

2018 年参加全国放射性核素 γ 能谱分析比对结果

姚杰, 钱爱君, 高林峰

上海市疾病预防控制中心, 上海 200336

摘要: **目的** 验证本实验室所用的 γ 能谱测量系统, 确认 γ 放射性核素测量分析方法和技术的可靠性。**方法** 通过参加 2018 年中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所组织的全国放射性核素 γ 能谱质量控制分析比对, 分别用相对比较法和效率曲线法分析土壤样品中核素²³²Th、⁴⁰K、¹³⁷Cs 的活度浓度。**结果** 相对比较法测得的 3 种核素的活度浓度与参考值的偏差为 0% ~ 14.1%, U 检验值为 0.15 ~ 2.35; 效率曲线法测得的 3 种核素的活度浓度相对参考值的偏差为 2.8% ~ 18.5%, U 检验值为 0.42 ~ 2.58, 均在合格范围内。**结论** 本实验室所用的 γ 能谱测量系统性能稳定, 分析方法可靠, 但测量结果与参考值的相对偏差较大, 实验室质量控制技术有待进一步完善。

关键词: γ 能谱; 放射性核素; 比对; 活度浓度

中图分类号: TL817+.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2019)03-0321-04

Results of participating in the national intercomparison of radionuclide analysis by γ spectroscopy in 2018

YAO Jie, QIAN Aijun, GAO Linfeng

Shanghai Municipal Center for Disease Control & Prevention, Shanghai 200336 China

Abstract: **Objective** To verify the γ spectroscopy system used in our laboratory, and confirm the reliability of analysis method and technology. **Methods** By participating in the national intercomparison of radionuclide analysis organized by National Institute for Radiological Protection, China CDC, ²³²Th, ⁴⁰K and ¹³⁷Cs contents in the soil sample were analyzed with both the relative and efficiency curve methods. **Results** Compared with the reference activity concentrations, the ranges of relative deviations for the three nuclides were 0% ~ 14.1% and 2.8% ~ 18.5% and the ranges of U test values were 0.15 ~ 2.35 and 0.42 ~ 2.58, by using the relative method and the efficiency curve method, respectively. The results were all in the qualified range. **Conclusion** The γ spectroscopy system in our laboratory is stable, and the analysis methods are reliable. Further quality control techniques are still needed to improve the measurement accuracy.

Key words: γ Spectrum; Radionuclides; Intercomparison; Activity Concentration

Corresponding author: GAO Linfeng, E-mail: gaolinfeng@scdc.sh.cn

γ 能谱分析是测量放射性核素的一种重要方法, 广泛应用于土壤、食品、建筑材料等放射性核素含量检测^[1-4], 尤其是在发生核事故时, γ 能谱分析能够起到一锤定音的作用, 因此实验室 γ 能谱分析技术水平尤为关键。为了验证本实验室 γ 能谱分析的能力水平, 检验 γ 能谱测量仪器的性能状态, 确认所使用的标准源准确有效, 本实验室参加了中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所(以下简称组织机构)组织的全国放射性核素 γ 能谱质量控制分析能力比对。本实验室作为参加比对机构负责样品的测量和数据上报工作。根据比对方案, 本实验室收到的样品编号为 2018—BD01, 实验室代码为 B2018—006, 分析样品中

天然放射性核素²³²Th、⁴⁰K 和人工放射性核素¹³⁷Cs 的活度浓度。

1 材料与方法

1.1 检测设备与标准源

1.1.1 检测设备 本实验室所用的检测设备为美国 CANBERRA 公司的 BE3830 型 HPG γ 能谱测量系统, 使用的谱分析软件为 GENIE-2000。谱仪对⁶⁰Co 的 1 332.5 keV γ 射线的能量分辨率为 1.98 keV。

1.1.2 标准源 使用的标准源经中国计量科学研究院检定, 证书编号为 DYhd2010-0369, 参考日期为: 2010.2.26。此标准源共 5 个体标准源, 1 号为²³⁸U

作者简介: 姚杰(1983—), 男, 江苏启东人, 主管医师, 从事放射卫生工作。E-mail: yaojiecdc@163.com
通讯作者: 高林峰, E-mail: gaolinfeng@scdc.sh.cn

