

文章编号:0253-9950(2009)03-0157-06

IAEA 国际比对样品的 γ 谱分析

吴云锋, 杜金洲*, 黄德坤, 张 经

华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062

摘要: 本实验室使用超低本底 HPGe γ 谱仪参加了 2006 年 IAEA 组织的 γ 核素放射性活度测量比对。按比对要求测量了土壤和水样中 ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{210}Pb 以及草样中的 ^{40}K , ^{137}Cs 。使用无源效率刻度软件 LabSOCS 对 HPGe γ 谱仪进行效率刻度, γ 谱分析采用 Genie 2000 分析软件。与 IAEA 的参考值相比, 本实验室报出的测量值的总体接受率为 89%, 不被接受率为 0, 高于 327 个参加比对实验室分析结果为 64% 的总体可接受率, 明显低于 29% 的总体不被接受率。

关键词: 环境样品; 国际比对; γ 核素; 无源效率刻度

中图分类号: TL271.99 文献标志码: A

Gamma Spectrum Analysis of IAEA International Intercomparison Samples

WU Yun-feng, DU Jin-zhou, HUANG De-kun, ZHANG Jing

State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China

Abstract: In 2006, the international intercomparison of gamma-radionuclides was conducted by ultra-low background HPGe γ -spectrometer systems in our lab. According to IAEA's rules, activities of ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{109}Cd , and ^{210}Pb in soil and water, and ^{40}K , ^{137}Cs in grass have to be measured. The activities of these radionuclides were performed by Genie 2000 for γ -spectra analysis and by LabSOCS for efficiency calibration. Our laboratory obtained excellent scores with 89% for acceptable and 0 for not acceptable. The percentage of acceptable is obviously higher than average value 64% in all the participant labs, while those of not acceptable are lower than average 29%.

Key words: environmental samples; international intercomparison; gamma-ray radionuclide; LabSOCS

IAEA 于 2006 年 8 月组织了来自世界 75 个国家的 327 个实验室参加环境样品 γ 核素活度的分析比对。比对目标有以下 3 个方面^[1-4]: 第一, 检查各参加实验室分析结果的正确度与精密度; 第二, 测试各放射性测量方法的可比性; 第三, 鼓励各参加实验室寻求克服测量、分析方法不足的措施。本实验室于 2006 年 7 月收到来自 IAEA

的比对样品, 于 9 月结束测量并提交报告。

IAEA 对分析结果的评价准则如下^[5]:

(1) 正确度 (trueness, A) 可被接受的判别公式为:

$$A_1 \leq A_2 \quad (1)$$

其中:

$$A_1 = |V_{\text{IAEA}} - V_{\text{Analyst}}| \quad (2)$$

收稿日期: 2008-04-17; 修订日期: 2008-08-04

基金项目: 中国重点基础研究计划资助项目 (2006CB400601); 上海市浦江人才计划资助项目 (06PJ14031); 教育部留学回国人员基金资助项目

作者简介: 吴云锋 (1981—), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 从事海洋同位素化学方向研究

* 通讯联系人: 杜金洲, jzdu@sklec.ecnu.edu.cn

$$A_2 = 2.58 \times \sqrt{\text{Unc}_{\text{IAEA}}^2 + \text{Unc}_{\text{Analyst}}^2} \quad (3)$$

式中, V_{IAEA} 和 V_{Analyst} 分别为 IAEA 提供的参考值(可溯源至国际标准)和比对者的测定值; Unc 为相对应的不确定度。

(2) 精密度(precision, P)可被接受的判别公式为:

$$P = \sqrt{\left(\frac{\text{Unc}_{\text{IAEA}}}{V_{\text{IAEA}}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Unc}_{\text{Analyst}}}{V_{\text{Analyst}}}\right)^2} \times 100\% \quad (4)$$

可接受的精密度 P 必须小于或等于 IAEA 所规定的精密度极限值 LAP(the acceptable limit for precision)。

(3) 一个核素分析结果被认为“可接受”(acceptable, A)时, 必须同时满足 $A_1 \leq A_2$ 和 $P \leq \text{LAP}$ 两个条件。若两者均不满足, 结果将被判为“不接受”(not acceptable, N); 若只满足其中之一, 且相对偏倚(relative bias, B_R) 小于 MAB(maximum acceptable bias, 最大可接受偏倚, 其值的大小与 LAP 相同), 则结果将被判为“警告”(warning, W); 否则, 被判为“不接受”。报告结果被判为“警告”意味着 2 种情况: 一是结果偏倚虽较大, 但未超出 MAB 范围, 且测量不确定度较小; 二是测定值与 IAEA 参考值虽相近, 但其不确定度较大。

