑之間的分配係數超過 15。從而全面提高了檢測下限。對於含鹽量高的水樣，使用含有安全混合物的液態閃爍液會阻礙萃取步驟後的相分離，必要時需要離心機，以增加穩定度。

取樣過程中必須小心防止氡氣散發。因此，使用閃爍混合物的樣品製備是在不與空氣接觸的情況下直接在採樣點進行的。聚乙烯小瓶不適合，因為氡氣可能會透過瓶壁擴散。

材料和設備

有機液態閃爍液（例如 BetaPlate Scint）

玻璃瓶

迷你瓶

具有 PSD 功能的液態閃爍計數器

程式（根據 [Messanleitungen 2000]）

將 8 mL 有機液態閃爍液物小心地與玻璃瓶中的 14 mL 水樣本分層。

相分離後，將 7 mL 有機混合相轉移至小瓶中。

儲存 3 小時後（ ^{222}Rn 、 ^{218}Po 和 ^{214}Po 之間平衡），在具有 PSD 功能的液態閃爍計數器的 α 通道中測量樣本。

評估

^{222}Rn 的活度濃度 AC 按下式計算

$$A_C = \frac{R_N * V_C * 1000}{\epsilon_{\alpha} * V_M * V_S} * f(t) \quad [\text{Bq/L}]$$

帶衰減校正 f(t)

$$f(t) = 1 / \exp(-t/T_{1/2}(^{222}\text{Rn}) * \ln 2)$$

RN=淨速率 (以 cps 為單位)

ϵ_{α} = α -計數效率(290-300%)

VC=混合物體積(8mL)

VM=測量體積(7mL)

VS=樣品體積(14mL)

t=採樣時間和平均測量時間之間的時間差

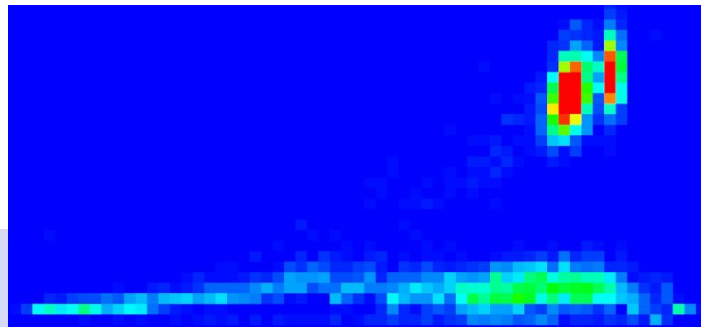


圖 17：含有機 Rn 樣品的 2D PSD 圖

檢測極限(MDA)：30mBq/L

分析不確定度：4.1%

有時可以省略相分離並且可以直接測量兩相樣品。此選項取決於計數器光電倍增管的幾何形狀、水相中切倫科夫光的存在，並且應在頭部之前進行驗證。

如果測量在平衡之前開始，例如 僅使用 ^{222}Rn 和 ^{218}Po 儲存 15 分鐘後[Möbius 2002]，計算時必須考慮修改後的計數效率條件。此方法適用於清水、有色水和鹽水樣本中氡的測定。

2.5.1.3 凝膠計數氡氣

介紹

直接凝膠計數避免了萃取過程中的氡氣損失，但僅允許進行 α/β 區分。原位測量給出了 Rn 和衰變的衍生物的當前濃度。如果應透過凝膠計數對 Rn 進行定量，則必須確保 Rn 與衰變的衍生物的平衡。前提條件是不存在類似濃度的其他放射性核種。

材料和設備

液態閃爍計數液 (AB)

具有 PSD 功能的液態閃爍計數器

程式 (根據[Salonen 1993])

將 12 mL 液態閃爍計數液 (Ultima Gold™ (AB)、AquaLight™、OptiPhase HiSafe™ III、

AquaSafe™或其他) 分層鋪有 8mL 水樣本。
關閉數瓶並劇烈搖晃。
氡氣優選在 α 通道中以均質液態閃爍計數液進行測量。

評估

222Rn 的活度濃度 AC 按下式計算

$$A_C = \frac{R_N * 1000}{\epsilon_\alpha * V_S} * f(t) \quad [\text{Bq/L}]$$

其中 $f(t) = 1 / \exp(-t/T_{1/2}(222\text{Rn}) * \ln 2)$

RN=淨速率 (以 cps 為單位)

ϵ_α = α 計數效率 (清晰的 α/β 區分為 290-300%)

VS=樣品體積(8mL)

t=採樣和測量之間的時間差 (以秒為單位)

檢測極限(MDA): 0.4 Bq/L (PSD-α 通道)

分析不確定度: 4.2%; 然而, 必須考慮萃取過程中 5% 的 Rn 損失。

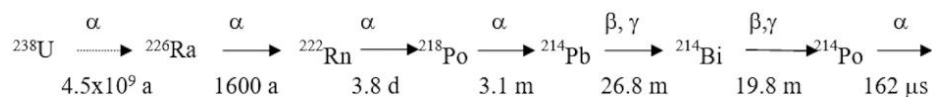
α 脈衝和 β 脈衝都可以考慮, 但是, 當使用 PSD 僅記錄 α 計數時, 獲得最低檢測限。用於氡氣測量的液態閃爍計數器的校準優先使用 226Ra 標準溶液完成。因此, 必須使用相同體積的樣品和混合物以及標準樣品和真實樣品相同的 PSD 和脈衝高度通道設定。如果 α/β 分離較差, 則應提高 PLI 水平, 以確保 α 通道中不會出現 β 干擾。必須考慮 β 通道中 α 計數的損失以及因此導致的較低 εα。或者, 在平衡條件下, 可以使用不含 PSD 的總 α/β 積分, 總 α/β 效率為 480% (3α, 2β) (靈敏度較低, 但誤差來源較小)。

當採樣後直接測量樣品時, 可根據 2.2.1.2 結合 Rn 萃取來確定氡氣和衰變衍生物之間的平衡條件。[莫比烏斯 2002]。

2.5.1.4 Ra-226 經由氡氣發射

介紹

226Ra 和 222Rn 由鈾衰變系列根據下列公式形成



226Ra 被認為是水樣本中天然放射性核種的示蹤劑和關鍵核種。作為一種長壽命的 α 發射體, 當飲用飲用水或礦泉水時, 它在輻射暴露中起著主導作用。

226Ra 本身或總 α 活性濃度的最大值要由國家立法確定, 或是依據大多數國家的數值。

對於飲用水的消耗, 最大值 0.1mSv/a 對應於最大活度濃度 125mBq/L, 如果對於 226Ra, 根據 BfS (ICRP), $4.7 \times 10^{-6} \text{ SvBq}^{-1}$ 作為幼兒的攝入因子 68 建議 $2.8 \times 10^{-7} \text{ SvBq}^{-1}$ [Magill 1999]) 並假設每日消耗量為 500mL。

德國飲用水中 226Ra 的中位數為 4.8mBq/L, 測得的最大值為 200 至 300mBq/L。德國礦

泉水樣本中的濃度高達 1Bq/L。因此，快速測定飲用水和礦泉水中 ^{226}Ra 的方法對於遵守和控制世界各地的國家法規具有重要的實際意義。由於環境水樣本中的鐳濃度大多為毫貝克勒爾濃度，且常常存在大量氦及其衰變衍生物，因此必須在蒸餾前對其進行濃縮和分離。

在我們與 LSC2001 LS 會議一起組織的比對研究中，最常報告的鐳測定方法是在充分儲存(20 至 25 天)後在小瓶中提取平衡的氦氣，然後進行測量 [Möbius 和 Salonen 2002]。過程如下所述。

材料和設備

有機液態閃爍液

玻璃瓶

具有 PSD 功能的液態閃爍計數器

程式 (根據[Messanleitungen 2000]、[Schönhofer 1989]和[Schönhofer 等人 1991])

將 8mL 有機液態閃爍液置於玻璃計數瓶中的 12mL 水樣本之下。

將小瓶關閉 (蓋緊蓋子!) 並以蓋子朝下的方式存放在冰箱中，以避免氦氣透過塑膠蓋損失。

^{226}Ra 和 ^{222}Rn 之間建立平衡後 (至少 20 天: >5 個半衰期, >97% 平衡), 劇烈搖晃小瓶 (時間 t_0) 並再保存 3 小時。

測量可以直接在開放計數通道中進行, 效率為 480% (每個 α 發射器 100%, 每個 β 發射器 95%), 或在分離等分試樣後在具有更好 α/β -PSD 的 α 通道中測量。

評估

^{226}Ra 的活度濃度 AC 按下式計算

$$AC = \frac{RN * 1000}{\epsilon_{\alpha} * V_S} * f_{t1} * f_{t2} \quad [\text{Bq/L}]$$

RN=淨速率 (以 cps 為單位)

e=計數效率 (如果測量總體積, 則為 480%)

VS=樣品體積(12mL)

f_{t1} = ^{222}Rn 向內生長的校正因子 (在不平衡的情況下) $1/(1 - \exp(-t_1/T_{1/2}(^{222}\text{Rn})) * \ln 2$

f_{t2} =衰減校正 $1/(1 - \exp(-t_2/T_{1/2}(^{222}\text{Rn})) * \ln 2$

t_1 =樣品製備和 ^{222}Rn 萃取之間的時間差

t_2 =提取時間和平均測量時間之間的時間差

資料評估時必須考慮有機相的等分體積 (例如 8mL 中的 7 個)。

PSD 檢測極限(MDA): 180mBq/L

分析不確定度: 6.5%

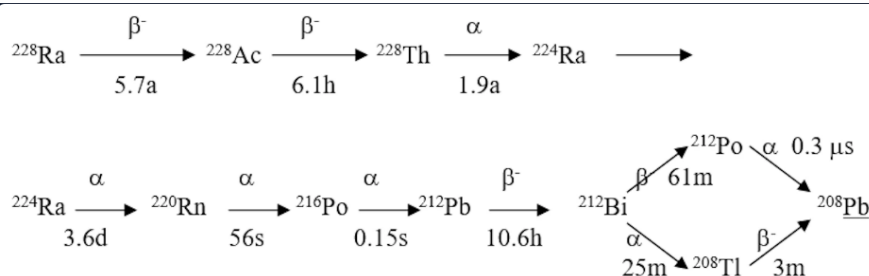
儲存 24 小時後即可達到 150mBq/L ^{226}Ra 的 MDA (參見 3.3)。在這種情況下, 必須在之前透過劇烈搖晃或用不含氦氣的空氣沖洗來消除多餘的氦氣。資料評估時必須考慮平衡/不平衡條件[Möbius and Zeisberg 2002]。這涉及所有 ^{226}Ra 測定程序以及隨後的 ^{222}Rn

測量。其他放射性核種不會干擾。

2.5.1.5 衍生鐳 RAD 盤法的鐳

介紹此方法適用於所有鐳同位素 (^{226}Ra 、 ^{228}Ra 和 ^{224}Ra)。

^{226}Ra 的衰變和向內生長特性及其出現在 2.2.1.4 中進行了描述。 ^{228}Ra 是一種低能量 β 發射體，最大能量為 39keV (56%)，但也具有較低強度的 15.5keV 成分(35%) [Magill 1999]。與 ^{226}Ra 相比，它的濃度通常要低得多。然而，在含有鈾的地質構造的水庫中，例如 Wismut 地區、薩克森、喀拉拉邦/印度南部、斯里蘭卡、泰國南部、巴伊亞/巴西北部或馬達加斯加南部，已發現其濃度遠高於 ^{226}Ra 。其後代的平衡條件要複雜得多。



根據 ^{228}Ra 形成多種 α 衰變衍生物。由於其低能量 β 輻射以及短命 α 和高能量 β 衰變衍生物的影響，其測定更具挑戰性。

具有 $3 \times 10^{-5} \text{ Sv/Bq}$ 的 ^{228}Ra [MAGILL 1999] (ICRP-68 建議 $6.7 \times 10^{-7} \text{ Sv/Bq}$) 估計由於處於部分平衡狀態的各種 α 衰變衍生物而具有更高的放射生物學危險性。為了將有效劑量限制在 0.1 mSv/a ，幼兒飲用水和礦泉水中的最大值不得超過 20 mBq/L 。這裡描述的方法適用於所有鐳同位素。它利用選擇性萃取盤以及鐳與 EDTA 的螯合特性。

Ra、Sr、Cs 和 Tc 的固相萃取盤可從 3M EMPORE Company (美國聖保羅) 購買 (圖 19)。鐳 RAD 盤過濾器由薄膜製成，由於鐳和鉛的離子大小，可選擇性地提取它們。將作為萃取劑的 21-冠-7-醚 (參見圖 26b) 結合到穩定的聚四氟乙烯 (PTFE) 惰性材料上。透過濾盤提取水樣本並以 EDTA 洗脫 [Smith 等人, 2017]。1997]。根據 3M 的建議，溶液應密封保存，以達到 ^{226}Ra 與 ^{222}Rn 的平衡。20 至 30 天后， ^{222}Rn 可沖入 ZnS 池中，並透過其 α 進行測定。

對於 ^{228}Ra 測定，加載的濾紙保存 1 至 20 小時。然後用稀釋的 HNO_3 將向內生長的 ^{228}Ac 從過濾器中洗脫下來，在板上蒸發並在正比計數器中進行測量 [EPA1980]。

鐳選擇性濾紙的主要優點是從體積高達 3 至 5L 的水樣本中富集鐳。由於儲存時間長和實驗室密集的固體閃爍測量，製造商 [3M EMPORE 1998] 規定的程序不適合快速結果和原位分析。

根據我們的調查 [莫比烏斯等人, 2002]，我們建議進行簡化和快速的修改。過濾後，用少量鹼性 EDTA 逐滴洗脫鐳。加入液態閃爍液 (OptiPhase HiSafe III) 後，直接在具有 PSD 功能的液態閃爍計數器中測量洗脫液。 ^{226}Ra 可以在 α 通道中同時定量， ^{228}Ra 在 β 通道中同時定量 (圖 21)。

我們也使用此方法透過濾芯進行原位水分析（圖 19 b）。將樣品過濾到注射器中，立即洗脫並使用 HIDEX Triathler 進行測量。

材料和設備

鐳 RAD 盤過濾器(3M Empore)

HNO₃（濃，2M，0.5M）

0.25M EDTA 鹼性溶液

OptiPhase HiSafe III

附接收器的過濾裝置（適用於 48mm 過濾器直徑）

移液器（50 mL）

程式 [莫比烏斯等人。2002 年]

將 3L 水樣本以濃 HNO₃ 酸化至 2M（每公升水 130mL 12M HNO₃）。

以 20mL 2M HNO₃ 預處理 Radium RAD Disk 後，以過濾（<50mL/min）萃取水樣本。

用 10mL 0.5M HNO₃ 洗滌過濾器，再用 10mL 蒸餾水洗滌，然後劇烈抽吸。

透過滴加 5ml 0.25M 鹼性 EDTA（兩次用於品質控制！），將鐳同位素從過濾器中洗脫出來，並收集在一個小容器中。

將 5mL 樣品與 16mL OptiPhase HiSafe III 混合物在玻璃瓶中混合，並在測量前儲存 3 小時（²¹⁴Pb 衰變）。

²²⁶Ra 是從 α PSD 通道定量的，²²⁸Ra 是從低能量 β 通道定量的。

備註：萃取過程中請勿讓過濾器變乾！

修改程序以獲得更好的靈敏度

用 12mL 0.25M EDTA 鹼性溶液逐滴洗脫鐳同位素，然後用 9mL 有機混合物（BetaPlate Scint 或 Toluene Scint）覆蓋。

將小瓶封閉並保存在冰箱中，蓋子朝下。

用 ²²²Rn 平衡後（至少 20 天），劇烈搖晃小瓶（時間 t₀），再保存 3 小時，然後在 α 通道中進行測量。

評估

直接測量 EDTA 洗脫液：

水樣的活度濃度 AC 按下式計算，其中

$$AC = \frac{R_N * 1000}{\epsilon * \eta * V} * f(t) \quad [\text{Bq/L}]$$

f_{t1} = 1/exp-(t₁/T₁/2222Rn)*ln2

f_{t2} = 1/1-exp-(t₂/T₁/2222Rn)*ln2

R₀ = 背景每小時 0.5 次計數

ε = 測量效率 300 % (²²²Rn, ²¹⁸Po, ²¹⁴Po)

V = 樣品體積(3L)

f_{t1} = R_n 衰減的校正因子（提取和平均計數時間之間的時間）

f_{t2} = 不平衡情況下的修正係數

t1=儲存時間

t2=向內生長時間

改良方法的檢測極限(MDA)：226Ra 0.1mBq/L

224Ra 由於形成了幾種 α 衰變衍生物而干擾測量。因此，我們建議儲存 2 至 3 週，直到 224Ra 完全衰變。我們已經證明 Bi、Po、Th 和 U 不會產生干擾，但 Pb 同位素以及 Ba、Sr 和 K 會從 2MHNO₃ 溶液中定量保留(>90%)。較高濃度的鉍的存在大大降低了 Ra 的萃取。3MEMPORE 建議使用 1L 水樣本時，Pb 和 Ba 的最大濃度為 1ppm，Sr 的最大濃度為 2ppm。

研討會以及 LSC 2001 會議的 Rn 和 Ra 分析詳細結果可參考「LSC-Handbuch」[Möbius 和 Möbius 2008]，第 71 頁。

洗脫行為

我們對鐳 RAD 盤過濾器上不同放射性核種的洗脫行為的研究顯示：

- (1) 用 6mL 0.25M 鹼性 EDTA，可以逐滴洗脫 95% 以上的鐳。與 210Po 和 210Bi 相比，Pb 同位素(210Pb)也可以定量地保留在過濾器上；它們也在前 6mL 內以鹼性 EDTA 定量洗脫 (圖 20)。
- (2) 與鉛相比，鐳在 RAD Disk 過濾器上顯示出更高的親和力，如圖 15 所示。脫液，226Ra 的洗脫效果不如鉛 210 鉛。因此，在第一步驟中以 5mL 0.2M DHC 洗脫可以消除 Pb 同位素的干擾。以 6ml DHC 剝離 Pb 同位素會使鐳的產率降低約 10%~5% (圖 20b)。
- (3) 未保留在過濾器上的元素中的向內生長的放射性核素可以隨時用稀釋的 HNO₃ 分離。這涉及作為 228Ra 衰變衍生物的 228Ac，以及作為 226Ra 衰變衍生物核素的 222Rn、218Po、214Bi 和 214Po，以及作為 212Pb 衰變衍生物的 212Bi。Rn 同位素在過濾過程中會呼出，與作為萃取閃爍劑的 RADAEX 相比不會產生干擾。214Pb 及其直系衰變衍生物 214Bi 和 214Po 在儲存 3 小時後發生衰變。228Ra 可藉由儲存後向內生長的 228Ac 的洗脫來選擇性測定 (圖 21)。

對於 EDTA 洗脫液的測量，我們建議使用抗淬滅液閃爍液，例如 OptiPhase HiSafe III。對於後者，最多可將 5 至 6mL EDTA 洗脫液與 16 ml 混合物混合，形成透明凝膠。較大體積的 EDTA 會產生不透明的溶液，具有高度猝滅和低效率的 α/β -PSD 分離。如果存在 210Pb，我們建議進行如下 2.2.1.6 所述的修改。如果沒有及時進行分離和測量，則必須考慮 226Ra 的子向內生長。

2.5.1.6 使用鐳 RAD 盤和 TDCR 同時測定 Ra-226/228 和 Pb-210

介紹

天然存在的 210Pb²⁺可以在原本具有高氫濃度的改變水樣本中找到。假設經常飲水，飲用水中的最大濃度為 70 mBq/L，兒童不超過 0.1 mSv/a。

估計水中 210Pb 濃度的一個簡單工具是在鐳 RAD 盤過濾器上富集和分離後進行液態閃爍計數測量。該方法利用了鉛與鐳一起被定量提取到冠醚 21 中並因此保留在過濾器上

的事實。鉛可以用少量的 DHC 定量洗脫，而鐳同位素仍保留在過濾器上超過 90%。此方法的詳細描述請參閱第 2.2.1.5 章。過濾和洗滌後，以 5mL 0.2M DHC 逐滴洗脫 210Pb (圖 21)。在低能量 β 通道中使用 16mL OptiPhase HiSafe III 勻漿後進行測量。單光電倍增管 Triathler 裝置的相對較高的檢測限值為 50mBq/L，這是由於低能量 β 區域的高發光背景造成的，但可以透過多光電倍增管低電壓計數器進行改進，特別是在使用 TDCR 時。

當可以假定平衡時，210Pb 也可以透過切倫科夫計數測量高能量 β 衰變衍生物 210Bi 來確定。

材料和設備

0.5M 硝酸

0.2M DHC

0.25M EDTA 鹼性

RAD 盤過濾器

OptiPhase HiSafe III

程式 (在存在 Pb 同位素的情況下使用鐳 RAD 盤改進的方法，請參閱圖 21)

將 3L 2M HNO₃ 酸化水樣本吸入經過預處理的鐳 RAD 盤過濾器。

以 10mL 0.5M HNO₃ 和 10mL H₂O 洗滌過濾器後，以 5mL 0.2M DHC 逐滴洗脫 210Pb。過濾器進一步以 10mL H₂O 洗滌，然後用 5mL 0.25M EDTA 將 226Ra 同位素從過濾器中洗脫兩次。

每個級分與 16ml OptiPhase HiSafe III 混合，並在儲存 3 小時後使用 TDCR 進行測量。如果應用 TDCR 技術，則可以忽略使用 210Pb β 標準的淬火校正。

評估

210Pb 的活度濃度按下式計算然而

$$A_C = \frac{R_N * 1000}{\epsilon * \eta * V} \quad [\text{Bq/L}]$$

RN=淨速率(cps)

ϵ =測量效率 (226Ra 為 95%，210Pb 為 60%)

h=洗脫率(95%)

V=樣品體積(3L)

檢測極限(MDA)：226Ra 5mBq/L、210Pb 70mBq/L (Triathler) 和 10mBq/L (液態閃爍計數器)

總分析不確定度：226Ra 為 8%，210Pb 為 15% (由於校準不確定度)

作為直接測量的替代方法，228Ra 可以透過 24 小時儲存時間後 (T_{1/2}(228Ra)=6.13 小時) 內生長的 228Ac 進行量化，或 15 天後 224Ra 及其複合衰變衍生物核素已完全衰變

