

低水平环境放射性核素比对标准样品的研制

李俊杰¹, 王仰麟^{1,2}, 吴健生^{1,2}, 黄秀兰¹

(1. 北京大学 深圳研究生院, 城市人居环境科学与技术重点实验室, 广东 深圳 518055;
2. 北京大学城市与环境学院, 北京 100871)

摘要: 选取位于黄土高原地区峁顶部位采集黄土样品作为土壤标准样品的基质来源, 通过无掺合放射性核素的方法制作了低水平环境放射性核素比对标准样品, 并采用两套 γ 谱仪测量系统对标准样品进行均匀性检验和定值。分析结果表明, 标准样品中, ^{137}Cs 的比活度为 4.2 Bq/kg , 不确定度 0.3 Bq/kg ($1s$); ^{210}Pb 的比活度为 80.4 Bq/kg , 不确定度为 8.4 Bq/kg ($1s$)。标准样品中不含其他人工放射性核素, ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 含量适当且均匀。3 组样品的均匀性检验结果表明, ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 比活度分析结果的标准偏差分别为 0.22 Bq/kg 和 2.10 Bq/kg 。3 组样品中 ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 的比活度分别在 0.05 水平上无显著差异, 均匀性较好。该标准样品发放到亚太地区 IAEA 合作项目的 6 个成员国进行 ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 比活度的分析比对, 比对结果表明该物质均匀性良好。

关键词: 放射性核素; 标准样品; 比活度; 比对

中图分类号: O657.35 文献标志码: A 文章编号: 1000-7512(2010)03-0153-05

Preparation of Low-level Environmental Radionuclide Calibration Samples for Proficiency Tests

LI Jun-jie¹, WANG Yang-lin^{1,2}, WU Jian-sheng^{1,2}, HUANG Xiu-lan¹

(1. Key Laboratory for Environmental and Urban Sciences, Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, China;

2. College of Urban and Environment Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Loess samples collected at mountain ridge sites on loess plateau terrain were selected as matrices for soil reference materials. Low-level environmental radionuclide calibration samples were made through a non-blending environmental radionuclides method. Homogeneity and reference samples values were determined using two distinct gamma spectrometry systems. The measurement results indicated that the activity of ^{137}Cs was 4.2 Bq/kg with an uncertainty of 0.3 Bq/kg ($1s$), the activity of ^{210}Pb was 80.4 Bq/kg with an uncertainty of 8.4 Bq/kg ($1s$). The reference samples did not contain any other artificial radionuclides, so the content was both appropriate and uniform. The results of a homogeneity test using one-way ANOVA analysis indicated that the standard deviation of ^{137}Cs and ^{210}Pb activity were 0.22 Bq/kg , 2.10 Bq/kg , respectively, and the activity of ^{137}Cs and ^{210}Pb between the 3 proficiency test (PT) sample groups exhibited no significant differences at the

收稿日期: 2010-03-30; 修回日期: 2010-06-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40671097, 40771131, 40635028); 国际原子能机构资助项目(IAEA/RAS5043, TC CPR5015, Research Contract No. 12323)

作者简介: 李俊杰(1979-), 男, 山西忻州人, 博士, 主要从事核技术与环境演变研究

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

0.05 level, indicating relatively good uniformity. The PT samples have been distributed to six laboratories of IAEA cooperation projects in the Asia-Pacific region for proficiency test in ^{137}Cs and ^{210}Pb environmental radionuclides activity measurement, and the results showed good uniformity and stability in the PT samples.

Key words: radionuclide; calibration sample; activity; proficiency test

环境放射性同位素(^{137}Cs 、 ^{210}Pb 和 ^7Be)示踪技术正在广泛应用于大气沉降过程、沉积物计年、地貌与土壤侵蚀评价、环境污染物溯源等农业、环境、地质、地理和资源调查等前沿科学研究和应用研究领域。但是,由于环境样品成分复杂,放射性水平较低,而且用于环境放射性核素测定的标准物质制备费用昂贵,且制备标准物质的环境样品采集存在许多困难,致使环境放射性核素的测量存在很大的不确定性^[1-3]。

严格说来,每种土类都应该有标准样品。但目前我国及国际上任何一个高水平的实验室都不可能提供所有系统的同位素标准样品。所以,目前迫切需要研制、生产和发放各种环境放射性标准样品,用于控制环境放射性测量实验室分析质量和评价测量过程,减少测量的不确定度,以满足国内环境放射性测量的需要。本工作拟通过无掺合放射性核素的方法制作低水平环境放射性核素比对标准样品,并对该标准样品进行均匀性检验和定值。

