



中华人民共和国国家标准

GB/T 139—2008
代替 GB/T 139 1989

使用硫酸亚铁剂量计测量水中 吸收剂量的标准方法

Standard method for using the ferrous sulfat (Fricke) dosimeter
to measure absorbed dose in water

2008-09-19 发布

2009-08-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准修改采用 ASTM E 1026-04《使用 Fricke 参考标准剂量测量系统标准实践》(英文版)。

本标准根据 ASTM E 1026-04 重新起草。本标准与 ASTM E 1026-04 的技术差异为:

- a) 在第 2 章“规范性引用文件”中,对于 ASTM E 1026-04 引用的其他国际标准中有被修改采用为我国标准的,本标准引用我国的这些国家标准或行业标准代替对应的国际标准;
- b) 在资料性附录 B 中增加了“使用 Fe_2O_3 的制备程序(替代方法)制备 Fe^{3+} 离子初始溶液”的内容(见附录 B.2.2.2);
- c) 增加了资料性附录“试剂及剂量计溶液的预处理”(见附录 C)。

为便于使用,按照汉语的习惯对一些编排格式进行了修改。

本标准代替 GB/T 139—1989《使用硫酸亚铁剂量计测量水中吸收剂量的标准方法》。

本标准与 GB/T 139—1989 相比主要变化如下:

- 吸收剂量范围由 40 Gy~400 Gy 扩展为 20 Gy~400 Gy(见 1989 版的 1.2.1;本版的 1.4.1);
- 用“规范性引用文件”章代替了 1989 版中的“引用标准”章和相关的内容(见 1989 版的 2;本版的 2.2.1,2.2.2,2.3);
- 用“意义与用途”章代替了 1989 版中的“原理”章和相关的内容,明确了使用 12 mm 外径安瓿剂量计对射线能量下限的要求(见 1989 版的第 4 章;本版的 4.4.5);
- 在“仪器”章,增加了用剂量计溶液清洗剂量计容器的方法(见本版 6.2.2);
- 在“仪器”章,增加了对盛装剂量计溶液用塑料容器进行处理的要求和方法(见本版 6.3,注 2);
- 增加了“剂量测量系统的校准”章和具体要求(见本版第 9 章);
- 增加了“每次测量后,应定期在光束中用空气检查分光光度计的”0“点”的要求(见本版 10.3.5);
- 将 1989 版中附录 D 中温度修正的部分内容转为本版的标准正文(见 1989 版附录 D 的 D.1,本版的 10.4);
- 增加了“在 25 °C 辐照和测量时,推荐的 $\epsilon \cdot G$ 的乘积值为: $3.52 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ (在 303 nm 处)”的内容(见本版的 10.4.8);
- 删除了 1989 版中的附录 C 和附录 D。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由中国核工业集团公司提出。

本标准由全国核能标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:中国计量科学研究院。

本标准主要起草人:张彦立、夏滢、刘智绵、张辉。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 139—1989。

使用硫酸亚铁剂量计测量水中 吸收剂量的标准方法

1 范围

- 1.1 本标准规定了使用硫酸亚铁酸性水溶液剂量测量系统测量电离辐射水中吸收剂量的制备方法和测试程序。该系统又称为 Fricke 剂量测量系统,由剂量计和相关的分析仪器组成。
- 1.2 本标准规定了用分光光度法测定 Fricke 剂量计的程序。
- 1.3 本标准适用于 γ 射线、X 射线(韧致辐射)和高能电子束吸收剂量的测量。
- 1.4 本标准适用于在下述条件下测量吸收剂量的 Fricke 剂量计剂量测量系统:
- 1.4.1 吸收剂量范围:20 Gy~400 Gy^[1]。
- 1.4.2 吸收剂量率: $\leq 10^5$ Gy·s⁻¹[2]。
- 1.4.3 辐射能量: γ 射线源的初始光子能量应大于 0.6 MeV;对于 X 射线(韧致辐射),用于产生光子的电子初始能量应等于或大于 2.0 MeV;对于电子束,电子的初始能量应不小于 8.0 MeV(见 ICRU 34 和 35 号报告)。
- 1.4.4 剂量计的辐照温度:10 °C~60 °C。
- 1.5 本标准不涉及与使用相关的安全问题(如果存在)。本标准的使用者负责建立适用的安全和健康标准,并在使用前确定其适用的限制范围。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

- GB 2637 安瓿
- GB/T 15446 辐射加工剂量学术语
- GB/T 15447 X、 γ 射线和电子束辐照不同材料吸收剂量的换算方法
- GB/T 16509 辐射加工剂量测量不确定度评定导则(GB/T 16509—2008,ISO/ASTM 51707:2005,IDT)
- GB/T 16510 辐射加工吸收剂量学校准实验室的能力要求(GB/T 16510—2008,ISO/ASTM 51400:2002,IDT)
- GB/T 16640 辐射加工剂量测量系统的选择和校准导则(GB/T 16640—2008,ISO/ASTM 51261:2002,IDT)
- JJG 682 双光束紫外可见分光光度计
- JJG 689 紫外、可见、近红外分光光度计
- ASTM E 668 使用热释光(TLD)剂量测量系统确定电子设备辐射损伤试验中吸收剂量的实践
- ICRU 第 34 号报告 脉冲辐射剂量学
- ICRU 第 35 号报告 初始能量为 1 MeV~50 MeV 的电子束辐射剂量学
- ICRU 第 60 号报告 电离辐射基本量和单位
- ICRU 第 64 号报告 水吸收剂量标准为基础的高能光子束剂量学
- PIRS-0815 IRS Fricke 剂量测量系统

