

·论著·

2014年度全国放射性核素 γ 能谱分析质量控制比对

拓飞 张庆 张京 周强 李文红 徐翠华 苏旭

【摘要】目的 提高放射卫生技术服务机构检测人员的技术水平和分析能力,进一步促进全国 γ 能谱实验室放射性核素检测技术的发展。**方法** 组织2014年度全国放射性核素 γ 能谱分析方法比对,比对基质为土壤样品,要求参加比对的单位分析测量样品中放射性核素 ^{40}K 、 ^{137}Cs 、 ^{208}Tl 和 ^{228}Ac 的比活度。**结果** 提交结果报告的31家比对单位中,比对结果合格的有26家,不合格的有5家,有2家单位的比对结果获得优秀。所有参加比对的单位的整体合格率为84%(26/31),优秀率为6%(2/31)。**结论** 参加比对的多数单位具备较高的检测能力和水平,其出具的检测结果准确可靠。在日常工作中需加强对 γ 谱仪的维护保养,重视实验室间定期刻度,并注意采用正确的核衰变参数进行计算。

【关键词】 放射性同位素;质量控制; γ 能谱;比对

Nationwide intercomparison for radionuclide analyses through γ -spectrometry method in 2014

Tuo Fei, Zhang Qing, Zhang Jing, Zhou Qiang, Li Wenhong, Xu Cuihua, Su Xu. Key Laboratory of Radiological Protection and Nuclear Emergency, China CDC, National Institute for Radiological Protection, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100088, China

Corresponding author: Su Xu, Email: suxu@nirp.cn

【Abstract】 Objective To improve the technical levels and analytical ability of γ -spectrometry analysts for agencies engaged in radiation measurement and assessment and to promote further advances of monitoring methods for γ -spectrometry analysis laboratories in our nation. **Methods** A nationwide intercomparison on γ -spectrometry measurement for activity concentration of ^{40}K , ^{137}Cs , ^{208}Tl , and ^{228}Ac in soil was organized in 2014. **Results** Thirty-one laboratories have participated in this intercomparison. Among these laboratories, 26 laboratories showed “acceptable” results, which include 2 laboratories with “excellent” status, while 5 laboratories showed “unacceptable” results. The production percentages of “acceptable” results and “excellent” status are 84%(26/31) and 6%(2/31), respectively. **Conclusions** The measurement values reported by most of the laboratories involved in this intercomparison showed a good agreement with the reference values. Therefore, these values may provide a reliable measurement result during measurement in γ -spectrometry analyses. However, proper operation of γ -spectrometers and its regular calibration must be further emphasized to obtain accurate measurements to improve the calculation of nuclear data in some laboratories.

【Key words】 Radioisotopes; Quality control; γ -spectrometry; Intercomparison

γ 能谱法是核事故应急监测中有力的分析手段之一,利用该方法在应急情况下可实现对样品中 γ 放射性核素的快速、准确测量^[1]。采用 γ 能谱分析

土壤中的放射性核素也是一项广泛开展的工作,准确测量土壤中放射性核素的含量,对于环境放射性评价并估算人类所受辐照水平有着重要的意义^[2-3]。为准确测量样品中低比活度的放射性核素,做好放射性测量质量保证的重要措施之一,就是积极开展实验室之间的比对测量或者参加权威机构组织的比对活动^[3-4]。为了进一步提高放射卫生技术服务机构的检测能力和水平,同时也为了提高全国 γ 能

DOI: 10.3760/cma.j.issn.1673-4114.2015.05.011

基金项目: 国家科技支撑计划(2013BAK03B05)

作者单位: 100088 北京,中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所,辐射防护与核应急中国疾病预防控制中心重点实验室

通信作者: 苏旭(Email: suxu@nirp.cn)

