

71-2 型粮仓温湿计检验记录表(摘录)

仓号	品种	粮温	检验 部位	测量 形式	水分 (%)			温度 (°C)			备注
					105°C 烘箱法	粮仓 温湿计	误差 (+,-)	水银 温度计	粮仓 温湿计	误差 (+,-)	
4	玉米	20	中	插入	15.45	15.32	-0.13	20	19.7	-0.3	
4	”	20		取样	15.45	15.45		20	20		
13	”	18.5	上	插入	13.34	13.58	+0.24	19	18.5	-0.5	
2	”	15		取样	15.38	15.22	-0.16	15	15.5	+0.5	
5	红粮	19	上	插入	14.39	14.05	-0.34	19	19.5	+0.5	
5	”	19		取样	19.62	19.7	+0.08	18.5	19	+0.5	
圆四 3	”	18.5	中	遥测	14.69	14.3	-0.39	18.5	18.5		
1	”	14	下	插入	14.33	13.98	-0.35	13.7	14	+0.3	
3	谷子	16.5		取样	13.36	13.05	-0.31	16.5	16.5		
3	”	14	上	插入	12.87	13.4	+0.53	13.7	14	+0.3	
圆四 9	”	16.5	中	遥测	12.9	13	+0.1	16.5	16.5		
1	小麦	8	中	插入	13.62	13.8	+0.18	8	7.7	-0.3	
6	”	13.5	上	”	11.4	11.65	+0.25	13.5	13.5		
8	”	17		取样	11.28	11.15	-0.13	17.2	17	-0.2	
圆四 7	”	16.5	下	遥测	11.28	10.85	-0.43	16.5	16.5		
12	大米	18		取样	16.6	16.3	-0.3	17.7	18	+0.3	
12	”	22		”	16.08	16.2	+0.12	21.5	22	+0.5	
1	稻谷	15	中	插入	15.38	14.9	-0.48	15	15		
3	”	18.5	下	”	17.17	16.75	-0.42	19	18.5	-0.5	
3	”	18.5		取样	18.23	18.1	-0.13	18.5	18.5		

放射性同位素荧光分析法测铅

张家骅 张达明 李玉君 冯天碧 胡序胜

(上海原子核研究所)

放射性同位素检测仪表是原子能技术在国民经济中应用的重要领域。除了使用较早的厚度计、密度计、物位计、流量计、湿度计、真空计、继电器等之外,近年来,以放射性同位素作为激发源的荧光分析仪,在物质成份的分析方面也应用得愈来愈多。我们上海原子核研究所近年来在这方面也做了一点工作。下面就对这种仪器的原理、特点作一些简要的介绍。

一 原理及装置

当原子受到合适的初级射线源激发,会发出具有某些特征能量值的X射线(此种次级射线即称为荧光)。由于特征X射线的能量取决于该元素的原子结构,因此测得某特征X射线的能量就可作该元素的定性分析。又由于特征X射线的强度依赖于该元素的含量,因此测得其强度就可作定量分析。

如果上述的初级射线源为X光管,那么仪器就是人们比较熟知的“X射线荧光分析谱仪”;而如果使用的初级射线源为一合适的放射性同位素源,那就成为我们所要讨论的仪器。

图1为放射性同位素荧光分析仪的示意图。以下,结合我们的工作将各部分逐一简介。

1. 放射源

考虑到我们需加分析的主要元素为铅,而分析铅的K系谱线较L系谱线更为优越(荧光产额较高,受基体不匀性的影响较小),故选用国内用回旋加速器生产的 ^{60}Co 源(半衰期270天,主要用其122 keV的 γ 射线)。该源原为液体,再自制成密封的固体小圆柱状,容器为不锈钢。制好不久,用相对测量法定出其强度约为13毫居里,至今已近两年,尚可使用。由于 ^{60}Co 的生产较难,价格较高,我们也曾使用过 ^{137}Cs 源(半衰