(351.5 Bq)、 ^{226}Ra (336.8 Bq) 混合源, 编号为 101164, 2 号为 ^{232}Th (249.9 Bq) 源, 编号为 101165, 3 号为 ^{40}K (1261.3 Bq) 源, 编号为 101166, 4 号为模拟基质, 5 号为 ^{241}Am (1 735.0 Bq)、 ^{60}Co (1237.0 Bq)、 ^{137}Cs (431.4 Bq)、 ^{152}Eu (1260.0 Bq) 混合源, 编号为 101163。

1.2 方法 根据国家标准《土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法》(GB/T 11743—2013) 的要求对样品进行前处理、测量及数据分析。测量顺序为本底→标准源→样品→本底。本底数据取前后两次测量的平均值。

1.2.1 样品前处理 根据比对方案, 组织机构选择土壤作为比对样品, 经烘干、研磨、过筛 (60 目), 充分搅拌均匀后, 完成样品的制备, 然后以邮寄的方式送到参加比对机构。本实验室收到约 500 克重的比对土壤样品后, 将样品放置于烘干箱中, 经 100℃ 烘烤 2 h 后, 取出冷却。按照比对要求将土壤样品装入外径 $\varphi 75\text{ mm} \times H 70\text{ mm}$ 的圆柱形样品盒中, 根据实验室使用的土壤标准源 (质量为 $290\text{ g} \pm 1.3\text{ g}$), 装样净重为 292 g, 密封待测。为保证样品均匀性, 测量前将密封好的样品进行上下倒转数次。

1.2.2 待分析核素特征峰能量的选择 比对要求需分析土壤样品中天然放射性核素 ^{232}Th 、 ^{40}K 和人工放射性核素 ^{137}Cs 的活度浓度。对于 ^{232}Th , 通过分析其平衡子体 ^{212}Pb 、 ^{208}Tl 和 ^{228}Ac 的活度浓度, 求得母核 ^{232}Th 的活度浓度, 谱分析时选择其子体中 γ 射线发射几率较大的特征峰, 本实验室选取的特征峰能量值分别为 238.6 keV、583.1 keV 和 911.6 keV; 对于 ^{40}K 选择 1 460.8 keV 特征峰能量; 对于 ^{137}Cs 选择 661.7 keV 特征峰能量。确定了待分析核素的特征峰能量后, 获取相应特征峰的分支比、半衰期等相关参数^[6-7]。

1.2.3 相对比较法分析 本次比对样品基质为土壤, 与实验室的土壤标准源基质相同, 且标准源含待分析放射性核素 (2 号 ^{232}Th 源、3 号 ^{40}K 源、5 号 ^{241}Am 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu 混合源), 因此可采用相对比较法^[8] 计算待分析样品中的放射性核素活度浓度。分别测量土壤标准源和比对样品后, 通过 GENIE-2000 分析软件, 使用最小二乘法获得两者待分析核素特征峰能量对应的净计数率, 先计算待分析核素特征峰的刻度系数, 再计算活度浓度。体标准源中第 j 种核素的第 i 个特征峰的刻度系数计算公式见公式 (1):

$$C_{ji} = \frac{A_j}{Net_{ji}} \quad (1)$$

被测样品中第 j 种核素的活度浓度 Q_j 计算公式

见公式 (2):

$$Q_j = \frac{C_{ji}(A_{ji} - A_{jib})}{WD_j} \quad (2)$$

式中: C_{ji} - 体标准源中第 j 种核素的第 i 个特征峰的刻度系数; A_j - 体标准源中第 j 种核素的活度, 单位为贝克 (Bq); Net_{ji} - 体标准源中第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰净面积计数率, 单位为每秒计数。 Q_j - 被测样品中第 j 种核素的活度浓度, 单位为贝克每千克 (Bq/kg); A_{ji} - 被测样品第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰净面积计数率, 单位为每秒计数 (计数/s); A_{jib} - 与 A_{ji} 相对应的特征峰本底净面积计数率, 单位为每秒计数 (计数/s); W - 被测样品净重, 单位为千克 (kg); D_j - 第 j 种核素校正到采样时的衰变校正系数;