谱实验室放射性核素检测技术水平, 我所组织开展了 2014 年度放射性核素 γ 能谱分析工作, 与以前几次组织的比对不同, 本次比对重在考察分析放射性核素子体比活度的能力, 而以前是给出了母体的放射性核素活度值。按比对方案通知要求, 各省级放射卫生技术机构(省级疾病预防控制中心或省级职防院所)以及放射诊疗建设项目职业病危害放射防护评价甲级机构, 均应参加本次放射性核素 γ 能谱分析质量控制比对, 其他机构自愿参加。

1 材料与方 法

1.1 样 品

本次比对样品的类型及基质为土壤。采集了野外无扰动处的表层至深度 20 cm 处土壤作为比对样品。样品中未另加入其他人工放射性核素。

1.2 样品处理与制备

首先将采集到的土壤样品在 105℃ 下烘烤 48 h, 然后除去样品中的石块、植物根茎等杂物, 最后将样品经粉碎、烘干、研磨、充分混合均匀、过筛(60 目)后封装于数个(>10 个)样品盒中, 贴上唯一性标识^[5-8]。

1.3 均匀性检验

依据《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》中的方法^[9], 用高纯锗 γ 能谱仪对样品进行了均匀性检验。均匀性检验所用的测量仪器包括: 美国 ORTEC 公司生产的 ADCAM 100(GEM50195)低本底高纯锗 γ 能谱仪(相对探测效率为 53%, 分辨率为 1.71 keV, 谱分析软件为 Gamma Vision V5.10); 美国 CANBERRA 公司生产的 DSA 2000(GC3018)低本底高纯锗 γ 能谱仪(相对探测效率为 30%, 分辨率为 1.80 keV, 谱分析软件为 GENIE-2000)。仪器均按标准方法进行了刻度, 均匀性检验和测试过程中的 γ 能谱分析计算均参照国内外标准执行^[5-8]。

1.4 参考值的确定

比对要求测量的核素为 ^{40}K 、 ^{137}Cs 、 ^{208}Tl 、 ^{228}Ac , 其中 ^{208}Tl 和 ^{228}Ac 为 ^{232}Th 的子体, 报告需给出其比活度和总不确定度。各核素及其对应子体的衰变数据见表 1^[10]。将经均匀性检验合格的样品分别装入直径为 75 mm、高度为 70 mm 的圆柱样品盒内, 密封, 放置 3 周待放射性衰变达到平衡后送至中国计量科学研究院进行测量, 给出样品校准结果作为比对样品的参考值, 见表 2。

表 1 比对核素及其衰变数据

Table 1 Isotopes in intercomparison and associated decay data

核素	半衰期(年)	能量(keV)	分支比(%)
^{137}Cs	30.07	661.66	85.1
^{208}Tl	^{232}Th 子体 *	583.19	84.5
^{228}Ac	^{232}Th 子体 *	911.21	26.6
^{40}K	1.227×10^9	1460.83	10.7

注: 表中, *: 对于封闭体系, 母体和子体核素处于衰变平衡。

表 2 比对样品放射性核素的校准参考值(Bq/kg 干重)

Table 2 Calibration reference values of the radionuclide intercomparison samples(Bq/kg dry weight)

样品编号	^{137}Cs	^{208}Tl	^{228}Ac	^{40}K
A1	5.40±0.23	13.40±0.51	37.2±1.8	478±16
A2	4.90±0.24	13.00±0.53	33.4±1.9	490±17
A3	5.20±0.23	14.10±0.61	36.0±1.6	462±17
A4	5.30±0.24	12.00±0.58	35.7±1.6	471±21
A5	4.60±0.23	13.60±0.54	37.5±2.0	477±16
A6	5.40±0.27	14.90±0.75	38.9±1.7	462±20

1.5 比对结果判定

结果的判定方法依据国际原子能机构等国际组织比对数据处理方法^[11-14]。参考值为中国计量科学研究院的校准结果, 测量值为各参加比对的单位所报送的结果。参考值与测量值的差异用 3 个参数表示^[4], 即相对偏差、 Z 检验值和 u 检验值。结果要经过准确度、精确度验收标准来进行鉴定, 给予结果报告“合格”或“不合格”, 必须同时通过两个标准才能给予最终结果“合格”^[4]。