(圖 21 左側)。這種修改更耗時且不適合原位分析，但由於 ^{228}Ac 的高 β 能量，與直接 ^{226}Ra 測量相比，可顯著降低檢測限並提高計數效率。

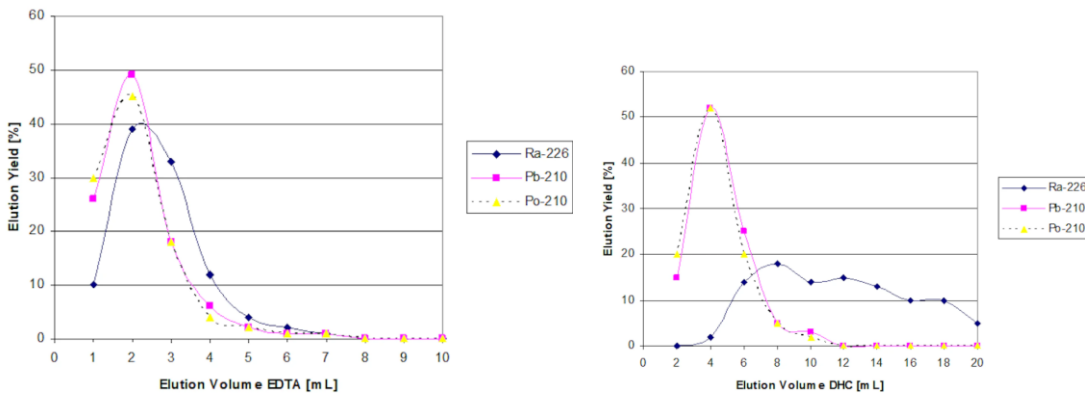


圖 20： ^{226}Ra 、 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 在鐳 RAD 盤過濾器上的洗脫行為
 (a)使用 0.25M EDTA 鹼性溶液
 (b)含 0.2M DHC

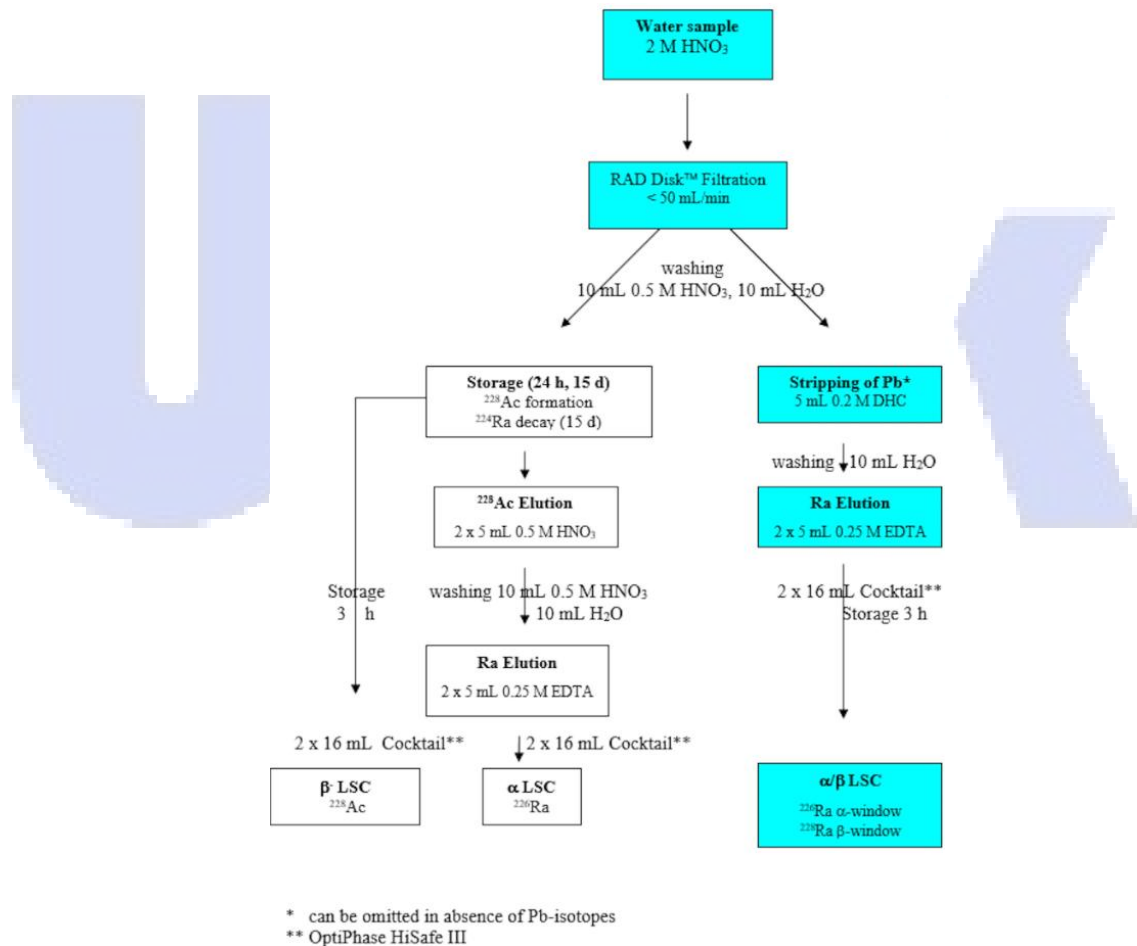


圖 21：用於快速測定 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 和 ^{210}Pb 的改良鐳 RAD 盤過濾法

2.5.1.7 飲用水中關鍵核種的快速測定方法

飲用水和礦泉水中與劑量相關的天然放射性核素主要來自 U-238 衰變系列，即 ^{238}U 、 ^{234}U 、 ^{226}Ra 以及 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 。此外，Th-232 衰變系列中的 ^{228}Ra 以及放射性惰性

氣體 Rn (特別是 222Rn) 和氚可能發揮重要作用。本手冊描述了所有這些同位素的程序。所有關鍵核素都可以透過組合程序快速確定。

特別是前面描述的鐳和鉛同位素的鐳 RAD 盤過濾方法(2.2.1.6.) (圖 21) 構成了我們快速分析程序的核心步驟，建議用於測定飲用水中的關鍵核素和族參數。此方法可與直接 222Rn 萃取(2.2.1.2.)和蒸發後總 α/β 測量(2.2.1.1.)結合。直接測量凝膠狀水樣本還可以估計短壽命和長壽命放射性核種 (圖 22)。然而，歐洲飲用水條例要求的 β 發射體檢測下限只能透過低水平液態閃爍計數器獲得。限值為 100Bq/L 的氚可透過蒸餾輕鬆定量(2.2.1.9.)。整個方案的更多細節可以在[Moebius et al. 2005]。透過應用 TDCR 可以提高此方法的可靠性和簡單性。因此，有利於或完全避免消光校正。

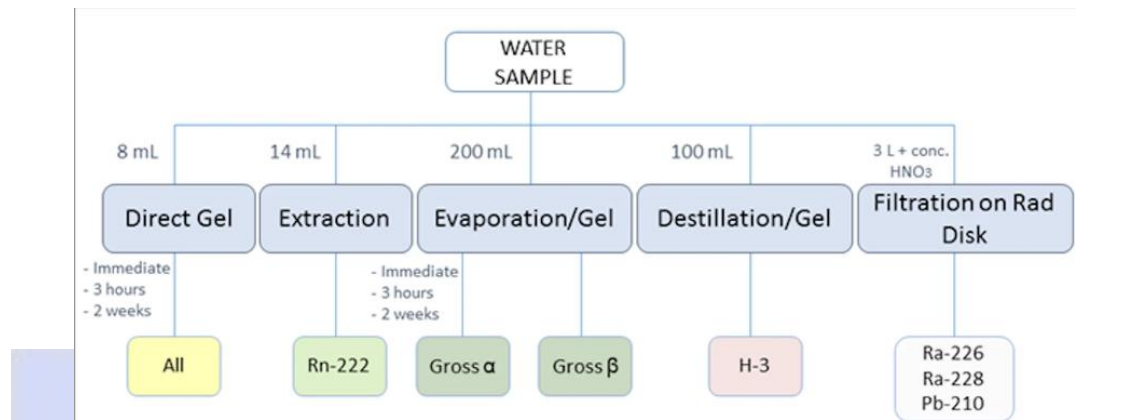


圖 22：水中群參數與關鍵核種測定的先進方案

Radionuclides	Measuring Method	Recommended Sample Preparation	Sample Volume [mL]	MDA [mBq/L]
U-238, U-234	α -Measurement	Extraction with HDEHP-Extractive Scintillator	200-500	10-40
Ra-228	α/β -PSD	Radium RAD Disk	1000-3000	20-40
Ra-226	α/β -PSD	Radium RAD Disk	1000-3000	5-10
Rn-222	α -Measurement	Extraction with Organic LSC-Cocktail	14	< 100
Po-210	α -Measurement	Radiochemical Separation	200-1000	< 10
Pb-210	β -Measurement or TDCR-Cerenkov Measurement via Bi-210	Radium RAD Disk	500-3000	< 20
Gross α	α/β -PSD (immediate and after 2 w)	Freeze Drying	100-200	< 20
Gross β	α/β -PSD (immediate and after 2 w)	Freeze Drying	100-200	< 200
Tritium	β -Measurement	Distillation	100	2-10

表 5：族參數和關鍵核素測定總結 (帶有 PSD 的液態閃爍計數器的 MDA 數據，例如 Hidex 300SL)

2.5.1.8 提取閃爍法測定鈾同位素

介紹

為了避免其他鈾系元素的干擾，在測量鈾之前需要進行幾個分離步驟[Prichard and Cox 1991]。氬氣也會產生干擾，因為它會轉移到有機相中並形成子核素。

鈾可以透過二乙基己基磷酸 (HDEHP)、三辛基氧化膦 (TOPO) 或磷酸三丁酯 (TBP)

絡合併萃取到有機相中。

我們透過 HDEHP 萃取閃爍應用了快速處理水中鈾的方法。此方法已應用於原子能總署「環境中的貧鈾 (DU)」訓練課程中貧鈾的測定[IAEA 2001]。貧鈾在科索沃和伊拉克戰爭期間被用作穿甲彈。

此方法簡單、快速，但只能在沒有干擾放射性核種的情況下使用。鈾（當存在時）必須與氟離子絡合

材料與設備

2M 硝酸

有機型液態閃爍液（甲苯系）

高密度聚乙烯醇

分液漏斗(125mL)

具有 PSD 功能的液態閃爍計數器

過程（根據[Prichard 和 Cox 1991]，另請參見[HIDEX 1998, 2000]）

用惰性氣體（氮氣呼出）沖洗 100mL 水樣。

用 HNO₃ 將樣品酸化至 pH1.5。

在分液漏斗中，透過劇烈搖晃使水相與含有 60g/L HDEHP 的 20mL 甲苯液態閃爍液接觸。

將有機相轉移至液態閃爍小瓶中並儲存 3 小時以供氦子產物衰變。

測量是使用 PSD 在 α 通道中完成的。

評估

鈾的活度濃度 AC 由 α 通道 RN 中的淨速率計算得出：然而

$$AC = \frac{RN * 1000}{\epsilon * \eta * V} \quad [Bq/L]$$

RN=淨速率(cps)

ε=測量效率

h=萃取率

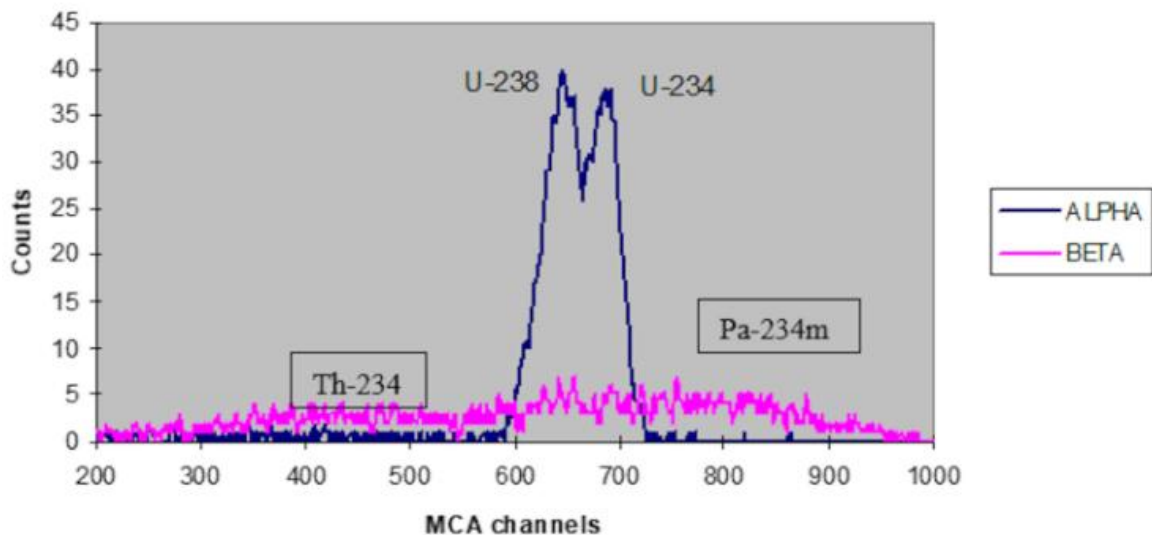
V=樣品體積(mL)

檢測極限(MDA)：20mBq/L

總分析不確定度：在沒有干擾放射性核種的情況下為 5%

不確定性預算主要是由提取率引起的。對於具有不同成分的樣品，應使用鈾示踪劑 (232U) 進行定量。

發現萃取率>90%。圖 23 顯示了含有兩種處於平衡狀態的 α 發射同位素 238/234U 的天然鈾的典型光譜。可以看出，α 通道中的能譜可以預測鈾的同位素組成。此方法也適用於使用行動 Triathler 設備進行現場測量。圖 15（第 2.1.3 章）顯示了對應的 2D PSD 圖。



2.5.1.9 蒸餾濃縮氙

介紹

宇宙輻射與大氣中的空氣成分的反應，例如 $^{14}\text{N}(n,T)^{12}\text{C}$ 和 $^{18}\text{O}(n,T)^{14}\text{N}$ 導致形成低能量 β 發射體氙 ($E_{\text{bmax}} = 18\text{keV}$, $T_{1/2} = 12.4\text{a}$)。然而，核武試驗仍然是氙存在的主要原因。因此，在天然水樣本中發現天然氙含量為 0.1mBq/L 。

歐洲法規和德國新修訂的飲用水條例將飲用水和礦泉水中的氙含量限制為最大值 100Bq/L 。

由於 β 輻射能量極低，液體閃爍是唯一能夠滿足 40% 至 70% 計數效率的測量技術。採樣後，水樣本必須密封才能運送 (H-T-交換!)。透過蒸餾純化樣品，然後透過液體閃爍以凝膠形式進行測量。計數時間必須適應活性濃度和儀器的資質，特別是發光區域的背景。餾方法同樣適用於廢水、牛奶或尿液樣本中的氙。pH 值低於 5 的水樣本在蒸餾前必須進行中和。透過水樣蒸餾只能檢測到以 HTO 形式存在的氙。

材料和設備

膠凝態液態閃爍液 (例如 AquaLight+ 或 Insta-Gel)

硫酸鈉

0.1M KI 0.1M AgNO_3

流程 (s.a. [BMU 2000]、H-H-3-AWASS-01-01 和 [Fachverband 2004]、Blatt 3.1.12.2)

將 100mL 未過濾的水樣本蒸餾至乾燥 (克萊森在頂部用於去除水滴!)。

將 8mL 餾出物與 12mL 液態閃爍劑混合物混合，並在發光衰減後在液體閃爍計數器中測量 4 小時 (在黑暗中儲存一小時，或應用 TDCR)。

必須修正淬火 (參見第 1.3.4 章) 並在評估時予以考慮。

如果可能存在 ^{131}I ，則必須在蒸餾前添加 $100\text{mg Na}_2\text{SO}_3$ (還原劑) 和 $1\text{mL } 0.1\text{M KI}$ 以及 0.1M AgNO_3 用於沉澱。

評估

氚活度濃度是根據一般方案並考慮淬火校正的測量效率來計算的。Trialthet 數據是指配備內外鉛屏蔽的儀器，背景為 40cpm，有效測量效率為 30%，計數時間為 4 小時。

檢測極限(MDA)：5Bq/L (液態閃爍計數器) 和 40Bq/L (Trialthet)

總分析不確定度：4.5%

透過電解氚富集和/或 TDCR 技術可以全面提高檢測極限。

2.5.1.10 海水樣品

本手冊中所述的大多數程序都適用於淡水和海水。然而，必須考慮一些特殊功能。海水中大量的鹽 (Na^+ 、 Ba^{2+} 等) 限制了樣品製備分配方法 (例如 RAD 盤過濾法、萃取層析法) 的應用，也作為載體。因此，用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 清除僅限於那些不被惰性溶解鹽離子所攜帶的核素。

由於樣品製備過程繁瑣，對沉積物樣品、魚類等沒有影響，無論如何都需要非活性載體以避免吸附效應。由於珊瑚和貽貝主要由 CaCO_3 組成，添加 HCl 等酸可以輕鬆溶解它們。

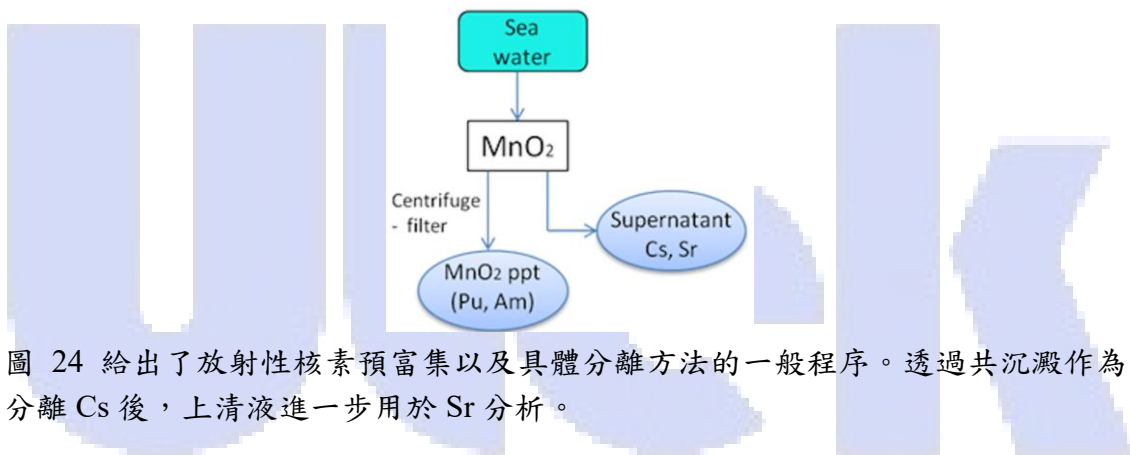


圖 24 給出了放射性核素預富集以及具體分離方法的一般程序。透過共沉澱作為 AMP 分離 Cs 後，上清液進一步用於 Sr 分析。

MnO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、草酸鈣和磷酸鈣用於預濃縮水樣本或水溶液中的放射性核種。有關海洋樣品樣品製備程序的全面調查可以在 l' Annunziata [l' Annunziata 2012] 中找到。對於直接水測量，海水的高鹽濃度不允許大量樣本與混合物均勻混合 (見圖 25)。此外，必須考慮溶解度與溫度的相關性 (表 6)。

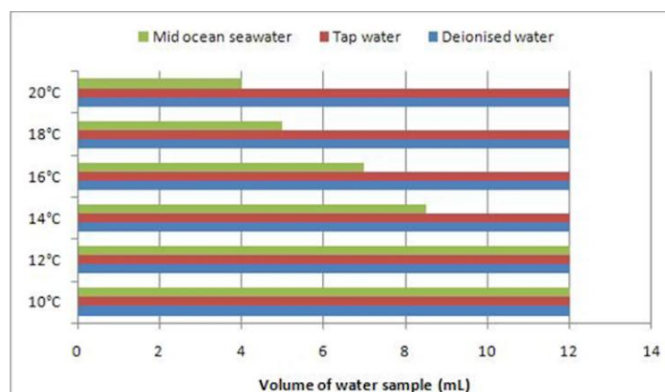


圖 25：10mL GoldStar LT2 LSC 混合物在不同溫度下與水樣本混合的容量 [IAEA 2008, Repinc]

Revvity 的液態閃爍液 Ultima Gold LLT 使用海水樣本可以找到類似的資訊。根據報告，20°C 時每 10mL Ultima Gold LLT 最多可吸收 5.5mL 海水，16°C 時每 10mL 最多可吸收 9mL 海水。因此，如果必須以水凝膠的形式測量鹽水和海水樣品，建議採用低溫，例如透過在液態閃爍計數器中儲存冷卻。

材料和設備

高鹽量的材料和設備

高鹽量的液態閃爍液 (Ultima Gold XR、LLT 或其他)

程式

將 5mL 海水樣本 (或更多，根據混合物和溫度) 與 15mL 材料和設備

高鹽量的液態閃爍液 (Ultima Gold XR、LLT 或其他)

程式

將 5mL 海水樣本 (或更多，根據混合物和溫度) 與 15mL 液態閃爍液膠混合物混合。

儲存在陰涼處 (最好在溫控液態閃爍計數器中) 後，測量混合物。

評估

總 α/β 活性濃度計算。使用化學淬火校正程序，儘管淬火不應是不同作者所報導的嚴重問題 (參見 [L' Annunciata 2012])。當應用 PSD 時，必須考慮鹽量對最佳 PLI 水平的干擾。

Temperature °C	Capacity for Sea Water %
12	55
14	52
16	47
18	43
20	36

儲存在陰涼處 (最好在含有溫控的液態閃爍計數器中) 後，測量混合物。

評估

總 α/β 活性濃度計算。使用化學淬火校正程序，儘管淬火不應是不同作者所報導的嚴重問題 (參見 [L' Annunciata 2012])。當應用 PSD 時，必須考慮鹽量對最佳 PLI 水平的干擾。

