

# 液闪TDCR方法测量<sup>55</sup>Fe核素活度

刘浩然<sup>1,2</sup> 周倩倩<sup>2</sup> 梁珺成<sup>2</sup> 袁大庆<sup>1</sup>

1(中国原子能科学研究院 北京 102413)

2(中国计量科学研究院 北京 100029)

**摘要** 为准确测量<sup>55</sup>Fe核素活度,本研究采用液闪三双符合比(Triple-to-double Coincidence Ratio, TDCR)方法,首先根据<sup>55</sup>Fe的核衰变与原子壳层数据,应用随机原子重排模型计算得到<sup>55</sup>Fe在闪烁液中的电子沉积谱,其次基于自由参数模型计算单能电子在液闪中的计数效率,然后对所有沉积电子的效率进行求和得到<sup>55</sup>Fe的总效率曲线,最后通过实验测量TDCR值,并结合总效率曲线导出实验计数效率,从而实现<sup>55</sup>Fe活度的绝对测量。实验观测到光电倍增管(Photomultiplier Tube, PMT)量子效率非对称效应,各样品的修正因子在1.001~1.005之间。<sup>55</sup>Fe比活度测量结果为94.15 kBq·g<sup>-1</sup>,相对标准不确定度为0.45%。结果表明:液闪TDCR方法测量<sup>55</sup>Fe可得到较低的相对标准不确定度。液体闪烁计数器对<sup>55</sup>Fe具有较高的探测效率,两管符合逻辑相加效率达到63%以上。考虑PMT量子效率非对称修正后,得到了更一致的结果。

**关键词** 放射性核素计量, <sup>55</sup>Fe, 液体闪烁计数, 液闪三双符合比

中图分类号 TL84

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.010501

## Activity measurement of <sup>55</sup>Fe using the liquid scintillation TDCR method

LIU Haoran<sup>1,2</sup> ZHOU Qianqian<sup>2</sup> LIANG Juncheng<sup>2</sup> YUAN Daqing<sup>1</sup>

1(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

2(National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

**Abstract** [Background] <sup>55</sup>Fe is a low-energy radionuclide that is difficult to measure and decays to a ground state of <sup>55</sup>Mn through pure electron capture (EC), accompanied by the emission of Auger electrons and low-energy X-ray. As iron is the main component of nuclear reactor building materials, significant amounts of <sup>55</sup>Fe have been produced in nuclear reactors and other neutron-producing nuclear facilities. [Purpose] This study aims to develop an <sup>55</sup>Fe nuclide standard through the absolute measurement of <sup>55</sup>Fe activity and provides activity traceability services for <sup>55</sup>Fe measuring instruments to ensure the accuracy and consistency of the measurement results of calibration instruments. [Methods] The liquid scintillation triple-to-double coincidence ratio (TDCR) method was applied to determining the activity of <sup>55</sup>Fe. First, based on nuclear and atomic data of <sup>55</sup>Fe, the electron deposition spectrum of <sup>55</sup>Fe in a scintillator was calculated using a random atomic rearrangement model. Second, the counting efficiency of single-energy electron was computed based on the free parameter model. The total efficiency curve of <sup>55</sup>Fe was then obtained by summing the efficiency of all deposited electrons. Finally, the experimental counting efficiency was derived by measuring the TDCR value and combining it with the total efficiency curve to realize an absolute measurement of <sup>55</sup>Fe activity. [Results] The experimental results show that correction factors for the asymmetric effect of photomultiplier tube (PMT) quantum efficiency obtained on test samples are between 1.001 and 1.005. The

第一作者: 刘浩然, 男, 1986年出生, 2012年于中国原子能科学研究院获硕士学位, 现为博士研究生, 研究领域为放射性核素计量

通信作者: 袁大庆, E-mail: [yuandq@ciae.ac.cn](mailto:yuandq@ciae.ac.cn)

收稿日期: 2022-09-26, 修回日期: 2022-11-15

First author: LIU Haoran, male, born in 1986, graduated from China Institute of Atomic Energy with a master's degree in 2012, doctoral student, focusing on radionuclide metrology

Corresponding author: YUAN Daqing, E-mail: [yuandq@ciae.ac.cn](mailto:yuandq@ciae.ac.cn)

Received date: 2022-09-26, revised date: 2022-11-15

measured specific activity of  $^{55}\text{Fe}$  is  $94.15 \text{ kBq} \cdot \text{g}^{-1}$  with a relative standard uncertainty of 0.45%. Experimental efficiency is better than 63% for double coincidence logic sum of liquid scintillation counter. **[Conclusions]** This study demonstrates that low relative standard uncertainty of  $^{55}\text{Fe}$  activity could be achieved using the liquid scintillation TDCR method with high detection efficiency, and more consistent measurement results can be obtained after applying the asymmetry correction of PMT quantum efficiency.