1.6 比对结果优秀的标准

按照比对方案专家论证意见的约定, 在比对合格单位中, 根据各比对单位提交比对结果与参考值的差别程度和各单位提交报告内容的完整性与准确性进行优秀判定, 如果所提交的各核素结果同时满足 u 检验值 ≤ 1 和 $|Z$ 检验值 $| \leq 1$, 则该单位进入优秀候选(打分为 80 分), 若该单位满足比对方案完整性与准确性判定的附加值判定条件(总分 20 分), 附加判定条件打分成绩达到 10 分以上(含 10 分)的为优秀。

2 结 果

本次比对共收到 38 家单位参加比对的回执并将制备的比对样品邮寄到参比单位, 有 31 家单位提交了完整的结果报告, 另 7 家单位因仪器故障或仪器未到位等原因中止了比对。在 2011 年 3 月 11

日本福岛核事故后，为加强食品饮用水等环境介质中 γ 放射性核素的测量，绝大多数单位配备了高纯锗 γ 能谱仪，初步具备了测量能力，参加本次比对的单位均采用高纯锗半导体探测器进行分析测量。国内目前具有甲级资质的单位有 16 家，除 2 家未参加本次 γ 能谱分析质量控制比对外，其余具有甲级资质的单位均参加了本次比对。参加本次比对的省级和甲级资质单位共有 28 家，因故退出的有 4 家，其他单位 10 家，因故退出的有 3 家。

提交结果报告的 31 家单位中，经判定，比对结果合格的有 26 家，不合格的有 5 家，合格中够 80 分的有 3 家(包括组织者，组织者不参与优秀评比)，打评分值超过 90 分的有 2 家，得分分别为 95 分和 97 分，这 2 家单位获得优秀，整体合格率为 84%(26/31)，优秀率为 6%(2/31)。各单位 ^{40}K 、 ^{137}Cs 、 ^{208}Tl 、 ^{228}Ac 的测量值与参考值相对偏差 (R) 情况汇总于表 3，各核素的 u 检验值和 $|Z$ 检验值如图 1、图 2 所示。从图 1 可以看出，有 3 家单位 ^{208}Tl 核素的 u 检验值较大，超出判定标准，经计算其 u 检验值分别为 6.3、12.1 和 14.0，超出准确度判定范围^[4]。由图 2 可以看出，同样是这 3 家单位其 ^{208}Tl 核素的 $|Z$ 检验值偏高，按判定标准计算公式计算得到其分别为 8.0、4.0 和 10.9，超出了精确度判定标准，故其判定结果为不合格。

3 讨论

由表 3 可以看出，31 家参

加比对的单位报送的结果中， ^{137}Cs 、 ^{228}Ac 、 ^{40}K 3 个核素的测量值与参考值的相对偏差均在 20% 以内。

表 3 相对偏差 R 范围及其对应的实验室家数

Table 3 Relative bias and their corresponding laboratories with different measurement results from the reference values

核素	$R \leq 5\%$		$5\% < R \leq 10\%$		$10\% < R \leq 15\%$		$15\% < R \leq 20\%$		$R > 20\%$	
	家数	比率(%)	家数	比率(%)	家数	比率(%)	家数	比率(%)	家数	比率(%)
^{137}Cs	14	45	9	29	6	19	2	6	0	0
^{208}Tl	13	42	13	42	1	3	1	3	3	10
^{228}Ac	20	65	6	19	4	13	1	3	0	0
^{40}K	10	32	11	35	10	32	0	0	0	0