相对偏倚 B_R 计算公式如下:

$$B_R = \frac{V_{\text{Analyst}} - V_{\text{IAEA}}}{V_{\text{IAEA}}} \times 100\% \quad (5)$$

1 比对样品概况及测量仪器

1.1 样品概况

比对样品共计 3 份: 一份为土壤样品(220 g), 采集自中国某地, 经研磨、筛分后, 粉末粒径小于 0.2 mm, 并经混匀后注入已知量标准放射性溶液, IAEA 给出了样品不均匀引起的误差小于 1.3%, 该值可纳入各实验室测量值的总不确定度; 草样(100 g)采集自乌克兰切尔诺贝利核事故后的污染区, 样品经干燥、研磨、筛选后, 粒径小于 0.25 mm, 并经混合均匀, 样品不均匀引起的误差小于 0.2%; 水样(500 mL)采集自奥地

利, 硝酸酸化后注入标准放射性溶液, 混合均匀后装瓶。所有样品在发往各实验室前均通过国际度量协会(NMIs)及专业放射性实验室检测。

1.2 测量仪器

本实验室采用的测量仪器为美国 Canberra 公司生产的 HPGe γ 能谱仪。经表征的 BEGe 高纯锗平面探测器有效直径 70 mm, 有效面积 3 800 mm²; 能量范围 10 keV~10 MeV; 探测器相对效率大于 35%, 分辨率(FWHM)对 5.9, 122, 1 332.5 keV γ 射线分别好于 0.5, 0.8, 2.5 keV; 峰康比大于 40。谱仪系统选用 15 cm 低本底铅, 内衬 1 mm 锡和 1.5 mm 高纯度铜做为屏蔽室, 可屏蔽 75~85 keV 能区由铅产生的 K-壳层 X 射线; 在 3~2 000 keV 内, 系统本底计数率约为 0.9 s⁻¹。谱图分析采用 Genie 2000 分析软件。

1.3 效率刻度

γ 谱仪的效率刻度采用 Canberra 公司的无源效率刻度软件(LabSOCS)。探测器经 MCNP 软件表征后, 结合 LabSOCS 软件, 通过数学计算方法得到不同组成、不同几何尺寸样品的效率刻度结果。对于效率不确定度在 5%~10% 之间的常规测量, 例如环境样品的测量, 在 40~200 keV, 200~1 300 keV 和大于 1 300 keV 范围内, 效率刻度的不确定度可分别控制在 10%, 7% 和 5% 范围内, 这样的效率刻度误差完全可以接受^[6-7]。

1.4 样品 γ 活度测量

将接收到的 IAEA 比对样品用力混匀, 并静置一段时间后, 开盖称取部分样品至 ϕ 70 mm \times 70 mm 聚乙烯塑料圆柱体样品盒内, 测量盒内样品厚度, 并作密封处理。同时称取约 10 g 土壤及约 5 g 草样, 于 101 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干, 测定样品的含水量, 以便按照 IAEA 要求最终报告样品干重比活度。实验测量样品的有关信息列于表 1。

样品测量时间范围为 45 000~48 000 s, 所选用的各待测核素的特征能量及分支比列于表 2。

表 1 γ 活度测量样品的性质

Table 1 Properties of measured samples

样品(Samples)	m/g	样品厚度(Thickness)/mm	含水量(Moisture)/%
土壤(Soil)	174.65	52.4	2.28
草样(Grass)	72.12	51.3	12.61
水样(Water)	178.90	46.0	

表 2 核素特征能量及分支比、精密度接受极限值和最大可接受偏倚
Table 2 Peak energy and decay-branch ratio of measured nuclides, LAP and MAB

核素 (Nuclides)	特征能量 (Energy peak)/keV	分支比 (Branch ratio)/%	LAP (MAB)/%		
			土壤(Soil)	草样(Grass)	水(Water)
^{40}K	1 460.81	10.67	-	15	-
^{54}Mn	834.83	99.98	15	-	10
^{60}Co	1 173.24	99.90	15	-	10
	1 332.50	99.98			
^{65}Zn	115.55	50.70	15	-	10
^{109}Cd	88.03	3.61	20	-	15
^{134}Cs	604.69	97.6	15	-	10
	795.84	85.4			
^{137}Cs	661.70	85.21	15	15	10
^{210}Pb	46.53	4.25	25	-	25
^{241}Am	59.53	35.90	20	-	15