1 实验材料与方法

1.1 标准样品基质采集及处理

标准样品基质采自农业部山西省寿阳县旱农试验区的黄土母质样品。考虑到核素在耕地土壤表层的分布较均匀,采样点选择位于一个黄土塬坡顶部的平坦耕地,剪除地表杂草和枯落物,用铁锹采集土样,采样深度为 0~10 cm,采集的样品装入准备好的塑料袋,并进行样品编号,记录采样时间和地点等。样品带回实验室后,进行风干,剔除石块、草根等杂物,用研磨机研磨粉碎,样品风干和处理过程中避免污染。研磨后的样品过 0.15 mm 筛,并充分混匀,保证样品的均匀性。样品处理好后,分装入大塑料自封袋中,每袋 1 000 g。标准物质的均匀性检验和定值后续进行,每个样品取 250 g,装入内径 101 mm、高度 25 mm 的圆柱体有机玻璃盒子中,密封待测。

1.2 测量仪器

采用两套美国堪培拉公司 γ 谱仪测量系统进行标准物质均匀性检验和定值,探测器均为 BE5030 型,其中探头(S/N: b06110)可测量 γ

射线能量范围为 3 keV~3 MeV,系统使用 Canberra 747E 铅室屏蔽,壁厚为 10 cm,使用 DSA-1000 数字化谱仪进行谱获取,Genie-2000 谱分析软件分析谱数据。该谱仪对 ^{60}Co 1 332.5 keV γ 射线的分辨率(FWHM)为 1.64 keV,晶体尺寸为 \varnothing 80 mm \times 30 mm,相对探测效率为 50.9%。另外一个探测器(S/N: 4908)采用 Canberra 747 顶开式铅室屏蔽,壁厚为 10 cm,采用 Inspector-2000 数字化谱仪解谱,Genie-2000 谱分析软件分析谱数据。该谱仪对 ^{60}Co 1 332.5 keV 的 γ 射线的分辨率(FWHM)为 2.06 keV,相对探测效率为 50.0%。

1.3 测量方法

标准样品装入有机玻璃样品盒中,密封,采用 γ 谱仪测量系统进行测定。测定时间为 80 000~86 400 s。 ^{210}Pb 和 ^{137}Cs 活度分别由能谱中能量为 46.5 keV 和 661.6 keV 的 γ 射线全能峰计数获得。在环境放射性核素低活度测量条件下,对于样品中 ^{137}Cs 重复测试结果的相对误差为 $\pm 4.7\%$ 。该谱仪系统采用无源效率刻度方法(LabSOCS)进行样品效率刻度。

1.4 质量保证

本研究中所采用的两套美国堪培拉公司 γ 谱仪测量系统是 IAEA-ALMERA(国际原子能机构比对网络实验室)的主要大型仪器。对于环境放射性核素低活度样品测量条件下,采用该谱仪系统测定样品运行 48 h,低能端核素 ^{210}Pb 比活度的测定值与约定真值的最大相对偏差为 3.0%;运行 24 h,高能端核素 ^{40}K 比活度的测定值与约定真值的最大相对偏差为 4.3%。在 2006 年 IAEA 的环境放射性核素测试水平比对分析中,采用该谱仪系统进行的分析比对结果,都达到了 IAEA 要求的合格水平。

2 结果与讨论

2.1 均匀性检验

均匀性是为了保证不同用户得到的标准样品的特性量值是一致的。标准样品的均匀性水平是标准样品制作技术的关键问题^[4]。3 组标准样品的均匀性检测结果示于图 1~图 6。由图 1~图 6 可以看出,3 组样品的 ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 的比

活度都很接近。¹³⁷Cs 比活度平均值的标准偏差为 0.22 Bq/kg, 相对标准偏差为 5.20%。²¹⁰Pb 比活度平均值的标准偏差为 2.10 Bq/kg, 相对标准偏差为 2.61%。

对以下测定结果进行单因素方差分析 (One-way ANOVA), 结果列于表 1。由表 1 可知, 3 组标准样品中¹³⁷Cs 和²¹⁰Pb 的比活度在 0.05 水平上无显著差异, 这表明 3 组标准样品的均匀性较好, 可以满足国家一级标准物质技术规范的要求^[5]。

由于²²⁶Ra 的比活度会对²¹⁰Pb 比活度的分析造成较大影响, 因此对 3 组标准样品的²²⁶Ra 的比活度进行了测量, 结果列于表 1。由表 1 可知, ²²⁶Ra 比活度平均值的标准偏差为 1.77 Bq/kg, 相对标准偏差为 6.07%, 3 组标准样品²²⁶Ra 的比活度在 0.05 水平上无显著差异。

