

DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2023.04.005

· 论 著 ·

气溶胶样品中 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 测量的 实验室间比对结果分析

姜海林, 郑一凡, 文雯, 丛日俐, 董迁, 孙笑雨, 涂兴明, 王绍林

中国原子能科学研究院, 北京 102413

摘要: 目的 为了提高参比单位环境实验室对气溶胶样品中 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 分析水平。方法 组织参比单位环境实验室依据 GB/T 16145—1995《生物样品中放射性核素的 γ 能谱分析方法》国家标准开展气溶胶样品中 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 标准样品的比对测量, 比对结果采用标准值偏差进行判定。结果 气溶胶样品中 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 比对参加单位 6 家。 ^{134}Cs : 相对偏差小于 10%, 占 50%; 10%~20%, 50%; ^{137}Cs : 相对偏差小于 10%, 占 33.3%; 10%~20%, 76.7%; ^{60}Co : 相对偏差小于 10%, 占 100%。整体比对结果可以接受。结论 参加本次比对的实验室, 整体比对结果良好。

关键词: 气溶胶样; ^{134}Cs ; ^{137}Cs 和 ^{60}Co ; 比对

中图分类号: X591 文献标识码: A 文章编号: 1004-714X(2023)04-0393-05

Analysis of ^{134}Cs , ^{137}Cs , and ^{60}Co in aerosol samples: An intercomparison among laboratories

LOU Hailin, ZHENG Yifan, WEN Wen, CONG Rili, DONG Qian, SUN Xiaoyu, TU Xingming, WANG Shaolin

China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413 China

Abstract: **Objective** To improve the analysis of ^{134}Cs , ^{137}Cs , and ^{60}Co in aerosol samples by the national key radiation environment laboratories. **Methods** Intercomparison of analysis results of ^{134}Cs , ^{137}Cs , and ^{60}Co in standard aerosol samples was performed among the national key radiation environment laboratories according to *Gamma spectrometry method of analyzing radionuclides in biological samples* (GB/T 16145-1995), and the intercomparison results were evaluated by the standard deviation. **Results** Six laboratories were involved in the intercomparison. For ^{134}Cs , 50% of the laboratories showed a relative deviation less than 10%, and 50% showed a relative deviation of 10%-20%. For ^{137}Cs , 33.3% of the laboratories showed a relative deviation less than 10%, and 76.7% showed a relative deviation of 10%-20%. For ^{60}Co , all laboratories showed a relative deviation less than 10%. The overall intercomparison results were acceptable. **Conclusion** The laboratories in this intercomparison show generally good results.

Keywords: Aerosol; ^{134}Cs ; ^{137}Cs and ^{60}Co ; Intercomparison

环境气溶胶样品中放射性核素监测是环境辐射监测的重要组成部分^[1-2], 其中 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 是重点关注的 γ 核素^[3-5]。在辐射环境监测分析中, 质量控制是保证监测结果准确性的重要措施^[6-7]。其中, 开展实验室间标准样品的比对是质量控制最重要的手段, 是分析过程中发现问题、减少误差、提高分析能力最有效的途径^[8-9]。

本文开展了环境气溶胶样中 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 标准样品的制备, 并通过重要辐射环境实验室间的比对, 检验了参比单位对环境气溶胶样品中 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 的分析水平。通过对比对过程中存在的问题进行分析总结, 提高了各实验室对环境气溶胶样

品中 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 的分析能力。本文主要介绍了本次比对活动的相关情况。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂 基质: 气溶胶为聚丙烯滤膜材质, 河南核净洁净技术有限公司。 ^{134}Cs 标准溶液: 167.8 Bq/g, 参考日期: 2017.07.09, 不确定度 0.7%, 法国。 ^{137}Cs 标准溶液: 255.7 Bq/g, 参考日期: 2017.07.09, 不确定度 0.5%, 法国。 ^{60}Co 标准溶液: 252 Bq/g, 参考日期: 2017.07.09, 不确定度 0.9%, 法国。

1.2 气溶胶 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 标准样品的制备 制备过程: ①用放射性标准溶液配制成 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和

^{60}Co 活度浓度分别为 0.19、0.20 和 0.23 Bq/ml 溶液 (A 溶液)。

②把气溶胶滤膜剪切成 $20\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 长方形,并在把滤膜上划分成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的正方形区域,共分 150 个小区域,并确定出每个小区域的中心。

③把整理好的气溶胶滤膜平整的铺在写字板上,用红外等进行烘烤 5 h,关掉红外灯后晾晒 1 d。

④然后在气溶胶滤膜的每个 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 正方形小区域中心上点滴 0.5 ml A 溶液。