**Key words** Radionuclide metrology,  $^{55}\text{Fe}$ , Liquid scintillation counting, Triple-to-double coincidence ratio (TDCR)

$^{55}\text{Fe}$ 主要由两种稳定铁同位素( $^{54}\text{Fe}$ 和 $^{56}\text{Fe}$ )的中子活化反应产生,分别为 $^{54}\text{Fe}(n, \gamma)^{55}\text{Fe}$ 和 $^{56}\text{Fe}(n, 2n)^{55}\text{Fe}$ 反应。由于铁是核反应堆建筑材料的主要成分,因此,在核反应堆和其他产生中子的核设施或装置中会产生大量的 $^{55}\text{Fe}$ 。环境中的 $^{55}\text{Fe}$ 主要来源为核反应堆放射性流出物的释放以及大气核武器试验。核事故、核后处理厂、放射化学和放射性标记实验室也可能向环境释放一定量的 $^{55}\text{Fe}$ <sup>[1]</sup>。因此,对核设施及其排放中放射性的监测,通常需要测定 $^{55}\text{Fe}$ 活度<sup>[2]</sup>。在核设施退役过程中,为估计材料的放射性总量,也需要测量包括 $^{55}\text{Fe}$ 在内的多种放射性核素的活度<sup>[3-5]</sup>。此外, $^{55}\text{Fe}$ 标准源常被用于低能X射线探测器的能量和效率刻度<sup>[6-7]</sup>。上述应用均需要准确的 $^{55}\text{Fe}$ 核素活度标准,用于仪器刻度,保证仪器测量量值的准确一致。为研制 $^{55}\text{Fe}$ 标准,需准确测量 $^{55}\text{Fe}$ 核素活度。

$^{55}\text{Fe}$ 为低能、难测放射性核素<sup>[3,8-9]</sup>,通过纯电子俘获(Electron Capture, EC)衰变,至 $^{55}\text{Mn}$ 基态,伴随发射俄歇电子和低能X射线。对于 $^{55}\text{Fe}$ 的活度测量,可采用X射线探测器、流气正比计数器(Proportional Counter, PC)或液体闪烁计数器(Liquid Scintillation Counter, LSC)<sup>[1,10-11]</sup>。其中X射线探测器测量依赖于刻度标准,无法实现对 $^{55}\text{Fe}$ 活度的绝对(直接)测量。PC和LSC可用于 $^{55}\text{Fe}$ 活度

绝对测量,但PC的计数效率通常低于10%,测量结果的不确定度较高。而LSC测量具有 $4\pi$ 立体角探测几何,样品无自吸收等特点,对 $^{55}\text{Fe}$ 计数效率可达50%以上,更适合于 $^{55}\text{Fe}$ 活度的高准确度测量。

本研究采用自主设计的液闪三双符合比(Triple-to-double Coincidence Ratio, TDCR)计数器,结合TDCR效率计算方法<sup>[12-13]</sup>,并对光电倍增管(Photomultiplier Tube, PMT)量子效率非对称效应进行修正<sup>[14]</sup>,从而实现 $^{55}\text{Fe}$ 核素活度的高准确度测量。

## 1 仪器与方法

### 1.1 液闪TDCR计数器

液闪TDCR计数器由光收集暗室和光电倍增管等部件组成。光收集暗室为圆柱状,由聚四氟乙烯材料制成,光室侧面开有三个孔用于放置PMT,其中任意两个孔之间的夹角为 $120^\circ$ ,分布在同一水平面上。PMT选用英国ET公司的9235QB型。光收集室顶部开孔用于放入和取出液体闪烁样品,并由聚四氟乙烯塞封闭。此外,为了进一步避免光泄漏,光收集室被整体封闭在由铝合金制成的正六边形外壳中。液闪TDCR计数器系统框图如图1所示。

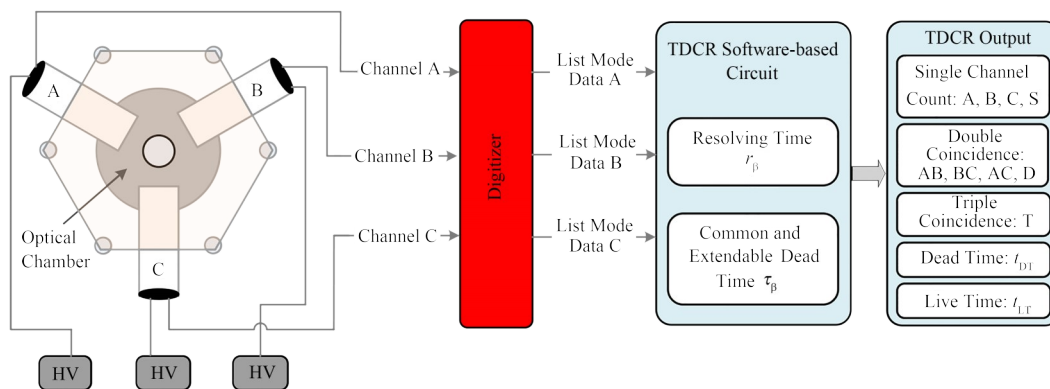


图1 液闪TDCR计数器框图  
Fig.1 Diagram of liquid scintillation TDCR counter

液闪TDCR计数器输出3路脉冲信号,通过通道A、B和C输入到数据采集单元。数据采集单元选用意大利CAEN公司DT 5730数字化仪(500 MHz

采样率,14位分辨),对脉冲信号进行高速数字化采集,应用数字脉冲处理(Digital Pulse Processing, DPP)技术,提取脉冲特征信息(包括脉冲幅度、到达

时间等),并存储为列表模式(即逐事件获取和存储数据)文件中,用于后续离线分析。

信号处理部分,应用自主开发的 TDCR 信号处理软件,即 TDCR 软件电路<sup>[15]</sup>,对脉冲信号时间戳施加扩展型公共死时间和符合分辨时间,并进行符合计数和死时间计算。该信号处理逻辑与法国亨利贝克勒尔国家实验室(Laboratoire National Henri Becquerel, LNHB)开发的 MAC3 符合模块类似<sup>[16]</sup>。经过 TDCR 信号处理,输出单路计数(记为 A、B、C)、单路逻辑相加计数(记为 S)、两重符合计数(记为 AB、BC、CA)、两重符合逻辑相加计数(记为 D)和三重符合计数(记为 T)。此外,还输出总死时间  $t_{DT}$  和总活时间  $t_{LT}$ 。