根据标准物质的定值原则, 可采用多个实验室以多种准确可靠的方法进行标准样品的比对定值^[6]。条件允许的情况下, 可以组织多个权威实验室对制作的标准物质进行定值^[7]。本研究中将研制好的标准样品分发到亚太地区的 6 个国家进行分析比对, 并同时对该物质进行定值。

本研究通过对制定的标准样品的分析和均匀性检验发现, 两套 γ 谱仪测定的结果基本一致, 均匀性检验结果无显著性差异。所以本研究使用的两套高精密的 γ 谱仪和采用 LabSOCS 无源效率刻度方法, 可以对研制的标准样品进行定值。本研究采用的 γ 谱仪系统使用国家计量院¹⁵²Eu 标准点源进行能量刻度, 并对仪器进行定期校准, 保证 γ 射线的能量与其全能峰峰高道址匹配^[8]。效率刻度采用蒙特卡罗无源效率刻度方法。

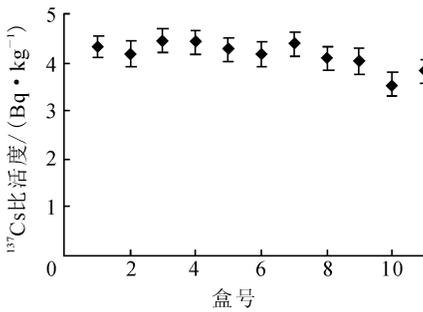


图 1 第一组样品¹³⁷Cs 的比活度分布

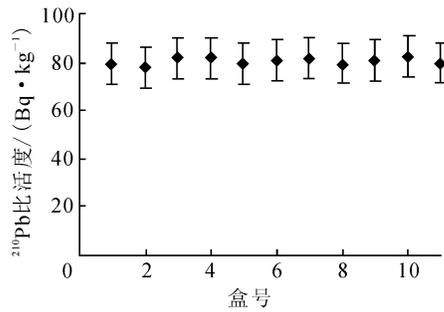


图 2 第一组样品²¹⁰Pb 的比活度分布

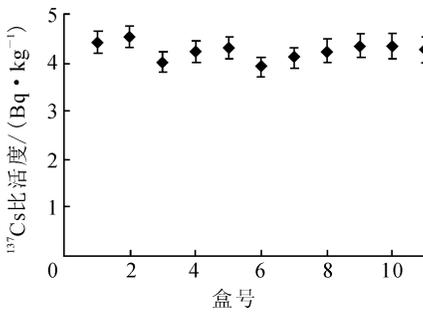


图 3 第二组样品¹³⁷Cs 的比活度分布

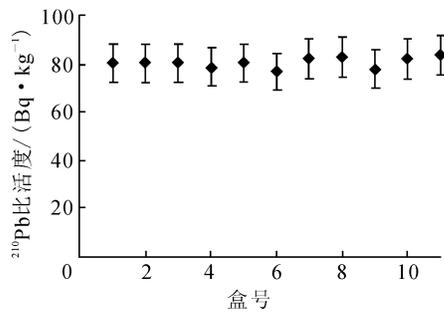


图 4 第二组样品²¹⁰Pb 的比活度分布

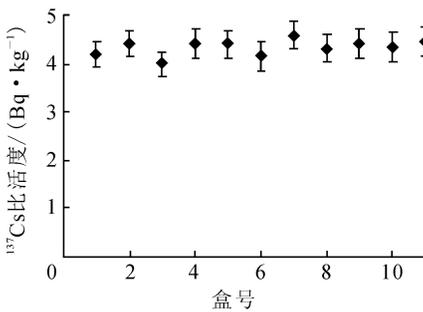


图 5 第三组样品¹³⁷Cs 的比活度分布

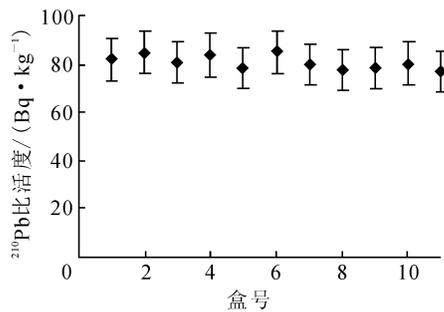


图 6 第三组样品²¹⁰Pb 的比活度分布

表 1 标准样品的核素比活度均匀性检验

统计项目	^{137}Cs 的比活度/ ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)	^{210}Pb 的比活度/ ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)	^{226}Ra 的比活度/ ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)
第一组平均值	4.15	80.26	30.43
第二组平均值	4.23	80.29	28.53
第三组平均值	4.32	80.70	28.67
平均值	4.23	80.42	29.21
标准偏差	0.22	2.10	1.77
相对标准偏差	5.20%	2.61%	6.07%
差异显著性	0.09	0.65	0.84