3 术语和定义

GB/T 15446 和 ICRU 第 60 号报告确立的以及下列术语和定义适用于本标准。

3.1

Fricke 剂量测量系统 Fricke dosimetry system

由 Fricke 剂量计、分光光度计(用于测量光吸收)、相关的参考标准和测量程序组成的测量系统。

注: Fricke 剂量测量系统可被定为参考标准级剂量测量系统。通常在剂量计溶液中添加氯化钠是为了减少有机杂质的影响。

3.2

摩尔线性吸光系数 molar extinction coefficient

ϵ

ϵ 是比耳定律中的一个系数,亦称为摩尔线性吸收系数,它可用如下关系式描述:

$$\epsilon = \frac{A}{cL}$$

式中:

A ——在某一特定波长下的吸光度;

c ——所研究的吸收物质在溶液中的物质的量浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

L ——测量液杯中溶液的光程长度,单位为厘米(cm)。

单位: $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3.3

净吸光度 net absorbance

ΔA

在选定波长下测得的因辐照而引起的剂量计溶液吸光度的变化值,即辐照前后吸光度之差。

$$\Delta A = |A - A_0|$$

式中:

A_0 ——辐照前剂量计溶液吸光度值;

A ——辐照后剂量计溶液吸光度值。

3.4

辐射化学产额 radiation chemical yield

$G(x)$

$G(x)$ 是 $n(x)$ 除以 \bar{E} 所得的商,简称 G 值,即:

$$G(x) = \frac{n(x)}{\bar{E}}$$

式中:

$n(x)$ ——授予物质平均能量 E 而使某一指定实体 x 产生、破坏或变化的物质的平均量。

单位: $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ 。

3.5

剂量计容器 the dosimeter container

用于盛装剂量计溶液,并与剂量液一同进行辐照的容器,例如:安瓿、比色管或其他种类的容器。

4 意义和用途

4.1 Fricke 剂量测量系统提供了一种测量水中吸收剂量的可靠方法。它依赖于电离辐射使酸性水溶液中产生水的辐解产物,将 Fe^{2+} 离子定量地氧化为 Fe^{3+} 离子的过程^[3]。 Fe^{3+} 离子的辐射化学产额已经

确定,该系统可用于吸收剂量的绝对定值。当比较 Fricke 系统的期望剂量值与测量剂量值的方法来验证 Fricke 系统的响应时,应溯源到国家标准。该验证过程应在一个已溯源到国家或国际认可的校准装置中辐照剂量计。

4.2 Fricke 剂量计溶液是一种空气饱和的硫酸亚铁或硫酸亚铁铵的酸性水溶液,该溶液在某一固定波长下的吸光度值随吸收剂量的增加而增加。应使用配备控温系统的校准过的分光光度计测量其吸光度值。

4.3 Fricke 剂量计的响应依赖于辐照温度和测量温度,应对辐射化学产额 $G(x)$ 进行辐照温度修正,并对摩尔线性吸收系数 $\epsilon_{(x)}$ 进行测量温度修正。

4.4 如果辐照某一材料的条件与辐照水的条件相同,该材料的吸收剂量可使用 GB/T 15447、GB/T 16640 和 ASTM E 668 中给出的程序进行计算。

4.5 当能量低于 1.4.3 的规定时,使用 Fricke 剂量计时应考虑以下因素:

4.5.1 当光子能量低于规定值时,辐射化学产额会有明显变化^[4];

4.5.2 当电子能量低于 8 MeV 时,剂量计的响应需要对电子所穿过的 12 mm 外径的剂量计的剂量梯度进行修正(见 ICRU 第 35 号报告)。

4.6 1.4.3 规定的能量限值仅适用于 12 mm 外径尺寸的圆柱型安瓿剂量计。在能量低于规定的下限值时,穿过安瓿壁的剂量会有明显的梯度变化,并且很难对圆柱型安瓿进行准确的计算。因此,应使用外径相对较细(对电子束的方向)的 Fricke 剂量计(见 ICRU 第 35 号报告)。

5 干扰

5.1 Fricke 剂量计溶液对有机杂质极端敏感,痕量的杂质也会对响应产生可测的变化。对于高准确度的测量,与溶液接触的所有器皿都不应有有机材料,除非已经证明该材料不会影响剂量计的响应。

5.2 在剂量计溶液中,有些痕量的金属离子也会影响剂量计的响应。因此,金属制品不得与剂量计溶液接触。

5.3 在灌装安瓿时,切勿在安瓿颈上沾溅溶液而使其在随后的融封时受热氧化。融封时应避免加热安瓿的底部。

5.4 没有辐射时,剂量计溶液的热氧化(用光吸收的增加表示)是环境温度的函数。在正常的实验室环境温度(约 20 °C~25 °C)下测量溶液的吸光度时,如果比色杯中的溶液等待测量的时间间隔过长,所测的吸光度值会有明显变化。该干扰将在随后的 8.4 中给出。