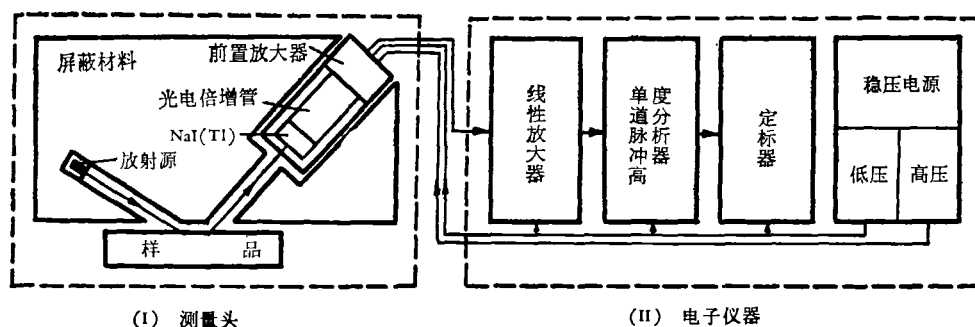


图1 放射性同位素荧光分析仪示意图

期33天,主要用其145 keV的 γ 射线),在几何装置略有不同的情况下做过实验,发现测铅时, 10^{-4} g/g的探测极限仍可达到。该源最大的缺点是半衰期太短,对因放射源衰变而引起的计数率逐渐减少必须不断进行修正,且隔不长时间就须换源;不过其造价低廉,在某些日常分析中估计仍不失为是一种较合适的源。

2. 测量头的几何布置

测量头由放射源、待测样品及其容器、探头和屏蔽材料等组成。它们之间的几何布置可有环状源式、中心源-井型晶体式以及散射式等。前二者的突出优点是可获得高计数率,样品可以较小,但样品与源-探测器系统之间的距离对计数率的影响较大,而且工艺上比较复杂。我们采用较简单的直接散射式,准直孔道之夹角选为 110° ,这是从既能区分开铅的K系特征X射线与一次康普顿散射线,又使得康普顿散射率较小而综合考虑的结果。屏蔽材料一般采用较高原子序数的元素;因我们所测的元素就是铅,故采用纯度极高的精锡。

3. 探测器

由于铅的原子序数较高,且所测量的是其K系谱线,能量较高,故在我们前阶段的工作中,采用闪烁计数器:NaI(Tl)晶体 $\phi 35 \times 35$ mm,光电倍增管GDB-10型。为了扩大所分析的元素的范围,现我们除准备使用适用性较广的 Am^{241} 等放射源之外,还准备在不久使用充氙的、带有铍窗的正比计数管和半导体探测器;后者由于有良好的分辨率,分析低原子序数元素更为有效。

4. 关于能量选择

因为样品及屏蔽物中含有多种元素,所以一经放射源激发就会打出许多种属于不同元素的特征X射线,而且初级射线及荧光在样品(及其容器)、屏蔽物上会有许多散射,探头本身又有噪声,这样,由探头输出的讯号其能谱是极为复杂的。在放射性同位素荧光

分析仪中,由于源的强度有限,一般不允许采用分光法进行波长色散(如象X射线荧光分析谱仪中所用的那样),而只能采用所谓“能量色散”的办法。要实现这种能量选择,在物理方法上,一般是使用“平衡过滤片”;在电子学方法上,则一般是使用单道或多道的脉冲高度分析器。在实验工作初期,我们同时使用了这两种方法。在此先谈使用平衡过滤片的方法。针对着所分析的元素为铅,由于铅的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 两条谱线(是铅的K系谱线中强度最大的两条)的能量分别为74.957 keV和72.794 keV,所以自然地选用了铍-铍平衡过滤片对。铍、铍的K壳层吸收限能量分别为71.662 keV和76.097 keV,可分别用作吸收过滤片和穿过滤片。过滤片的制作方法是将这两种金属的细粉末分别与某种塑料均匀混合,再进行热压而成。后来我们考虑到用 Co^{57} 源时在14keV至122keV之间并无别的干扰谱线,所分析样品又是低、中原子序数基体中的重元素铅,几乎没有近邻的干扰元素,又加上使用平衡过滤片亦有一定的缺点(主要是:调平衡比较困难、计数率受到损失、误差源增加——过滤片本身荧光的影响以及需进行二次计数等),所以在进行了一段试验之后就不再采用此法而只用电子学的方法进行能量选择,其结果似乎不见得比使用平衡过滤片差。但在以后若要扩大元素分析范围,分析较低原子序数的元素,或在干扰较多的情况下,那么,平衡过滤片恐怕就是必需采用的了。