1.2.4 效率曲线法分析 本实验室使用的标准源中有一个混合源 (^{241}Am 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu 混合源), 可以作效率刻度曲线, 因此可用效率刻度曲线法计算 3 种放射性核素的活度浓度^[9], 以此作为相对比较法计算所得结果的验证。测量标准源 (^{241}Am 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu 混合源) 后, 通过 GENIE-2000 分析软件, 使用最小二乘法获得标准源中 ^{241}Am 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu 特征峰能量对应的净计数率, 以此计算特征峰能量对应的探测效率, 在分析软件中拟合效率曲线, 根据效率曲线获得待分析核素特征峰的探测效率, 最后计算出待分析核素特征峰的活度浓度。探测效率计算公式见公式 (3):

$$\varepsilon = \frac{n}{AP} \quad (3)$$

式中: ε - γ 射线全能峰探测效率; $N - t$ 时间内测得的选用峰区内的计数率; A - 体标准源中核素的活度, 单位为贝可 (Bq); P - γ 射线发射几率。

1.2.5 不确定度分析

(1) A 类不确定度 (μ_A) 由统计计数引入

$$\mu_A = \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \quad (4)$$

(2) B 类不确定度包含以下分量: 标准源修正, 自吸收修正, γ 发射几率, 半衰期修正和样品称重修正, 将各分量近似看作矩形分布, 计算其标准不确定度

$$\mu_{Bi} = \frac{a_i}{k} \quad (5)$$

(标准源根据检定证书给出 k 取 2; 其他分量近似看作矩形分布, k 取 $\sqrt{3}$)

(3) 扩展不确定度 U

$$U = k \sqrt{\mu_A^2 + \mu_B^2} \quad (6)$$

式中: N_s – 全能峰净面积计数; N_b – 相应全能峰的本底净面积计数; t_s – 样品测量时间,单位为秒(s); t_b – 本底测量时间,单位为秒(s); k – 包含因子,一般取 2,相应置信度约为 95%。

2 结果与分析

2.1 比对结果参考值 此次比对结果参考值及扩展不确定度由组织机构提供,见表 1。

2.2 相对比较法结果分析 本底、标准源和样品中核素净面积计数测量数据见表 2。刻度系数、活度浓度计算结果见表 3。

表 1 比对结果及扩展不确定度参考值

核素	活度浓度(Bq/kg)	扩展不确定度
²³² Th	59.3	4.4
⁴⁰ K	669	34
¹³⁷ Cs	10.6	0.5

表 2 本底、标准源和样品测量数据

核素名称	能量 (keV)	标准源		样品		本底	
		测量时间 (s)	标准源净面积 计数率 A_j	测量时间 (s)	样品净面积 计数率 A_j	测量时间 (s)	本底净面积 计数率 A_{jb}
²¹² Pb(²³² Th 子体)	238.6	80 000	205 230	100 000	14 192	200 000	2 623
²⁰⁸ Tl(²³² Th 子体)	583.1	80 000	66 884	100 000	5 052	200 000	640
²²⁸ Ac(²³² Th 子体)	911.6	80 000	42 646	100 000	3 450	200 000	318
⁴⁰ K	1 460.8	80 000	59 707	100 000	12 184	200 000	1 733
¹³⁷ Cs	661.7	80 000	257 429	100 000	2 417	200 000	424

表 3 比对样品中核素刻度系数和活度浓度

核素名称	能量(keV)	体标准源刻度系数 C_{ji}	样品活度浓度 Q_j (Bq/kg)	样扩展不确定度 U (Bq/kg)
²¹² Pb(²³² Th 子体)	238.6	97.5	47.0	2.0
²⁰⁸ Tl(²³² Th 子体)	583.1	299.1	51.2	2.2
²²⁸ Ac(²³² Th 子体)	911.6	469.2	54.8	2.3
⁴⁰ K	1 460.8	1 706.7	669	29
¹³⁷ Cs	661.7	110.0	9.11	0.4

由表 3 可知,相对比较法计算得出²³²Th、⁴⁰K、¹³⁷Cs 放射性核素活度浓度分别为(51.0 ± 2.2)Bq/kg、(669 ± 29)Bq/kg 和(9.11 ± 0.39)Bq/kg。与参考值的偏差分别为 14.0%、0% 和 14.1%,U 检验值分别为:0.25、0.15 和 2.35。2018 年比对设置的 U 检验值为