2.2 不确定度的评定

环境放射性核素分析是一个复杂的测量过程, 测量中可能导致不确定度的来源很多。不确定度的评定是环境放射性核素分析中非常重要的一步, 首先要确定主要不确定度的来源, 了解其对测量和不确定度的影响, 然后根据建立的不确定度评定方法对各个不确定度分量进行合成, 计算放射性核素比活度的总不确定度。本研究中, 环境放射性核素比活度的总不确定度由两部分组成, 不确定度评定的步骤和算法如下:

(1) 核素比活度的随机不确定度, 计算公式如(1)式。

$$u_a = a \times \sqrt{\left(\frac{u_r}{100}\right)^2 + \left(\frac{u_s}{s}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_{\epsilon'}}{\epsilon'}\right)^2 + \left(\frac{u_y}{y}\right)^2 + \left(\frac{u_k}{k}\right)^2} \quad (1)$$

(1)式中, u_a 为随机不确定度; a 为核素的比活度; u_r 为自定义的随机不确定度(%) ; s 为净峰面积; u_s 为净峰面积 s 的不确定度; m 为样品的质量; u_m 为样品质量 m 的不确定度; ϵ' 为效率; $u_{\epsilon'}$ 为效率 ϵ' 的不确定度; y 为分支比; u_y 为分支比 y 的不确定度; k 为衰变校正因子; u_k 为衰变校正因子 k 的不确定度。

(2) 系统不确定度 u_{sys} 计算公式如(2)式:

$$u_{\text{sys}} =$$

$$\sqrt{u^2(x) + u^2(\Delta x_1) + u^2(\Delta x_2) + u^2(\Delta x_3)} \quad (2)$$

(2)式中, $u(x)$ 为样品测量操作重复性引入的不确定度; $u(\Delta x_1)$ 为由温度响应引入的不确定度; $u(\Delta x_2)$ 为由湿度响应引入的不确定度; $u(\Delta x_3)$ 为探头高压响应引入的不确定度。

(3) 核素比活度的总不确定度 $u_{a(T)}$ 由(3)式计算。

$$u_{a(T)} = u_a + \frac{u_{\text{sys}} a}{100} \quad (3)$$

(3)式中, $u_{a(T)}$ 为比活度 a 的总不确定度; u_{sys} 为系统不确定度(%)。

2.3 标准样品的比对结果

研制的标准样品分发到亚太地区合作项目的 6 个实验室进行分析比对, 其中 4 个实验室报回了比对结果。由于各个实验室的测量仪器和测量水平差异较大, 而且此次比对是匿名国际比对, 所以在此不公布比对的结果。以其中某一实验室的比对结果为例, 根据 IAEA 放射性核素测量水平国际比对评价的指标体系和评价标准^[9], 对该实验室的分析结果进行评价, 结果列于表 2。比对的目的是为了提高分析测量能力, 无论比对结果的好与坏, 都要进一步提高和优化分析水平, 加强国际间分析比对交流, 才能在今后的国际比对中取得更好成绩。

表 2 亚太地区某实验室比对分析结果

样品	核素	ALMERA 实验室		参评实验室			评价标准							
		标准品比	不确定	测量比活	不确定	相对偏差	Z 值	U 值	比活度/标准值		准确度		精确度	
		活度/ ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)	度/ ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)	度/ ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)	度/ ($\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$)				A1	A2	得分	P	得分	
1	^{137}Cs	4.15	0.25	4.36	0.25	5%	0.51	0.08	1.05	0.21	0.91	A	8.32%	A
	^{210}Pb	80.26	5.59	91.2	4.6	14%	1.36	0.14	1.14	10.94	18.68	A	8.60%	A
2	^{137}Cs	4.23	0.23	4.38	0.25	4%	0.35	0.86	1.04	0.15	0.88	A	7.88%	A
	^{210}Pb	80.29	5.36	91.8	4.6	14%	1.43	0.30	1.14	11.51	18.22	A	8.35%	A
3	^{137}Cs	4.32	0.28	4.44	0.25	3%	0.28	0.71	1.03	0.12	0.97	A	8.59%	A
	^{210}Pb	80.70	5.77	93.0	4.6	15%	1.52	1.33	1.15	12.3	19.04	A	8.69%	A