程式

將 5mL 海水樣本 (或更多，根據混合物和溫度) 與 15mL 凝膠混合物混合。

儲存在陰涼處 (最好在含有溫控的液態閃爍計數器中) 後，測量混合物。

評估

總 α/β 活性濃度計算。使用化學淬火校正程序，儘管淬火不應是不同作者所報導的嚴重問題 (參見 [L' Annunciata 2012])。當應用 PSD 時，必須考慮鹽量對最佳 PLI 水平的干擾。

2.5.2 有機樣品

2.5.2.0 生物基產品（燃料）中的放射性碳

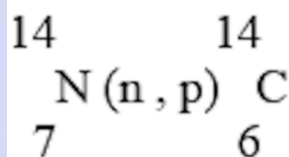
2.5.2.1 生物基產品（燃料）中的放射性碳

（源自液態閃爍計數器測量程序 [Moebius 和 Moebius 2012]和 HIDEX 應用說明 [HIDEX 2016]） ^{14}C 的測定可應用於考古物體的年齡測定、生物聚合物和生物塑膠中生物基含量的測定以及環境樣品的分析。

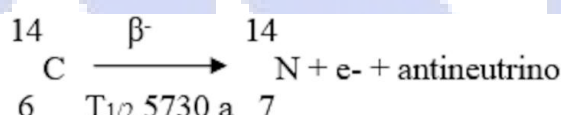
生物材料與化石燃料的混合物目前用於柴油和汽油燃料。由於 ^{14}C 活性在生物燃料和化石燃料中不同，因此用於其表徵。隨著生物燃料越來越受歡迎，產業、研究人員和利害關係人對再生資源的前景越來越感興趣，請參閱[DIN 2014]或[ASTM 2012]。因此，減稅生物質燃料的植物來源證明非常重要。

自然界中的 ^{14}C 循環總結如下：

由於宇宙輻射，在高層大氣中形成了放射性 ^{14}C 。氮(^{14}N)捕獲高能中子，透過發射質子形成 ^{14}C ：



^{14}C 進一步氧化成 $^{14}\text{CO}_2$ ，然後在光合作用過程中被植物吸收。當生物體死亡時， ^{14}C 的攝入立即終止。從那一刻起，開始不斷衰減回到 ^{14}N ：



因此，死亡生物體中 ^{14}C 與穩定 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 之間的比率隨時間以恆定速率下降。

為了測定生物樣本中的放射性碳，自動燃燒設備是市售的（例如 Hidex 600OX）。它們允許在雙標記物質中同時進行 ^3H 和 ^{14}C 的無淬滅樣品製備，例如透過將 ^{14}C 燃燒成 $^{14}\text{CO}_2$ ，然後將其以氨基甲酸鹽的形式捕獲到 NaOH 中或捕獲到 Carbo-Sorb/甲醇中。然而，該過程繁瑣且耗時。另一個替代方案，為苯合成系統，用於透過現代化學合成技術將有機和無機碳基材料轉化為高純度苯。所得 ^{14}C 含苯可用於無淬滅液體閃爍計數 ($^{14}\text{Culp Consulting LLC}$)，另請參閱[Noakes 2007]，只需添加固體形式的螢光體即可。

憑藉品質因數 $\text{FOM} > 300,000$ 的高靈敏度/或無冷光三重光電倍增管液態閃爍計數器，可以直接測量生物乙醇和生物油樣品。他們避免敏感但複雜且成本極高的加速器質譜方法。多種汽油和柴油燃料可與適當的有機混合物（例如 Ultima Gold F，或 OptiScint HiSafe 和 Ultima Gold F 以 5:15 至 15:5 的比例混合[L'Annunciata 2012]）混合，用於直接燃燒測量。有機溶液中 ^{14}C 樣品的三重符合測量避免了有色樣品在光譜低能量部分的發光，無需暗

儲存。否則，高顏色淬滅需要有效的校正方法或使用適當的內標（例如 14C 甲苯或[4-14C]膽固醇在 100 μ L 合成酒精中）。

目前的生物乙醇可作為參考樣品，無需校正「炸彈碳」[Norton and Woodruff 2012]。必須注意的是，包括背景樣本在內的所有材料均不含 14C！

材料和設備

MaxiLight+、Ultima Gold F 或 OptiScint HiSafe

化石燃料

TDCR 液態閃爍計數器

程序: (參見[DIN 2014]和[Noakes 等人 2007])

將 10mL 液態閃爍液和 10mL 柴油或汽油（測量重量！）在 20mL 液態閃爍液小瓶中充分混合。

混合物在帶有 TDCR 選項的 TDCR 液態閃爍計數器中測量幾個小時。

使用化石燃料按照相同的程序確定背景。

效率由 TDCR 值計算得出；在沒有 TDCR 的情況下，應將光譜切割至通道 100 以下以減少冷光。

最佳品質因數比例：柴油/混合燃料 14:6；純乙醇/液態閃爍液 12.5:7.5

評估

生物基碳的量可以表示為樣品質量、總碳含量或總有機碳含量的分數。僅含有來自化石資源的碳的產品不再具有任何 14C 活性，據報其生物基含量為 0%。將化石碳與現代碳結合以得出生物基含量的中間值，該值與樣本中現代碳的濃度成正比。為了計算，應驗證目前生物乙醇的 pMC（現代或當今碳的百分比）水準（取 100%）（2010 年為 14.1dpm/g C，每年下降 0.047dpm/g C [DIN 2014]）。這考慮到了當前大氣 14C/12C 之間的比率，該比率受到 20 世紀 50 年代原子彈試驗和上世紀化石燃料消耗的影響。

樣品活性以每克碳每分鐘分解(dpm/g C)的形式報告，並通過除以今天的活性水平轉換為天然百分比(% Nat)。柴油或乙醇中 FAME（脂肪酸甲酯）和 HVO（氫化植物油）值以及汽油中 HVO 值的詳細計算可參考[DIN 2014]。

最近，不同的作者報告了透過液態閃爍計數器測定燃料中生物成分的方法[Nikolov 等人，2017 年。2017]，[克里斯托夫等。2013]，[Krajcar Bronic 等人。2017]。

LLD 檢測下限：每個樣品 25mBq (5g C)， $t_m=1$ 小時

開發了一種基於液體閃爍計數的新方法，透過使用 Hidex 300 SLL 液態閃爍計數器進行放射性碳分析來確定液體燃料中的生物碳含量[Hurt 等人，2017]。2021]。此方法的程序簡單直接，無需樣品製備，非常適合在煉油廠實驗室環境中使用。使用由石油中的可再生石腦油和柴油製成的汽油、柴油和噴氣燃料混合物（範圍為 0.5% 至 100%），結果表明，中等顏色的樣品和樣品發光不會影響準確性，該方法也不需要任何額外的操作樣品製備。數據統計分析顯示液態閃爍計數方法和加速器質譜 (AMS) 之間具有非常好的相關性，液態閃爍計數方法的生物碳檢測極限低於 1%。

2.6 核分裂活動中的放射性核種

前面章節中應用的校準和測量方法也可以轉移到核分裂活動中的其他低能量 β 核素，如 ^{63}Ni 、 ^{90}Sr 和 ^{241}Pu 。然而，由於這些通常會一起出現，例如在廢水分析或退役活動中，必須引入化學分離步驟。萃取色譜作為過濾器或柱材（例如 Ni 、 Fe 、 Sr 、 Tc ）對於 U 和 Pu 也起著主導作用，因此在本章中進行了介紹。

二十多年來，針對不同放射性核種的選擇性盤式過濾器也已投入商業使用。眾所周知，鍵合矽膠吸附劑通常用於從複雜樣品基質中固相萃取分析物。多種官能基，例如冠醚，可以鍵結到二氧化矽表面以提供選擇性相互作用。

鋇和鐳 RAD 盤已用於測定水樣本中的放射性鋇和鐳。然而，鉛也被兩個過濾器保留，並且可以透過其略有不同的絡合特性單獨分析。 Sr 的快速樣品萃取程序如 2.3.2 所述。此外，還引入了塑膠閃爍體微球來測定 Sr 、 Pb 和 Tc 。

最近開發的一種使用 TDCR 計數技術的方法概述了退役活動中相關電子捕獲核素 ^{55}Fe 和 ^{41}Ca 。

2.6.1 鋇 RAD 盤的鋇

介紹

鋇、鉛和鐳富含於人體骨骼中，因此它們的子產品會導致人們長期暴露於輻射。因此，必須定期對地表水和飲用水等環境樣本進行測定。由於 Sr 同位素(^{90}Sr 、 ^{89}Sr)具有連續的 β 能量，因此需要與其他放射性核素以及基質元素(Ca)進行選擇性分離。

據報導，鋇和鐳 RAD 盤式過濾器是由保存在穩定的聚四氟乙烯(PTFE)原纖維惰性基質中的鋇和鐳選擇性顆粒組成的薄膜。據報道，鋇的冠醚 18 和鐳的冠醚 21 可用作萃取劑。應用鋇 RAD 盤的分析程序類似於 2.2.1.5 所述的鐳程序。僅需額外引入用於預處理的甲醇，以免將萃取劑從管柱中沖洗掉。

透過過濾製備樣品後，鋇被洗脫，可以使用液體閃爍計數器或直接在液態閃爍液浸泡的過濾材料上進行檢測。

材料和設備

3M 鋇 RAD 盤式過濾器(3M Empore)

HNO_3 濃縮，2M 甲醇

0.25M EDTA (鹼性)

真空過濾裝置 (48 毫米)

吸液罐 (1L, 50mL)

液態閃爍液
90Sr 標準溶液

過程

樣品和磁碟準備：

將樣品（最多 3L）酸化為 2M HNO₃（1L 水需要 126mL 濃 HNO₃）。

將鋇 RAD 盤（標記面朝下）放在過濾裝置底部的中心，並將儲液罐夾在盤的頂部
加入 10mL 甲醇來調節磁碟

施加真空並透過磁碟拉動約 1mL；排出真空並讓磁碟浸泡 1 分鐘

施加真空並緩慢地將甲醇吸過圓盤，在圓盤表面上方留下 3-5 毫米

在低真空下用 20mL 2M HNO₃ 調節磁碟；在圓盤表面留下 3-5 毫米的液體

樣品萃取：

將樣品倒入儲液器中並用低真空抽吸；流速不應超過 50mL/min。

用 20mL 的 2M HNO₃ 和一些蒸餾液沖洗磁碟。將此漂洗的結束時間記錄為 90Y 生長的開始時間。

注意：在調節和樣品處理步驟期間，不應讓磁碟變乾。

計數：過濾盤可以透過比例計數或閃爍計數進行計數。必須應用放射性向內生長和衰變校正。若要與液體閃爍計數器一起使用，請將圓盤（在圓盤乾燥之前）放入裝有凝膠混合物的小瓶中。應使用 Sr 標準溶液進行效率校準。

評估

活性濃度按下式計算，其中

$$A_C = \frac{R_N}{\epsilon * V} * (1 - f(t)) \quad | \quad [Bq/L]$$

$f(t) = 1 - \exp(-(t/T_{1/2} 90Y) * \ln 2)$

RN=淨速率(cps)

ϵ =測量的計數效率（90Sr 為 95%）

V=樣品體積(L)

T=沖洗時間和平均測量時間之間的時間差

T_{1/2} 90Y=64.1 小時

檢測極限(MDA)：20mBq/L（對於 3L 樣品和液態閃爍計數器）

2.6.2 以萃取層析法測定 Sr-90 和 Pb-210

介紹

柱上萃取層析法於 1970 年代首次推出，但自從粉末狀材料或預製柱材料可從

EICHRON Ind.商購後，它現在已得到更廣泛的應用。在各種可用產品中（表 7），鋇管柱可能是應用最多的色譜管柱。

由於離子半徑相似，Sr²⁺和 Pb²⁺在 HNO₃ 溶液中均以 2 價陽離子保留在 SPEC 管柱（EICHRON、TrisKem）上。因此，透過 Pb²⁺與檸檬酸鹽的絡合親和力，它們可以輕鬆濃縮並與所有其他陽離子以及彼此分離。

以下所描述的萃取色譜方法是選擇性且快速的。必須根據待分析的材料選擇作為預備步驟的樣品製備程序。以下程序改編自 Langer [Langer 2000]和[Horwitz 2010]。

Extractants	Resins	Applications
DTCH18C6/octanol	SR SPEC	Strontium
DTCH18C6/isodecanol	PB	Lead and polonium
CMPO/TBP	TRU	Actinides, Fe
	RE	Rare Earths
Aliquat 336	TEVA	Actinides (IV) and Tc
DPPP	UTEVA	Uranium (VI)
Dipex	Actinide	Total alpha
DMG	Ni	Ni

表 6：市售 EICHRON 萃取層析管柱

材料和設備

Sr SPEC 色譜管柱（EICHRON、Triskem）

Sr、Pb 載體溶液

硝酸（8M、6M、0.05M）

0.1M 檸檬酸銨(pH5)

液態閃爍液（檸檬酸鹽的範圍使用，例如 OptiPhase HiSafe III）

程式

Sr-SPEC 管柱以 5mL 8 M HNO₃ 進行預處理。

將在 8M HNO₃ 中預濃縮的水樣本添加到管柱上。

用 5mL 8M HNO₃ 洗滌層析管柱（分離干擾元素，例如 210Bi 和 90Y）。注意時間，因為這是 90Y 向內生長的開始！

用 5mL 6M HNO₃ 洗滌管柱（分離 210Po）。如果沒有 210Po，此步驟可以省略。

90Sr 的洗脫：Sr 最後用 10mL 0.05M HNO₃ 洗脫並收集在塑膠瓶中（充分混合！）。

為了計數，將 5mL 洗脫液與 15mL 凝膠液態閃爍液混和並立即測量（僅 90Sr）。

另外 5mL 洗出液可使用紅外線燈在計數板上蒸發至乾（蒸發前的重量！）並用正比計數器進行測量。

210Pb 的洗脫：用 10mL 0.1M 檸檬酸銨(pH5)從管柱中洗脫 210Pb（充分混合！）

為了計數，將 4mL 洗脫液與 16mL 凝膠液態閃爍液混合。

評估

90Sr 含量由淨計數率 RN、測量效率 ϵ 和化學產率 η 根據以下公式計算：

$$A = \frac{R_N}{\epsilon * \eta} \quad [\text{Bq}]$$

化學產率可以透過比較 Sr 載體的量與 Sr(NO₃)₂ 的品質來控制。90Sr 和 210Pb 的 β 衰變的總發射機率均為 100%。

210Pb 含量是根據總體方案並考慮樣品與總體積之比來計算的。對於所有測量，必須應用淬火校正。

不考慮任何預濃縮的 LLD 檢測下限

對於 90Sr：每個樣品 50mBq

對於 210Pb：每個樣品 70mBq

2.6.3 使用微球的塑膠閃爍體的 Sr-90 和 Pb-210

介紹

自從閃爍技術發展以來，塑膠閃爍體 (PS) 就為人所知。然而，PS 微球 (PSm) 在放射性核素常規測定中的應用能力直到最近二十年才得到評估，並取得了令人滿意的結果。PSm 的閃爍機制與經典液態閃爍計數法相似，但由於粒子和光猝滅，能量分辨率較低，且對弱 β 發射體的偵測效率較低。

PSm 是由嵌入聚合芳香族溶劑 (通常是聚乙烯基甲苯) 中的一種或兩種螢光溶質組成的固溶體。對於常規測量，PSm 瓶的製備過程類似於液態閃爍計數，並考慮到最終均質化步驟。測量後，PSm 和放射性水樣本可以透過簡單的過濾進行分離，避免產生混合廢棄物並回收 PSm 進行再利用 [Tarancón 等人, 2015]。

儘管 PSm 尚未在市場上銷售，但已經發布了不同的合成方法，例如參見 [聖地牙哥等, 2016] 並且可以由巴塞隆納大學團隊提供。

PS 樹脂材料是表面塗有選擇性萃取劑的塑膠閃爍微球。在色譜柱中將感興趣的放射性核素與干擾物分離，然後直接在閃爍計數器中測量，無需洗脫。因此，使用包裝在 2mL 管柱中的 PS 樹脂可以將固相萃取和閃爍計數的優點結合在單一支撐物中 (圖 27)。

巴塞隆納大學小組開發的兩種水樣放射性核素分析程序被選為使用 PSm (Sr/Pb 和 Tc) 的範例。

對於用於分析 90Sr 或 210Pb 的 PS 樹脂，塑膠閃爍微球塗有 4,4'(5')-二叔丁基環己基 18-crown-6 的 1-辛醇溶液。這種冠醚在高硝酸濃度 (6M 至 8M) 下保留了鋇和鉛 [Bagan 2011], [Lluch 2016]。1g PSresin 包裝在 2mL SPE 小柱中。依照固相萃取層析中所使用的常用程序將感興趣的放射性核種 (90Sr 或 210Pb) 與干擾物或形成的子放射性核種分離。最後，保留有 PSresin 和 90Sr 或 210Pb 的卡盒直接在閃爍計數器中測量，無需洗脫或額外的樣品製備。

PS 樹脂中鋇和鉛的保留量取決於樣本中穩定同位素的量。對於 1 毫克的 Sr²⁺ 或 Pb²⁺，保留率達到 90%，對於 5 毫克，保留率約為 60%。90Sr 的計數效率接近 90%，而 210Pb

的計數效率約為 45%，因為 ^{210}Pb 發射的 β 粒子能量較低。

關於分離和計數條件，應考慮兩個相關問題：

Sr/Pb PS 樹脂盒必須在分離後立即進行測量，以避免子體 (^{90}Y 和 ^{210}Bi) 向內生長。

最後的沖洗步驟中必須使用 LiNO_3 ，以避免 HNO_3 造成 PS 樹脂的化學發光。

儘管本文所述的方法適用於水樣，但 Sr/Pb PSresin 也可用於牛奶樣本中放射性銻 (^{89}Sr + ^{90}Sr) 的快速分析[Sáez-Muñoz 2017]。

材料與設備

2mL Sr/Pb PS 樹脂盒 (巴塞隆納大學)

Sr²⁺或 Pb²⁺載體溶液 (水樣：每個樣品 1mg Sr²⁺或 Pb²⁺)

^{90}Sr 或 ^{210}Pb 標準溶液

6M 硝酸

6M 硝酸鋰

分離可以在真空箱中或使用蠕動幫浦進行。

^{90}Sr 的程序

取樣 10 mL 水樣

加入濃 HNO_3 以達到 6M HNO_3 濃度

在溶液中加入 1mg 銻載體溶液

將 2mL 6M HNO_3 添加到 Sr/Pb PSresin 柱中進行調節並允許排水 (圖 27)

將樣品加入 Sr/Pb PSresin 盒中

用 2mL 6M HNO_3 沖洗 Sr/Pb PSresin 管柱兩次

用 2mL 6M LiNO_3 沖洗 Sr/Pb PSresin 管柱兩次

讓墨盒瀝乾 5 分鐘

將 Sr/Pb PSresin 管柱放入 20mL 聚乙烯小瓶中，立即開始閃爍計數 1 小時

取從 Sr/Pb PSresin 管柱收集的廢棄物的等分試樣 (例如 1 mL)，以 ICP-MAS 確定化學產率

評估

^{90}Sr 或 ^{210}Pb 活度 A 由淨計數率 R_N 、計數效率 ϵ 、化學產率 η 和樣品體積 V 計算。

$$A = \frac{R_N}{\epsilon \cdot \eta \cdot V}$$

使用已知量的 ^{90}Sr 或 ^{210}Pb 的 10mL 樣品運行相同的程序即可獲得計數效率 ϵ 。計數視窗可以限制在 ^{90}Sr 或 ^{210}Pb 訊號區域 (圖 28)。

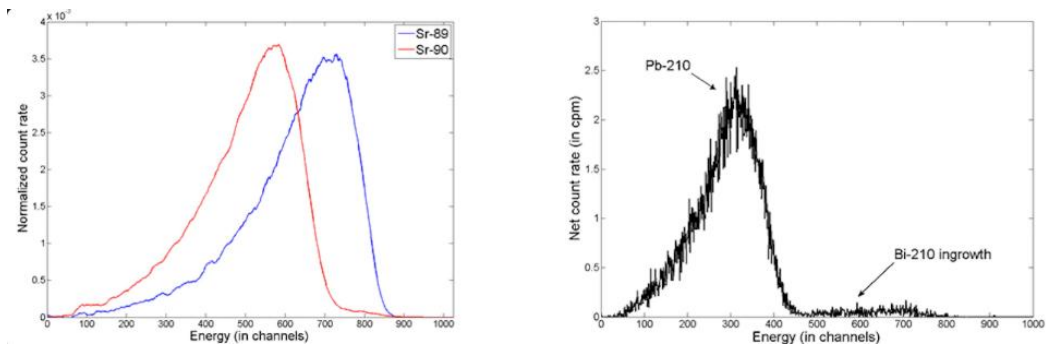


圖 28：微球的能譜

(一)89/90Sr

(b) 210Pb

檢測極限(MDA)：90Sr 為 10mBq/L，210Pb 為 40mBq/L

2.6.4 牛奶中的錒

介紹

牛奶是我們日常營養的重要組成部分。因此，牛奶樣本中 90Sr 的測量已被用來監測核武試驗和切爾諾貝利事故的全球影響以及核設施周圍地區可能發生的局部放射性洩漏。雖然 131I 和 137Cs 可以在預濃縮後透過 γ 能譜輕鬆定量，但純 β 發射 Sr 同位素需要從其他放射性核素和以較大質量共存的 Ca 中純化。委員會建議 2000/473/Euratom 中規定牛奶中 90Sr 的報告水準為 0.2Bq/L。

測定水溶液、濕沉積物和土壤樣本中 Sr 的常用方法包括在 EICHROM SPEC 管柱上進行分離和濃縮作為中心步驟，如 2.3.2 所述。牛奶樣本中的關鍵部分是由於存在大量的鈣而導致錒的突破。因此，除非引入進一步的分離步驟或更大的萃取色譜材料，否則只能使用 30m 的較小牛奶體積。

以下程序改編自 [Landstetter 2009] 和 [Lopes 2009]，總結了 300mL 生乳的樣品製備程序；有關柱洗脫的更多詳細信息，請參見 2.3.2。