## 1.2 测量方法

### 1.2.1 概述

本研究采用液闪 TDCR 方法,首先根据  $^{55}\text{Fe}$  的核衰变与原子壳层数据,通过随机原子重排模型计算得到  $^{55}\text{Fe}$  在闪烁液中的电子沉积谱,然后基于自由参数模型<sup>[17]</sup>对所有沉积电子的效率进行求和,得到  $^{55}\text{Fe}$  的效率曲线,并对 PMT 量子效率非对称进行修正,从而实现  $^{55}\text{Fe}$  核素活度的准确测量。

### 1.2.2 TDCR 方法原理

TDCR 方法是一种活度绝对(直接)测量方法,已成功应用于许多放射性核素的标准化<sup>[13]</sup>。该方法需要使用带有 3 个 PMT 的液闪计数器,即液闪 TDCR 计数器。一方面通过实验测量得到三重符合计数率  $R_T$  和两重符合逻辑相加计数率  $R_D$ ,另一方面,基于自由参数模型,理论计算得到相应的三重符合效率  $\varepsilon_T(\lambda)$  和两重符合逻辑相加效率  $\varepsilon_D(\lambda)$ ,其中,  $\lambda$  表示自由参数,定义为 PMT 的光阴极处产生单个光电子所需的粒子能量。最后,对于大量随机事件,三重符合计数率与两重符合计数率之比  $R_T/R_D$  趋于计数效率之比  $\varepsilon_T(\lambda)/\varepsilon_D(\lambda)$ ,该比值定义为 TDCR,见式(1):

$$\frac{\varepsilon_T(\lambda)}{\varepsilon_D(\lambda)} = \frac{R_T}{R_D} \equiv \text{TDCR} \quad (1)$$

通过求解上述方程,给出自由参数  $\lambda$  值,即可计算得到相应的计数效率  $\varepsilon_D(\lambda)$ (或  $\varepsilon_T(\lambda)$ ),然后通过式(2)可以计算得到样品比活度:

$$A_m = \frac{R_D}{\varepsilon_D(\lambda) \cdot m} = \frac{R_T}{\varepsilon_T(\lambda) \cdot m} \quad (2)$$

式中:  $A_m$  表示比活度,  $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $m$  表示样品质量,  $\text{g}$ 。

TDCR 方法计算核素的计数效率,需要精确计算闪烁体吸收的电子谱,包括直接由放射性衰变而发射的电子(例如  $\beta$  射线、俄歇电子、Coster-Kronig

(C-K)电子)的贡献,以及闪烁液和光子(X射线或  $\gamma$  射线)相互作用产生的次级电子(例如光电子、康普顿电子等)的贡献。

### 1.2.3 $^{55}\text{Fe}$ 衰变纲图与电子沉积谱计算

$^{55}\text{Fe}$  为纯 EC 衰变核素,半衰期为 2.744(9) 年,包含两个 EC 跃迁分支,衰变纲图如图 1 所示<sup>[18]</sup>。其中,跃迁至  $^{55}\text{Mn}$  的 126 keV 激发态能级的概率约为  $10^{-9}$ ,在测量中可忽略。因此,可以简化认为  $^{55}\text{Fe}$  以 100% 概率跃迁至  $^{55}\text{Mn}$  基态。

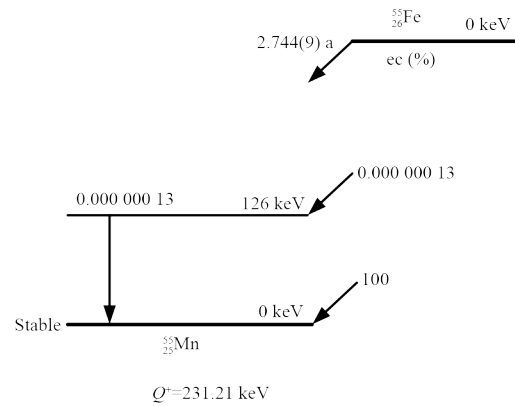


图2  $^{55}\text{Fe}$  衰变纲图  
Fig.2 Decay scheme of  $^{55}\text{Fe}$

在本研究中,  $^{55}\text{Fe}$  的电子沉积谱使用 MICELLE 2 程序<sup>[19-20]</sup>计算。MICELLE 2 程序应用随机模型模拟 EC 衰变后的原子重排过程,模型中考虑了 K、L、M、N、O 原子壳层及其子壳层的重排路径及概率,得到 EC 衰变后在闪烁液中的电子沉积谱(电子能量及概率)。该电子谱包括 EC 衰变直接发射的俄歇电子和 C-K 电子,以及 EC 衰变发射的 X 射线与闪烁液相互作用,产生的次级电子(光电子、康普顿电子)。其中, X 射线在闪烁液中的吸收概率由蒙特卡罗模拟得到。此外,由于 X 射线与闪烁液的相互作用取决于闪烁液的原子组成,模型中还考虑了闪烁液的原子组成百分比及相互作用截面。