⑤对点滴完的气溶胶滤膜进行烘烤,红外灯距离气溶胶滤膜大约 20 cm,温度不宜过高,一旦溶液蒸干,立即关闭红外灯。

均匀性检验:根据相关文献 [10-11] 进行均匀性检验,均匀性检测 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 核素,监测方法:把气溶胶滤膜折叠为长方形,以长方形的中心对准探头中心放置,然后进行均匀性检验,每次测量 1300 s,重复测量 3 次,气溶胶 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 标准样品的制备流程见图 1,均匀性测量结果见表 1。

使用 Grubbs 准则对以上测量结果进行异常值的检验,经检验在 95% 置信度下未发现异常值。方差分析结果列于表 2,根据自由度(5, 12)及显著性水平 $\alpha = 0.05$,可由 F 分布临界值表查得临界值 $F_{\alpha}(5, 12) = 3.11$,所测量的 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{60}Co 的 F 值均小于临界值 $F_{\alpha}(5, 12)_{\alpha}$ 说明组内与组间没有明显差异,即通过均匀性检验,样品是均匀的。

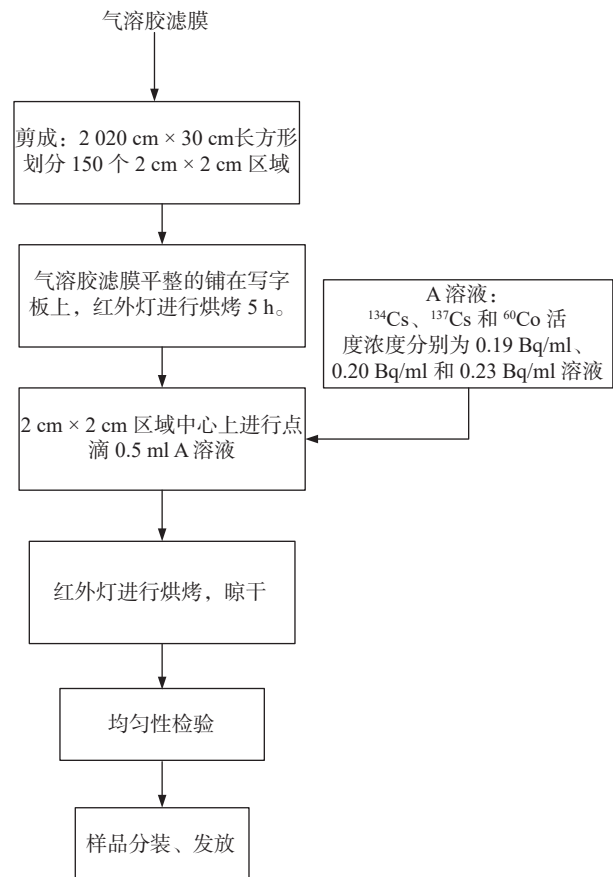


图 1 气溶胶 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 标准样品的制备流程
Figure 1 Flowchart of preparing ^{134}Cs , ^{137}Cs , and ^{60}Co standard aerosol samples

表 1 均匀性检验样品的净计数测量数据 (S)

Table 1 Net count measurement data for homogeneity test

测量核素	编号	1	2	3	4	5	6
^{134}Cs	结果1	1057	975	979	1057	985	1050
	结果2	1012	990	972	1154	1250	999
	结果3	1040	953	960	985	1053	1355
^{137}Cs	结果1	1032	985	1113	1109	950	1055
	结果2	1003	1007	1107	1042	1069	1069
	结果3	1031	1103	1105	1023	1087	1078
^{60}Co	结果1	1020	1133	1057	1195	1191	1192
	结果2	1148	1148	1081	1188	1119	1208
	结果3	1167	1157	1184	1186	1098	1218

1.3 气溶胶 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 标准样品定值 气溶胶 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 标准样品由国防科技工业一级计量站定值, ^{134}Co 比活度参考值: 12.1 Bq, 不确定度 6.6%, ^{137}Cs 比活度参考值: 13.3 Bq, 不确定度 6.4%, ^{60}Co 比活度参考值: 16.0 Bq, 不确定度 6.6%。

1.4 比对方法 参加本次比对的实验室单位共 6 家: 香港特别行政区香港天文台(01); 广东省环境

辐射监测中心(02); 广东省环境辐射监测中心粤西分部(03); 大亚湾核电运营管理有限公司(04); 广东省职业病防治院(05); 中国原子能科学研究院(06)。具体分析方法可参考《高纯锗 γ 能谱分析通用方法》(GB/T 11713—2015)^[12]、《空气中放射性核素的 γ 能谱分析方法》(WS/T 184—2017)^[13] 或者相关的国家或行业标准。参比单位测量仪器信息见表 3。