材料與設備

錒載體

濃硝酸、8M HNO₃、3M HNO₃、0.05M HNO₃

0.05M 草酸

液態閃爍液（例如 OptiPhase HiSafe III）

Sr 專用樹脂材料（5.4g）（EICHROM）

程式

生乳(300 mL)在 220°C 下乾燥，然後在 550°C 下灰化。

加入 Sr 載體（化學產率回收），並以濃縮物浸出灰分。硝酸。

草酸銨在 pH4 至 5 時沉澱（分離鹼金屬）。

用水洗滌沉澱物，然後用濃煙燻破壞草酸鹽。硝酸。

將殘餘物溶解在 12mL 8M HNO₃ 中並加載到管柱上 (5.4g 100-150 mm Sr 專用樹脂)。用 25mL 8M HNO₃ 去除 Ca、K、Ba。

以 10mL 3M HNO₃+0.05 M 草酸、10mL 3M HNO₃、然後以 10mL 0.05M HNO₃ 洗滌此管柱。

⁹⁰Sr 用 45mL 0.05M HNO₃ 洗脫。

將溶液蒸發至乾。將殘餘物溶解在 8.25mL 0.05M HNO₃ 中。

取 0.25mL 用於測定化學產率 (例如 ICP-MS)。

加入 12mL Optiphase HiSafe III 後，透過液態閃爍液與 ⁹⁰Y (儲存 2 週) 保持平衡來測量 ⁹⁰Sr。

評估

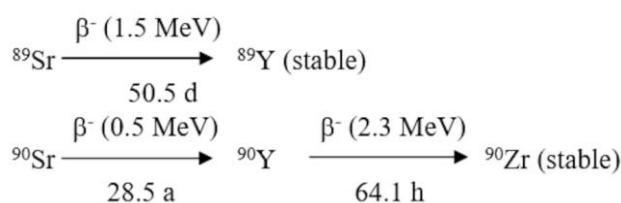
⁹⁰Sr 活度濃度根據通用方案計算，同時考慮 ⁹⁰Sr 和 ⁹⁰Y 的化學產率、樣品體積以及測量效率 (約 180%)。

檢測極限(MDA)：150 mB/L (液態閃爍計數器)

2.6.5 切倫科夫數的⁹⁰Sr/⁸⁹Sr

由於切倫科夫效應對較高 β 能量的限制，在存在大量低能量 β 發射體的情況下可以測定少量高能量放射性核素，而同一樣品中雙 β 發射體的常規測量需要窗口設置和三個淬火校正曲線。

因此，切倫科夫計數允許在兩個單一計數步驟中快速測定放射性銥核素 ⁸⁹Sr 和 ⁹⁰Sr，而不會浪費 ⁹⁰Y 向內生長的時間。雖然兩種核素 (⁹⁰Sr：E_{β max}=0.5MeV，⁸⁹Sr：E_{β max}=1.5MeV) 都可以透過視窗設定進行閃爍測量 (參見雙標記，程式 2.1.2.)，但只有 ⁸⁹Sr 在水中產生切倫科夫輻射，計數效率為 40 無需化學淬火即可達到 60% (圖 10)。對於 ⁹⁰Sr，切倫科夫部分 < 0.5%，這使其能夠充分區分 ⁸⁹Sr，超過 20 倍。



應用切倫科夫計數的替代程序預見了 ⁹⁰Y 的選擇性分離及其連續的切倫科夫測量，或 ⁹⁰Sr 分離，例如透過 Sr SPEC 管柱，用稀釋的 HNO₃ 洗脫，然後對內生長的 ⁹⁰Y 進行重複的切倫科夫計數。詳細調查請參閱 [L' Annunziata 2012] 和[Vajda 2010]。

當具有三個相同光電倍增管的液態閃爍計數器可用時(HIDEX 300SL) (請參閱第 2.3.5 章)，可以透過應用 TDCR-Cherenkov 計數來改進下述方法，以避免效率校準程序。

材料與設備

液態閃爍計數器

液態閃爍計數瓶

程式

Sr/Y 的分離可以透過草酸鹽沉澱或在 Eichrom/TrisKem SPEC 萃取色譜柱上進行 (參見 2.3.2.)。

測量程序(a)：

水溶液中的樣品測量 (僅限 89Sr)

使用閃爍體 (89Sr 和 90Sr) 進行樣品測量

測量液態閃爍計數瓶中的 5mL 無色水樣本 (能量窗口 0-15keV)

加入 10mL 液態閃爍液，充分混合並在開放能源中重新測量

化學分離後必須立即進行測量，以忽略 90Y 向內生長 (1 小時後 1%)。

$E_{max}=546\text{keV}$ 的 90Sr 的切倫科夫效率小於 1%。

測量程序(b)：

水溶液中的樣品測量 (僅限 89Sr)

儲存後的樣品測量以及 90Y 向內生長的 90Sr 活性測定

測量液態閃爍計數瓶中的無色水樣本 (最多 20mL) (能量窗口 0 至 15keV)

不同儲存時間後重複測量

注意:切倫科夫計數視窗通常為 0-15keV 與液態閃爍計數玻璃瓶相比，塑膠瓶更受歡迎，因為它們具有更高的切倫科夫計數效率。

評估

程序 (一)：

確定 89Sr 的切倫科夫效率和兩種 Sr 同位素的閃爍計數效率。雖然無色樣本的切倫科夫計數沒有化學淬火，但根據第 1.2 和 2.1.1 章，閃爍計數需要內部標準化或其他適當的淬火校準方法。

活動根據以下公式計算：

$$R_X(\text{H}_2\text{O}) = R(\text{Sr-89})$$

$$R_X(\text{Scint.}) = R(\text{Sr-89}) + R(\text{Sr-90})$$

$$A(\text{Sr-89}) = \frac{R_X(\text{H}_2\text{O})}{\epsilon(\text{Sr-89}) \text{ in H}_2\text{O}}$$

$$A(\text{Sr-90}) = \frac{R(\text{Sr-90})}{\epsilon(\text{Sr-90}) \text{ in Scint.}}$$

$$R(\text{Sr-90}) = R_X(\text{Scint.}) - A(\text{Sr-89}) * \epsilon(\text{Sr-89}) \text{ in Scint.}$$

with $\epsilon(\text{Sr-89}) \text{ in H}_2\text{O}$
 $\epsilon(\text{Sr-90}) \text{ in H}_2\text{O} \approx 0$
 $\epsilon(\text{Sr-89}) \text{ in Scint.}$
 $\epsilon(\text{Sr-90}) \text{ in Scint.}$

程序 (b):

^{90}Y 的活性向內生長以及相應的 ^{90}Sr 濃度遵循指數向內生長 (圖 29)。

$$\begin{aligned} A_{\text{total}} &= A(^{89}\text{Sr}) + A(^{90}\text{Sr}) \\ &= A_0(^{89}\text{Sr}) * \exp -(t/50.5\text{d}) * \ln 2 + A_0(^{90}\text{Sr}) * (1 - \exp -(t/2.7\text{d}) * \ln 2) \end{aligned}$$

並處於平衡狀態 (>25d) 而

$$A_{\text{total}} = A_0(^{89}\text{Sr}) * \exp -(t/50.5\text{d} * \ln 2) + A(^{90}\text{Sr})$$

$$A(^{90}\text{Sr}) = A_{\text{total}} - A_0(^{89}\text{Sr}) * \exp -(t/50.5\text{d}) * \ln 2$$

t=分離後和平衡後測量之間的時間差

$A_0(^{89}\text{Sr})$ =分離後的活度

有關計算的更多詳細信息，請參閱[BMU2000]。

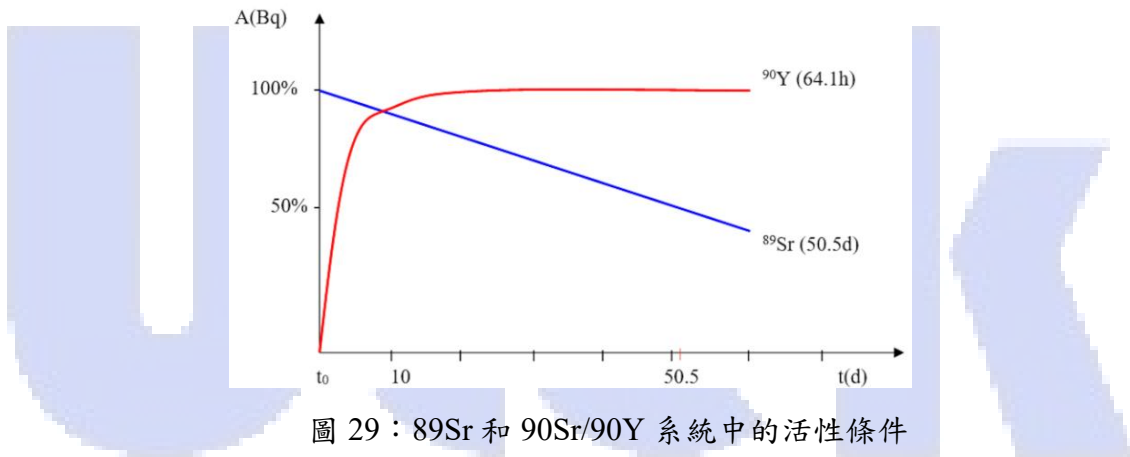


圖 29： ^{89}Sr 和 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 系統中的活性條件

化學 Sr/Y 分離步驟的產率回收率是透過 ICP-MS 或 ICP-OES 透過向樣品中添加 30mg Sr^{2+} 載體來確定。添加 ^{85}Sr 示踪劑會干擾液態閃爍計數，應避免添加，特別是在應用 TDCR 切倫科夫計數時。

當 $E_{\beta \text{max}}$ 超過 0.5MeV 且 α 核素不發射超過約 450keV 的 γ 射線（例如 $^{32}\text{P}/^{241}\text{Am}$ ）時，此計算方法也可用於分析 α 和 β 發射放射性核素的雙重混合物。

LLD 檢測下限：每個樣本約 25mBq，但預濃縮時較低

2.6.6 TDCR 切倫科夫數的鐳同位素 ($^{90}\text{Sr}/^{89}\text{Sr}$ 和 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$)

介紹

TDCR 技術的最新進展促進了透過 TDCR Cerenkov 計數和隨後的液態閃爍計數快速測定鐳同位素的方法[Olfert 等人, 2017]。2014], [弗倫澤爾等人, 2013], [Tayeb 等人, 2014] (圖 30)。該方法最近已擴展到 ^{90}Sr 的生物測定，並被 IAEA 常規用於尿液樣本 [Capote-Cuellar 等人, 2017]。2015]。主要優點是不需要任何校準。計數效率可以透過應用簡單的線性方程式在測量後獲得的 TDCR 值來計算。這是因為無法偵測到能量低於切倫科夫

閾值的 β 粒子。如果不進行校正，樣本的活性就會被低估。

這種快速方法的另一個優點是樣品製備後沒有明顯的等待時間。結果的及時提供使主管機關和輻射防護專家能夠在核事故發生後更快地做出反應。

此方法可用於常規分析中 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 的測定和核事故中 $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 的分析。核事故後出現的 $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 比率可確定為高達 170:1。

使用 Hidex 300 SL 對 ^{90}Sr 進行 TDCR-LSC 測量時所獲得的計數效率高於 97%。TDCR-Cerenkov-Counting 對 ^{89}Sr 和 ^{90}Y 的計數效率均高於 60%。

一般來說，樣品製備相當於經典的切倫科夫方法。強烈建議使用 Sr SPEC 色譜管柱進行 ^{90}Sr 的放射化學分離，以獲得可靠且可重複的結果。如果使用者可以使用 AAS 或 ICP-MS 系統，則應使用穩定的 Sr 確定化學產率，以避免 ^{85}Sr 的干擾。

材料與設備

TDCR 液體閃爍計數器 (Hidex 300、600SL)

高性能液體閃爍液 (例如 AquaLight+)

液體閃爍塑膠瓶

$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 的程序

這裡描述的測量可以在放射化學分離後直接進行，無需大量等待時間。由於 ^{90}Y 的向內生長是透過第一次測量確定的，因此必須直接進行第二次測量。然而，測量也可以在以後的任何時間進行，例如，樣品製備後兩週。如果 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 的活性已達到平衡，則僅需要一次測量 (最好透過 TDCR Cerenkov 計數測量 ^{90}Y)。

從樣本中萃取 Sr 後，使用 TDCR Cerenkov 模式 (能量窗口 1-25keV) 測量液態閃爍瓶中的 8mL 無色液體

添加 12mL 液體閃爍液 (例如 AquaLight+)，充分混合並在開放能量窗口 (1-2000 keV) 中重新測量

從第二次測量結果 (使用液體閃爍液) 減去 TDCR Cerenkov 測量結果，即可得到 ^{90}Sr 的活度

$^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ 的程序

測量必須在放射化學分離後直接進行，以避免 ^{90}Y 額外向內生長，這會對 TDCR-Cerenkov 和液體閃爍計數測量產生負面影響。原則上，如果在樣品製備後直接進行測量，則在這種快速方法中， ^{90}Y 的向內生長可以忽略不計。

從樣本中萃取 Sr 後，使用 TDCR Cerenkov 模式 (能量窗口 1-25keV) 測量液體閃爍塑膠瓶中的 8mL 無色液體

添加 12mL 液體閃爍液 (例如 AquaLight+)；充分混合並在開放能量窗口 (1-2000 keV) 中重新測量

從第二次測量結果 (使用液體閃爍液) 減去 TDCR Cerenkov 測量結果，即可得到 ^{90}Sr 的活度

評估 (評估類似於 2.3.5，但透過直接使用校正的 TDCR 值作為效率參數來簡化)。

$^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 評估

90Y 在 H2O 中的效率可以根據以下公式計算：

$$\varepsilon(\text{Y-90}) \text{ in H}_2\text{O} = \text{TDCR} * 0.6886 + 0.1678 \text{ [HIDEX Manual]}$$

$$\varepsilon(\text{Sr-90}) \text{ in H}_2\text{O} \approx 0$$

$$\varepsilon(\text{Sr-90}) \text{ in Scint.} = \text{TDCR value of measurement with scintillator}$$

$$\begin{aligned} R_x(\text{H}_2\text{O}) &= R(\text{Y-90}) \\ R_x(\text{Scint.}) &= R(\text{Y-90}) + R(\text{Sr-90}) \end{aligned}$$

$$A(\text{Y-90}) = \frac{R_x(\text{H}_2\text{O})}{\varepsilon(\text{Y-90}) \text{ in H}_2\text{O}}$$

$$A(\text{Sr-90}) = \frac{R_x(\text{Scint.})}{\varepsilon(\text{Sr-90}) \text{ in Scint.}} - A(\text{Y-90})$$

對 89Sr/90Sr 的評價：

89Sr 在 H2O 中的效率可以根據以下公式計算：

$$\varepsilon(\text{Sr-89}) \text{ in H}_2\text{O} = \text{TDCR} * 0.6672 + 0.0828$$

$$\varepsilon(\text{Sr-90}) \text{ in H}_2\text{O} \approx 0$$

$$\varepsilon(\text{Sr-90}) \text{ in Scint.} = \text{TDCR value of measurement with scintillator}$$

$$\begin{aligned} R_x(\text{H}_2\text{O}) &= R(\text{Sr-89}) \\ R_x(\text{Scint.}) &= R(\text{Sr-89}) + R(\text{Sr-90}) \end{aligned}$$

$$A(\text{Sr-89}) = \frac{R_x(\text{H}_2\text{O})}{\varepsilon(\text{Sr-89}) \text{ in H}_2\text{O}}$$

$$A(\text{Sr-90}) = \frac{R_x(\text{Scint.})}{\varepsilon(\text{Sr-90}) \text{ in Scint.}} - A(\text{Sr-89})$$

檢測下限 LLD: 每個樣品約 25mBq(計數時間 10 小時, 對於標準型號儀器, R0=50 cpm), 但取決於 Sr 萃取步驟

$$\varepsilon(\text{Sr-89}) \text{ in H}_2\text{O} = \text{TDCR} * 0.6672 + 0.0828$$

$$\varepsilon(\text{Sr-90}) \text{ in H}_2\text{O} \approx 0$$

$$\varepsilon(\text{Sr-90}) \text{ in Scint.} = \text{TDCR value of measurement with scintillator}$$

$$\begin{aligned} R_x(\text{H}_2\text{O}) &= R(\text{Sr-89}) \\ R_x(\text{Scint.}) &= R(\text{Sr-89}) + R(\text{Sr-90}) \end{aligned}$$

$$A(\text{Sr-89}) = \frac{R_x(\text{H}_2\text{O})}{\varepsilon(\text{Sr-89}) \text{ in H}_2\text{O}}$$

$$A(\text{Sr-90}) = \frac{R_x(\text{Scint.})}{\varepsilon(\text{Sr-90}) \text{ in Scint.}} - A(\text{Sr-89})$$

圖 30：透過 Cerenkov TDCR 確定⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 的方案[Olfert 2014]

2.6.7 以萃取層析法測定 Fe-55

介紹

^{55}Fe ($T_{1/2}=2.75\text{a}$)由穩定的 ^{54}Fe 的中子活化形成，並透過電子捕獲衰變為 ^{55}Mn ，發射低能量 X 射線和俄歇電子。由於 X 射線能量較低， ^{55}Fe 無法以無損 γ 射線光譜法直接測定。因此，在計數之前需要進行放射化學樣品分離和/或純化步驟。分離 ^{55}Fe 最有效的方法之一是使用製備好的 Eichrom TRU 樹脂進行色譜萃取，其中 CMPO (辛基苯基-N,N-二異丁基氨基甲酰氧化磷)溶解在 TBP(磷酸三正丁酯)中，然後用於萃取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [Warwick 和 Croudace 2006]。

材料與設備

穩定的鐵載體 (每個樣品 <3 毫克)

^{55}Fe 和 ^{59}Fe 標準溶液作為示踪劑

TRU 樹脂柱 (預裝 100-150 μm 粒徑, EICHROM)

8M 硝酸; 2M 硝酸

高濃度氫氟酸

液態閃爍液

程式 (根據 FEW01 [Eichrom 2003], 另請參見 [Langer 2000] 和 [Horwitz 1993])

將 5mL 8M HNO_3 加入 TRU 樹脂柱中進行調節並允許排水

將 8M HNO_3 中的水樣本加入 TRU 樹脂柱上

用 15mL 8M HNO_3 沖洗層析管柱

加入 1mL 0.2M HCl ; 瀝乾並丟棄該部分

用 15mL 2M HNO_3 洗脫鐵並均化洗脫液

將 5mL 洗脫液轉移至液體閃爍瓶中，小心添加 200 μL 濃度 HF 脫色並加入 15mL 液體閃爍液後進行測量

評估

^{55}Fe 的活度依照一般程序計算。應採用化學淬火校正以及著色情況下的顏色淬火校正。化學產率透過 Fe 載體沉澱為 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、乾燥和稱重後透過重量分析確定，或透過添加和回收的 ^{59}Fe 活性透過放射分析確定。

LLD 檢測下限：每個樣本 100mBq，預濃縮時更低

Eichrom Technologies 2003：NIW01 修訂版 1.2 和 FEW01 修訂版 1.0

2.6.9 Ni-63 通過萃取色譜法

介紹

^{63}Ni ($T_{1/2}=101.2\text{a}$)是由核反應器主冷卻劑迴路中穩定的 ^{62}Ni 中子活化形成的，作為純低能 β 發射體。因此，在測定之前必須透過化學方法將其與基質和干擾放射性核素分離。最有用的方法之一是利用其沉澱為 Ni-二甲基乙二肟(DMG)的特性，透過應用經典程序或在 DMG 包覆的固體載體 (例如微乙烯) 上進行萃取色譜法。

Eichrom 提供的材料為「Ni 樹脂」。⁶³Ni 從柱上洗脫後，無需進一步處理，可直接用液體閃爍計數器進行測量。

材料與設備

⁶³Ni 標準品和 1mg 穩定鎳作為載體（不含 HNO₃）

樹脂（Eichrom、TrisKem）

0.2M 檸檬酸銨溶液(pH8-9)

鹼性緩衝溶液（100mL 水+1mL 1M 檸檬酸銨溶液，以 NH₄OH 調節至 pH≈9）

3M 硝酸

液態閃爍液（例如 Quicksafe A）

Fe³⁺+鹽

6M 氫氧化銨

二甲基乙二肼

1M 鹽酸

程式（根據 NIW01[Eichrom 2003]，另請參見[Langer 2000]）

以 5mL 鹼性緩衝溶液排水來預處理 Ni 管柱

將樣品轉移到管柱上，用 5mL 0.2M 檸檬酸銨溶液洗滌兩次；柱上將出現一條紅色帶

以最少 3M HNO₃ 洗脫 Ni（紅色條帶應消失）

將等份溶液轉移至液體閃爍瓶中並與液態閃爍液混合

部分洗脫液可用於產量測定（例如透過 ICP-MS）。

經典程式（[Resl 1999] 等）

經典程序透過將 Ni 直接沉澱為二甲基乙二肼(DMG)來避免使用市售的 EICHRON 樹脂。

整個過程包括

透過氫氧化鐵沉澱分離放射性鎳和添加的鎳載體

透過多次 DMG 沉澱進一步純化

將純化後的鎳加熱，生成黑色氧化鎳；對其進行稱重以測量該過程的化學產率。

加入液態閃爍液後以 1M HCl 溶解氧化鎳並進行液體閃爍計數

評估

⁶³Ni 的活度是根據一般程序計算。應採用化學淬火校正以及著色情況下的顏色淬火校正。如果存在銅系元素，則應在頭部之前將其分開，例如透過氫氧化鐵/鎳在 pH7 至 8 下沉澱。

經典程序的詳細資訊可以在 [Resl 1999]或合適的分析化學手冊中找到。此方法適用於大多數水性樣品，包括含有有機絡合劑的樣品。當鎳與有機化合物（例如 EDTA）絡合時，必須將這些有機化合物破壞以獲得二甲基乙二肼形式的鎳定量沉澱。

LLD 檢測下限：每個樣本約 40mBq，但預濃縮時較低

2.6.10 放射性廢棄物中的 Fe-55 和 Ni-63

^{55}Fe 和 ^{63}Ni 都是中子活化產物，存在於反應器產生的固體低放射性廢棄物和流出物（即反應器堆芯、石墨和混凝土屏蔽和金屬部件等建築材料）中。 ^{63}Ni 被認為是核廢料處置庫的重要放射性核種。 ^{63}Ni 的分離可以透過在 Eichrom 柱上形成 Ni-DMG 複合物或採用間歇方法來實現（參見 2.3.8）。此步驟可與氫氧化銨沉澱、絡合物的有機萃取、螯合和陰離子交換相結合，以使其與干擾放射性核素和基質有效分離。