$^{55}\text{Fe}$  的电子谱计算需用到  $^{55}\text{Fe}$  的核衰变数据和子核  $^{55}\text{Mn}$  的原子壳层数据。 $^{55}\text{Fe}$  的核衰变数据主要包括 EC 跃迁概率、 $\gamma$  跃迁概率及内转换系数。其中  $\gamma$  跃迁概率约为  $10^{-9}$ <sup>[18]</sup>,可忽略。EC 跃迁概率采用最新的 EC 衰变高精度计算结果<sup>[21]</sup>,见表 1。

$^{55}\text{Mn}$  的原子壳层数据包括电子结合能<sup>[22]</sup>、荧光产额<sup>[23]</sup>、C-K 电子产额<sup>[23]</sup>、俄歇电子概率<sup>[24]</sup>、C-K 电子概率<sup>[25]</sup>、X 射线强度<sup>[26]</sup>等。俄歇电子能量、C-K 电子能量及 X 射线能量由电子结合能计算得到。

### 1.2.4 $^{55}\text{Fe}$ 的效率计算模型

在具有三个 PMT 的液闪系统中(假设 PMT 具有相同的量子效率),两重符合逻辑相加事件 D 和三

表1  $^{55}\text{Fe}$ 电子俘获概率  
Table 1 EC probabilities for  $^{55}\text{Fe}$

参数类别 Parameter category	参数符号 Parameter symbol	参数值 Parameter value
K壳层俘获概率 Capture probability of K shell	$P_K$	0.880 44 (34)
$L_1$ 子壳层俘获概率 Capture probability of $L_1$ subshell	$P_{L_1}$	0.101 88 (23)
$L_2$ 子壳层俘获概率 Capture probability of $L_2$ subshell	$P_{L_2}$	$5.012 \times 10^{-4}$ (26)
$M_1$ 子壳层俘获概率 Capture probability of $M_1$ subshell	$P_{M_1}$	0.015 99 (10)
$M_2$ 子壳层俘获概率 Capture probability of $M_2$ subshell	$P_{M_2}$	$7.43 \times 10^{-5}$ (7)
$N_1$ 子壳层俘获概率 Capture probability of $N_1$ subshell	$P_{N_1}$	0.001 120 (8)

重符合事件T,用维恩图表示如下:

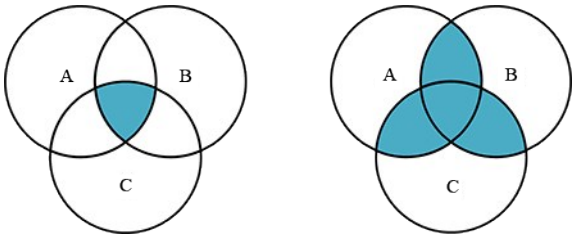


图3 符合事件维恩图

(a) 三管符合事件T, (b) 两管符合逻辑相加事件D

Fig.3 Venn diagrams of coincidence events

(a) Triple coincidence events T, (b) Logical sums of the double coincidence events D

根据维恩图,两重符合逻辑相加事件的计数效率 $\varepsilon_D(\lambda)$ 可以由式(3)表示:

$$\varepsilon_D(\lambda) = \sum_{i=1}^N \left\{ \begin{array}{l} 3 \left[ 1 - \exp \left[ \frac{-\sum_{l=1}^M E_{il} \cdot Q(E_{il})}{3\lambda} \right] \right]^2 - \\ 2 \left[ 1 - \exp \left[ \frac{-\sum_{l=1}^M E_{il} \cdot Q(E_{il})}{3\lambda} \right] \right]^3 \end{array} \right\} \quad (3)$$

式中: $N$ 表示模拟的总事件数; $M$ 表示每次衰变发射的总电子数; $E_{il}$ 表示第*i*次衰变中电子*l*的能量(包括俄歇电子,C-K电子以及光子相互作用产生的次级电子); $Q(E_{il})$ 为电离猝灭函数,通过Birks半经验公式计算<sup>[27]</sup>。

类似地,三重符合事件的计数效率 $\varepsilon_T(\lambda)$ 表示如下:

$$k_{\text{asym}} = \frac{\varepsilon_{D,\text{asym}}}{\varepsilon_{D,\text{sym}}} = \frac{R_T^2 \cdot \left( \frac{1}{R_{AB} \cdot R_{BC}} + \frac{1}{R_{AB} \cdot R_{AC}} + \frac{1}{R_{BC} \cdot R_{AC}} - 2 \frac{R_T}{R_{AB} \cdot R_{BC} \cdot R_{AC}} \right)}{27 \cdot \left( \frac{R_T}{R_D} \right)^2 \left[ 1 + 2 \cdot \left( \frac{R_T}{R_D} \right) \right]^3} \quad (7)$$

根据式(7),活度(或比活度)测量结果除以活度(或比活度)。PMT量子效率非对称修正因子 $k_{\text{asym}}$ ,即可得到修正

$$\varepsilon_T(\lambda) = \sum_{i=1}^N \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{-\sum_{l=1}^M E_{il} \cdot Q(E_{il})}{3\lambda} \right] \right\}^3 \quad (4)$$

因此,根据式(1)和(2), $\varepsilon_T(\lambda)/\varepsilon_D(\lambda)$ 比值可以用于TDCR应用。

### 1.2.5 PMT量子效率非对称修正方法

在TDCR液体闪烁计数系统中,三个PMT的响应(量子效率)通常不相同,这种非对称性会对核素活度测量产生影响。对于纯EC衰变核素 $^{55}\text{Fe}$ ,可以通过单能电子近似模型(即假设 $^{55}\text{Fe}$ 发射单能电子),来修正PMT量子效率的非对称效应<sup>[14]</sup>。