5.5 紫外光对剂量计溶液略有影响。所以,剂量计溶液应在暗处保存。在标准实验室光照条件下进行常规操作时,应避免紫外光源和日光的直接照射。

6 仪器设备

6.1 在测读剂量计溶液时,应使用吸光度的测量值达到 2,并在 300 nm 区域具有小于 1% 的不确定度的分光光度计。使用一个 5 mm 或 10 mm 光程长度的石英比色杯,用于溶液吸光度的测量。对小于 2 mL 的安瓿剂量计,可使用半微量容量的试管。测量时剂量计溶液的温度应控制在 $25\text{ °C} \pm 0.5\text{ °C}$ 。如果不能保证,应测量分光光度计分析时溶液的温度,并使用式(5)进行修正。

6.2 使用硅硼玻璃或化学稳定等效的玻璃器具储存溶剂和制备好的剂量计溶液。在使用前所有器具应彻底清洗。

6.2.1 应在清洁、无有机物氛围和无尘的环境中存放洗净的玻璃器具。对高准确度的测量,玻璃器皿须在 550 °C 下烘烤 1 h^[5]。

6.2.2 替代烘烤玻璃器皿的另外一个方法是:将剂量计玻璃容器(例如:安瓿或比色管)充满剂量计溶液,至少辐照 500 Gy。当要使用该容器时,倒出辐照过的溶液,用未辐照过的溶液冲洗三次,然后重新注入剂量计溶液以备辐照。注入溶液、辐照和测量的时间间隔应不超过 1 h。参见 6.3 注。

6.3 辐照期间可使用融封的玻璃安瓿或其他适宜的玻璃容器盛装剂量计溶液。

注：为了减少容器材料和 Fricke 溶液之间辐射吸收性质不同而引起的误差，可使用塑料容器（如，有机玻璃或聚乙烯）盛装剂量计溶液。但在第 5 章中给出的干扰可能导致测量准确度的下降。为了减小其影响、满足要求，可用对装满剂量计溶液的塑料容器辐照 500 Gy 的方法进行处理。使用前，还应使用未辐照的溶液对该塑料容器进行彻底清洗。

7 试剂

7.1 试剂的纯度

7.2 在本标准中用来制备所有溶液的化学试剂均应符合国家标准的要求。在使用其他级别纯度的试剂时，应确定该试剂具有足够的纯度，且使用它不会降低测量的准确度。

7.3 水的纯度

7.4 水的纯度是非常重要的。水是剂量计溶液的主要成分，是污染的主要来源。推荐使用全玻璃连接的双蒸水装置或石英蒸馏器。不推荐使用去离子水。

注 3：由碱性高锰酸钾(K_2MnO_4)溶液(在 2 L 的蒸馏水中加入 2 g K_2MnO_4 和 5 g NaOH 蒸馏得到的双蒸水适于剂量计溶液的常规制备。贴有高压液相色谱(HPLC)标签等级的水通常不含有有机物，可在本标准中使用。

7.5 试剂

7.5.1 硫酸亚铁铵($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$)，分析纯。

7.5.2 氯化钠(NaCl)，高纯试剂。

7.5.3 硫酸(H_2SO_4)，优级纯，按附录 C 预处理。

7.5.4 金属铁丝(Fe)，光谱纯。

7.5.5 三氧化二铁(Fe_2O_3)，光谱纯。

7.5.6 过氧化氢(H_2O_2)，优级纯。

8 剂量计的制备

8.1 在 1 L 的容量瓶中溶解 0.392 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.058 g NaCl 于 22.5 mL 的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 溶液中。在 25 °C 条件下，再用空气饱和的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 稀释到 1 L 容量瓶的刻度。 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 溶液是在 1 L 容量瓶中加 45 mL 浓硫酸和纯水制成的。

注：加入氯化钠是为了抑制痕量有机杂质的存在而引起剂量计响应的变化。

8.2 应将最终的剂量计溶液进行空气饱和处理。通常采用的方法是对溶液进行充分摇动，以保证该溶液达到空气饱和。另一个方法是在溶液中通入高纯的空气进行鼓泡，应仔细避免空气中的有机杂质。饱和空气溶液中足够浓度的氧可以确保剂量计的线性响应上限到 400 Gy。

8.3 剂量计溶液浓度： $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸亚铁铵、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠和 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸。

8.4 在室温下，剂量计溶液会慢慢氧化，导致未辐照溶液吸光度的增加。如果溶液未及时使用，应按 10.3 的要求测量未辐照溶液的吸光度。如果未预辐照的剂量计溶液透过 10 mm 光程的吸光度值大于 0.1，则该溶液就不可再使用，需用重新制备的溶液替代。