由於鋼中鐵的濃度很高， ^{55}Fe 是最終反應器關閉後最初幾年核廢料的主要來源。在定量之前必須將其與其他放射性核素完全分離。純化 ^{55}Fe 最有效的方法之一是基於二異丁基酮的螯合和陰離子交換層析與溶劑萃取相結合。

根據廢樣的性質， ^{63}Ni 和 ^{55}Fe 均採用不同的方法進行分離純化。液體閃爍技術是一種適合其最終測量的技術。化學和顏色淬滅效應很重要，需要考慮。

以下介紹的方法[Jäggi 等人。2009]描述了從放射性廢棄物基質中分離 ^{63}Ni 與 ^{60}Co 和 ^{55}Fe 。作者應用 n 活化 Fe 示蹤劑來測定化學產率。此程序使用兩個平行樣品（加標樣品 SS 和對照樣品 CS）完成，用於計算效率和化學產率。它已作為一般範例包含在我們的手冊中。

材料與設備

BIO-RAD AG1-X8 樹脂（氯化物形式，100-200 目）

硝酸（65%）； HNO_3 （8 和 3M）

HCl （9M、4M、1M 和 0.5M）；濃鹽酸（36-38 %）

雙氧水（30%）

氨（25%）

乙醇（100%）

DMG

鎳載體

抗壞血酸

檸檬酸

微波

特氟龍燒杯

纖維過濾器

液態閃爍液

程序[Jäggi 等人。2009]

使用微波溶解：

將樣品在 40°C 下乾燥並在 500°C 下加熱；將 8mL HNO_3 （65%）和 2mL H_2O_2 （30%）分別加入鐵氟龍燒杯中的 2g 樣本中，在微波爐中進行部分消化（在 1,000 W 下加熱至 140°C 2 小時 7 分鐘；8 分鐘）在 1,000 W 加熱至 210°C ；在 600W 下保持 210°C 40 分鐘）

收集冷卻的樣品，過濾並以 8M HNO₃ 洗滌；保留濾液用於進一步化學分離

鎳、鈷和鐵的分離：

將 20mL 所得的濾液轉移至兩個 25mL 燒杯中(加標樣品 SS 和對照樣品 CS);加入 100 μm 的惰性 Ni 作為載體。

蒸發混合物以去除硝酸鹽，並用 1mL 濃溶液再次蒸發兩次。HCl 改為 HCl 介質

將殘餘物溶解在 10mL 9M HCl 和 0.5mL H₂O₂ (30%)中；煮 30 分鐘(攪拌)並冷卻

準備陰離子交換劑 BIO-RAD 1-X8 管柱(2g, 蒸餾水)並以 10mL 9M HCl 沖洗進行調節

透過柱子排出溶液，用 9M HCl 沖洗兩次，並將 Ni/Cr 餾分收集在燒杯中以進行進一步的 Ni 處理

用 6mL 4M HCl 脫除 Co 兩次並準備 γ 測量

用 10mL 1M HCl 將 Fe 洗脫 3 次至 50 mL 玻璃燒杯中

蒸發溶液，用 10 mL 0.5M HCl 溶解並添加 20mg 抗壞血酸以盡量減少顏色淬滅

轉移至液體閃爍瓶中，加入 10mL 液態閃爍液並測量 55Fe

鎳沉澱：

用蒸餾水將 Ni 部分稀釋至 100 mL，並加入 1 g 檸檬酸(在攪拌過程中)以絡合 Ca²⁺，以避免後續 Ni 沉澱的干擾

加入氨水(25%)直至 pH10(如果觀察到殘留物，則將樣品放置 24 小時，然後過濾以繼續沉澱)

加入 25ml DMG(1g DMG 和 乙醇(100%)至 100 g)沉澱 Ni(30 分鐘內，攪拌但不加熱)

使用纖維過濾器過濾沉澱物並用蒸餾水沖洗

加入四次 2.5mL 3M HNO₃，將 Ni 洗脫到 25mL 玻璃燒杯中

蒸發至乾，加入 1mL 濃溶液。HCl(36-38%)並再次蒸發

加入 10mL 0.5M HCl 溶解殘留物

將溶液轉移至液體閃爍瓶中，加入 10mL 液態閃爍液並測量 Ni

評估

根據第 2.1.1 章中所述的程序，透過增加 10mL 0.5M HCl 中 FeCl₃(Fe III 價，黃色)和 NiCl₂(Ni II 價，綠松石色)的濃度，使用一系列溶液進行顏色淬滅校正。

以下作為一般範例更詳細地描述化學產率的計算。

測量空白樣品並減去其計數以計算 RN₁、RN_{1#}和 RN₂。

內標過程的活度 A 可以透過淨計數率 RN 的放射性對計數效率 ε 計算，即 pe

$$A = \frac{R_{N1}}{\epsilon_1}$$

使用加標對照樣本活性 A_{1#}計算效率 ε₁(內部標準化)

$$\epsilon_1 = \frac{R_{N1\#} - R_{N1}}{A_{1\#}}$$

RN_{1#}是加標對照樣本的計數率。

假設對照樣品(CS)和加標樣品(SS)在一定的分析不確定度內經歷相同的化學損失，計算化學產率 h 的校正因子。 R_{N2} 和 A_2 是加標樣品的計數率和活性。兩個樣品（加標樣品和對照樣品）被認為化學性質相同，因此在方程式中假設 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ 。這對於加標樣品和對照樣品的淬滅參數（例如 $tSIE$ ）相等是有效的。

$$\eta = \frac{R_{N2} - R_{N1}}{A_2 * \varepsilon_1}$$

未加標對照樣品 A_1 的樣品活性是透過添加化學產率 η 來計算，以考慮示蹤劑的化學損失。

$$A_1 = \frac{R_{N1}}{\eta * \varepsilon_1}$$

LLD 檢測下限：每個樣本 50mBq（無預濃縮）

2.6.11 生物護盾中的 Ca 同位素

介紹

生物防護混凝土是核反應器的重要結構組成部分，因為它充當放射性防護罩。然而，當核反應器退役時，生物防護混凝土會產生大量需要處理的廢棄物。長壽命活化產物的量化對於核廢料最終處置庫的長期安全非常重要。

混凝土中產生的一些最重要的放射性核素是鈣同位素 ^{41}Ca ($T_{1/2}=1.03 \times 10^5 \text{a}$) 和 ^{45}Ca ($T_{1/2}=163 \text{d}$)，兩者都具有較長的生物半衰期。它們分別是從穩定的 ^{40}Ca 和 ^{44}Ca 中捕獲熱中子而產生的。 ^{45}Ca 作為 β 發射放射性核素， E_{max} 為 257keV，很容易透過液體閃爍計數器進行測量。 ^{41}Ca 透過純電子捕獲進行衰變，發射 X 射線和俄歇電子，能量非常低，低於 3.6keV；由於自吸性強，其測定難度較高。

液體閃爍計數器為生物防護混凝土中 ^{45}Ca 定量和 ^{41}Ca 測定的替代方法。作為標準，採用由參考材料和方法研究所（比利時吉爾）生產的已知 ^{41}Ca 活性約為 6Bq/g ^{41}Ca 的 IRMM 3701 材料進行液體閃爍液校準 [Warwick 等人，2017]。2009]。

電子捕獲核素的測量細節，特別是應用 TDCR。下面概述了樣品製備的詳細說明。描述了第二個程序，Xaolin [Xaolin 2002] 已使用該程序來分析研究堆退役的混凝土樣品。它包括用於分解樣品的鹼融合，然後是組分離和針對單一放射性核素的進一步特定分離步驟（圖 31）。

程序：混凝土生物防護罩中的 Ca-41 [Warwick 2009]

材料與設備

Sr SPEC 樹脂(EICHRON)

^{41}Ca 標準溶液 ($\approx 6\text{Bq/g } ^{41}\text{Ca}$; IRMM3701), 參考材料與方法研究所 (比利時吉爾)

硼酸鋰

鐵載體

巴載體

濃度硝酸; 8M 硝酸

濃度鹽酸

飽和 Na_2CO_3

4%(NH_4) $_2$ (COO) $_2$

醋酸鹽緩衝液

6M 乙酸

1.5M 氯化鈉

氨

液態閃爍液

程序

預濃縮步驟:

將樣品 (乾燥的研磨混凝土) 與硼酸鋰混合並在 $1,100^\circ\text{C}$ 下熔化 (Ca 溶解), 然後將固體溶解在 50mL 8M HNO_3 中

加入 20mL 4% (NH_4) $_2$ -草酸鹽並調節至 pH5 (草酸鈣、 ^{133}Ba 、 ^{226}Ra 沉澱)

將沉澱物溶解在 5mL 濃溶液中。鹽酸; 加入 15mL H_2O 和 5mL 4% (NH_4) $_2$ -草酸鹽, 並將 pH 值調整至 5 (草酸鈣沉澱)

在 500°C 點燃沉澱物; 將殘留物溶解在 5mL 濃 HCl 中, 並加入 2mL 濃 HCl 、 HNO_3 和 10mg Fe 載體; 將 pH 調節至 5 以沉澱 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{Ln}(\text{III})$, $\text{An}(\text{III,IV,V,VI})$)

加入 15mL 飽和 Na_2CO_3 以沉澱 CaCO_3

將 CaCO_3 溶解在 10mL 8M HNO_3 中

^{41}Ca 分離:

用 10mL 8M HNO_3 清洗 Sr 樹脂柱(4x0.5cm)兩次

將含有 CaCO_3 的溶液經由柱子排出; ^{90}Sr 保留在樹脂上

將洗脫液蒸發至乾, 加入 0.5mL 濃溶液溶解殘渣。HCl 和 15mL H_2O

加入 10mg Ba 和 3mL 醋酸鹽緩衝液; 使用 6M 乙酸將 pH 調至 5

加入 1mL 1.5M NaCrO_4 並預熱以沉澱 BaCrO_4 (^{133}Ba , ^{226}Ra)

用氨水調節 pH 至 8; 加入 15 mL 飽和 Na_2CO_3 以沉澱 CaCO_3

將沉澱物溶解在 1mL 濃溶液中。鹽酸; 升溫至觀察到綠色並以 15mL H_2O 洗脫; 加入 10mg Fe 並用氨水調節 pH 至 7, 以沉澱 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (殘留 $\text{Cr}(\text{III})$)

加入 15mL 飽和 Na_2CO_3 以沉澱 CaCO_3

將固體轉移至液體閃爍瓶中, 乾燥並稱重以便回收

將 CaCO_3 溶解在 1mL 濃溶液中。HCl, 加入 3mL H_2O 和 16mL 液態閃爍液

程式

在混凝土中同時測定 ^{36}Cl 、 ^{55}Fe 、 ^{63}Ni 和 ^{129}I 中的 ^{41}Ca [Xaolin 2007]

材料與設備

Fe、Ni、Ca、Cl 和 I 載體

0.2M 鹽酸

氫氧化鈉

液態閃爍液

程式

在 500°C 下在混凝土樣品中添加 Fe、Ni、Ca、Cl 和 I 載體和滯留載體、NaOH、 NaCO_3 和熔絲

水浸出，離心，沉澱物用 0.2M Na_2CO_3 洗滌四次；所得上清液含有 Cl、I、Cs 和 K，可進一步處理用於 ^{36}Cl 和 ^{129}I 測定（見圖 31，左），而沉澱物含有金屬、Ca 和 Sr。

用 HCl 溶解沉澱；加入 NaOH 直到 pH9，然後離心 $\text{M}(\text{OH})_x$ ；沉澱物也可用於測定 ^{63}Ni 和 ^{55}Fe （見圖 31）

將 Na_2CO_3 加入含有 Ca、Sr、Ba 的溶液中，離心並棄上清液

將沉澱物（含有 Ca、Ba、Sr、 BaCO_3 ）溶解在 HCl 中，並添加 NaOH 至 0.5M

離心並重複此過程 3 次，並丟棄含有 Sr 和 Ba 的上清液

將含有 ^{41}Ca 的沉澱物溶解在 HCl 中，並使用此溶液進行液體閃爍測量

評估

作者對 ^{36}Cl 、 ^{129}I 、 ^{41}Ca 、 ^{45}Ca 、 ^{63}Ni 和 ^{55}Fe 應用液體閃爍測量。

為了確定產率，穩定的 Cl、I 和 Ca 示蹤劑已通過 ICP-MS 或 ICP-AES 進行了評估。

LLD 檢測下限：每個樣本 50mBq（無預濃縮）

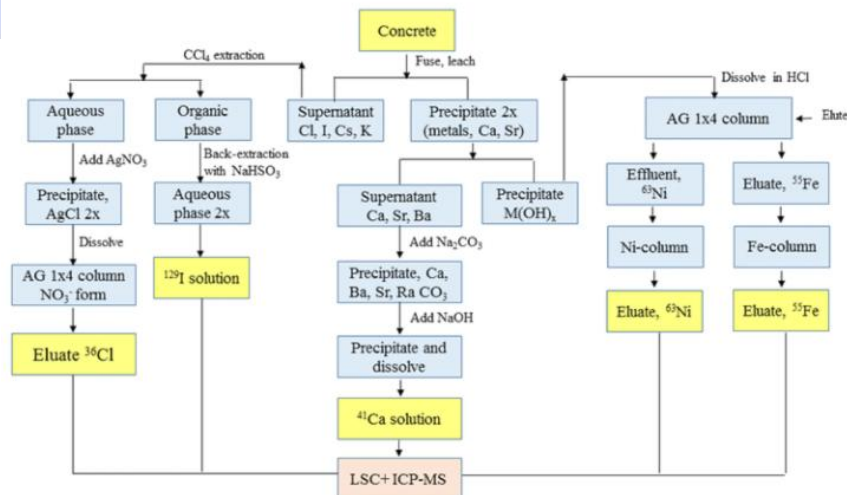


圖 31：同時測定混凝土中 ^{36}Cl 、 ^{129}I 、 ^{41}Ca 、 ^{45}Ca 、 ^{63}Ni 和 ^{55}Fe 的程序[Xaolin 2007]

2.6.12 TDCR-LSC 退役活動中的 Fe-55 和 Ca-41

介紹

在核電廠 (NPP) 運作中，半衰期相對較短的 γ 發射放射性核種對於放射性控制至關重要。相較之下，在退役活動中，由於摻入風險，長壽命的大多數純 α 和 β 發射體以及電子捕獲 EC 核素發揮主導作用。它們包括作為 α 發射體的 Pu 同位素 (239、240、242 和 244)、 β 發射體 3H、14C、241Pu、63Ni、89,90Sr 以及 EC 核素 55Fe 和 41Ca。必須對後者進行分析以表徵放射性廢棄物。對於 α 發射體，主要採用 α 光譜法，而對於 β 發射體，特別是低能發射體。液體閃爍光譜法是量測 EC 核種的唯一選擇。

對於 $E_{\beta \max}=1.5\text{MeV}$ 的 89Sr，液體閃爍計數器中的切倫科夫計數是一個合適的替代方案，類似於透過高能量子體 90Y ($E_{\beta \max}=2.3\text{MeV}$) 檢測到的 90Sr。

關鍵的一步是效率校準，因為標準溶液並不總是可用的。HIDEX 300SL 儀器引入了用於自動淬火校正的 TDCR 方法 (請參閱第 1.6 章)。作為標準方法的功能已在多篇出版物中針對低能量 β 發射體 3H、241Pu 和 63Ni 得到驗證。近年來，有人建議使用 TDCR 來量化 89,90Sr 和 90Sr/90Y 的切倫科夫計數 [Frenzel 等人, 2013]。最近在巴塞隆納舉行的 LSC2013 會議和哥本哈根舉行的 LSC 2017 會議上發表了一些關於 TDCR-LSC 方法應用的演講。

在 EC 過程中，內層電子殼層中產生了一個間隙，該間隙被外層電子的躍遷所填充。由此產生的特徵 X 射線要么被發射，要么被轉化為來自外殼的俄歇電子。這些俄歇電子的能量高達 1keV，可啟動閃爍體介質並產生低能量脈衝。15% 至 45% 之間的低計數效率受到高度淬火的影響。因此，有效的淬火校正是實際液體閃爍應用的前提。

我們在下面描述了測定 EC 核素 55Fe ($T_{1/2}=2.7\text{a}$) 和 41Ca ($T_{1/2}=103,000\text{a}$) 的程序，該程序已在最近的出版物中基於使用 HIDEX 300SL 的 TDCR 進行了研究 [Oikari 2011; 亨尼格 2012]。

根據 $40\text{Ca}(n,g)41\text{Ca}$ ，鈣在核電廠生物屏蔽中透過與中子反應而被活化。41Ca 作為 EC 核種發射能量較低的 2.97keV 俄歇電子。

第一步，必須溶解混凝土基質並透過各種化學分離程序純化 41Ca。經過認證的 41Ca/40Ca 溶液已用作產量示蹤劑。以經典分析對非活性 40Ca 進行定量 [Hennig 2012]。

材料與設備

液態閃爍液

具有 TDCR 液體閃爍計數器，例如 Hidex 300SL

詳細說明請參閱 2.3.10。

程式 51Ca 的放射化學樣品製備 [Warwick 2009]：

HNO₃/HCl/HBF₄ 微波溶解

草酸鈣沉澱 (多次)

溶於王水

Fe(OH)₃ 清除劑純化，在溶液中留下 ⁴¹Ca 和不活潑的鈣
CaCO₃ 沉澱
BaCrO₄ 純化步驟
CaCO₃ 在 HCl 中的溶解

測量：

將水溶液 ⁴¹Ca 或 ⁵⁵Fe) 與液態閃爍液混合。

使用 TDCR 模式在 HIDEX 300SL 中測量樣品。

編輯後的 TDCR 值經過校正並乘以俄歇電子的躍遷機率（請參閱下面的公式）。

評估

對於連續能量 β 核種，TDCR 計算計數效率的近似值通常在幾個百分點之內。對於 EC 創建的單能俄歇電子，測量的 TDCR 值必須透過泊松理論[Oikari 2012]的導出公式進行校正，並乘以 ⁵⁵Fe 和 ⁵⁵Fe 的電子躍遷機率（5.19keV 俄歇電子為 0.607）X 射線的檢測效率。

$$\text{Efficiency } \varepsilon = \frac{27 * \text{TDCR}^2}{(1 + 2 * \text{TDCR})^3 * K}$$

對於 ⁵⁵Fe，組合係數 K 為 0.869。⁵⁵Fe 的計數效率約為 45%，⁴¹Ca 的計數效率約為 20%。此外，對於低濃度樣品，必須針對背景校正原始 TDCR 值。

檢測下限：每個樣本 50mBq（無預濃縮）

2.6.13 Pu-241 分析的樣品製備(BioRad)

²⁴¹Pu 作為低能量純 β 發射體 (E_{β max} 21keV, T_{1/2} 14.4a) 主要透過大氣核試驗引入環境。由於其 α 衰變子體 ²⁴¹Am 和 ²³⁷Np，它是環境評估的重要核素。由於 TEVA、TRU 和 UTEVA 等鈾系元素專用樹脂的可用性，可以從單一樣品中同時測定多種鈾系元素(Th、U、Pu、Am、Cm、Np) 和其他放射性核種 (²²⁶Ra、²¹⁰Pb、¹³⁷Cs、⁹⁰Sr) 樣品是可能的。如需全面調查，請參閱[L' Annunciata 2012]第 671 頁。

將陰離子交換樹脂與 Sr SPEC 管柱結合使用的程序相當簡單，可以測定 Pu、⁹⁰Sr 和 ²⁴¹Am，例如土壤樣本中化學產率高達 70%以上[Lee et al. 2011]。應用陰離子交換柱 BIO-RADAG 1-X2 的中心程序如下所述（圖 33）。當 ²³⁸Pu 不存在時，它已成功用於陸地樣本[Eikenberg 2002]。作者使用低水平 α/β-PSD 液體閃爍計數器來測量 α 和 β 發射 Pu 同位素。最優化的純有機液態閃爍液是 2/1 Ultima Gold F/AB 混合物，能夠與洗脫溶液均質，且在 ²³⁶Pu 和 ²³⁹Pu 之間仍具有足夠的峰值分辨率。在此類無淬滅樣本且不存在 ²³⁸Pu 的情況下，²³⁶Pu 標準品可透過 α 譜解卷積用作產量示蹤劑。

材料與設備

(a) 沒有 ^{238}Pu 時的 Pu 同位素 (如陸地)

65%硝酸

^{236}Pu 產量示蹤劑

30%雙氧水

陰離子交換劑 (例如 BIO-RAD AG 1-X2, 100-200 目)

液態閃爍液 (如 Ultima Gold AB 和 F, 2:1)

程式

(不含 ^{238}Pu 的 Pu 同位素, 陸地) [Eikenberg 2002]

將 30g 土壤樣本在 25mL 65% HNO_3 中重複浸提。

加入 ^{236}Pu 產量示蹤劑, 然後加入 65% HNO_3 /30% H_2O_2 。

溶液透過對 Pu 固定具有非常高親和力的陰離子交換劑 (例如 BIO-RAD AG 1-X2)。

使用 8M HNO_3 和 10M HCl 各 20mL 去除干擾離子。

使用 20mL 9M HCl +0.1M HI 溶液 (後者還原為 Pu(III)) 將 Pu 洗脫到含有 2mL H_2O 、1mL 98% H_2SO_4 和 0.1mL 1M NaHSO_4 溶液的燒杯中。

將洗脫的 Pu 級分蒸發至乾。

將殘餘物溶解在 1mL H_2O 中, 並在由 Ultima Gold AB 和 F (2:1)組成的液態閃爍液中均質化。

樣品透過 α/β -PSD 液體閃爍計數器進行計數。 $^{239,240}\text{Pu}$ 是從 a 通道評估的, ^{241}Pu 是從低能量 β 通道評估的。

透過在弱猝滅 α/β 中分離 ^{236}Pu 示蹤劑(5.77MeV)和 $^{239,240}\text{Pu}$ (5.16MeV)之間的 a 峰, 以相對較好的分辨率(0.25MeV FWHM)來監測化學產率 (通常為 70-80%)。