采用单能电子近似模型,当PMT具有相同的量子效率时,两重符合逻辑相加事件的计数效率 $\varepsilon_{D,\text{sym}}$ 可以由实验计数率表示如下:

$$\varepsilon_{D,\text{sym}} = \frac{27 \cdot \text{TDCR}^2}{(1 + 2 \cdot \text{TDCR})^3} = \frac{27 \cdot (R_T/R_D)^2}{\left[ 1 + 2 \cdot (R_T/R_D) \right]^3} \quad (5)$$

式中: $R_D$ 表示两重符合逻辑相加实验计数率, $s^{-1}$ ;  $R_T$ 表示三重符合实验计数率, $s^{-1}$ 。

当PMT具有不同的量子效率时,两重符合逻辑相加事件的计数效率 $\varepsilon_{D,\text{asym}}$ 可以表示如下:

$$\varepsilon_{D,\text{asym}} = R_T^2 \cdot \left( \frac{1}{R_{AB} \cdot R_{BC}} + \frac{1}{R_{AB} \cdot R_{AC}} + \frac{1}{R_{BC} \cdot R_{AC}} - 2 \frac{R_T}{R_{AB} \cdot R_{BC} \cdot R_{AC}} \right) \quad (6)$$

式中: $R_{AB}$ 、 $R_{BC}$ 和 $R_{AC}$ 分别表示两重符合AB、BC和AC事件的实验计数率, $s^{-1}$ 。

综上所述,PMT量子效率非对称修正因子 $k_{\text{asym}}$ 定义如下:

## 2 样品制备与实验测量

### 2.1 样品制备

<sup>55</sup>Fe母液由波兰国家核研究中心POLATOM提供,溶液质量为1.515 98 g,密封于5 mL安瓿瓶中。母液以<sup>55</sup>FeCl<sub>2</sub>形式存在于含有25 μg·g<sup>-1</sup> Fe载体的1 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸体系中。<sup>55</sup>Fe溶液由POLATOM进行了杂质分析,分别使用γ谱仪和液闪计数器进行了γ杂质和β杂质检测,检测到极少量<sup>60</sup>Co杂质,与<sup>55</sup>Fe活度比为0.005 5%<sup>[28]</sup>。

对于实验样品,共制备5个<sup>55</sup>Fe液闪样品和1个本底样品。对于<sup>55</sup>Fe液闪样品,使用20 mL低钾硼硅酸盐玻璃小瓶,首先加入15 mL Ultima Gold™ AB闪烁液,然后通过比重瓶将质量范围为29~58 mg的<sup>55</sup>Fe放射性溶液加入5个小瓶中。对于本底样品,使用相同规格玻璃小瓶,加入15 mL Ultima Gold™ AB闪烁液,不加入放射性溶液。样品质量采用差重法确定,并进行空气浮力修正,样品制备示意图见图4。

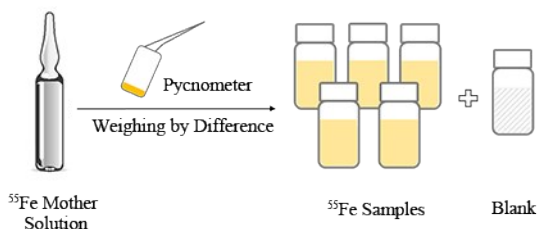


图4 <sup>55</sup>Fe样品制备示意图  
Fig.4 Schematic of <sup>55</sup>Fe sample preparation

### 2.2 实验测量

实验测量装置为液闪TDCR计数器。为保证样品计数有足够好的统计性,单个<sup>55</sup>Fe液闪样品的测量时间设置为60 min,本底样品的测量时间设置为12 h。实验测量仅采集脉冲信号,并储存为列表模式文件中。测量系统的信号处理采用TDCR软件电路,以离线分析方式实现。信号处理参数设置如下:

表2 <sup>55</sup>Fe样品净计数率及PMT量子效率非对称修正因子  
Table 2 Net counting rates of <sup>55</sup>Fe samples and asymmetry correction factors of PMT quantum efficiency

样品编号 Sample No.	计数率 $R_{AB}$ Count rate $R_{AB} / s^{-1}$	计数率 $R_{BC}$ Count rate $R_{BC} / s^{-1}$	计数率 $R_{AC}$ Count rate $R_{AC} / s^{-1}$	计数率 $R_D$ Count rate $R_D / s^{-1}$	计数率 $R_T$ Count rate $R_T / s^{-1}$	修正因子 $k_{asym}$ Correction factor $k_{asym}$
<sup>55</sup> Fe_1	1 999.2	1 922.5	1 995.5	3 350.6	1 283.3	1.001
<sup>55</sup> Fe_2	1 042.9	1 087.9	1 001.6	1 765.9	683.2	1.002
<sup>55</sup> Fe_3	990.8	1 011.4	1 119.1	1 761.5	679.9	1.004
<sup>55</sup> Fe_4	1 007.7	1 151.1	1 027.0	1 781.4	702.2	1.005
<sup>55</sup> Fe_5	1 023.9	1 058.3	1 079.0	1 769.3	696.0	1.001