5. 电子仪器

主要为探头讯号的前置放大、紧接着的线性放大、单道脉冲高度分析器、定标器、电源诸部分。我们所用仪器全部用国产元件自制,系晶体管化。单道脉冲高度分析器的作用就是专把代表铅的特定能区(74 keV附近)内的讯号挑选出来以便输入到下面的记录-显示装置。定标器作为记录-显示装置,在荧光分析中是最常用的,我们前阶段的工作即是使用有六位数字显示,又有可调的定时装置的晶体管十进位定标器。如果是作为专门的分析装置,以后也不难设计成表头显示或数字显示的“含量计”。

6. 能谱的稳定

荧光分析对于探头工作的稳定性要求甚高,因为如高压电源或光电倍增管本身工作不稳定,将引起能谱的漂移,从而直接影响到分析的灵敏度与准确度.高压电源的稳定主要取决于线路设计;此外,我们还对另一种稳定光电倍增管增益的方法进行了实验,初步得到了较满意的结果.这种方法就是采用稳定的小放射源同时照射闪烁晶体以实现反馈式的高压自动调节.这种稳定方式实际上可以抑制高压电源及光电倍增管本身所引起的总的漂移,从而使能谱得到稳定.在前阶段的工作中,我们发现在采用较好的高压稳压电源的情况下,即使不采用任何其它措施而只在探头前加上一定材料制成的补偿片,也可对不大的漂移起相当好的抑制补偿作用.这种“补偿片”的作用主要是使探头接收到的能谱形状得到一定的“改造”,与“平衡过滤片”的作用不完全相同.但因这一问题所涉及内容过于专门,故在此不再详述.图2为从多道脉冲高度分析器的荧光屏上描下的能谱曲线.

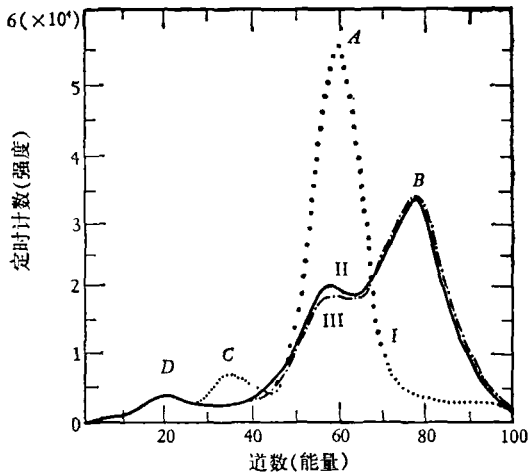


图2 从多道脉冲高度分析器的荧光屏上描下的能谱曲线
I——纯铅样品谱 II——含铅千分之一的花岗石粉末压块样品谱 III——不含铅的花岗石粉末压块样品谱
A. 铅的K系特征X射线峰 B. Co^{57} 初级辐射的散射峰
C. 峰A的碘逃逸峰 D. 锡的K系特征X射线峰

二、应用情况

我们测定过含铅的松散粉末、块状的粉末压实物及含铅水溶液等样品,用过 Co^{57} 和 Ce^{141} 源.现以用 Co^{57} 源测粉末压实物中的铅为例来说明此种仪器的应用.