注：与在室温保存溶液比较，冷藏的方法可明显地减小溶液的氧化。但冷藏也会改变溶液中氧的浓度。

8.5 剂量计容器在注入剂量计溶液辐照之前，应用剂量计溶液清洗三次。即使仔细清洗，仍会有残余溶液，随后的清洗会帮助减小它们的影响。

8.5.1 向清洁的容器中注入剂量计溶液。如果是融封剂量计，按 5.3 的预防措施观察。在制备的一批未辐照的剂量计中抽出 5 支，用于确定本底吸光度值 A_0 (见 10.3)。

8.5.2 当需要少量的剂量计时，按 8.1 和 8.2 程序制备的剂量计溶液的质量是可靠的。如果定期需要较多的剂量计时，更方便的方法是从制备的浓缩备用剂量计溶液中取出少量的溶液进行稀释(见附录 A)。

9 剂量测量系统的校准

9.1 Fricke 剂量测量系统的品质极高,可用公布的 $\epsilon \cdot G$ 值测定吸收剂量。但是,在应用时要求溯源到国家标准,剂量测量系统(包括分光光度计和每一批次的剂量计)应按照用户校准过程和质量保证要求的特别操作的文件程序进行定期的校准。校准过程应周期重复,以确保在要求的时间内保持吸收剂量测量的准确。校准方法的见 GB/T 16640。

9.2 在 GB/T 16640 中规定的另外一种适用的校准方法如下:

用 Fricke 剂量计重新测定校准装置中特定点的吸收剂量率,该点吸收剂量率应已知并溯源到国家标准。观察两值的差异,并在 Fricke 剂量测量系统不确定度的评定中考虑该不确定度。

9.3 剂量计的校准辐照:辐照剂量计是剂量测量系统校准的关键环节,辐照应在认可的校准实验室或在满足 GB/T 16510 要求的当地校准装置中进行,并证明已测吸收剂量(或剂量率)已溯源到国家标准或国际认可的标准。

Fricke 剂量计作常规剂量计使用时,校准也可以在生产或研究用辐照装置中进行,但该装置应与参考、传递标准剂量计一起溯源到国家标准或国际认可的标准。

9.4 测量仪器的校准和性能验证:仪器的校准和在校准之间的性能验证见 GB/T 16640 和仪器的操作手册。

9.4.1 应对使用的分光光度计进行波长准确度的检查,特别是在紫外区 303 nm 附近。为此,可使用低压汞灯产生的发射光谱。也可使用其他类型检验波长的标准滤光片(如钛玻璃标准滤光片),见 JJG 682 和 JJG 689。

注:可使用适用于 240 nm~650 nm 波长范围、封装在试管中的钛氧化物标准溶液作为检定波长用标准。

9.4.2 在每次测量前后,应对分光光度计吸光度的准确度进行检验,特别是在紫外区。为此,可使用检定过的吸光度标准。

10 辐照和测量程序

10.1 辐照目的

对单个或一组剂量计辐照的目的是为测定吸收剂量率。

10.2 辐照

10.2.1 用水中的吸收剂量表示所测剂量。

10.2.2 将剂量计置于辐射场中某一固定、可重复的位置。为避免在溶液和安瓿壁间产生气泡,剂量计应直立在选定位置。

10.2.3 γ 射线或 X 射线辐照时,剂量计周围应使用水等效材料(例如:聚苯乙烯或聚乙烯)包裹,以达到近似的电子平衡条件,这些材料的适宜厚度取决于光子的辐射能量(见 GB/T 15447 和 ASTM E 668)。

注:对 ^{60}Co 源,应在剂量计周围包裹 3 mm 到 5 mm 的聚苯乙烯(或等效的聚合材料)。

10.2.4 用电子束辐照时,剂量计应放置在辐射场中已做标记的位置。

10.2.5 应确保剂量计在辐射场中所占据的体积尽量均匀。该体积内剂量率的变化应在可接受的限值内。

10.2.6 辐照期间应控制剂量计的温度,或监测温度的变化,便于进行响应的修正(见 10.4)。

10.2.7 剂量计组的需用数量取决于应用的吸收剂量范围。每个吸收剂量值使用一组剂量计,每组剂量计的数量不得少于三个。每一个吸收剂量数量级至少需要五组剂量计。

注:为了精确确定使用剂量计组的最少数目,可由应用范围的最大剂量(D_{\max})除以最小剂量(D_{\min})计算对数比值的值[即: $Q = \lg(D_{\max}/D_{\min})$]来确定。如果 Q 等于或大于 1,计算 $5 \times Q$ 的积,四舍五入到最近的正数,该数即为需要使用的最少组数。

10.3 测量

10.3.1 确定分光光度计波长宽度不大于 2 nm 的某一带宽,并保持剂量计和剂量计溶液在测量时的温度为 25 °C。用对辐照样品光谱扫描的方法确定溶液吸收峰的准确波长。该波长应是最大吸收值所对应的波长,其名义峰值波长是 302 nm~305 nm。因为吸收峰相对较宽,波长的准确将完全依赖于分光光度计的质量。选定并标记所确定的峰值处的波长,在以后的测量中应用。