2 影响测量精度的几个可能因素

2.1 样品测量盒与探测器中心位置的偏离

探头直径与样品盒底部直径虽相同,但盖于探头上的聚乙烯端帽直径比样品盒大很多,样品测量盒与探头中心位置间的偏离对测量结果的影响需进行测试。为此,采用一混合标准源,在探头端帽偏离中心不同位置下分别进行了 γ 谱测量,结果列于表 3。表 3 测量结果显示,测得的 ^{137}Cs , ^{133}Ba , ^{152}Eu 的比活度均随偏离距离的增加而减小。由此可知,偏离 5 mm 时,引起的误差低于 3%;偏离 15 mm 时,低于 5%。事实上,5 mm 的偏差完全可目视观察到。可以认为,因摆放位置的细小偏差引起的测量误差可忽略。

2.2 LabSOCS 样品参数设定对土壤样品效率刻度的影响

采用无源效率刻度软件 LabSOCS 刻度效率用户需准确输入样品信息,包括样品组成、几何形状参数、密度等。对于成分复杂的土壤样品组分的定义往往不易,而这一因素对效率刻度准确性的影响需实验测试,为此,模拟了几种常用土壤样品的组分,在几何尺寸、样品密度一致的前提下,利用 LabSOCS 对其进行效率刻度,测试样品组分列于表 4,效率刻度结果示于图 1。

从表 4 和图 1 可看出,样品的化学组分对低于 100 keV 的能峰效率具有较为明显的影响,对 ^{210}Pb (46.3 keV)的影响尤为显著。这表明,样品组分不同,对低能 γ 射线的自吸收作用显示出差异,能量越低,自吸收越明显。

表 3 样品盒偏离探测器中心位置对测量结果的影响

Table 3 Effects of sample position on the radioactivity

样品位置 (Position of sampling)	$a/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$		
	^{137}Cs	^{133}Ba	^{152}Eu
中心位置(Central position)	829.8±36.5	1 089.2±66.0	1 236.1±29.1
偏离中心 5 mm(5 mm from center)	819.7±36.1	1 043.5±63.3	1 197.0±28.4
偏离中心 15 mm(15 mm from center)	794.9±35.0	1 025.5±62.2	1 169.1±27.7

表 4 模拟土壤样品组分

Table 4 Chemical components of supported soils

样品 (Samples)	$w/\%$													
	H	O	N	C	S	Si	Fe	Al	Mg	Ca	Mn	Na	K	Ti
土壤 1(Soil 1)	2.2	57.5	-	8.5	-	26.2	5.6	-	-	-	-	-	-	-
土壤 2(Soil 2)	1.1	55.8	-	1.2	-	31.6	3.1	-	-	-	-	-	-	-
土壤 3(Soil 3)	10.0	78.0	0.4	11.4	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
土壤 4(Soil 4)	-	45.2	-	-	-	25.0	12.2	8.3	2.5	4.1	0.2	-	1.8	0.7
土壤 5(Soil 5)	0.4	49.6	-	2.1	-	27.4	4.0	7.1	1.6	4.2	-	0.8	2.4	0.3
砂质(Sandy soil)	-	53.3	-	-	-	46.8	-	-	-	-	-	-	-	-

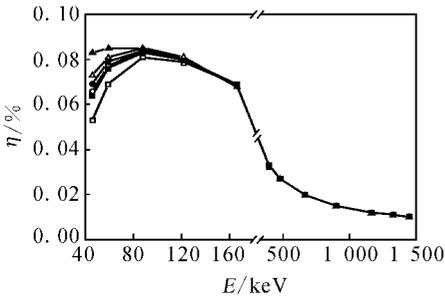


图 1 不同化学成分土壤的 LabSOCS 效率刻度结果

Fig. 1 Efficiency curves for soil sample with different chemical components

○——土壤 1(Soil 1), ●——土壤 2(Soil 2),
▲——土壤 3(Soil 3), □——土壤 4(Soil 4),
■——土壤 5(Soil 5), △——砂质(Sandy soil)

2.3 LabSOCS 自吸收校正的有效性检验

样品基质对低能 γ 射线的自吸收效应显著。为检验 LabSOCS 对自吸收校正的有效性,我们利用同一个样品测量盒,内装不同高度的样品进行测试,结果列于表 5。从表 5 可看出,样品高度从高到低,所测得的几个核素的质量活度在测量误差范围内无明显变化。由此可认为,LabSOCS 对自吸收的 ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{109}Cd , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{241}Am 等 8 种核素的校正是有效的。据此,在比对测量中,我们没再进一步进行核素自吸收方面的校正。

2.4 系统本底扣除

对样品盒空盒进行 48 h γ 谱图测量,测量结果表明,对比对所要求的测量核素的特征能量,在本底谱中的计数均低于探测下限。由此可认为, γ 谱仪系统的本底不影响样品测定,因此,在后续软件解谱中均未进行本底扣除。