由于样品的受照表面的情况对于分析的影响很大,故必须对样品施加一种可以重复的表面处理,对块状的粉末压实物就是把一定重量的样品粉末掺入少量

的粘合剂,然后放在一定大小的模子里进行固定压力的压制.样品制成后,就可置于固定的容器内,在选定了的仪器工作条件下对样品逐个地进行定时计数.图3就是我们用人工方法配制的含铅标准样品的校准曲线(1973.11.9.测,数据见表1).有了这种曲线,那么对于一个含铅量未知而基体又相同的待测样品而言,就可以通过一次测定再对照校准曲线而立即得知其含铅量.如待测样品的基体变化甚大,则通常要采用专门的办法来克服因基体不同而造成的误差,在此不再赘述.

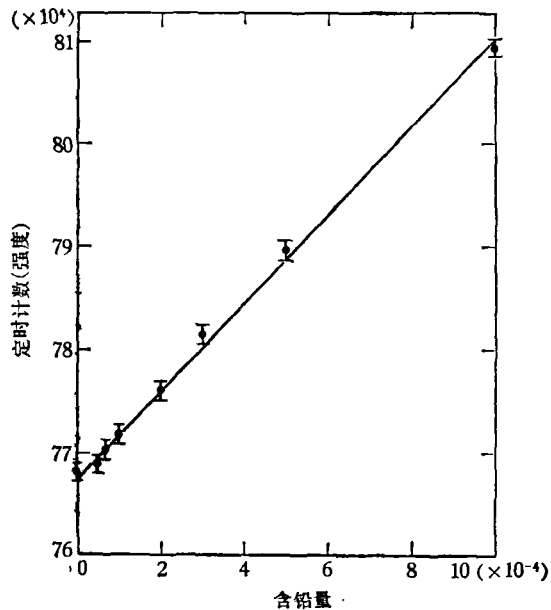


图3 人工配制的含铅粉末样品的强度-含量曲线

表1 含铅标样的某次测试

样品含铅量 (g/g)	定时计数(五分钟)
5×10^{-5}	768877
7×10^{-5}	770184
1×10^{-4}	771820
2×10^{-4}	776085
3×10^{-4}	781607
5×10^{-4}	789991
1×10^{-3}	809717
0	768015

1. 误差

前面已经讲到,测试条件的稳定十分重要.在测试条件稳定的情况下,可以认为荧光分析的准确度接近于精密度,而精密度的求得则可根据简单的统计理论.

由于在总计数为 N 的单次定时测量中,标准偏差 $\sigma = \sqrt{N}$,而代表某元素含量的净强度又是峰强度与

本底(“零样品”)强度之差。根据方差叠加原理,净强度的标准偏差 σ_d 与峰强度的标准偏差 σ_p 、本底强度的标准偏差 σ_b 的关系式为

$$\sigma_d = \sqrt{\sigma_p^2 + \sigma_b^2} = \sqrt{N_p + N_b}, \quad (1)$$

而相对标准偏差则为

$$\varepsilon_d = \frac{\sigma_d}{N_p - N_b} \times 100\% = \frac{\sqrt{N_p + N_b}}{N_p - N_b} \times 100\% \quad (2)$$

以图2中含铅量 1×10^{-4} g/g的标准样品为例,因为 $N_p = 771820$, $N_b = 768015$,根据(1)、(2)二式,可得

$$\sigma_d = 1241, \quad \varepsilon_d = 32.6\%.$$

如此确定的是标准样品的精密度,至于确定待测样品的精密度,可用相似的办法,由标准样品的方差及待测样品的方差确定之。

至于要最终确定整个测量的精密度,当然还须把仪器本身的不稳定因素(能谱的稳定性、各种系统误差等)和样品误差等等全部考虑进去,进行误差的叠加。

2. 探测极限

假如把比本底强度大 $3\sigma_b$ 的峰强度作为探测极限(即极限灵敏度),那么,从图3可知,在我们上述的工作中,可认为对铅的探测极限已达到 1×10^{-4} g/g。在以前用松散粉末样品进行实验时,也曾达到过这样的探测极限。