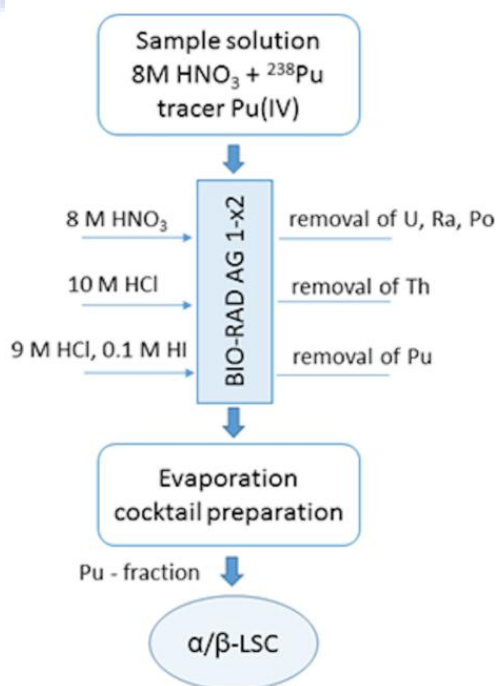


圖 33：以 α/β 液體閃爍計數器分析環境樣品中 Pu 同位素的分離方案 [Eikenberg 2002]
30g 土壤樣本的 MDA : 0.2Bq/kg (2 小時計數時間)

2.6.14 其他鈾同位素存在下的 Pu-241 (液體閃爍計數器 α 能譜)

介紹

簡單的來源製備、高計數效率以及透過脈衝形狀辨別同時測定 α 和 β 核種的能力有利於液體閃爍作為 241Pu 的潛在計數方法。以 α 光譜法測量 Pu 樣品後，使用液體閃爍計數器測定 241Pu 活性。當需要測量所有 Pu 同位素時，需要進行初始 α 光譜測量。此外，它還透過 236Pu 示踪劑提供化學產率。它可以與 α 發射 Pu 核素的 α 能譜測定(程序 b)相結合，但當引入 236Pu 作為產量示踪劑並提供足夠的 α 分辨率時，也可以像單一方法一樣應用(程序 a)。

材料與設備

結晶皿

4M 硝酸

電解池 300mA，不鏽鋼板

4% (NH₄)₂C₂O₄

25% 氨水

乙醇

α 能譜儀

濃度 HNO₃ 和 H₂O₂

0.1M 鹽酸

液態閃爍液

程式

結合 α 和液體閃爍光譜法測定 Pu 同位素

樣品製備請參考程序 2.3.12 [艾肯伯格 2002]；有關電解的詳細信息，請參閱 [Möbius 1988]，透過陰離子交換樹脂浸出和分離後，將樣品在結晶皿中蒸發至乾燥。

冷卻至室溫後，將殘渣溶於 0.4mL 4M HNO₃ 中，然後轉移至電沉積池中，將培養皿分別以 1mL 4%(NH₄)₂C₂O₄ 和 0.6mL H₂O 洗滌 3 次。所有洗滌溶液均轉移至電解池中。將溶液以 300mA 的電流電解 2 小時。

在關閉電流之前，加入 1mL 25% NH₄OH。繼續電解 1 分鐘，棄去溶液，用蒸餾水沖洗電池，然後斷開電流。

將不銹鋼片從池中取出，用蒸餾水沖洗，然後用乙醇沖。

透過 α 光譜儀測量 α 活性後，用幾滴濃縮液小心地從板中移除 Pu。HNO₃ 和 H₂O₂。

將溶液蒸發至乾，然後溶解在 1mL 0.1M HCl 中。

此解決方案與液態閃爍液混合，在優化的 α/β -PSD 液體閃爍計數器中進行 241Pu 測量，以實現脈衝形狀和脈衝高度辨別。

如果 Fe 和 Pt 也用 Pu 電鍍，建議進行額外的溶劑萃取或離子交換步驟。

注意：如果將純化的 Pu 溶液分成兩部分以分開 α 能譜測定和液體閃爍計數測量，則可以省略沉積的 Pu 的溶解。

評估

低能量 β 核種 ^{241}Pu 的活度濃度，液體閃爍計數器測量，根據一般方案計算：

$$A_C = \frac{R_N}{\varepsilon * \eta}$$

測量效率 ε 應略低於 60%，但必須以淬火校正來控制。化學產率 η 透過步驟(7)的 α 光譜測量對 ^{236}Pu 的同位素稀釋進行量化。

透過 α/β -PSD 液體閃爍計數器在 α 視窗中對 α 核種 Pu 同位素進行計數。由於較低的 α 部分與 β 視窗重疊，因此必須考慮降低的 α 計數效率。

檢測下限

對於 α 核種：每個樣品 10mBq

對於 β 核種(^{241}Pu)：每個樣品 50mBq

2.6.15 RAD Disk 和 PSresins 的 Tc

介紹

^{99}Tc ($E_{\beta\text{max}}=293.5\text{keV}$) 作為純 β 核種是 ^{235}U 的裂變產物，具有相對較高的裂變產率 6.1%。它在環境中的存在是由於核武試驗和核燃料循環操作。由於其半衰期長 ($T_{1/2}=2.11 \times 10^5\text{a}$) 和在環境中的高遷移率， ^{99}Tc 是核廢料長期儲存和處置的重要組成部分。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2}=6\text{h}$) 作為 $^{99\text{Mo}}$ ($T_{1/2}=66\text{h}$) 的子體，在核子醫學中用於高活性量的診斷。它可與示踪核素一起用於 ^{99}Tc 分離/富集。

文獻中描述了廣泛的程序，但既乏味又耗時；如需全面調查，請參閱 [L' Annunciata 2012]。以下描述了兩種簡單而快速的方法，將叔胺應用於 PTFE 惰性基質和微球上。

(a) 使用 Technetium RAD 磁碟擷取

Technetium RAD 圓片不需要特殊的樣品製備，例如 pH 調節或使用酒精的圓片處理步驟（如鋇/鐳 RAD 圓片所述）（參見 2.3.1）。它們在 1 至 14 的 pH 範圍內穩定。無顆粒水樣（100mL 或更少，最多幾公升）通過圓盤（70kPa/0.7bar 真空）。對於液體閃爍測量，將圓盤放入裝有閃爍混合物的液體閃爍計數瓶中並固定在玻璃內壁上（見圖 44）。或者，可以使用氣體正比計數器，但樣品必須安裝在遮蓋“側面朝下”的平板中。

(b) Tc-99 與 PS 樹脂在水中，PS 樹脂的原理、應用和一般測量程序在第 2.3.3 章中有更詳細的描述。對於 ^{99}Tc ，使用的萃取劑是 Aliquat-336。這種叔胺在較寬的 pH 範圍內對高得酸根陰離子具有選擇性。使用 0.1M HF/ HNO_3 溶液清潔 PS 樹脂可以避免鈷干擾[Barrera 2016]。儘管可以使用 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 或 ReO_4^- 確定萃取率，但 ^{99}Tc PS 樹脂中高得酸鹽的保留幾乎是定量的。此外，約 85% 的高計數效率以及由於使用少量閃爍體(1g)導致的低背景值，導致檢測極限較低。此 PSresin 也可用於分析其他陰離子物質，例如 S^{14}CN^- [Bagan 2012]。

材料與設備

2mL 99Tc PS 樹脂柱(TrisKem)

ReO₄⁻載體溶液（每個樣品 1 毫克銻）

99Tc 標準溶液

1M 鹽酸

濃鹽酸

1M HF/HNO₃

分離可以在真空箱中或使用蠕動幫浦進行。

程式

取樣 10 至 100mL 水樣

將體積減少至 10mL

加入濃 HCl 以達到 0.1M 濃度

在溶液中加入 1mg 銻載體溶液

將 2mL 0.1M HCl 加入 99Tc PSresin 管柱中進行調節並瀝乾

將樣品加入 99Tc PSresin 墨水匣中

如果樣本可能含有鈷同位素，請用 2mL 去離子水或 0.1M HF/HNO₃ 溶液沖洗 99Tc PSresin 管柱三次

將 2mL 去離子水加入 99Tc PSresin 中

讓墨盒排空

將 99Tc PSresin 管柱放入 20mL 液體閃爍計數瓶中進行閃爍計數

取出從 99Tc PSresin 管柱收集的廢物的等分試樣（例如 1mL），以 ICP-OES 確定化學產率

評估

99Tc 活度 A 由淨計數率 RN、計數效率 ϵ 、化學產率 η 和樣品體積 V 計算得出。

透過對 10mL 已知量 99Tc 的樣品運行相同的程序，可以獲得計數效率 ϵ 。

檢測極限(MDA)：1Bq/L（10mL 樣品，1 小時計數時間）

40mBq/L（100 mL 樣品和 3 小時計數時間）

2.6.16 多種放射性核種分析

通常，環境監測或液體閃爍計數器測量的生物樣本含有不只一種放射性核種。發射 β 的放射性核素的混合物產生從幾乎零能量到 E_{max} 的連續光譜；因此，所有這些都在某種程度上重疊。測量之前的化學分離程序通常是乏味且耗時的。

如果僅存在兩個或最多三個最大能量差異足夠大的 β 核素，則採用排除方法。是一個合適的解決方案。具有最高能量的放射性核素將具有沒有任何重疊的脈衝高度光譜的有限部分。因此可以減去對整個頻譜的內插貢獻，並且該過程重複多次。

由於電腦輔助光譜處理技術的進步以及解碼複雜光譜的新數學方法的發展，液體閃爍光譜測定法已成為估計多核素樣品放射性核素組成的出色方法。頻譜解卷積方法，例如展

開、剝離或峰值擬合，或使用數位頻譜庫應用互動式頻譜剝離軟體（「數位疊加技術」DOT [Rundt 1992]），可以對多核素頻譜中的單一放射性核素進行量化。

此方法的主要挑戰是藉助電腦軟體將光譜的多分量正確分割成單獨的初始分量。此方法基於設定與存在的放射性核種一樣多的計數區域，使得存在來自存在的 β 發射器的脈衝的類似溢出和溢出。定義計數區域後，必須為每個計數區域中的每種放射性核種準備淬火校正曲線。

多通道分析儀和直接電腦資料處理的應用使得能夠同時分析放射性核種混合物中的大量 α 和 β 發射放射性核素，包括 γ 和 X 射線發射放射性核素以及具有低能俄歇電子的EC核素。有關多核素分析的更詳細的調查，請參閱 [L' Annunziata 2012]。

RadSpectraDec 提供了一個商用軟體包，可以解碼複雜的光譜[Ermakov 2006]。它基於取自先前創建的放射性核素光譜庫的各個參考光譜的疊加，從而可以獲得有關樣品成分的資訊。作為範例，我們在下面描述了一種具有內部標準化和光譜反捲積的多視窗反捲積方法，用於測量包含高能量 β 雜質的多標記樣品中的低能量 β 發射體。此方法不需要設定淬滅校正曲線和參考活性的精確值 [Verrezen 和 Hurtgen 2000]。

材料與設備

涉及放射性核種的標準水溶液

四氯化碳(CCl_4)或氯仿($CHCl_3$)淬火液態閃爍液例如 OptiPhase HiSafe III)
低濃度水樣逆滲透水)

測量程序

對於樣本中已知存在的每種放射性核種（雜質和感興趣的核素），請按如下所述準備一組液體閃爍計數瓶：

背景瓶：10mL 逆滲透水和 10mL 液態閃爍液

樣品瓶：1mL 樣品、9mL 逆滲透水和 10mL 液態閃爍液

參考瓶：1mL 樣品、1mL 樣品中存在的適當放射性核種的參考水溶液、8mL 逆滲透水和 10mL 液態閃爍液

對所有液體閃爍計數瓶進行計數（測量前 2 小時熱平衡期）並記錄 β 光譜。

在將液態閃爍液添加到測量瓶中之前，透過在液態閃爍液中添加適量的 $CHCl_3$ 來評估猝滅的影響。相同的淬火參數用於所有樣品的表徵。

資料處理

計算各個光譜資料的淨值

根據背景貢獻校正光譜

重建污染物在較低能量範圍內的光譜

透過從淨樣品光譜中減去計算出的雜質的淨光譜，恢復感興趣核素的淨光譜（在較低能量範圍內）

評估

含有 β 發射放射性核素並被一種或多種 β 發射核素污染的樣品所得到的光譜對應於由背景、感興趣的核素和雜質產生的各個光譜貢獻的總和。

透過反捲積演算法可以在存在高能量 β 雜質的情況下測定低能量 β 活性；欲了解更多詳細信息，請參閱文獻[Verrezen 和 Hurtgen 2000]。

2.7 輻射防護

關於輻射防護的章節包括空氣中氡氣的採樣和測量程序，氡氣是造成人口（尤其是室內）輻射暴露的主要因素。它還涵蓋了核設施中氡和放射性碳的流出物測量、天然放射性材料的程序以及放射化學實驗室污染控制的液體閃爍。

2.7.1 空氣中的氡

2.7.1.1 液態閃爍液的濃縮

介紹

我們建議使用有機混合物來富集氡氣，因為氡氣（例如氡氣）的分配係數高達 15 以上。在甲苯中[Möbius Ramamonjisoa 等人。1998]，另見[Möbius 等人。1999]，[哈斯拉赫蒂等人。2000]和[莫比烏斯 2002]。此方法利用從約 5 公升空氣中吸收氡氣。使用實驗室或手動幫浦透過衝擊器或擴散器將空氣吸入玻璃瓶中，其中含有 50mL 有機混合物（如 BetaPlate Scint）作為萃取劑。液體閃爍測量是在氡及其子代之間平衡後透過 α/β 判別來完成的。用於在有機混合物中富集氡氣的萃取池如圖 37 所示。



圖 37：Rn 提取池

材料與設備

液態閃爍液（例如 BetaPlate Scint）

幫浦

提取池

程式

將 50mL BetaPlate Scint 混合物加入萃取池中 (圖 37)。

對於氡氣濃縮，空氣透過擴散器泵送 20 分鐘 (約 1 公升/分鐘)。

將 20mL 含氡混合物轉移至計數瓶中，並在 3 小時儲存時間後以 α/β 具有 PSD 功能的液態閃爍計數器進行測量。

評估

正如我們之前所展示的[Möbius 和 Möbius 2008]，大約 1 分鐘採樣時間後將達到飽和活動。飽和活性實際上與液態閃爍液的溫度及其在 20 至 80mL 範圍內的體積無關。我們的實驗安排已使用市售的 AlphaGuard 設備(Genitron Instr.)進行了重新校準。

在 20°C 和 0.5L/分鐘的空氣下，使用 BetaPlate Scint 可以發現與子代平衡的氡氣濃度為 45Bq/m³ 時，每分鐘 1 個 α 訊號。對於 HIDEX Triathler 設備，這對應於 α 通道中背景為 0.02 計數/分鐘的最小可檢測活性為 15Bq/m³，使用 20mL 玻璃瓶和 1 小時計數時間對 α 核素計數效率為 95%。該數值足以測量住宅和室外的氡氣。此方法簡單、快速且重現性佳。

透過測量提取單元前安裝的附加玻璃纖維過濾器，可以估計氡氣和子代之間的平衡狀態。過濾器在空氣過濾後用 BetaPlate Scint 潤濕，並安裝在 20mL 玻璃瓶的外壁上 (另請參見第 2.4.4. 章，滑動測定測量)。結果以及與活性碳罐的比較在其他地方進行了描述 [Zafimanjato 2007]。

檢測極限 (MDA) : 15Bq/m³

總分析不確定度 : 15%

2.7.1.2 活性碳「PicoRad」上的吸附

介紹

金屬盒中的活性碳通常用於透過吸附分析空氣中的氡氣，並隨後透過子體核素 214Pb 和 214Bi 透過 γ 能譜進行測量。在特殊佈置中 (PicoRadTM，例如由 FCI Consulting & Instruments 提供) (圖 39)，活性碳可用於吸附 Rn 並進一步解吸成有機混合物，然後透過液態閃爍計數器進行測量 [Passo 等人。 1989]。

液態閃爍聚乙烯瓶配備空氣透明筒，其中含有 1.2 克粒狀活性碳和 2 克矽膠。暴露於空氣後，將液態閃爍液小心地添加到液態閃爍計數瓶底部，然後將氡氣解吸到其中。

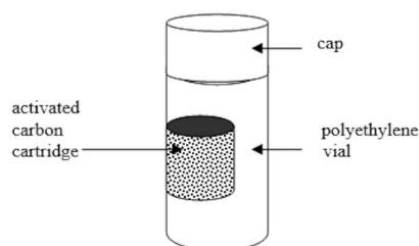


圖 39：活性碳氡採樣器

材料與設備

PicoRad™ (例如 FCI 諮詢和儀器)

液態閃爍液

具有 PSD 功能液態閃爍計數器

程式

將氫氣採樣器的蓋子打開並暴露在空氣中 2 至 3 天。

小心地移取 10mL 液態閃爍液，確保活性碳不會被弄濕。

在 α/β PSD 測量之前，將小瓶密封並保存 4 至 20 小時。

評估

氫活濃度 CR_n 由氫吸收、傳輸和解吸時間的已知暴露時間 (未經水分校正) 計算得出，根據

$$C_{Rn} = \frac{(R_M - R_0) \cdot f_k}{f(x_1) \cdot g(x_2) \cdot h(x_3)} \quad [\text{Bq/m}^3]$$

R_M =測量速率(cpm)

R_0 =背景(cpm)

f_k =校準係數=1.2919(Bq/m³)/cpm

(用於透過 a+b 測量進行評估，Hidex Triathler)

f_k =校準係數=2.2548(Bq/m³)/cpm

(用於在 a 通道、Hidex Triathler 進行評估)

$f(x_1)$ =1.28157*e-0.008675*x₁-1.3637e-0,1426*x₁

x_1 =添加液態閃爍液後的儲存時間 (小時)

$g(x_2)$ =1-e-0.04506*x₂

x_2 =展覽時間 (小時)

$h(x_3)$ =e-0.008675*x₃

x_3 =暴露後的儲存時間 (小時)

檢測極限 (MDA) : 15Bq/m³

總分析不確定度 : 15%

2.7.2 標準樣本

NORM (天然放射性材料) 和 T-NORM (技術增強) 材料在多個日常過程中發揮主導作用。這不僅包括磷酸鹽和石油工業，還包括採礦、浴療和地熱活動等。由於主要涉及沒有 γ 輻射的 α 和低能量 β 發射體，因此選擇液體閃爍測量方法。然而，在水樣以外的情況下，需要特定的樣品製備程序。

2.7.2.1 磷石膏中的天然放射性材料

介紹

磷石膏是濕式生產磷酸的副產品。這是磷肥產業最嚴重的問題之一。該材料含有相對較高含量的天然放射性核素，這些放射性核素通常源自鈾衰變系列。因此，其作為建築材料和農業的使用受到限制並需要監測。

如下所述的組合程序用於連續測定磷石膏中的 ^{210}Pb 、 ^{210}Po 、 ^{226}Ra 、Th 和 U 同位素。此程序改編自 IAEA 的環境計畫活動，並在 [IAEA 2010、2012] 中有更詳細的描述。鐳分離和分析部分是利用鐳 RAD 盤衍生出來的。IAEA 提供磷石膏參考材料，編號為 IAEA-434。

此方法是基於透過微波消解溶解小樣品，然後使用 SPEC、TEVA 和 UTEVA 樹脂以萃取層析進行連續分離。 ^{226}Ra 透過鐳輻射盤隔離，並透過液態閃爍計數像 ^{210}Pb 一樣進行測量。Th 和 U 的 α 源是透過在不銹鋼片上電沉積來製備的，而 ^{210}Po 則是自動沉積在銀板上。它們透過同位素稀釋 α 粒子光譜法進行測量。組合程序的流程圖如圖 41 所示。該方法應給出綜合溶解程序的範例，該程序也可用於類似的非水樣品材料。此外，它還展示了液體閃爍與其他計數技術的富有成效的結合。

材料與設備

微波爐

真空幫浦

自沉積池

配備直流電源（最大 1A）的電鍍設備（鉑絲陽極）（請參閱 2.3.13. 和圖 34）

帶磁力攪拌器的熱板

帶有濾紙的過濾套件（例如 Whatman 41）

附塞子、控制閥、漏斗和支架的色譜柱

特氟龍燒杯

離心機和試管

化學試劑：

30mg/mL Pb^{2+} 溶液($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)

示踪劑： ^{209}Po 、 ^{232}U 、 ^{226}Ra 或 ^{225}Ra

硝酸(65%)

氫氟酸(40%)

硼酸

鹽酸(32%)

規格，（直徑 10 毫米，長度 100 毫米）TEVA 和 UTEVA（直徑 8 毫米，長度 28 毫米）(EICHROM)

抗壞血酸

NH_4SCN

乙二胺四乙酸

氨水

(NH₄)₂SO₄ (10%)

草酸

乙醇

液態閃爍液(OptiPhase HiSafe III)

程式(有關 Pb、Po、U 和 Th 分析，請參見[IAEA 2010]和[IAEA 2012])

(a) 樣品溶離度

稱取 0.5 克磷石膏放入微波容器中，並加入 15mL 濃硫酸。硝酸(65%)

添加 30mg Pb²⁺和約 0.05(232U, 225Ra)至 0.5Bq (209Po)示蹤劑

120 °C 消化 15 分鐘，150 °C 1000 W 消化 25 分鐘

離心，將上清液轉移至聚四氟乙烯燒杯中；將殘渣在微波容器中以 3 mL 濃溶液再次消化。HNO₃ 和 2mL 40% HF。

合併溶液，加入 0.1g H₃BO₃，並以三份濃溶液反覆蒸發至乾。HNO₃ (去除氫氟酸)

將殘留物溶解在 30mL 2M HCl 中

(b) 鈾和鉛的分離

用 2M HCl 預處理 Sr 樹脂柱

將樣本溶液加載到樹脂上 (流速 5-6 滴/分鐘) 並沖洗燒杯

用 100mL 2M HCl 清洗色譜柱，然後用 25mL 6 M HNO₃ 清洗 (去除非保留離子)

合併流出物和洗滌液 (U 和 Th 分析)

用 60mL 6M HNO₃ 剝離 Po

用 60mL 6M HCl 將 Pb 洗脫到離心管中

(c) 鈾分離

用 3M HNO₃ 預處理 TEVA 色譜管柱

蒸發 Sr 樹脂中的合併流出物，並將殘留物溶解在 20mL 3M HNO₃ 中

將樣品加載到 TEVA 管柱上，並用 10mL 3M HNO₃ 清洗兩次 (U 分析的流出物)