10.3.2 在参比杯中使用蒸馏水(如果分光光度计具有低杂散光特性,也可以在光束中作为参比)对分光光度计进行基线调“0”修正。

10.3.3 在 5 mm 或 10 mm 光程的洁净比色杯中装满蒸馏水,仔细擦净光束穿过的比色杯外壁,测量并记录吸光度值(参见 10.3.4 注)。

10.3.4 倒去比色杯中的水,用安瓿(或其他容器)中的溶液冲洗两遍。倒掉冲洗液,再从该安瓿中取出适量的溶液注入比色杯中。仔细擦去比色杯外表面上的溶液,将比色杯放入分光光度计中的样品架上,在仪器读数稳定后,测量其吸光度值。吸光度值随剂量计溶液在光束中等待时间的增加会缓慢增加(可归于紫外光对溶液的氧化作用),所以应确保读取每个剂量计吸光度值的等待测量时间相等。对所有辐照过和未辐照过的剂量计均应重复此程序。

注:如果比色杯中剂量计溶液冲洗不净,吸光度的测量会因溶液间的交叉污染而引入误差。降低该影响的技术见参考文献[6]。因为在 302 nm 处纯水的吸光度值为 0.000 2,所以用测量水吸光度值确定水的质量是没有意义的。由于光对比色杯表面反射能引起光的损失,也会使测量的吸光度值增加。

10.3.5 每次测量后,应定期在光束中用空气检查分光光度计的“0”点。在读取辐照溶液的吸光度值前后,均应读取未辐照溶液的吸光度值。在测量过程中,应定时测量蒸馏水的吸光度值,以检查比色杯是否被沾污,并采取必要的措施。

10.4 分析

10.4.1 计算未辐照剂量计的平均吸光度 \bar{A}_0 。从辐照剂量计的吸光度 A 计算净吸光度,用式(1)计算每个剂量计的 ΔA :

$$\Delta A = | A - \bar{A}_0 | \quad \dots\dots\dots(1)$$

10.4.2 用式(2)计算剂量计溶液的剂量值:

$$D_F = \frac{\Delta A}{\epsilon \cdot G \cdot \rho \cdot l} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

D_F ——Fricke 溶液的剂量值,单位为戈瑞(Gy);

ΔA ——在 302 nm~305 nm 光波长的净吸光度;

ρ ——剂量计溶液的密度,等于 $1.022 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;

ϵ —— Fe^{3+} 离子摩尔线性吸收系数,单位为平方米每摩尔($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$);

G —— Fe^{3+} 离子的辐射化学产额,单位为摩尔每焦耳($\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$);

l ——剂量计溶液在比色杯中的光程长度,单位为米(m)。

10.4.3 在使用公式(2)时,等式右边的参数值应对其温度进行修正。 ϵ 值应是在测量 Fricke 溶液吸光度时的温度所对应的数值, G 值应是在辐照 Fricke 溶液时的温度所对应的数值,25 °C 时的 ϵ 和 G 的数值是已知的,它们的温度修正系数也是已知的。用式(3)和式(4)可计算出给定温度条件下的 ϵ 、 G 值或 ϵ 与 G 乘积值(见 PIRS-0815 号报告)。 $\epsilon_{(\text{Fe}^{3+})}$ 和 $G_{(\text{Fe}^{3+})}$ 均随温度的增加而增加。

$$\epsilon_{T_{read}} = \epsilon_{25} [1 + 0.006 9 (T_{read} - 25)] \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$G_{(\text{Fe}^{3+})} = G_{25} [1 + 0.001 2 (T_{irrad} - 25)] \quad \dots\dots\dots(4)$$

10.4.4 ρ 和 l 的数值也应对应应在测量 Fricke 溶液吸光度时所在温度时的数据。在精确测量时常使用“室温”时的数据。如果辐照温度是在 10 °C~60 °C 范围、吸光度测量温度是在 15 °C~35 °C 范围,可使

用式(3)和式(4)。

注：由式(3)和式(4)可以看出 $\epsilon_{(\text{Fe}^{3+})}$ 和 $G_{(\text{Fe}^{3+})}$ 数值随温度的增加而增加。在 25 °C 时 ϵ 和 G 数值的推荐值为：
 $\epsilon_{(\text{Fe}^{3+})} = 219 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (用铁丝法测定), $G_{(\text{Fe}^{3+})} = 1.61 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ (见 ICRU 第 14 号和第 35 号报告)。
 附录 B 给出了确定 $\epsilon_{(\text{Fe}^{3+})}$ 的程序。

10.4.5 测量 Fricke 溶液吸光度时的温度和辐照 Fricke 溶液时的温度必须是已知的。 ϵ 与 G 的数值应按式(3)和式(4)进行温度修正,也可按式(5)计算其吸收剂量值:

$$D_F = \frac{\Delta A [1 + 0.0069(25 - T_{\text{rad}})] [1 + 0.0012(25 - T_{\text{irrad}})]}{\epsilon_{25} G_{25} \rho d} \dots\dots\dots (5)$$