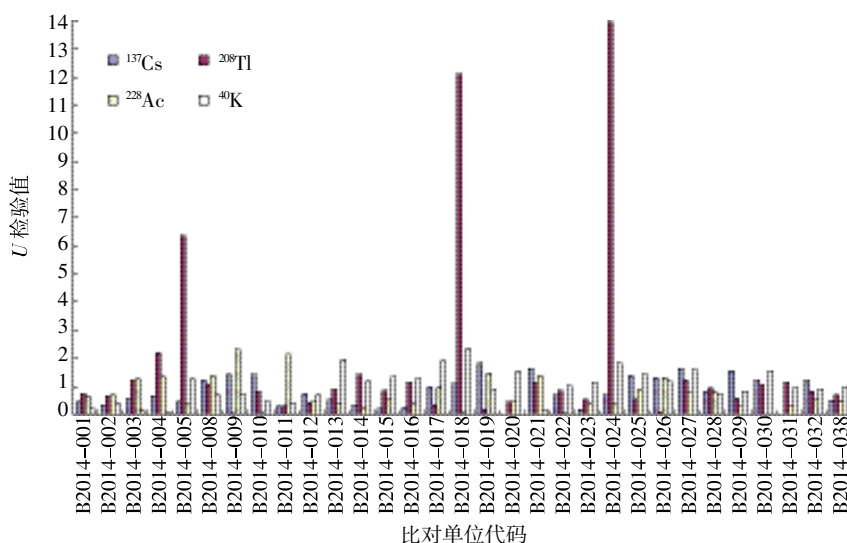


图 1 2014 年放射性核素比对各单位报告值的 u 检验值分布情况

Fig.1 Distribution of U -scores reported by participant laboratories involved in the intercomparison for radionuclide analyses in 2014

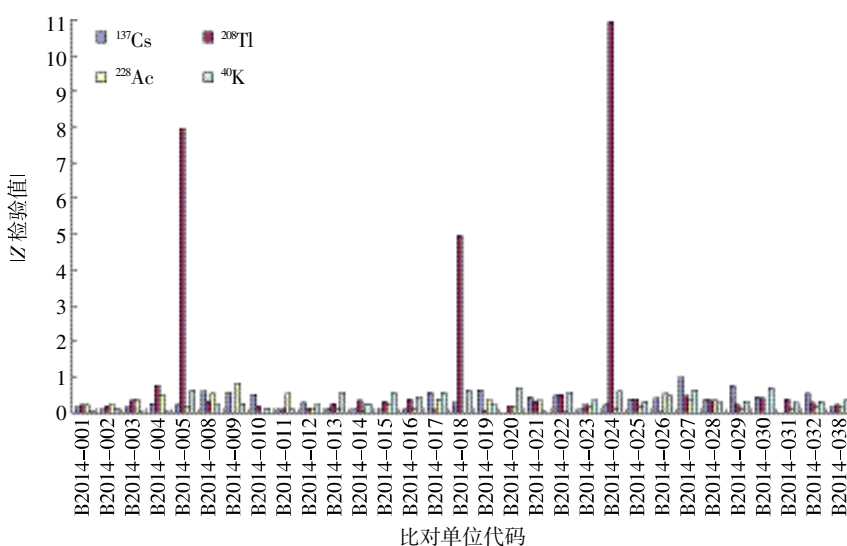


图 2 2014 年放射性核素比对各单位报告值的 $|Z$ 检验值分布情况

Fig.2 Distribution of Z -scores reported by participant laboratories involved in the intercomparison for radionuclide analyses in 2014

所有单位报送的⁴⁰K测量结果与参考值的相对偏差最小,经分析,其原因一方面是由于⁴⁰K比对过多次,比对组织单位从2007年开始,组织开展了包括⁴⁰K在内的比对工作,⁴⁰K分析和定值的准确度和精确度均普遍得到了提高^[3];另一方面是因为天然土壤中⁴⁰K含量相对较高^[14],而且⁴⁰K发射单能量 γ 射线,识别、测量和定值难度相对不大。对²⁰⁸Tl来说, R 值小于5%和 R 值在5%~10%范围内的单位数所占比率均为42%, R 值在10%~15%和 R 值在15%~20%的单位数所占比率均为3%,但 R 值大于20%的单位有3家,总体所占比例约为10%。分析其偏差较大的原因是与部分参加比对的单位未正确考虑²⁰⁸Tl与²³²Th的衰变分支比有一定关系。