用 20 mL 8M HCl 洗脫 Th

(d) 鈾分離

用 3M HNO₃ 預處理 UTEVA 柱

將 TEVA 管柱的流出物加載到 UTEVA 上，並用 20mL 3M HNO₃ 清洗兩次 (用於 Ra 分析的流出物)

(e) 鐳的分離與分析

用 2M HNO₃ 預處理鐳 RAD 盤過濾器

用蒸餾水將 UTEVA 管柱的流出物稀釋至 HNO₃ 濃度為 2M

透過過濾器 (<50 mL/min) 萃取含有 Ra 的樣品，並依照程序 2.2.1.5 進行清洗

以 5mL 2M 鹼性 EDTA 逐滴洗脫鐳兩次，加入 16mL OptiPhase HiSafe III 混合物，並根據 2.2.1.5 透過含有 PLD 功能的液態閃爍計數器 (α 通道：226Ra； β 通道：228Ra) 測量。或者，可以在 BaSO₄ 微量共沉澱後透過 α 光譜法測量鐳同位素 [IAEA 2012]

(f) 鈷 210 製備

小心地將 Po 溶液蒸發至乾燥 (<150°C)

將殘餘物溶解在 10mL 0.5M HCl 中並加入 0.05g 抗壞血酸 (Fe³⁺+還原)

將乾淨的銀盤放入沉積池 (聚四氟乙烯) 中 (圖 40)

將溶液轉移至沉積池，用 2x2mL 0.5M HCl 沖洗燒杯，並以 6M NaOH 將溶液的 pH 值調節至 pH2，持續 2 至 3 小時

在 85 至 90°C 下沉積 Po，機械攪拌 2 至 3 小時

取出銀盤，用丙酮清洗，室溫乾燥，用 α 光譜法測量

(g) 鈾和鈷的製備

用幾毫升濃縮液將純化的 U 或 Th 溶液蒸發 3 次至乾。HNO₃ (有機物的分散)

將殘留物溶解在 10mL 10%(NH₄)₂SO₄ (pH1.5-2) 中

將溶液轉移到含有乾淨 (無水乙醇) 拋光不鏽鋼盤的電沉積池中

1 A 電鍍 90 分鐘

沉積時間結束時，向池中填充 1.5M NH₄OH；繼續沉積 1 分鐘，丟棄溶液，然後關閉電壓 (重要順序！)

拆開電池，用蒸餾水沖洗，乾燥並以 α 光譜法測量

(h) 鉛-210 製備

蒸發步驟 a) 中的 Pb 溶液，以 5mL 濃溶液重新蒸發 3 次。每次用 HNO₃，將殘渣溶於 10mL 1M HNO₃ 中

加入 40mg 草酸，並以 25%NH₄OH 調節 pH 值 2-3，沉澱草酸鉛

將冷溶液用濾紙過濾 (乾燥後秤重)；用 1mL 水和 2mL 80%乙醇洗滌 3 次

乾燥 (40-50°C)，稱重沉澱物以進行化學回收，並將沉澱物轉移並過濾至液態閃爍瓶中

加入 1mL 6M HNO₃ 以溶解沉澱物，並與 15mL 液態閃爍液混合，以便在 210Pb 調節的低能量 β 窗中進行測量

評估

對於液態閃爍計數器評估，除非應用 α/β 含有 PSD 功能的液態閃爍計數器，否則可採用 ^{226}Ra 的 100% α 計數效率，根據淬火和設備，對於 ^{210}Pb ($E_{\beta \text{ max}} 17 \text{ keV}$, 80% ; $E_{\beta \text{ max}} 63 \text{ keV}$, 20%) 為 60% 或更低。

Ra 分離的化學產率必須使用 ^{226}Ra 標準溶液或使用 ^{133}Ba 示蹤劑透過最終 γ 測量來確定。

^{210}Pb 的化學產率以重量分析法測定。

Po 、 U 和 Th 以示蹤劑同位素稀釋分析測定；從而避免了計數效率校準。對於 ^{232}U ，應使用新純化的溶液，以消除內生子體核素的干擾（請參閱品質保證 3.1 章和圖 47）

請注意，如果未及時進行相分離和測量，則必須考慮子體核素的形成 ($^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ 、 ^{232}U 子體)。有關程序的驗證和不確定性考慮，請參閱 [IAEA 2010, 2012]。

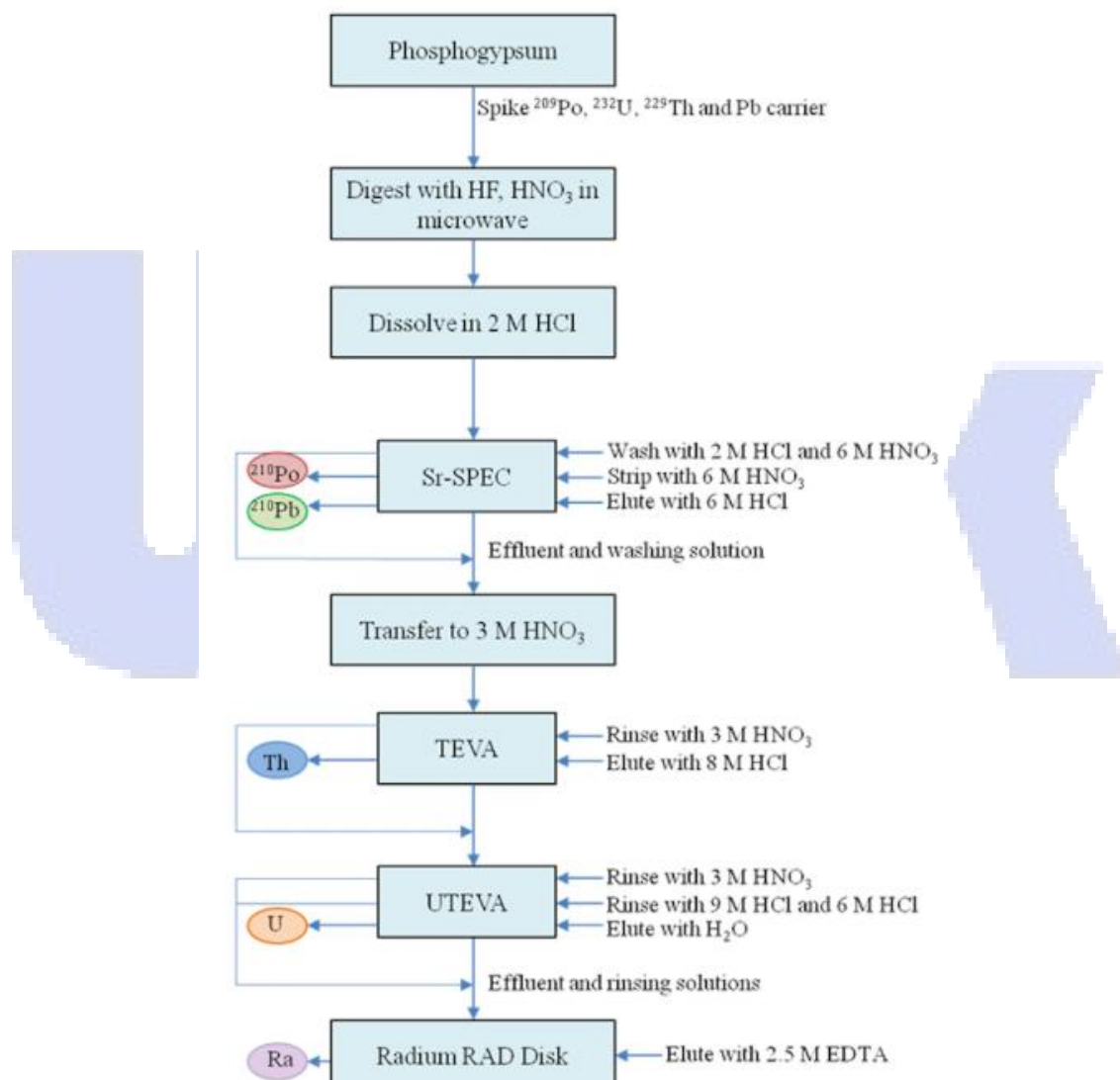


圖 41：磷石膏中天然放射性材料的分析方案（源自 [IAEA 2012]）

2.7.2.2 原油和石油餾分中的 Rn

介紹

氡很容易被萃取到有機溶液中。這也包括來自礦物油工業的原油和石油餾分。我們已經展示了 [莫比烏斯等人。2007, 2008, 2009] 以液態閃爍計數方法提供了一種簡單有效的分

析工具，用於測定氦和其他天然放射性材料核種。油餾分中的氦氣(^{222}Rn) 已在有機 BetaPlate 液態閃爍液中測量，原油中的氦氣濃度為 0.1%，黃色礦物油的氦氣濃度高達 7%。液態閃爍液中油濃度的增加會導致淡黃色至棕色，從而將能譜移至較低值。然而，這種效果很大程度上取決於原油的顏色。它們從淺黃色到深黑色變化很大，需要針對每次測量評估這種效應的強度。另一種方法是透過 Cerenkov TDCR 選項測量高能量 β 發射子體核素 ^{214}Pb 和 ^{214}Bi 。

材料與設備

具有 PSD 功能的液態閃爍計數器

液態閃爍液

程式

將 19mL 液態閃爍液和 1mL 油樣本在 20mL 液態閃爍瓶中混合（黑色原油為 0.1mL）。使用 α/β 具有 PSD 功能的液態閃爍計數器進行測量，直到在 α 通道中達到適當的標準差。

評估

由於只有氦被提取到有機相中，因此幾乎沒有其他放射性核種可以干擾。 α 通道中的計數源自於 ^{222}Rn 與其直接後繼者 (^{218}Po 、 ^{214}Pb 、 ^{214}Bi 、 ^{214}Po) 平衡的結果。因此，計算 ^{222}Rn 活度時必須考慮 300% (3 \times) 的計數效率（詳細資訊請參閱第 2.2.1.2 章）。

MDA 檢測極限取決於批次，由於在有機相中使用 α/β 時的 α 背景較低，因此測量靈敏度低至 5Bq/L。此方法的靈敏度為 40Bq/L，即使對於黑色原油樣品也足夠靈敏。

2.7.2.3 水垢、沉積物和生產水中的鐳同位素和 Pb-210

介紹

天然放射性核種，主要是鐳、鉛和鈾，是地下岩石的次要成分。它們可以被共同提取並隨後被捕獲/積累，而碳氫化合物生產的生命週期通常持續數十年。這導致這些天然放射性核素可以以硬垢（碳酸鹽和硫酸鹽）和黑色粉末沉積物（鉛薄膜）、半液體污泥（碳氫化合物/固體混合物）和液體（生產）的形式長期積累。如果這些產品積聚在提取過程中使用的設備（例如管道、儲罐和管道材料）上與周圍，則會產生輻射風險。在原油開採、運輸和儲存過程中，殘留物和污泥常常會濃縮，產生問題。此外，氦氣在天然氣中積累，或作為有機相共同提取到石油中，並與其子體達到平衡。

因此，天然放射性材料可能因外部輻射暴露和乾預工作期間的滲入而對工人造成危害，並因廢物處理而對環境造成危害。各生產階段 ^{222}Rn 、 $^{226,228}\text{Ra}$ 、 ^{210}Pb 和 ^{210}Po 的測定是礦物油開採中有效輻射防護管理的前提。液體閃爍計數已被證明可以為石油和天然氣行業中的天然放射性材料測量提供一種高效、簡單且原位適用的工具[Möbius 等人，2017]。2007、2008、2009]，另請參閱最近的[Itoeta 等人。2017]。

$^{226,228}\text{Ra}$ 作為碳酸鹽垢，可以在溶解在少量 HNO_3 中並添加凝膠形成混合物後進行測

量，在具有 PSD 功能的液態閃爍計數器能夠進行 α/β 分離下量測。此外，不同尺度分數中鐳同位素的同位素比可以透過使用改進的鐳 RAD 盤過濾方法來確定。研磨後固體碳酸鹽和硫酸鹽垢材料中的 ^{226}Ra 含量可以直接估算，並且儲存後 Rn 呼出到有機液態閃爍液中。然而，大約 20% 至 25% 的發射率並不是定量的。

我們對氧化物和礦粉的 Rn 釋放量的研究表明，Rn 釋放量取決於顆粒尺寸（顆粒尺寸越小，釋放量越高）、樣品材料的數量以及材料內 Ra 的分佈。對於低於 200 毫克和顆粒尺寸為 60 至 125 微米的樣品量，發現最大值為 30%。

生產水中的 ^{226}Ra 、 ^{228}Ra 和 ^{210}Pb 在酸化至 2M HNO_3 後，透過 Radium RAD Disk 過濾器依序用 DHC 和 EDTA 洗脫相互分離，使用 OptiPhase HiSafe III 混合液進行測量，可以輕鬆測定。液態閃爍計數方法克服了 g 譜測量中 186 keV ^{226}Ra γ 線的干擾和低能量 ^{210}Pb γ 發射體的自吸收的問題。但必須注意的是，生產用水一般不是淡水，而是鹹水甚至是鹵水。在這些情況下，需要調整（減少）樣品材料的量，以克服鋇的干擾問題。

材料與設備

Toluene Scint、MaxiLight+ (HIDEX) 和 BetaPlate Scint (Revvity) 作為液態閃爍液

用於液態閃爍液的 AquaLight+ (HIDEX) 和 Ultima Gold AB (Packard/Revvity)

用於 EDTA 解決方案的 OptiPhase HiSafe III (Revvity)

^{226}Ra 、 ^{210}Po (^{209}Po) 及 ^{210}Pb 標準溶液

多核種 γ 標準品 (QCYB410、QSA Global)

^{228}Ra 標準品 (由陳年的鈾硝酸鹽製備)

鐳 RAD 盤過濾器 (3MEMPORE)

研磨機 (例如球磨機 MM200、Retsch)

程式

a) $^{226},^{228}\text{Ra}$ 作為碳酸鹽垢

$^{226},^{228}\text{Ra}$ 作為碳酸鹽垢，可以在溶解在少量 HNO_3 中並添加液態閃爍液形成混合物 (例如 AquaLight+ 或 Ultima Gold AB) 後，透過應用具有 α/β PSD 功能的液態閃爍計數器光譜法進行測量。使用改良的鐳 RAD 盤過濾方法 (程序 2.2.1.5.)，可以另外確定不同比例分數中鐳同位素的同位素比。

b) ^{226}Ra 為硫酸鹽垢

用於散發測量的鱗片/礦石樣品是通過稱重研磨後的乾鱗片/礦石部分並用 MaxiLight+ 或甲苯混合物覆蓋來製備的。儲存 (見 2.2.1.4.) 並用 Rn 散發平衡後進行測量。

c) 黑火藥中的 210Pb

黑火藥樣本在濃縮液中溶解/浸出。硝酸，過濾/蒸發至乾並溶解在少量水中後，添加液態閃爍液後進行液態閃爍計數測量。

d) 生產水中的 226Ra、228Ra 和 210Pb

從固體殘留物中過濾並酸化至 2M HNO₃ 後，可以輕鬆測定溶解在生產水中的 226Ra、228Ra 和 210Pb。放射性核種在鍍 RAD 盤過濾器上以各 5mL DHC 和 EDTA 洗脫進行相互分離。加入 16mL OptiPhase HiSafe III 混合液後，將樣本進行測量（請參閱 2.2.1.5.）。過濾後的固體部分可以研磨並根據硫酸鹽刻度通過 Rn 散發來定量 226Ra。

e) 210Po

所有樣本中的 210Po 如果與其他 α 核素一起存在，則可在溶解並萃取得到 POLEX (3M EMPORE) 等鈎萃取閃爍體中後進行測定。

評估

根據一般方案並考慮不同的測量效率（即 226Ra、210Po 為 100%，228Ra 和 210Pb 為 60%）來評估數據。建議對低能量 β 放射體進行淬滅校正。應注意垢樣中的 Rn 散發量，這取決於特定條件，一般僅在 20% 至 30% 之間。因此，這一步只能作為估計。

2.7.3 廢氣

2.7.3.1 氫

除了透過宇宙輻射和核武試驗形成外，氫(3H)也是在核電廠正常運作過程中形成的(例如 235U 的三元裂變)。因此，它可以在核電站和核燃料循環的其他設施(例如後處理、退役)中找到。它以受控量的形式透過廢氣和廢水以 HT 氣體和氫化水 HTO 的形式排放。對於人口的輻射暴露，氫作為 HTO 的排放非常重要，因為它參與生物交換循環。

HTO 被富集，例如透過在低溫恆溫器中冷凝空氣的濕度而從煙囪廢氣的旁通產生。為了計算排放的氫活度，必須知道廢氣溫度和相對濕度；不需要定量冷凝。最近的採樣方法採用分子篩吸附 HTO，然後進行水交換，如下所述。用於氫(3H)和放射性碳(14C)組合採樣的儀器如圖 43 所示。

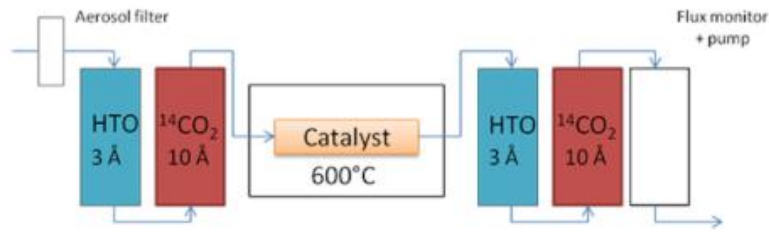


圖 43：分子篩（Zeolithe）上氚和放射性碳的聯合採樣

廢氣煙囪的旁路經過以下模組：

Aerosol filter:	separation of nongaseous radionuclides
Zeolithe cartridge 1:	pore size 300 pm, adsorption of H ₂ O and HTO
Zeolithe cartridge 2:	pore size 1000 pm, adsorption of CO ₂
Catalyst oven:	Pt on ceramic carrier at 600°C, ¹⁴ CH ₄ and HT are oxidized to ¹⁴ CO ₂ and H ₂ O or HTO respectively
Zeolithe cartridge 3:	pore size 300 pm, adsorption of the oxidized H ₂ O and HTO
Zeolithe cartridge 4:	pore size 1000 pm, adsorption of the resulting ¹⁴ CO ₂
Flow counter:	measuring of the volume throughput

透過蒸餾純化 HTO 的步驟等同於程序 2.2.1.9。

材料與設備

濾筒中的沸石分子篩

蒸餾裝置

碘化鈉溶液

Na₂CO₃（無水）

硫酸鈉溶液

硝酸銀溶液

液態閃爍液

程式

將氚飽和分子篩稱重並與 250mL 蒸餾水一起轉移至液態閃爍瓶中。

將瓶子搖晃 30 分鐘以進行同位素交換。

將一部分交換水(約 60mL)轉移至蒸餾裝置。

1mL NaI 溶液（碘保留載體）、1g 無水 Na₂CO₃（¹⁴C 保留載體）、1mL Na₂SO₃ 溶液（還原高價碘化合物）和 1mL AgNO₃ 溶液（碘化物沉澱）被添加。

樣品被定量蒸餾。

將 8mL 均質餾出物移入計數瓶中，並與 12mL 液態閃爍液混合。

測量樣品並校正數據以進行淬火。

評估

年排放氚活度 AE 的計算公式為：

$$A_E = A_P * \frac{D_K}{D_B} * \frac{1}{t} \quad [\text{Bq/a}]$$

墨盒的活性為

$$A_E = A_P * \frac{D_K}{D_B} * \frac{1}{t} \quad [\text{Bq/a}]$$

和

A_P =墨盒的活性(Bq)

D_K =煙囪吞吐量(m^3/h)

D_B =旁路吞吐量(m^3/h)

RN =淨速率 (次/分鐘)

ε =測量效率

GT =測量樣品的重量(2g)

G =添加水的重量 (250 克)

ΔGP =墨水匣重量的增加(g)

t =採樣時間 (以年為單位)

LLD 檢測下限：每批 1Bq (試劑盒)

2.7.3.2 放射性碳

介紹

最大能量 $E_{\beta \text{ max}}=156 \text{ keV}$ 的長壽命 $^{14}\text{C}(T_{1/2}=5730\text{a})$ 是由自然形成和核反應器中氮與中子($^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$)反應產生的。後者以 $^{14}\text{CO}_2$ 、 ^{14}CO 或甲烷的形式透過氣相釋放。根據 KTA1503，在德國，營運商必須對核電廠廢氣中排放的放射性碳進行平衡會計。為了富集和分離 $^{14}\text{CO}_2$ 氣體，根據上述程序使用 5M NaOH 或分子篩吸收 (圖 43)。

將飽和 $^{14}\text{CO}_2$ 筒加熱或用 HCl 處理。在所有情況下，呼出的 CO_2 在進一步處理之前都會被 NaOH 吸收。 CO_2 與 HCl 的散發過程以及 NaOH 的吸收過程的詳細資訊可以在 [BMU 2000]和[Möbius 1988]中找到。放射性碳(^{14}C)作為 CO_2 參與同化過程，因此轉移到生物循環。液態閃爍計數方法是生物材料中放射性碳和年齡測定最有效的計數方法。

材料與設備

I-/Cs+載體解決方案

水合肼

氯化銨溶液

1M BaCl₂ 溶液

玻璃過濾裝置

甲苯閃爍體和 1g Cab-O-Sil

超音波震槽 內部 14C 標準品

程式

將分析物溶液與 1mL I-/Cs+載體溶液混合。
加入 10ml 水合肼和 100ml NH₄Cl 溶液後，將樣品加熱至沸騰。
用 20mL 1M BaCl₂ 溶液沉澱碳酸鋇，並透過玻璃過濾裝置熱過濾(必須事先確定重量!)。
用熱蒸餾水、一些酒精和丙酮洗滌過濾器，然後在 120°C 下進一步乾燥 2 小時。
將過濾裝置進行秤重(BaCO₃ 產率)。將 1g 精細分散的沉澱物與 20mL 甲苯閃爍劑和 1g Cab-O-Sil 作為液態閃爍液混合。
劇烈搖晃直至均勻(超音波浴)後，液態閃爍計數器測量樣本。
淬滅校正必須透過添加內標來完成。