注：式(5)中温度修正从分母改到了分子,括号内变成了减去修正温度。这不是从式(3)和式(4)准确导出的结果,但其产生的误差通常可以忽略。例如:如果吸光度测量温度是 30 °C,式(5)较式(3)给出的误差小 0.1%;如果辐照温度是 60 °C,式(5)较式(4)给出的误差小 0.2%。

10.4.6 使用式(6)计算水的吸收剂量 D_w (见 ICRU 第 35 号报告):

$$D_w = 1.004 D_F \dots\dots\dots (6)$$

注：式(6)仅对辐照和测量温度均在 25 °C 时有效。

10.4.7 水的吸收剂量也可以使用式(7)从 Fricke 溶液的平均吸收剂量 D_F 获得(ICRU 第 64 号报告):

$$D_w = (\mu_{\text{en}}/\rho)_{w,F} \rho_{w,F} D_F \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$(\mu_{\text{en}}/\rho)_{w,F}$ ——水对 Fricke 溶液的质能吸收系数;

$\rho_{w,F}$ ——剂量计容器(不与水等效的材料)引起扰动的修正因子;如果使用均匀的塑料辐照容器, $\rho_{w,F}$ 通常可以忽略。

10.4.8 推荐在式(2)和式(5)中使用 $\epsilon \cdot G$ 的乘积值,而不是单独使用 ϵ 和 G 值(见 ICRU 第 35 号报告)。许多研究表明:在测量 ϵ 时会产生大量系统误差。在 25 °C 辐照和测量时,推荐的 $\epsilon \cdot G$ 的乘积值为: $3.52 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ (在 303 nm 处);不在 25 °C 辐照和测量时, $\epsilon \cdot G$ 的乘积值应用式(3)和式(4)修正。

10.4.9 当辐照和吸光度测量温度均是 25 °C,使用 10 mm 光程比色杯和按 10.4.8 中推荐的 $\epsilon \cdot G$ 的乘积值时,式(2)可简化为式(8):

$$D_w = 278 \Delta A \dots\dots\dots (8)$$

注 1: 在测量吸收剂量率时,用 ΔA 和时间作图。用最佳的拟合直线计算。直线的斜率是单位时间的 $\Delta \dot{A}$ 。拟合直线的统计数字给出了吸光度值 A 类不确定度的大小。由于该不确定度的影响,其直线不一定能依时间外推到吸收剂量的零点。剂量计溶液中氧化物的存在会引起直线的偏移。但是,数据对直线的统计拟合结果表明预辐照的方法可除去杂质。使用式(2)时,若将 ΔA 变为单位时间 $\Delta \dot{A}$,吸收剂量(D)则应变成单位时间的吸收剂量(\dot{D})。

注 2: 不纯的溶液会使辐射化学产额(G 值)增大,会在 ΔA 转化为剂量的线性响应上呈现其影响。检查 Fricke 溶液纯度的一个有效方法是比较辐照添加和未添加 NaCl 的 Fricke 溶液的剂量响应(ΔA)。如果溶液是纯净的,添加和未添加 NaCl 的溶液的剂量响应差异应小于 0.5%。

11 文件的基本要求

11.1 记录校准数据和结果

11.1.1 记录剂量计批次的编号(或编码)。

11.1.2 记录或注明日期、辐照温度、测量温度、温度变化、剂量范围以及校准和分析所用的相关仪器。

11.2 应用

11.2.1 记录对每个剂量计辐照时的日期、温度和温度变化以及测量吸光度时的日期和温度。

11.2.2 记录或注明辐射源的种类和特性。

11.2.3 记录每个剂量计的吸光度值、净吸光度值、温度修正和吸收剂量的结果。注明用于获得吸收剂量值的校准曲线或计算公式。

11.2.4 记录或注明吸收剂量的测量不确定度(按第 12 章的规定)。

11.2.5 记录或注明用于剂量计测量系统的测量质量保证方案。

12 测量不确定度

12.1 在测量吸收剂量时,应附有不确定度的评定。

12.2 评定不确定度的分量应按下列类别给出:

12.2.1 A类:通过对重复性条件测量所得量值的统计方法评定的分量。

12.2.2 B类:通过采用非统计分析方法评定的分量。

12.3 如果遵从本标准,在使用 Fricke 作绝对测量剂量计时,剂量测量系统确定吸收剂量的扩展不确定度小于 3%($k=2$ 或 95%置信度)。否则,扩展不确定度会增大。

12.4 仔细操作,可以获得更小的不确定度。

注 1: A类和 B类不确定度的分类,是基于由 1993 年出版的 ISO《测量不确定度表示指南》中评估不确定度的方法^[9]。使用这种方法的目的,是促进对在国际比对中测量结果不确定度表述的理解。