2.58,即比对的测量值合格的条件是 U 检验值 ≤ 2.58。因此,最终判定结果为“合格”。

2.3 效率曲线法结果分析 核素效率刻度曲线见图 1,核素探测效率和活度浓度计算结果见表 4。

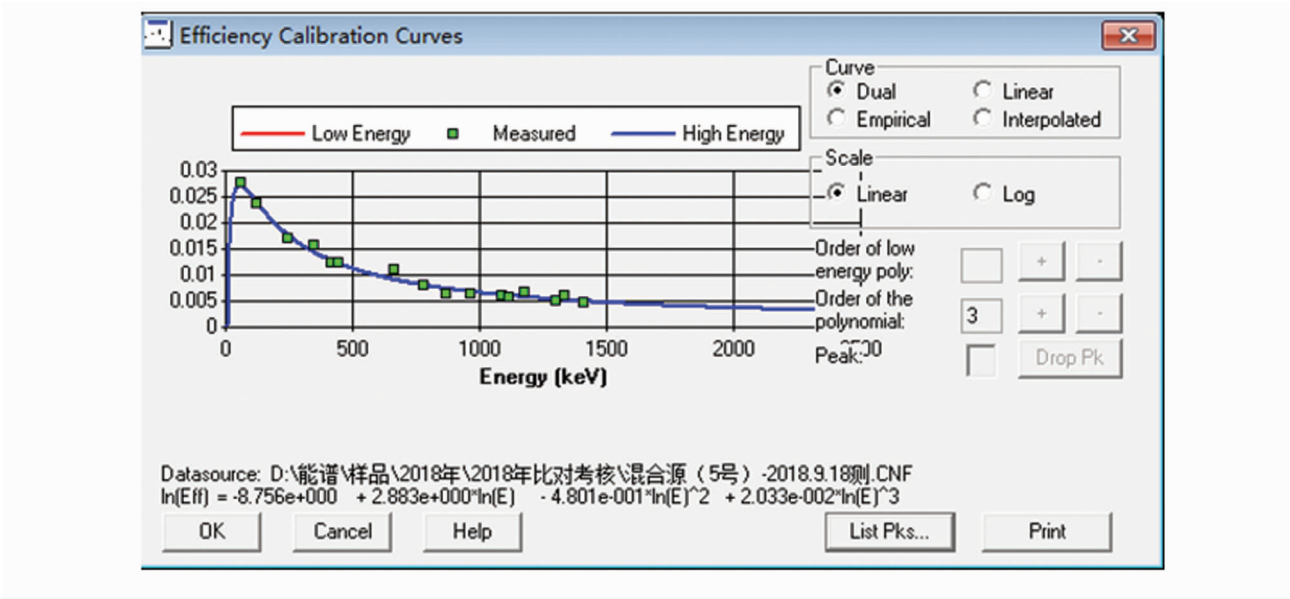


图 1 效率刻度曲线

表 4 比对样品中核素探测效率和活度浓度

核素名称	能量(keV)	探测效率%	发射概率%	样品活度浓度 Q_j (Bq/kg)	样扩展不确定度 (Bq/kg)
^{212}Pb (^{232}Th 子体)	238.6	1.78	43.63	61.9	2.5
^{208}Tl (^{232}Th 子体)	583.1	0.989	30.6	66.5	2.7
^{228}Ac (^{232}Th 子体)	911.6	0.693	26.67	63.1	2.6
^{40}K	1 460.8	0.463	10.67	793	34
^{137}Cs	661.7	0.897	84.99	10.9	0.5

由表 4 可知,效率曲线法计算得出 ^{232}Th 、 ^{40}K 、 ^{137}Cs 放射性核素活度浓度分别为 $(63.8 \pm 2.6)\text{Bq/kg}$ 、 $(793 \pm 34)\text{Bq/kg}$ 和 $(10.9 \pm 0.5)\text{Bq/kg}$ 。与参考值的偏差分别为 7.6%、18.5% 和 2.8%。U 检验值分别为:0.88、2.58 和 0.42。2018 年比对设置的 U 检验值为 2.58,即比对的测量值合格的条件是 U 检验值 ≤ 2.58 。因此,最终判定结果为“合格”。