1)符合分辨时间设置为200 ns;2)考虑到余后脉冲可能导致假计数,施加的扩展死时间需要足够长以抑制余后脉冲的触发,死时间设置为50 μs。

## 3 结果及分析

### 3.1 <sup>55</sup>Fe的效率曲线

由MICELLE 2程序计算得到<sup>55</sup>Fe在Ultima Gold™ AB闪烁液中的效率曲线如图5所示。其中横坐标为TDCR值,纵坐标为计数效率。图中同时给出了两重符合逻辑相加事件D的效率曲线,和三重符合事件T的效率曲线。计算结果显示,当TDCR值在0.089 9~0.989 6范围内变化时,D事件的效率变化范围为0.114 5~0.873 3,而T事件的效率变化范围为0.010 3~0.855 6。

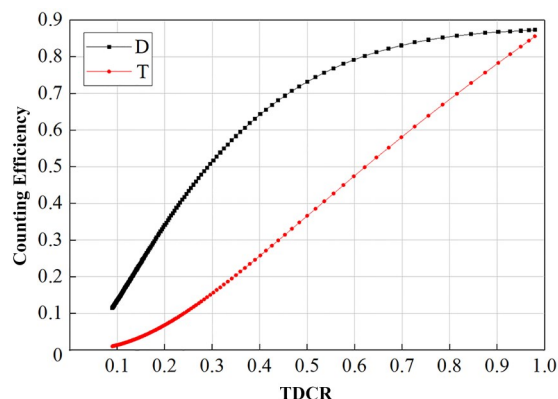


图5 <sup>55</sup>Fe在Ultima Gold™ AB闪烁液中的效率曲线  
Fig.5 Efficiency curve of <sup>55</sup>Fe in an Ultima Gold™ AB scintillation liquid

### 3.2 PMT非对称修正因子

实验测量得到<sup>55</sup>Fe及本底样品的实验计数率,<sup>55</sup>Fe样品经本底修正后得到净计数率。根据式(7)计算得到各样品的PMT量子效率非对称修正因子。<sup>55</sup>Fe样品净计数率及修正因子 $k_{asym}$ 见表2。实验观测到PMT量子效率非对称效应,各样品的修正因子在1.001~1.005之间。

### 3.3 $^{55}\text{Fe}$ 活度测量结果

由表2中实验净计数率 $R_D$ 和 $R_T$ 数据可以计算得到 $^{55}\text{Fe}$ 样品的实验TDCR值,再根据图4效率曲线插值即可得到各样品计数效率,样品比活度由式(2)计算得到,计算结果见表3。其中: $A_0$ 表示不考虑 $k_{\text{asym}}$ 修正的比活度结果, $A_c$ 表示考虑 $k_{\text{asym}}$ 修正的比活度结果。

表3中的比活度结果显示,当考虑PMT量子效率非对称修正时,样品间的相对标准偏差由0.34%降低至0.18%。最终比活度测量结果取考虑PMT量子效率非对称修正后的结果, $^{55}\text{Fe}$ 比活度测量结果为 $94.15 \text{ kBq}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

测量结果不确定度来源主要包括测量变异性、本底、称重、死时间、符合分辨时间、电离猝灭参数、衰变数据与模型等,评定结果见表4。

表3  $^{55}\text{Fe}$  溶液比活度测量结果  
Table 3 The measurement result of specific activity of the  $^{55}\text{Fe}$  solution

样品编号 Sample No.	TDCR 值 TDCR value	效率 $\varepsilon_D(\lambda)$ Efficiency $\varepsilon_D(\lambda)$	质量 Mass / g	比活度 $A_0$ Specific activity $A_0 / \text{kBq}\cdot\text{g}^{-1}$	比活度 $A_c$ Specific activity $A_c / \text{kBq}\cdot\text{g}^{-1}$
$^{55}\text{Fe}_1$	0.383 0	0.622 7	0.057 11	94.21	94.16
$^{55}\text{Fe}_2$	0.386 9	0.627 2	0.029 87	94.26	94.10
$^{55}\text{Fe}_3$	0.386 0	0.626 1	0.029 81	94.37	93.96
$^{55}\text{Fe}_4$	0.394 2	0.635 3	0.029 53	94.95	94.45
$^{55}\text{Fe}_5$	0.393 4	0.634 4	0.029 62	94.15	94.09
平均值 Mean				94.39	94.15
相对标准偏差 Relative standard deviation				0.34%	0.19%

表4 液闪TDCR方法测定 $^{55}\text{Fe}$ 溶液比活度的不确定度分量  
Table 4 The uncertainty components for specific activity of the  $^{55}\text{Fe}$  solution measured by liquid scintillation TDCR method