本次比对整体合格率为84%,优秀率为6%,反映出大部分放射卫生技术服务机构具备较高的检测能力和水平,其出具的检测结果准确可靠。但同时,与2008年的结果相比,本次比对反映出在分析具有母子体衰变和平衡关系的核素中,特别是当要求仅给出某核素对应的子体核素比活度时,需要仔细采用正确的核衰变参数,不可混用。

在扩展不确定度计算方法和探测下限计算中,比对组织方随比对样品下发了2014年度放射性核素 γ 能谱分析比对工作程序,该程序按照国家标准详细给出了扩展不确定度和探测下限的计算方法^[5,7],参加比对的单位均按照工作程序进行了扩展不确定度的科学评定,进行了A类不确定度和B类不确定度的合成,分析了刻度源的不确定度、计数统计涨落的不确定度,考虑了密度自吸收和几何位置等因素引起的不确定度。表明参加比对的单位对扩展不确定度计算方法掌握较好。由于所比对的核素含量相对较高,均可明显检测出。

本次比对过程中7家单位由于仪器经常出现故障而退出比对,所以加强仪器的维护保养及实验室期间核查十分重要。此外,从实验室整体能力来说,应加大对放射卫生检测实验室的扶持,进一步增加经费的投入,保障各类仪器设备的维护、配置和更新,不断增强实验室检测能力和评价水平。从人员角度来说,要加强对专业技术人员的培训,提高专业技术人员的技术水平,完善专业技术人员梯度建设,保持专业人员队伍的稳定性和完整性,确保检

测数据的合法、公正、有效。

参 考 文 献

- [1] 拓飞,徐翠华,张京,等.日本福岛核事故期间环境放射性水平的监测[J].中华放射医学与防护杂志,2012,32(2):120-124.
- [2] United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation. Sources, effects and risks of ionizing radiation. 2000 report to the general assembly with annex B: Exposures from natural sources of radiation[R]. New York: UNSCEAR, 2000.
- [3] Tuo F, Xu C, Zhang Q, et al. A review of nationwide radioactivity comparisons on gamma-ray spectrometry organized by the NIRP, China[J]. Appl Radiat Isot, 2014, 87: 435-438.
- [4] 拓飞,徐翠华,张京,等.2008年全国放射性核素 γ 能谱分析比对[J].中华放射医学与防护杂志,2010,30(3):343-345.
- [5] 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.GB 11743-2014土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [6] American Society for Testing and Materials. ASTM C1402-04(2009) Standard guide for high-resolution gamma-ray spectrometry of soil samples[S]. PA: ASTM, 2009.
- [7] 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.GB 11713-2015用半导体 γ 谱仪分析低比活度 γ 放射性样品的标准方法[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [8] International Atomic Energy Agency. Iaea-Tecdoc-1401. Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements[M]. Vienna: IAEA, 2004.
- [9] 中国合格评定国家认可委员会.CNAS-GL03能力验证样品均匀性和稳定性评价指南[Z].2006.
- [10] Firestone RB, Shirley VS. Table of isotopes[M]. 8th ed. New York: John Wiley and Sons, 1996.
- [11] Shakhshiro A, Mabit L. Results of an IAEA inter-comparison exercise to assess ¹³⁷Cs and total ²¹⁰Pb analytical performance in soil[J]. Appl Radiat Isot, 2009, 67(1): 139-146.
- [12] International Atomic Energy Agency. Report on the IAEA-CU-2006-03 world-wide open proficiency test on the determination of gamma emitting radionuclides, IAEA/AL/171, Seibersdorf [R]. Vienna: IAEA, 2007.
- [13] International Organization for Standardization. ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories[S]. 2005.
- [14] International Organization for Standardization. ISO 11929: 2010 Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation-Fundamentals and application[S]. 2010.
- [15] 周强,李文红,张京,等.云南省部分地区环境放射性水平调查及居民所受外照射剂量估算[J].中华放射医学与防护杂志,2011,31(5):590-594.

(收稿日期:2015-06-05)