3 讨论

^{208}Tl 为 ^{232}Th 的衰变子体,其发射 583.2 keV γ 射线的几率为 85.0%^[5],而 ^{232}Th 衰变中发射 583.2 keV γ 射线的几率为 30.78%^[7],因此,本实验室在 ^{208}Tl 的活度浓度计算中是对 ^{232}Th 的浓度活度乘了系数 $(0.3078 \div 0.85 = 0.36)$ 得到的。 ^{232}Th 放射性核素活度浓度,用相对比较法和效率曲线法两者获得的结果与参考值都比较接近。相对比较法用的标准源为 ^{232}Th 单一核素,获得的活度浓度与参考值相比,相对偏差 $< 14\%$;而由 ^{241}Am 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 和 ^{152}Eu 混合源通过效率曲线拟合后获得的活度浓度与参考值相比,相对偏差 $< 8\%$ 。 ^{40}K 放射性核素活度浓度,用相对比较法和效率曲线法两者获得的结果与参考值都比较接近。相对比较法使用的标准源为 ^{40}K 单一核素,获得的活度浓度与参考值相比,相对偏差为 0%;而由 ^{241}Am 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 和 ^{152}Eu 混合源通过效率曲线拟合后获得的活度浓度与参考值相比,相对偏差 $< 19\%$ 。 ^{137}Cs 放射性核素活度浓度用由同一个标准源分别用相对比较法和效率曲线法两种方法计算活度,两者的结果与参考值都比较接近,利用相对比较法获得的活度浓度与参考值相比,相对偏差 $< 15\%$,而通过效率曲线拟合后获得的活度浓度与参考值相比,相对偏差 $< 3\%$ 。

分析本次比对中使用两种方法计算的结果,与卿云花,张燕^[10]的 2015 年土壤比对样品放射性 γ 能谱分析的结论不一致。原因是本研究使用的相对比较法和效率曲线法用的不是同一个标准源,相对比较法使用的是单一核素的 ^{232}Th 源和单一核素的 ^{40}K 源, ^{137}Cs 用的是 ^{241}Am 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 和 ^{152}Eu 混合源;而效率曲线法用的是 ^{241}Am 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 和 ^{152}Eu 混合源,此混合源中无待分析核素,且由图 1 可知,效率刻度曲线

经二项式拟合后获得的探测效率曲线不够平滑,拐点 $< 100\text{ keV}$,造成计算结果偏差较大^[11]。

比对样品能谱图中,所选定的 γ 射线存在能量相近的干扰峰, ^{232}Th 的 1 459.2 keV γ 射线会对 ^{40}K 的 1 460.8 keV γ 射线产生干扰,在数据处理时未修正干扰峰对所测活度的影响。另外,比对样品的重量与标准源稍有偏差,也未作密度修正,因此, ^{40}K 测量值的偏差达 18.5%。此外,诸多细节因素如自吸收和级联符合校正也影响结果的可靠性与准确性,应采用相应方法^[12]进行修正。标准源本身均匀性等存在偏差,也会导致相应的偏差较大。

比对结果表明,本实验室 γ 能谱测量系统的质量保证体系和质量控制技术是完善和有效的,放射性核素的测量分析方法、数据的处理方法也是可靠的。

参考文献

[1] 张京,张庆,拓飞,等. 辐射危害控制中人工放射性核素的 γ 能谱分析比对[J]. 中国医学装备,2013,10(3):10-12.

[2] 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.

[3] 徐翠华,范瑶华,周强,等. 核辐射突发事件中食品和水的 γ 能谱检测与评价方法[J]. 中华放射医学与防护杂志,2009,29(6):634-638.

[4] 张庆,徐翠华,张京,等. 我国非铀矿山工作场所 γ 外照射剂量估算[J]. 中华放射医学与防护杂志,2009,29(2):180-183.

[5] 国家质量监督检验检疫总局. GB 18871—2002 电离辐射防护与辐射源安全基本标准[S]. 北京:中国标准出版社,2003.

[6] Firestone RB, Shirley VS. Table of isotopes[M]. 8th edition. New-York: John Wiley and Sons,1996.

[7] Liu YZ. General radionuclide decay scheme[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1982.

[8] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 11713—2015 高纯锗 γ 能谱分析通用方法[S]. 北京:中国标准出版社,2015.

[9] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 11743—2013 土壤中放射性核素的能谱分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2013.

[10] 卿云花,张燕,刘佳,等. 2015 年土壤比对样品放射性 γ 能谱分析[J]. 中华放射医学与防护杂志,2018,38(6):448-450.

[11] 任天山,吴生财. 食物和环境样品中放射性核素的测量与评价[M]. 北京:原子能出版社,1992.

[12] 王远大,朱树中,隆绍贤. 参加环境放射性样品核素活度锗 γ 谱比对测量的总结[J]. 辐射防护,1994,14(5):358-365.