表 2 样品均匀性检验方差分析表

Table 2 Analysis of variance for homogeneity test

测量核素	变差源	平方和SS	自由度	均方MS	F	F _α (5, 12)
¹³⁴ Cs	瓶间	65796	5	13159	/	
	瓶内	128301	12	10692	1.23	3.11
	总和	194098	17	/	/	
¹³⁷ Cs	瓶间	15050	5	3010	/	
	瓶内	23887	12	1991	1.51	3.11
	总和	38937	17	/	/	
⁶⁰ Co	瓶间	24726	5	4945	/	
	瓶内	27246	12	2270	1.51	3.11
	总和	51972	17	/	/	

表 3 参比单位测量仪器信息

Table 3 Measuring instrument information of laboratories

单位代码	参比单位	测量仪器	仪器型号	检定日期
01	港特别行政区香港天文台	ORTEC及CANBERRA的P型高纯度锗伽玛探测器	GEM 50-S(ORTEC)	2017.11.22-2017.1.12
02	广东省环境辐射监测中心	高纯锗伽玛能谱系统	GMX60P4-83	2017.1.18-2017.1.17
03	广东省环境辐射监测中心粤西分部	高纯锗伽玛能谱系统	GEM-C7080-LB-C GMX50P4-83-RB	2016.3.17-2018.3.16
04	大亚湾核电运营管理有限责任公司	ORTEC的N型及 CANBERRA的P型高纯锗伽玛能谱系统	/	2017.12.26 2017.09.07
05	广东省职业病防治院	高纯锗伽玛能谱系统	GMX40P4/BE6530	2017.08.28
06	中国原子能科学研究院	高纯锗伽玛能谱系统	BE6530	2016.6.30-2018.6.30

1.5 比对结果的评定 利用相对参考值的偏差(RSD)进行评估分析结果,具体评定如下:

$$RSD = \frac{\text{实验室测量值} - \text{参考值}}{\text{参考值}} \times 100\%$$

其中:RSD 为相对标准偏差;

用相对标准偏差来进行判断,其判断标准为:

|RSD| ≤ 30% 接受(A)

|RSD| > 30% 不接受(N)

2 结果与讨论

气溶胶¹³⁴Cs、¹³⁷Cs和⁶⁰Co比对参加单位6家,反馈数据各18组。由各单位比对数据及评定结果表4:¹³⁴Cs:相对偏差<10%,3组,占50%;10%~20%,3组,50%;¹³⁷Cs:相对偏差<10%,2组,占33.3%;10%~20%,4组,76.7%;⁶⁰Co:相对偏差<10%,6组,占100%。整体比对结果良好。

通过本次实验室间的比对活动,掌握了气溶胶标准样品点滴制备技术,同时了解参比单位气溶胶中¹³⁴Cs、¹³⁷Cs和⁶⁰Coγ核素分析测量水平,整体来看参比

单位气溶胶γ核素分析水平良好,分析过程存在的误差较少。通过交流,总结了本次比对活动中的一些问题,主要包括:

1)采用点滴法制备气溶胶标准样品,由于溶液的渗透性,造成部分标准溶液通过滤膜损失掉。同时,红外灯烘干温度过高,也易造成溶液喷溅,最终造成标准样品均匀性差。

2)本次比对测量是单张气溶胶滤膜标准样的测量,该方式适用于应急或者高活度浓度的气溶胶样品测量。在常规监测中,由于放射性水平低,通常需要把多个单张气溶胶样品压制成饼状测量,多个单张气溶胶滤膜标准样品放在一起压制成的标准气溶胶样品,均匀性较差,无法用于仪器效率的刻度。因此,需要重新研究常规饼状气溶胶标准样品的制备技术^[14],以用于常规环境气溶胶放射性γ放射性核素的分析。

3)在气溶胶测量过程,气溶胶折叠的几何形状、距探头的距离严重影响探测效率,因此,仪器效率的刻度选择与样品完全一致的测量条件,至关重要^[15]。

表 4 气溶胶¹³⁴Cs、¹³⁷Cs 和⁶⁰Co 标准样品比对数据与评定结果Table 4 Intercomparison data and evaluation results of ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, and ⁶⁰Co standard aerosol samples