注 2: GB/T 16509 给出了辐射加工装置剂量测量中不确定度的来源,提供了在使用该剂量测量系统测量吸收剂量时,评定不确定度大小的程序。该标准规定和阐述了测量(包括测量量值的评价)、真值、误差和不确定度的基本概念。阐述了不确定度分量,并提供了评定这些量值的方法。也提供了用于计算合成标准不确定度和评定扩展不确定度的方法。

附录 A
(资料性附录)

可选择的剂量计溶液制备方法

A.1 剂量计溶液应按 8.1 和 8.2 规定制备,另一方法是用制备的剂量计初始溶液在需要进行稀释的方法获得。

A.2 初始溶液制备程序如下:

A.2.1 将 19.608 g 的硫酸亚铁铵溶于 50 mL 的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸水溶液中,继续添加 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸水溶液稀释到 100 mL,制备成最终浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶液。

A.2.2 将 2.923 g 的氯化钠溶于 50 mL 的 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸水溶液中,继续添加 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸水溶液稀释到 100 mL,制备成最终浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化钠 (NaCl) 溶液。

A.2.3 这些初始溶液应装在洁净的硅硼酸玻璃容器中,并存放在暗处。

A.3 由初始溶液稀释制备剂量计溶液的程序如下:

A.3.1 用 1 mL 移液管分别从贮存的浓硫酸亚铁铵和浓氯化钠的浓溶液中移取 1 mL 溶液,移入 500 mL 容量瓶中。

A.3.2 再向容量瓶中加入 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸水溶液,制备成 500 mL 的溶液。

A.4 所得剂量计溶液的物质的量浓度应符合 8.3 的规定。

A.5 每次新配制的剂量计溶液应装在洁净的硅硼酸玻璃容器中,并存放在暗处。

附录 B

(资料性附录)

确定 Fe^{3+} 离子 ϵ 的程序

B.1 尽管在 10.4 中推荐使用 $\epsilon \cdot G$ 的乘积值来计算剂量值,但由于各种类型分光光度计光学性能的差异,用实验的方法来确定测量剂量计溶液吸光度时使用的分光光度计的 ϵ 值是非常有意义的。为此,应对分光光度计自身进行验证。制备一组不同浓度的 Fe^{3+} 离子溶液,用分光光度计测量所对应的吸光度值。由直线的斜率(用 $\Delta A/d$ 对摩尔浓度作图)确定摩尔线性吸收系数。该斜率值应接近 $219 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (见 10.4.4 注)。

B.2 Fe^{3+} 离子初始溶液的制备**B.2.1** 使用铁丝的制备程序(最佳方法)

B.2.1.1 取约 100 mg 光谱纯(纯度大于 99.99%)铁丝,依次用苯和甲醇清洗,以除去其表面油污,然后用蒸馏水冲洗,置于 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸(优级纯)水溶液里约 30 min;再用蒸馏水反复冲洗几次,随后以冷风迅速干燥,准确称重精确至 0.1 mg。

B.2.1.2 将已称重的铁丝置于 250 mL 冷凝回流装置下的容器中,加入 60 mL 蒸馏水和 22.5 mL 浓硫酸(密度为 $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。

B.2.1.3 在水浴上加热,使铁丝完全溶解,加入 3 mL~5 mL 30% 的过氧化氢(H_2O_2)(优级纯),煮沸冷凝回流至少 30 min,以除去残留的 H_2O_2 。因 H_2O_2 在紫外区有一吸收峰,会干扰 Fe^{3+} 离子的准确测定,使测得的 ϵ 值偏高。

B.2.1.4 待溶液冷却后,定量转移至经过校准的 1 L 容量瓶中,在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 环境条件下用蒸馏水稀释至刻度。

B.2.2 使用三氧化二铁(Fe_2O_3)的制备程序(替代方法)

B.2.2.1 取适量的 Fe_2O_3 (光谱纯),在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 经烘烤至恒重(约 1 h),彻底除去其中所含痕量的水分,否则将使 ϵ 值偏低。

B.2.2.2 快速、准确称取 200 mg 已恒重的 Fe_2O_3 ,准确至 0.1 mg,溶于 45 mL H_2SO_4 与水体积比为 1:4 的硫酸水溶液中。

B.2.2.3 在水浴上缓慢加热,待其完成溶解后,定量转移至经过校准的 1 L 容量瓶中,在 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 环境条件下用蒸馏水稀释至刻度。

B.3 上述初始参考溶液中, Fe^{3+} 离子的摩尔浓度 C_{nf} ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)可按式(B.1)计算:

$$C_{nf} = m_{\text{Fe}}k/V \quad \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

式中:

m_{Fe} ——被溶解的铁的质量,单位为千克(kg);

V ——最后的溶液体积,单位为立方分米(dm^3);

k ——转换因子, $k=1/0.0558 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

B.4 上述初始溶液的在 303 nm 处的吸光度值约为 4。平行取二组 1 mL、5 mL、10 mL、20 mL、25 mL 和 30 mL 初始 Fe^{3+} 离子标准溶液样品,于相应的二组 100 mL 容量瓶中,用 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 水溶液加至刻度线($20 \text{ }^\circ\text{C}$,容量瓶和移液管均经过校准)。因此,这些样品的吸光度的范围约为 0.04~1.2 之间。