評估

測量的評估與氫類似；然而，必須考慮碳酸鹽的量。
年排放的 14C 活性 AE 計算如下：

$$A_E = A_P * \frac{DK}{DB} * \frac{1}{t} \quad [\text{Bq/a}]$$
$$A_P = \frac{RN * GG}{GT * \epsilon * \eta * 60} \quad [\text{Bq}]$$

墨盒的活性為

AP=墨盒的活性(Bq)
DK=煙囪吞吐量(m³/h)
DB=旁路吞吐量(m³/h)
RN=淨速率(次/分鐘)
ε=測量效率
η=化學產率(99%)
GG=BaCO₃ 產量(g)
GT=測量樣品的重量(g)
t=採樣時間(以年為單位)

LLD 檢測下限：每批 0.2Bq

2.7.4 透過刷卡檢測進行污染控制

介紹

根據 DIN ISO-7503-1 1990，在德國核設施中進行了擦拭測定(擦拭測試)，用於實驗室污染和洩漏控制。我們研究了以下用於液體閃爍測量的過濾材料：紙(馬切裡·內格爾)，纖維素混合酯(Schleicher & Schuell M7)，玻璃纖維(Whatman GF/A)和矩形聚苯乙烯片。

基於均質液態閃爍計數測量方法（溶解在聚苯乙烯上的樣品）的刷卡測定，測試具有以下優點：計數效率幾乎獨立於 β 能量，但能量非常低的 β 核種（ $<100\text{keV}$ ）除外。這與廣泛使用的正比計數器形成對比。此方法用於快速調查總 α 和 β 污染，例如在洩漏控制中。在我們的調查中，擦拭分析樣品是從具有淡黃色氧化表面的貧鈾（DU）穿透器中取得的。最近，報告了使用玻璃纖維盤進行 ^{63}Ni 擦拭測試的定量測定[Wolf 2017]。

材料與設備

聚苯乙烯片（ $4\times 1\times 0.1$ 公分）

液態閃爍液（例如 MaxiLight+、Toluene Scint）

具有 PSD 功能的液態閃爍計數器

程式

使用長方形聚苯乙烯片（ $4\times 1\times 0.1$ 公分），擦拭 100 平方公分的表面。

將聚苯乙烯片溶解在 10mL 有機混合物中，並透過具有 PSD 功能的液態閃爍計數器在 α 和 β 通道中作為均勻溶液進行測量。

過濾器已乾燥並沿著玻璃瓶的內壁滾動（圖 44）。

然後，將它們用有機相的液態閃爍液潤濕，並在液態閃爍計數器系統中以 α/β 辨別進行測量。少量的液態閃爍液（1 至 1.5mL）將過濾器固定在液態閃爍計數瓶上並最大限度地減少背景[Frenzel 等人。2002]。



圖 44：裝有 1.5mL 有機混合物的 20mL 液態閃爍計數瓶中的過濾材料（25mm）（由於過濾器僅被潤濕，因此它被固定在液態閃爍計數瓶內壁上的理想測量位置。） 2002 年

	Paper	Mixed ester	Glass fiber	Polystyrene
α -counting efficiency (%)	75	85	85	100
Background 47 mm (cpm)	0.2	< 0.1	0.9	< 0.1
Background 25 mm (cpm)	0.2	< 0.1	0.25	

表 8： ^{241}Am 的刷卡測定測量

評估

活性濃度 AC 按下式計算

	Paper	Mixed ester	Glass fiber	Polystyrene
α -counting efficiency (%)	75	85	85	100
Background 47 mm (cpm)	0.2	< 0.1	0.9	< 0.1
Background 25 mm (cpm)	0.2	< 0.1	0.25	

RM=測量速率(cps)

R_0 =背景率(cps)

ϵ =測量效率 (a 為 100 % , b 為 90 %)

h=刷卡收益率 (10%為保守值)

經典甲苯的液態閃爍液(120克茶+4克PPO+0.05克POPOP+1公升甲苯=「Bray」溶液)可立即溶解材料,而MaxiLight+和BetaPlate Scint需要更長的過夜儲存時間。

根據表8的測量值計算出,平均表面為100cm²的均質聚苯乙烯溶液的最小可偵測活性MDA<0.7±0.2mBq/cm²,玻璃纖維的最小可偵測活性MDA<3±1mBq/cm²。

計數效率是用移液到每個過濾器上的²⁴¹Am標準溶液測定的。計算基於2秒標準差,測量時間為300秒,擦拭面積為100cm²,並考慮0.1或10%的保守抑制因子。

檢測極限(MDA):

對於 α 發射體<0.002Bq/cm²

對於 β 發射體<0.02Bq/cm²

3 品質保證和不確定性計算

必須考慮的兩個最相關的品質參數是檢測極限和不確定性計算。檢測限定義了方法的能力以及可以測量的活性水平。與分析相關的不確定性分析提供了值離散度的測量,可以合理地歸因於被測量。它有助於理解該方法並檢測錯誤來源。

3.1 品質保證與不確定性預算簡介

分析中的品質保證是保證所用方法獲得的結果品質的關鍵方面。這意味著,所提出的方法必須在其開發過程中進行廣泛的驗證,以確保結果的有效性,確定其品質參數,同時也要檢測潛在的誤差來源。此外,在應用經過驗證的方法期間,必須進行定期檢查,以確保報告結果的真實性。在分析方法品質保證中執行的一些常見行動包括:定期分析對照樣品、參加實驗室間練習和能力驗證、參考證書材料分析、方法比較、空白樣品分析以及檢查儀器穩定性。

必須考慮的兩個最相關的品質參數是檢測極限和不確定性預算。檢測限定義方法的能力以及可以測量的活性水平。與分析相關的不確定性分析提供了值離散度的測量,可以合理地歸因於被測量。它有助於理解該方法並檢測錯誤來源。

從這個意義上說,本手冊中描述的程序中給出的不確定性分析和誤差來源的確定,已根據IAEA [De Regge 和 Fejgelj 2004]、EURACHEM [EURACHEM 2012] 和指南提出的建議進行了識別和量化。總不確定性預算的不確定性[JCGM 2008]。

透過氫提取以及透過鐳 RAD 盤測定鐳的方法在下面詳細驗證。檢測下限 LLD 已明確計算並作為一般範例提供。

3.2 液態閃爍計數方法光譜中的不確定度預算

不確定性成分的識別和量化是任何測量的關鍵部分。沒有不確定性預算的結果是不完整的且價值很低。即使前面的章節已經表明液態閃爍計數方法是一種有效且靈敏的計數方法，但仍必須考慮許多可能的變數。它們之間也部分相關，例如參見圖 46。這適用於經典實驗室操作，也適用於效率計算模型（TDCR、CIEMAT-NIST 等）。

對於空氣和水中天然放射性核素的測定，液態閃爍計數方法避免了複雜且耗時的樣品製備，從而避免像 α 能譜測定那樣因電解沉積而產生的故障。當使用移動設備作為原位方法時，可以避免樣本保存以及運送到實驗室期間的錯誤。因此，程序的整體不確定性仍然局限於採樣和測量本身。

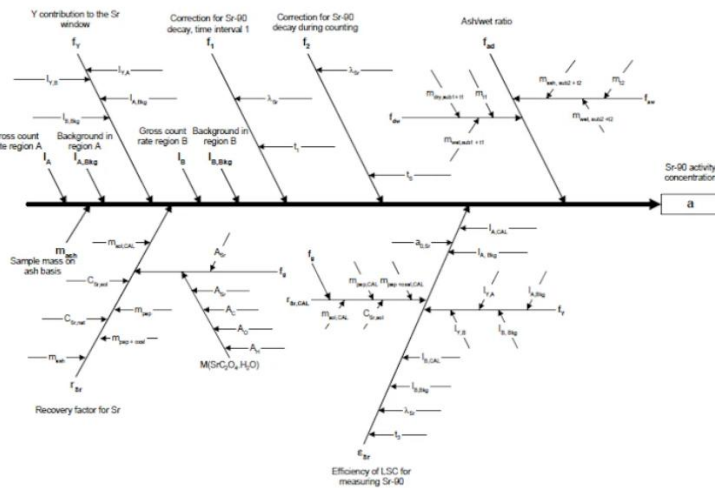


圖 46: 測定活性濃度的因果圖: 透過液態閃爍計數方法測定 ^{90}Sr 的例子 [Moreno 等人, 2017] 1999]

當化學分離步驟是樣品處理的一部分時，必須考慮產量計算的不確定性。產率計算可以基於質量測定、添加內標和/或 AAS 或 ICP-OES 測量。

對於基於液體閃爍計數的方法的不確定度預算，計算時必須考慮以下主要參數。相對標準不確定度的值取決於材料的品質和成分的数量。一些常見的參數被發現是

- uncertainty of weighing / volume of standards (pipetting error)	± 1 %
- uncertainty of weighing / volume of sample	± 1 %
- uncertainty of weighing for calibration of the balance	< 0.5 %
- uncertainty of cocktail volume	
through weighing	± 0.5 %
through volume measurement	± 2 %
- decay data of standards	± 2 %
- decay data of samples	± 1 %
- activity of the standards	± 1 - 2 %
- chemical recoveries	± 1 - 5 %
- statistical deviation of sample (2σ)	< 1 %
- statistical deviation of standard (2σ)	< 1 %
- statistical deviation of background (2σ)	< 1 %
- measuring efficiency in dependence of quenching (a)	± 2.5 %
- measuring efficiency in dependence of α/β-PSD (b)	
in organic phase	± 1 %
in aqueous phase	± 3 - 5 %
- measuring efficiency in dependence of channel setting (c)	± 1.5 %
- measuring efficiency (sum of single uncertainties a - c)	± 3 % (5%)

然而，應該考慮到，與這些變數相關的不確定性取決於值本身。因此，對於低重量、低計數率或低回收率，應該預期會有更高的不確定性。另一方面，某些參數即使具有較高的相對標準不確定性，也可能對組合不確定性產生較低的影響。這涉及樣品遠高於檢測限或化學回收率接近 100% 時的背景。估計不確定性時應遵循的步驟是：

指定被測量以及如何計算它
 識別不確定性的來源並將其列出
 量化與每個組件相關的不確定性

計算組合不確定性

與每個組件相關的不確定性的量化可以基於先前的數據、重複實驗、來自生產商的數據或透過近似值來完成。從這個意義上說，確定了兩種類型的不確定性評估：

A 類：基於一系列觀察結果的統計評估的評估方法

B 類：基於一組相對可靠的資訊的評估方法

使用誤差傳播定律計算組合不確定度。為了簡單起見，這裡的不確定性被認為是彼此獨立的。

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i)^2 \cdot u(x_i)^2}$$

其中，u(y) (或 U) 是綜合不確定性，u(xi)是單獨的 A 類或 B 類不確定性，ci 是敏感性因子。

因此，根據條件計算，液態閃爍計數方法測量的不確定度一般為 4%至 6%。

最近，蒙特卡羅模擬被引入作為計算個體或組合不確定性的一種方法。儘管這是一種高度複雜的方法，但有一些應用，例如「淬火」套件 [Cassette 2016]，可能有助於確定與液體閃爍中淬火校正相關的不確定性。

各種分析程序的不確定性評估的更詳細研究可以在 [Moreno 等人，2015] 中找到。1999] 關於透過液態閃爍計數方法測定鋁，參見 [Forte et al. 1999]。2006] 關於水中的 α 和 β 指數，以及 [De Regge and Fajgelj 2004] 和 [MARLAP 2004] 中關於不確定性考慮的一般提示。

標準不確定度的單一分量已量化如下：

- Uncertainty of weighing: by multiple weighing and manufacturer information
- Volume of pipetting: by multiple pipetting, weighing and manufacturer information
- Decay data: according to the literature data
- Counting statistical deviation: $(R)^{1/2}$
- Measuring efficiency: by using a standard solution and performing several replicate measurements under identical performance for the standard solution and the measuring sample
- Measuring efficiency in dependence of quenching: through quench correction curve.
- Recovery: by considering the combined uncertainty of the factors that affect its determination (i.e. weighing, solubility, pipetting, calibration curve in atomic absorption or ICP measurements, standards)
- Standard solutions: manufacturer information

對於總不確定度預算，如果無法避免或正確量化這些故障，則必須考慮作為主要誤差來源的採樣和樣品製備故障。

在 ^{222}Rn 測量的情況下，當使用 8mL 水樣本和 12mL 液態閃爍液混合物的幾何形狀時，液/液萃取過程中考慮 5% 的損失。如果液相總體積小於 20mL，氬氣損失可能會高很多。

不正確的校準，例如未考慮玻璃或塑膠瓶或對液態閃爍液的依賴，可能會導致高達 20% 的誤差。當忽略低和中淬火樣本的淬火校正時，可能會導致低能量 β 發射體出現高達 30% 的誤差，而中和高能量 β 發射體可能出現高達 15% 的誤差。當使用具有三個光電倍增管的 TDCR 時，此誤差可以減少（對於 3H 和介質淬火樣品小於 5%）。錯誤的 a/b-PSD 測量引起的誤差是由於未考慮 PLI 水平調整的猝滅效應（例如不同的鹽含量）或校準中使用的放射性核素（例如 ^{90}Sr 和 ^{241}Am ）與樣品中的放射性核素之間的差異造成的。在這種情況下，2 維或 3 維可視化圖將有助於識別和預防故障。

處理形成長期（例如 ^{226}Ra 和 ^{222}Rn ）或瞬態（ ^{232}U 作為標準）放射性平衡的放射性核種會產生進一步的不確定性。為了獲得正確的結果，需要仔細的向內生長校正（見 2.2.1.4.）。如果使用 ^{232}U 作為標準溶液（例如用於同位素稀釋分析），則定期分離內生子體核素是前提條件（另見第 2.2.2.1 章）。另一方面，當進行化學分離時，應透過在分離後立即對樣品進行計數或透過估計其對計數視窗的貢獻進行校正來避免子體放射性核種的向內生長（圖 47）。

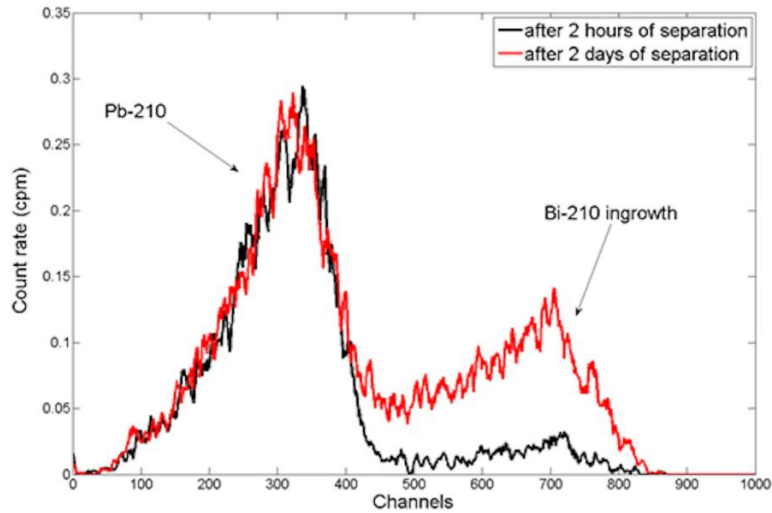


圖 47：分離後 2 小時和 2 天用 PS 樹脂測量的 ^{210}Pb 標準溶液的光譜（即 ^{210}Bi 向內生長）

3.3 檢測下限

如果僅考慮測量統計數據，則根據 EN25482 和 ISO11929 計算偵測下限(LLD)，如下所示：

$$\text{LLD} = [(k_{1-a}) + (k_{1-b})] \cdot [R_0/t_m + R_0/t_0]^{1/2}$$

If $a = b = 5\%$
 $(k_{1-a}) = (k_{1-b}) = 1.645$
 For same measuring time of sample and background $t_m = t_0$

$$\text{LLD} = 2 \cdot 1.645 \cdot (2 \cdot R_0/t)^{1/2}$$

為了確定最小可檢測活性(MDA)，計算中應考慮其他參數，如化學產率 η 、計數效率 ϵ 和分析樣品量(V_s)

$$\text{MDA} = \text{LLD} / \epsilon \cdot \eta \cdot V_s$$

背景對於 LLD 的計算起著重要作用。在計算 LLD 時考慮了以下背景計數率 (Triathler、HIDEX for PSD α 通道)：

在 α 通道中：

有機相 (小瓶：8ml 或更少) = 0.5 計數/小時 (0.00091s⁻¹/樣品)

有機相 (20ml 小瓶) = 2 次計數/小時 (0.0018s⁻¹/樣品)

水相 (凝膠) = 40 計數/小時 (0.0082s⁻¹/樣品)

嚴重淬滅的水相 (EDTA、草酸) = 120 計數/小時 (0.014s⁻¹/樣品)

在 β 通道中：

水相 (低水平液態閃爍計數器) = 300 次計數/小時 (0.022s⁻¹/樣品)

水相 (Triathler) = 150 次/分鐘 (0.123s⁻¹/樣品)

如果樣品體積等分析參數是恆定且已知的，則文本中分析程序的檢測限的數據優選地述

為 MDA。否則，檢測下限 LLD 將作為每個樣品的活性給出，而不考慮任何預濃縮步驟。對於所有計算，都考慮了樣品和背景計數率的一小時測量時間。從這個意義上說，應該評估背景重複性，以確認背景不確定性只能歸因於測量統計數據（即泊松分佈）。

3.4 方法評估與驗證

下面，根據 LLD、MDA 和不確定性預算評估兩個選定的程序。

226Ra 至 222Rn 向內生長（方法 2.2.1.4，24 小時儲存）

檢測下限

最小可檢測活性 MDA 透過 LLD 和背景計算，不考慮分析的不確定性

$$\text{MDA [Bq/L]} = \frac{\text{LLD}}{\epsilon} * f_v * f_{t1} * f_{t2}$$

其中 f_v 代表體積因子， f_{t1} 代表子體向內生長因子， f_{t2} 代表 Rn 萃取和平均測量時間之間的衰減因子。在透過氡內生長和 24 小時內生長儲存測定 226Ra 的過程中，計算 MDA 時必須考慮以下實驗參數：

$R_0=0.5$ 次/小時

$T=1$ 小時（樣品和背景的測量）

$\epsilon = 300\%$

$f_v=8/7 \times 1000/12$

$f_{t1}=1/(1-\exp(-24/92.16)) * \ln 2$

$f_{t2}=1/\exp(-3/92.16) * \ln 2$

$V=12$ 毫升

$\text{LLD}=2 * 1.645 * (2 * 0.5 / 602 * 602)^{1/2}$ ，每個樣本 $\text{LLD} = 0.00091 \text{ sec}^{-1}$

最低可檢測活性：

丙二醛 $[\text{Bq/L}] = 0.00091 / 3 * 95.2 * 6.06 * 1.02$

丙二醛 $= 0.178 \text{ Bq/L}$

不確定性分析

有幾個參數會影響分析的變異性。參數清單及其相對標準不確定度為：

-	Pipetting of water sample	0.5 %
-	Volume of organic cocktail	1 %
-	Decay data for ^{222}Rn ($T_{1/2}$)	1 %
-	Equilibrium condition (ingrowth and decay of ^{222}Rn)	1 %
-	Statistical deviation (sample and background 2σ)	2 %
-	Influence of quenching on measuring efficiency	not applicable
-	Influence of α/β -discrimination on the efficiency (27 % of total uncertainty)	4 %
-	Calibration error in total	2 %
-	Losses of Radon by emanation	4 %

假設不確定性參數相互獨立；因此，分析不確定度 U 或 $u(y)$ 的計算是透過誤差傳播定律（誤差平方和）來完成的，總分析不確定度： $U = 6.5 \%$

226Ra 通過 RAD 盤過濾器。

(a) EDTA 洗脫液的凝膠測量：

檢測下限

$$LLD=2*1.645*(2*120/602*602)^{1/2}=0.014\text{sec}^{-1} \text{ 每個樣本}$$

最低可檢測活性：

$$MDA[\text{Bq/L}]=(LLD/e*V)*ft=(0.014/(0.9*3)*1.02$$

$$MDA=5.3\text{mBq/L}$$

分析不確定性

以下不確定性參數影響分析：

-	Pipetting of water sample	0.5 %
-	Volume of organic cocktail	no influence
-	Decay data for ^{222}Rn ($T_{1/2}$)	1 %
-	Equilibrium condition (ingrowth and decay of ^{222}Rn)	1 %
-	Statistical deviation (sample and background 2σ)	2 %
-	Influence of quenching on measuring efficiency	not applicable
-	Influence of α/β -discrimination on measuring efficiency (39 % of the total uncertainty)	4 %
-	Loss of Radium by filtration: extraction yield (in absence of Ba and Pb)	2 %
-	elution yield (39 % of total uncertainty)	4 %

總分析不確定度：U=6.3%

備註：在沒有 ^{224}Ra 的情況下不受其他放射性核種的影響

(b)平衡後從 EDTA 洗脫液中萃取 ^{222}Rn (儲存>25 天)：

檢測下限(LLD)

以 ^{222}Rn 平衡後 (>25 天, <1%誤差), LLD 計算公式如下：

每個樣本的 $LLD=0.00091\text{sec}^{-1}$ (參見 ^{226}Ra)

最低可檢測活性

$$MDA[\text{Bq/L}]=(LLD/e*V)*ft=(0.00091/(3*3)*1*1.02$$

$$\text{丙二醛}=0.1\text{mBq/L}$$

此方法因發射(4%)和持續平衡造成的 Rn 損失而產生的額外不確定性透過有機相校準的較低不確定性 (無猝滅和更好的 PSD) 得到補償。

備註

本網站, Hidex.com 以及有關液體閃爍 (LS) 的資訊均源自「液體閃爍 - 測量程序、新發展」手冊。它包含應用這種現代測量技術的最重要的當代放射分析程序。此外, 它也可作為液體閃爍測定放射性同位素的手冊。描述了這方面的新進展, 重點介紹了最近在另外兩本手冊中發表的有關天然放射性核素的研究工作。它也被刊登在「液體閃爍光譜國際會議」LSC2001、2005、2008、2010、2013 和 2017 的論文集上。作者, DGFS e.V.與卡爾斯魯厄理工學院 KIT 不承擔任何損害賠償責任。

A large, light blue watermark consisting of the letters 'UteK' in a bold, sans-serif font is centered on the page. The letters are slightly pixelated and have a soft, semi-transparent appearance.