3. 校准曲线的线性度

我们对于最低含铅量为 5×10^{-3} g/g至最高含铅量为 5×10^{-2} g/g的一整套块状的粉末压实的标准样品进行了校准测试,发现了在较低含量时线性度较好(如图2),而在更高的含量下,“含量(横轴)-强度(纵轴)”曲线的斜率随含量增加而逐渐减小,这主要由基体吸收效应所造成。因为被分析元素铅的原子序数较

高,而基体的平均原子序数要比它低得多,故出现这样形状的校准曲线是不出所料的。

也正因为校准曲线一般地都不呈线性,又加上放射源的不断衰变(特别是对于半衰期不太长的放射性同位素源)以及每次开启仪器的不完全重复性等原因,所以不可能有一个一劳永逸的校准曲线。在日常分析中,实际上需要每天都进行校准。

三、此类仪器的简单评价

放射性同位素荧光分析仪在国际上出现的时间还不长,真正商品仪器的使用还不到十年,但其应用有不断增长的趋势,这是由于它所具有的以下几个突出优点所决定的:

1. 应用的广泛性:主要是指能分析的元素范围、样品的物理状态、分析的含量范围等方面的广泛性;
2. 样品在分析时是无损的:这一优点当时显得十分可贵,比如可分析活体组织中的某些微量元素,故国外已有用此类仪器诊断癌症的尝试;
3. 分析程序简便,大大节省分析时间,如果制成专用设备,专门分析某一类样品中的一两种特定元素,则尤为适宜;
4. 与X光管激发的荧光分析仪相比,还有廉价、轻便、初级源能谱单纯、强度稳定等特点;
5. 各项分析指标(灵敏度、准确度、精密度等)也可达到较高的水平,特别是在采取了某些有效措施之后。

当然,这类仪器的某些指标还不如其它的分析方法,某些技术上的问题也比较特殊(比如源的获取与制备、高分辨率探测器和平衡过滤片的制作等),但我们相信,在不久的将来,同位素应用的这一新领域在国民经济中必将发挥更大的作用。

(上接第90页)

得更为露骨:“人们不能在引入现代物理学仪器的同时,而或不早或晚地引入它的哲学精神,而这种哲学精神,当它一旦掌握了受过科学训练的青年,就将推翻对家族和种族的陈腐的道德忠诚。”(第2页)这就是说,帝国主义国家在向发展中国家的知识青年输出现代物理学知识的同时,还要输出现代“物理学的”唯心主义,以此来腐蚀亚、非、拉国家的知识青年,动摇他们反对新老殖民主义的革命意志。这使我们联想起另一个现代“物理学的”唯心主义者、美国物理学家马格脑(H. Margenau)在十多年前说过的一句类似的话:“我们应当把西方科学的逻辑中每一个可利用的理论元素都铸成发亮的武器,并把它编到意识形态的斗争中去。”¹⁾奇文共欣赏,疑义相与析,海森堡和马格脑从反面告诉了我们,我们在吸取西方现代科学技术中有用的成果的同时,必须保持清醒的头脑,运用马克思主义的批

判的武器,积极参加意识形态领域的阶级斗争。

伟大的列宁曾经教导我们:“任何自然科学,任何唯物主义,如果没有充分可靠的哲学论据,是无法对资产阶级思想的侵袭和资产阶级世界观的复辟坚持斗争的。为了坚持这个斗争,为了把它进行到底并取得完全胜利,自然科学家就应该做一个现代唯物主义者,做一个以马克思为代表的唯物主义的自觉拥护者,也就是说应当做一个辩证唯物主义者。”²⁾我们一定要认真学习马列著作和毛主席著作,坚持辩证唯物论和历史唯物论,反对唯心论和形而上学,不断改造世界观,努力提高阶级斗争和路线斗争的觉悟,对海森堡之流的资产阶级思想的侵袭进行坚决的抵制和斗争。

1) 马格脑,《展望—现代科学的哲学远景》英文版,(1961),35.

2) 《列宁选集》第四卷,人民出版社,(1972),608—609.