单位代码	参比单位	样品编号	测量核素	测量值/Bq	参考值/Bq	RSD(%)	评判结果
01	香港特别行政区香港天文台	NS19-01-01	¹³⁴ Cs	14.0	12.1	16.96	A
			¹³⁷ Cs	15.6	13.3	15.70	A
			⁶⁰ Co	17.4	16	8.75	A
02	广东省环境辐射监测中心	NS19-01-02	¹³⁴ Cs	13.9	12.1	14.88	A
			¹³⁷ Cs	14.9	13.3	12.03	A
			⁶⁰ Co	16.8	16	5.00	A
03	广东省环境辐射监测中心粤西分部	NS19-01-04	¹³⁴ Cs	11.9	12.1	-1.65	A
			¹³⁷ Cs	14.2	13.3	6.77	A
			⁶⁰ Co	15.6	16	-2.50	A
04	大亚湾核电运营管理有限公司	NS19-01-05	¹³⁴ Cs	15.6	12.1	28.93	A
			¹³⁷ Cs	15.3	13.3	15.04	A
			⁶⁰ Co	17	16	6.25	A
05	广东省职业病防治院	NS19-01-06	¹³⁴ Cs	13.2	12.1	9.09	A
			¹³⁷ Cs	14.7	13.3	10.53	A
			⁶⁰ Co	16.3	16	1.88	A
06	中国原子能科学研究院	NS19-01-07	¹³⁴ Cs	11.7	12.1	-3.31	A
			¹³⁷ Cs	13.8	13.3	3.76	A
			⁶⁰ Co	17.2	16	7.50	A

3 总 结

本文制备了环境气溶胶样中¹³⁴Cs、¹³⁷Cs 和⁶⁰Co 的标准样品,并对样品进行均匀性检验,表明制备的标准样品均匀性好,准确可靠。由国防科技工业一级计量站进行定值,结果显示与国家国防一级计量站定值相符合。最后,通过实验室间的比对活动开展了标准样品的比对实验,由 6 家辐射环境实验室提供的数据得出,¹³⁴Cs、¹³⁷Cs 和⁶⁰Co 的测量结果基本一致,6 家参比单位对气溶胶中 γ 核素的分析水平高,分析误差小。后续建议针对环境辐射监测实验室,对不同气溶胶类型的标准样品制备以及测量技术开展深入研究,以应对不同气溶胶类型样品的分析测量。

利益冲突 本研究由署名作者按以下贡献声明独立开展,排名无争议。文章不涉及任何利益冲突

作者贡献声明 姜海林负责研究思路、方案的设计以及实施并撰写论文;郑一凡、董迁、孙笑雨负责实验以及数据的汇总;文雯、丛日俐负责论文修改;涂兴明,王绍林负责提出研究方向,指导论文写作及修改

参考文献

- [1] 孔玉侠,崔力萌,王欢,等.北京市大气气溶胶总 α 、总 β 放射性测量与分析[J].中国辐射卫生,2019,28(5):513-516. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2019.05.011.
- Kong YX, Cui LM, Wang H, et al. Measurement and analysis of gross alpha and beta radioactivity of atmospheric aerosols in Beijing[J]. Chin J Radiol Health, 2019, 28(5): 513-516. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2019.05.011.
- [2] 曲训帅,任晓洁,汪怡.2015—2018年青岛市登瀛监测点气溶胶中⁹⁰Sr的放射性水平调查[J].中国辐射卫生,2019,28(6):688-690,694. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2019.06.024.
- Qu XS, Ren XJ, Wang Y. Investigation on the radioactive level of Strontium-90 in aerosol of Qingdao Dengying from 2015 to 2018[J]. Chin J Radiol Health, 2019, 28(6): 688-690,694. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2019.06.024.
- [3] 卢瑛,姜海林,李爱云,等.奶粉中⁶⁰Co、¹³⁷Cs和⁹⁰Sr测量的实验室间比对结果[J].中国辐射卫生,2020,29(6):621-624. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2020.06.011.
- Lu Y, Lou HL, Li AY, et al. Intercomparison of milk powder ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co and ¹³⁷Cs analysis among laboratories[J]. Chin J Radiol Health, 2020, 29(6): 621-624. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2020.06.011.