不确定度分量 Uncertainty component	相对值 Relative value / %	注解 Comments
测量变异性 Measurement variability	0.18	5个样品的相对标准偏差 Relative standard deviation of five samples
本底 Background	0.04	本底扣除引起的不确定度 Uncertainty due to background subtraction
称重 Weighing	0.09	天平校准引起的不确定度 Uncertainty due to balance calibration
死时间 Dead time	0.05	灵敏度分析,改变死时间(10~500 $\mu\text{s}$ ),记录活度的变化,按均匀分布估计不确定度 Sensitivity test, by adjusting the dead-time from 10 $\mu\text{s}$ to 500 $\mu\text{s}$ , recording the change of activity and estimating the uncertainty according to the uniform distribution
符合分辨时间 Resolving-time	0.19	灵敏度分析,改变分辨时间从50~200 ns,记录活度的变化,按均匀分布估计不确定度 Sensitivity test, by adjusting the resolving-time from 50 ns to 200 ns, recording the change of activity and estimating the uncertainty according to the uniform distribution
衰变修正 Decay correction	<0.01	由 $^{55}\text{Fe}$ 半衰期((2.787 $\pm$ 0.008) a)修正引起的不确定度 Uncertainty due to $^{55}\text{Fe}$ half-life of (2.787 $\pm$ 0.008) a
计数时间 Counting time	<0.01	由2 ns定时精度引起的不确定度 Uncertainty due to timing accuracy of 2 ns
电离猝灭参数 $kB$ Ionization quenching parameter $kB$	0.14	灵敏度分析,改变 $kB$ 值(0.007~0.015 $\text{cm}\cdot\text{MeV}^{-1}$ ),记录活度值的变化,按均匀分布估计不确定度 Sensitivity test, by adjusting the $kB$ value from 0.007 $\text{cm}\cdot\text{MeV}^{-1}$ to 0.015 $\text{cm}\cdot\text{MeV}^{-1}$ , recording the change of activity and estimating the uncertainty according to the uniform distribution
衰变数据及模型 Decay data and model	0.32	灵敏度分析,改变EC概率和荧光产额,记录活度值的变化,按均匀分布估计 Sensitivity tests, by adjusting EC probabilities and the fluorescence yield, recording the change of activity and estimating the uncertainty according to the uniform distribution
合成相对标准不确定度 The combined relative standard uncertainty $u_c$	0.45	

## 4 结语

本研究采用液闪 TDCR 方法对低能纯 EC 衰变核素  $^{55}\text{Fe}$  活度进行绝对测量。结果表明：1) 液闪 TDCR 测量  $^{55}\text{Fe}$  活度可以得到较低的相对标准不确定度, 0.45%。测量结果不确定度分量中, 影响较大的因素主要包括测量变异性、符合分辨时间、衰变数据与测量模型等；2) 液闪 TDCR 方法对  $^{55}\text{Fe}$  具有较高的探测效率, 两管符合逻辑相加效率能达到 63% 以上；3) 实验观测到 PMT 量子效率非对称效应, 各样品的修正因子在 1.001~1.005 之间；4) 考虑 PMT 量子效率非对称修正后, 得到了更好的结果一致性, 结果的相对标准偏差由 0.34% 降低至 0.19%。

本工作可用于研制  $^{55}\text{Fe}$  核素活度标准, 为  $^{55}\text{Fe}$  测量仪器提供量值溯源, 保证  $^{55}\text{Fe}$  测量结果的准确与一致。

**致谢** 感谢德国联邦物理技术研究院 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, PTB) 的 Karsten Kossert 博士提供 MICELLE 2 计算程序。

**作者贡献声明** 刘皓然: 设计实验, 分析解释数据, 撰写初稿; 周倩倩: 采集数据, 分析数据; 梁璐成: 提供实验材料和仪器支持, 审阅与修改论文; 袁大庆: 指导实验设计, 审阅与修改论文。

## 参考文献

- Hou X L. Liquid scintillation counting for determination of radionuclides in environmental and nuclear application [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, **318**(3): 1597 - 1628. DOI: [10.1007/s10967-018-6258-6](https://doi.org/10.1007/s10967-018-6258-6).
- 生态环境部核与辐射安全中心, 北京市辐射安全研究会. 核电厂流出物辐射监测技术规范: T/BSRS 001-2019 [S]. 北京: 北京市辐射安全研究会, 2019. Nuclear and Radiation Safety Center, Beijing Society of Radiation Safety. Technical specification of effluent monitoring for nuclear power plants: T/BSRS 001-2019 [S]. Beijing: Beijing Society of Radiation Safety, 2019.
- Hou X L. Radiochemical analysis of radionuclides difficult to measure for waste characterization in decommissioning of nuclear facilities[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, **273**(1): 43 - 48. DOI: [10.1007/s10967-007-0708-x](https://doi.org/10.1007/s10967-007-0708-x).
- Leskinen A, Salminen-Paatero S. Development of  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Ni}$  radiochemical analysis methods in activated concrete samples[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022, **331**(1): 31 - 41. DOI: [10.1007/s10967-021-08073-4](https://doi.org/10.1007/s10967-021-08073-4).
- König W, Schupfner R, Schüttelkopf H. A fast and very sensitive LSC procedure to determine Fe-55 in steel and concrete[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, **193**(1): 119 - 125. DOI: [10.1007/BF02041925](https://doi.org/10.1007/BF02041925).
- Nichols A L. X- and gamma-ray standards for detector efficiency calibration[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1990, **286**(3): 467 - 473. DOI: [10.1016/0168-9002\(90\)90900-Q](https://doi.org/10.1016/0168-9002(90)90900-Q).
- International Atomic Energy Agency. X-ray and gamma-ray standards for detector calibration: IAEA-TECDOC-619[M]. Vienna: IAEA, 1991.
- Remenec B, Dulanska S, Mátel L. Determination of difficult to measure radionuclides in primary circuit facilities of NPP V1 Jaslovske Bohunice[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, **298**(3): 1879 - 1884. DOI: [10.1007/s10967-013-2679-4](https://doi.org/10.1007/s10967-013-2679-4).
- Leskinen A, Salminen-Paatero S, Gautier C, *et al.* Intercomparison exercise on difficult to measure radionuclides in activated steel: statistical analysis of radioanalytical results and activation calculations[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, **324**(3): 1303 - 1316. DOI: [10.1007/s10967-020-07181-x](https://doi.org/10.1007/s10967-020-07181-x).
- Ziemek T, Broda R, Listkowska A, *et al.* Standardization of an  $^{55}\text{Fe}$  solution using the TDCR method in POLATOM as part of the CCRI (II)-K2. Fe-55.2019 key comparison [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2022, **331**(8): 3241 - 3248. DOI: [10.1007/s10967-022-08338-6](https://doi.org/10.1007/s10967-022-08338-6).
- Razdolescu A C, Cassette P, Sahagia M. Measurement of  $^{55}\text{Fe}$  solution activity by LSC-TDCR method[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2008, **66**(6 - 7): 750 - 755. DOI: [10.1016/j.apradiso.2008.02.013](https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.02.013).
- Cassette P, Bouchard J. The design of a liquid scintillation counter based on the triple to double coincidence ratio method[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2003, **505**(1 - 2): 72 - 75. DOI: [10.1016/S0168-9002\(03\)01023-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01023-4).
- Broda R, Cassette P, Kossert K. Radionuclide metrology using liquid scintillation counting[J]. *Metrologia*, 2007, **44**(4): S36 - S52. DOI: [10.1088/0026-1394/44/4/s06](https://doi.org/10.1088/0026-1394/44/4/s06).
- Kossert K, Sabot B, Cassette P, *et al.* On the