3 结果及讨论

(1) 本实验室报告的样品测定结果以及与 IAEA 参考值的比较列于表 6。由表 6 可知,除土壤样品中 ^{60}Co , ^{65}Zn 外,IAEA 土壤样品中的其余 6 种核素、水样和草样中的核素均在可接受范围内,接受率为 89%。高于此次比对 64% 的总体接受率。

对于此次比对中难以测量的核素 ^{109}Cd , ^{210}Pb , 我们的测量结果也均在可接受范围内。在 ^{109}Cd 88 keV 处有较强的 X 射线干扰,因此,容易高估此处的峰面积。从总体比对结果看, ^{109}Cd 的可接受率最低,仅为 43%。 ^{210}Pb 的特征峰能量为 465.3 keV,对该核素的自吸收效应显著。因而,不恰当的吸收质量系数易给测量结果带来较大误差,因此,该核素的总体可接受率仅为 54%。以上结果说明,本工作中用的无源效率刻度软件 LabSOCS 以及 Genie 2000 谱分析软件对 X 射线干扰、自吸收校正、级联符合相加因素等对测量带来的干扰均予以充分考虑和解决。

(2) 土壤样品的测量值与 IAEA 的相对偏倚明显比草样及水样的高,这可能归因于土壤样品的成分复杂,因而在效率刻度上存在较大误差。

(3) 相对于 IAEA 参考值,我们报告的结果的不确定度较大,特别是低能核素 ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{210}Pb , 报告的测量值不确定度明显高于 IAEA 所给的参考值。同时,超过 80% 的实验室所提交的不确定度值也明显高于 IAEA 给出的参考值。此外,水样品核素测量值不确定度明显比土壤样品及草样的高,这主要是由于水样品中的核素活度较低,而测量时采用了大致相同的测量时间,因此,计数误差较大,从而造成其不确定度的增大。

(4) 我们报告的结果中出现 2 个警告值,即土壤样品中的 ^{60}Co 与 ^{65}Zn 。该值在总体比对结果中属于比较容易通过的测量核素。进一步分析测量谱图发现: ^{65}Zn 能量特征峰 1 115 keV 右侧 1 119.6 keV 处有一明显的能量峰,它造成了软件在本底扣除时出现了偏差而导致结果偏低。重新用手动解谱,对该核素可修正为 $(72.3 \pm 3.1) \text{ Bq/kg}$ 。该值极其接近于 IAEA 的参考值,并可通过正确度评价。 ^{60}Co 测量值异常的原因尚需进一步分析研究。

4 结 语

本工作采用超低本底 HPGe γ 谱仪系统对 IAEA 国际比对样品进行质量活度测量,取得了总体接受率为 89%、不被接受率为 0% 的较好结果。这表明,采用无源效率刻度软件 LabSOCS 和 Genie 2000 分析软件的效果良好,本 γ 谱仪系统及其测量方法可行、可靠。

参考文献:

- [1] 王远大,刁立军,唐培家,等. 参加环境样品中放射性核素活度国际比对的结果[J]. 辐射防护, 1999, 1(3): 19.
- [2] 孙 健,王英杰,张 萍,等. 火焰原子吸收法测定

国际比对水样中的钾,钠,钙,镁[J]. 化学分析计量, 2002, 11(5): 18.

- [3] 曹亚澄,孙国庆,黄 钺,等. 利用实验室间国际比对验证 ^{15}N 丰度的测定能力[J]. 分析测试技术与仪器, 2001, 7(2): 67.
- [4] Shakhashiro A, Gondin da Fonseca Azeredo A M, Sansone U, et al. Matrix Materials for Proficiency Testing: Optimization of a Procedure for Spiking Soil With Gamma-Emitting Radionuclides[J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387(7): 2 509-2 515.
- [5] Abdulghani Shakhashiro, Alexander Trinkl, Umberto Sansone. The IAEA's 'ALMERA Network' Proficiency Test on the Determination of Gamma-Emitting Radionuclides: A Test of Results Comparability[J]. Appl Radiat Isot, 2008, 66: 1 722-1 725.
- [6] Baronson F L. Validation of the Accuracy of the LabSOCS Software for Mathematical Efficiency Calibration of Ge Detectors for Typical Laboratory Samples[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2003, 255: 137-141.
- [7] Lepy M C, Altzitzoglou T, Arnold D, et al. Inter-comparison of Efficiency Transfer Software for Gamma-Ray Spectrometry[J]. App Radiat Isotop, 2001, 55: 493-503.