- [4] 娄海林, 卢瑛, 秦文超, 等. 田湾核电站生物中 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 水平及公众内照射剂量评估[J]. 核电子学与探测技术, 2018, 38(2): 241-244. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0934.2018.02.018.
- Lou HL, Lu Y, Qin WC, et al. Radioactivity Levels of ^{137}Cs , ^{90}Sr in organisms and estimation of internal dose around Tianwan Nuclear Power Station[J]. Nucl Electron Detect Technol, 2018, 38(2): 241-244. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0934.2018.02.018.
- [5] 杜云武, 邓晓钦, 王茜, 等. 中国核动力院外围空气中 ^7Be 、 ^{40}K 、 ^{60}Co 、 ^{131}I 、 ^{137}Cs 分布特征及所致公众年有效剂量评价[J]. 辐射防护, 2021, 41(4): 335-342.
- Du YW, Deng XQ, Wang Q, et al. Distribution characteristics of ^7Be , ^{40}K , ^{60}Co , ^{131}I and ^{137}Cs in the ambient air of China Nuclear Power Institute and annual effective dose evaluation for the public[J]. Radiat Prot, 2021, 41(4): 335-342.
- [6] 沙连茂. 辐射环境监测的质量保证[M]//潘自强. 电离辐射环境监测与评价. 北京: 中国原子能出版社, 2007.
- Sha LM. Quality assurance of radiation environment monitoring[M]//Pan ZQ. Monitoring and evaluation of ionizing radiation environment. Beijing: China Atomic Energy Press, 2007.
- [7] 杨莉, 王丽姣, 邵明刚, 等. 用于环境辐射水平监测的热释光测量系统的质量控制[J]. 中国辐射卫生, 2021, 30(4): 457-462. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2021.04.014.
- Yang L, Wang LJ, Shao MG, et al. Quality control measures of thermoluminescent dosimetry system used in environmental radiation monitoring[J]. Chin J Radiol Health, 2021, 30(4): 457-462. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2021.04.014.
- [8] 吴连生, 黄彦君, 陈超峰, 等. 环境样品中 ^{90}Sr 检测过程的质量控制与评价方法[J]. 原子能科学技术, 2016, 50(5): 789-797. DOI: 10.7538/yzk.2016.50.05.0789.
- Wu LS, Huang YJ, Chen CF, et al. Quality control and evaluation method for analysis process of ^{90}Sr in environmental sample[J]. Atomic Energy Sci Technol, 2016, 50(5): 789-797. DOI: 10.7538/yzk.2016.50.05.0789.
- [9] 曹龙生, 丁逊, 杨阳, 等. 不同 γ 辐射剂量率仪空气吸收剂量率测量比对分析[J]. 中国辐射卫生, 2021, 30(2): 159-164. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2021.02.008.
- Cao LS, Ding X, Yang Y, et al. Comparative analysis of air absorbed dose rate with different gamma radiation dose rate instrument[J]. Chin J Radiol Health, 2021, 30(2): 159-164. DOI: 10.13491/j.issn.1004-714X.2021.02.008.
- [10] 夏文, 叶宏生, 宋鑫鹏, 等. ^{133}Ba 活性炭滤盒源制备方法研究[J]. 同位素, 2019, 32(5): 337-342. DOI: 10.7538/tws.2019.32.05.0337.
- Xia W, Ye HS, Song XP, et al. Study on preparation method of ^{133}Ba activated carbon filter cartridge source[J]. J Isotopes, 2019, 32(5): 337-342. DOI: 10.7538/tws.2019.32.05.0337.
- [11] 李明, 徐利军, 宋鑫鹏, 等. 大流量气溶胶滤膜标准 γ 体源制备技术[J]. 同位素, 2018, 31(6): 370-374. DOI: 10.7538/tws.2018.youxian.006.
- Li M, Xu LJ, Song XP, et al. Development technology for the preparation of high-volume aerosol filter standard gamma source[J]. J Isotopes, 2018, 31(6): 370-374. DOI: 10.7538/tws.2018.youxian.006.
- [12] 中华人民共和国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, 2016.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 11713 —2015 General analytical methods of high-purity germanium gamma spectrometer[S]. Beijing: Standard Press of China, 2016.
- [13] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. WS/T 184—2017 空气中放射性核素的 γ 能谱分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. WS/T 184 —2017 Determination of radionuclides in air by gamma spectrometry[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.
- [14] 石夏青, 於国兵, 顾先宝, 等. 辐射监测气溶胶制样方法测试对比[J]. 核技术, 2016, 39(3): 030402. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.030402.
- Shi XQ, Yu GB, Gu XB, et al. Test and comparison of aerosol sample preparation methods in radiation monitoring[J]. Nucl Tech, 2016, 39(3): 030402. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.030402.
- [15] 阳雄宇, 杨辉, 廖海平. 高纯锗 γ 谱仪测量准确度影响因素分析[J]. 核电子学与探测技术, 2020, 40(6): 978-981. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0934.2020.06.025.
- Yang XY, Yang H, Liao HP. Analysis of factors affecting the measurement accuracy of high-purity germanium gamma spectrometer[J]. Nucl Electron Detect Technol, 2020, 40(6): 978-981. DOI: 10.3969/j.issn.0258-0934.2020.06.025.

(收稿日期: 2023-02-24)