- photomultiplier-tube asymmetry in TDCR systems[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2020, **163**: 109223. DOI: [10.1016/j.apradiso.2020.109223](https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109223).
- 15 Zhou Q Q, Liu H, Yang Z, *et al.* Development of a portable TDCR system at NIM, China[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2022, **187**: 110315. DOI: [10.1016/j.apradiso.2022.110315](https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110315).
- 16 Bouchard J, Cassette P. MAC3: an electronic module for the processing of pulses delivered by a three photomultiplier liquid scintillation counting system[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2000, **52**(3): 669 - 672. DOI: [10.1016/S0969-8043\(99\)00228-6](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00228-6).
- 17 Carles P G, Malonda A. Free parameter, figure of merit and ionization quench in liquid scintillation counting[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2001, **54**(3): 447 - 454. DOI: [10.1016/S0969-8043\(00\)00272-4](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(00)00272-4).
- 18 Huo J D. Nuclear data sheets for A = 55[J]. Nuclear Data Sheets, 2008, **109**(4): 787 - 942. DOI: [10.1016/j.nds.2008.03.001](https://doi.org/10.1016/j.nds.2008.03.001).
- 19 Grau Carles A. MICELLE, the micelle size effect on the LS counting efficiency[J]. Computer Physics Communications, 2007, **176**(4): 305 - 317. DOI: [10.1016/j.cpc.2006.11.002](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.11.002).
- 20 Kossert K, Grau Carles A. Improved method for the calculation of the counting efficiency of electron-capture nuclides in liquid scintillation samples[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2010, **68**(7 - 8): 1482 - 1488. DOI: [10.1016/j.apradiso.2009.11.048](https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.11.048).
- 21 Mougeot X. Towards high-precision calculation of electron capture decays[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2019, **154**: 108884. DOI: [10.1016/j.apradiso.2019.108884](https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108884).
- 22 Larkins F P. Semiempirical Auger-electron energies for elements  $10 \leq Z \leq 100$ [J]. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1977, **20**(4): 311 - 387. DOI: [10.1016/0092-640X\(77\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0092-640X(77)90024-9).
- 23 Bambynek W, Crasemann B, Fink R W, *et al.* X-ray fluorescence yields, auger, and coster-Kronig transition probabilities[J]. Reviews of Modern Physics, 1972, **44**(4): 716 - 813. DOI: [10.1103/revmodphys.44.716](https://doi.org/10.1103/revmodphys.44.716).
- 24 Chen M H, Craseman B, Mark H. Relativistic radiationless transition probabilities for atomic K- and L-shells[J]. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1979, **24**(1): 13 - 37. DOI: [10.1016/0092-640X\(79\)90037-8](https://doi.org/10.1016/0092-640X(79)90037-8).
- 25 McGuire E J. Atomic M-shell coster-Kronig, auger, and radiative rates, and fluorescence yields for Ca-Th[J]. Physical Review A, 1972, **5**(3): 1043 - 1047. DOI: [10.1103/physreva.5.1043](https://doi.org/10.1103/physreva.5.1043).
- 26 Bearden J A, Burr A F. Reevaluation of X-ray atomic energy levels[J]. Reviews of Modern Physics, 1967, **39**(1): 125 - 142. DOI: [10.1103/revmodphys.39.125](https://doi.org/10.1103/revmodphys.39.125).
- 27 Birks J B. Scintillations from organic crystals: specific fluorescence and relative response to different radiations [J]. Proceedings of the Physical Society Section A, 1951, **64**(10): 874 - 877. DOI: [10.1088/0370-1298/64/10/303](https://doi.org/10.1088/0370-1298/64/10/303).
- 28 Broda R, Bonková I, Capogni M, *et al.* The CCRI(II)-K2. Fe-55.2019 key comparison of activity concentration measurements of a  $^{55}\text{Fe}$  solution[J]. Metrologia, 2021, **58**(1A): 06010. DOI: [10.1088/0026-1394/58/1a/06010](https://doi.org/10.1088/0026-1394/58/1a/06010).