B.5 用式(B.2)计算稀释后的标准溶液样品的物质的量浓度:

$$c_s = c_r/S \quad \dots\dots\dots (\text{B.2})$$

式中:

S——最后体积(100 mL)除以最初样品体积(分别为:1 mL、5 mL、10 mL、20 mL、25 mL 和 30 mL)。

B.6 将稀释的样品溶液置入 10 mm 光程长度的比色杯中,按 10.3 的规定在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下进行吸光度的测量、读数。

B.7 用单位光程长度的吸光度对样品浓度做图,应该得到一条直线,则其斜率即是摩尔线性吸收系数 ϵ ,并将所得斜率值与参考值 $219\text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 进行比较。

附录 C

(资料性附录)

试剂及剂量计溶液的预处理

C.1 按第 8 章中配制的硫酸亚铁剂量计溶液的组成中水是主要成分(约占 96%),应按 7.2 仔细纯化。溶液中其他溶质尚需进一步预处理。

C.1.1 在剂量计溶液内, H_2SO_4 是除水之外的另一主要组分($0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。若在溶液制成后的最初几天,未辐照溶液的吸光度增加很快(A_0 约为 0.01),则表明溶液不稳定,很可能是由于 H_2SO_4 中含有痕量的 SO_3^{2-} 和 SeO_2^{2-} 等杂质的影响。因此,应对市售优级纯 H_2SO_4 进行选择检验,选用起始吸光度小、热氧化速率缓慢、待趋于稳定后(约 2 周)溶液的吸光度小于 0.01 的 H_2SO_4 配制剂量计溶液,并对 H_2SO_4 进行预辐照处理(大于 5 kGy),以消除有害杂质的影响。

C.1.2 对于用量较少的 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级的组分,如分析纯的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和高纯试剂 NaCl ,其纯度可以满足需要,而不必再经纯化处理,以免引起不必要的再污染。

C.2 新配制的硫酸亚铁剂量计溶液往往是不稳定的,还应再经如下处理:

C.2.1 老化处理:在室温下放置一定时间(约 2 周)后再使用。

C.2.2 预辐照处理:将制备的剂量计溶液预辐照一定剂量(约为 30 Gy),放置后再使用。

注:上述目的在于彻底消除溶液中残存的痕量有害杂质的影响,以免在制成剂量计进行剂量测量时影响其辐射化学产额。这样虽然增加了未辐照剂量计溶液的吸光度,但却明显改善硫酸亚铁剂量计的稳定性,提高了溶液吸光度读数的精度,同时还可以根据需要测量的剂量大小,选择和调节未辐照溶液的吸光度。

参 考 文 献

- [1] Schested, K. , “The Fricke Dosimeter,” *Manual on Radiation Dosimetry*, edited by Holm, N. W. , and Berry, R. J. , Marcel Dekker, pp. 313-317, 1970.
- [2] Holm, N. W. , and Zagorski, Z. P. , “Aqueous Chemical Dosimetry,” *Manual on Radiation Dosimetry*, edited by Holm, N. W. , and Berry, R. J. , Marcel Dekker, pp. 87-104, 1970.
- [3] Fricke, H. , and Hart, E. J. , “Chemical Dosimetry,” *Radiation Dosimetry*, 2nd Edition, Vol. 2, Academic Press, pp. 167-239, 1966.
- [4] McLaughlin, W. L. , Boyd, A. W. , Chadwick, K. H. , McDonald, J. C. , and Miller, A. , Chapter 8 and Appendix X2 in *Dosimetry for Radiation Processing*, Taylor and Francis, London, 1989.
- [5] Ellis, S. C. , “The Dissemination of Absorbed Dose Standards by Chemical Dosimetry Mechanism and Use of the Fricke Dosimeter,” *Ionizing Radiation Metrology*, pp. 163-180, 1977.
- [6] Burke, R. W. , and Mavrodineanu, R. , “Standard Reference Materials; Certification and Use of Acidic Potassium Dichromate Solutions as an Ultraviolet Absorbance Standard-SRM 935,” NBS Special Publication 260-54, 1977.
- [7] Soares, C. G. , Bright, E. L. , and Ehrlich, M. , “NBS Measurement Services; Fricke Dosimetry in High-Energy Electron Beams,” NBS Special Publication 250-4, 1987.
- [8] “Absorbed Dose Determination in Photon and Electron Beams,” International Atomic Energy Agency Technical Report Series No. 277, Vienna, 1987.
- [9] “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement,” International Organization for Standardization, 1993 ISBN 92-67-10188-9. Available from the International Organization for Standardization, 1 rue de Varembé, Case Postale 56, CH-1211, Geneva 20, Switzerland.
- [10] Taylor, B. N. and Kuyatt, C. E. “Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results,” *NIST Technical Note 1297* , National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1994.
- [11] The IRS Fricke Dosimetry System, *Report PIRS-0815* , Available from the National Research Council, Ionizing Radiation Standards Institute for National Measurement Standards, Ottawa, Ontario. K1A 0R6, Canada.