注: Z 值 = $\frac{\text{参评值} - \text{标准值}}{0.10 \times \text{标准值}}$; U 值 = $\frac{|\text{标准值} - \text{参评值}|}{\sqrt{\text{标准值不确定度}^2 + \text{参评值不确定度}^2}}$; $A1 = |\text{标准值} - \text{参评值}|$; $A2 = 2.58 \times$

$\sqrt{\text{标准值不确定度}^2 + \text{参评值不确定度}^2}$; $P = \frac{\sqrt{\text{标准值不确定度}^2 + \text{参评值不确定度}^2}}{\text{标准值}} + \left(\frac{\text{参评值不确定度}}{\text{参评值}}\right)^2$; A 表示比对结果达标

3 结 论

本研究制备的低活度环境放射性标准样品,由IAEA-ALMERA分析,对其中的环境放射性核素 ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 比活度进行定值。 ^{137}Cs 的比活度为4.2 Bq/kg,不确定度0.3 Bq/kg(1s)。 ^{210}Pb 的比活度为80.4 Bq/kg,不确定度8.4 Bq/kg(1s)。标准样品中不含其他人工放射性核素,3组标准样品 ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 的比活度在0.05水平上无显著差异,该标准样品 ^{137}Cs 和 ^{210}Pb 的含量适当而均匀。3组标准样品 ^{226}Ra 的比活度在0.05水平上无显著差异,在比对分析中不会对 ^{210}Pb 比活度的分析结果造成较大影响。

该标准样品是天然基质的,同掺合标准物质相比,它与实际测量样品更加相似。在测量相似基质的样品时,可用来检查和控制分析质量,研究和评价分析方法,检验和校准仪器,适合于低活度土壤样品环境放射性核素分析质量控制。该标准样品在亚太地区6个实验室的分析比对结果表明该物质均匀性良好。

从定值的结果来看,该比对标准样品的 ^{210}Pb 是指总的 ^{210}Pb ,不需要等到 ^{226}Ra 与 ^{210}Pb 达到永久衰变平衡^[10-11],故无需封样24 d以上,分析样品研制好后,即可直接上机分析测定。

3组标准样品 ^{137}Cs 比活度的标准偏差为0.22 Bq/kg,相对标准偏差为5.20%; ^{210}Pb 比活度的标准偏差为2.10 Bq/kg,相对标准偏差为2.61%; ^{226}Ra 比活度的标准偏差为1.77 Bq/kg,相对标准偏差为6.07%;采用蒙特卡罗无源效率刻度方法校准的低本底HPGe宽能 γ 谱仪系统,对于低能端核素 ^{210}Pb 分析的精确度和准确度保证至关重要。

参考文献:

[1] 田东风,龚健,伍钧,等.核材料 γ 特征谱的探测和分析技术[M].北京:国防工业出版社,2005:

112-118.

- [2] Dovlete C, Povinec PP. Quantification of uncertainty in gamma-spectrometric analysis of environmental samples[R]. Vienna: IAEA, 2004.
- [3] 张佳嫻,师全林,白涛,等. γ 能谱法分析土壤样品中几种人工放射性核素的活度[J].同位素,2005,18(1-2):102-107.
- [4] Shakhshiro A, Mabit L. Results of an IAEA inter-comparison exercise to assess ^{137}Cs and total ^{210}Pb analytical performance in soil[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2009, 67(1): 139-146.
- [5] 韩永志.一级标准物质技术规范[M].北京:国家标准物质中心,1994:2-3.
- [6] Greg MW. The role of proficiency testing in achieving standardization and harmonization between laboratories[J]. Clinical Biochemistry, 2009, 42(4-5): 232-235.
- [7] Shakhshiro A, Trinkl A, Sansone U. The IAEA's 'ALMERA Network' proficiency test on the determination of gamma-emitting radionuclides: a test of results comparability[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2008, 66(11): 1722-1725.
- [8] Herranz M, Idoeta R, Legarda F. Evaluation of uncertainty and detection limits in radioactivity measurements[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2008, 595(2): 526-534.
- [9] Report on the IAEA-CU-2006-02 proficiency test on the determination of ^{137}Cs and ^{210}Pb in spiked soil, IAEA PAL P166[R]. Vienna: IAEA, 2006.
- [10] Seo BK, Lee KY, Yoon YY, et al. Direct and precise determination of environmental radionuclides in solid materials using a modified Marinelli beaker and a HPGe detector[J]. Fresenius J Anal Chem, 2001, 370(2-3): 264-269.
- [11] 苏琼,郑锐,陈勇,等. ^{226}Ra - ^{222}Rn 平衡未知样品快速报告 ^{226}Ra 活度的 γ 谱方法的可能性研究[J].核技术,2005,28(11):826-832.