

CNIC-01417
TSHUNE-0085

全国环境水平放射性 γ 谱方法测量比对结果综合与分析评价

**A COMPREHENSIVE ANALYZING AND
EVALUATING OF THE RESULTS OF A WIDE SCOPE
COMPARISON ON THE ENVIRONMENTAL LEVEL
RADIOACTIVE SAMPLES WITH γ SPECTROMETER**
(In Chinese)

中国核情报中心
China Nuclear Information Centre

CNIC-01417
TSHUNE-0085

全国环境水平放射性 γ 谱方法 测量比对结果综合与分析评价

苏琼^① 程建平 王学武 范佳锦 陈伯显
(清华大学工程物理系核技术研究所, 北京, 100084)

摘 要

介绍了于 1998 年至 1999 年举行的, 以环境水平天然放射性核素为主, 多样品多核素, 较大范围的 γ 谱测试方法比对。文中除提供许多有益于同行进行分析探讨的原始数据资料外, 并对比对结果进行了综合与分析评价。文中详细介绍了在本次比对在确定(比对盲样的)比对参考值的数据处理方法中的“实时加权平均值”模式, 并与单一实验室模式等进行了比较。实践表明, 这里采用“实时加权平均值”模式是可行的和成功的。

^① 卫生部工业卫生实验研究所研究员。

**A Comprehensive Analyzing and Evaluating of the Results
of a Wide Scope Comparison on the Environmental
Level Radioactive Samples with γ Spectrometer**
(*In Chinese*)

SU Qiong^① CHENG Jianping WANG Xuewu FAN Jiajin CHEN Boxian
(The Institute of Nuclear Techniques, Tsinghua University, Beijing, 100084)

ABSTRACT

A wide scope comparison on the environmental level radioactive samples by γ spectrometers, that has been done in 1998~1999, was introduced. Some original data about the comparison are presented. Comprehensive analyzing and evaluating on the comparison results have been done. A new method used for determining comparison reference values, the Model Real Time Weight Average, is adopted. The method is detailed and compared with other models. The practice shows that the Model Real Time Weight Average adopted is feasible and successful.

^① A Scientist of Laboratory of Industrial Hygiene, Ministry of Public Health.

1 参加比对概况简述

本次比对工作从 1997 年开始筹划，于 1998 年 7 月发出第一次通知。先后以书面或口头形式报名参加本比对的共有 18 个单位，最终有 12 个单位报来比对测量结果。

2 比对样品的主要特点

本比对工作依据报名情况共发放四种不同性质的比对样品。各种样品间的主要特点或区别是：（1）样品堆积密度差异大；（2）放射性核素构成不同；（3）虽然都不同程度地含有天然放射性核素，但是平衡状况不同；（4）有的样品核素构成有较大的重峰或干扰峰，对于精确测量需要修正。这些特点使得参加比对的实验室一般不能仅凭借简单的一组（套）效率刻度数据而获得对于四种样品均满意的比对结果。因此，本次比对事实上是参加比对的实验室与比对测试者们对自己的综合性检验与考察。

本次比对的另一特点是，组织者选择的比对样品以标准物质和准标准物质为多，从而在样品定值方面尽可能减少争议。唯一的比对盲样是组织者曾经测试过的同类样品，本次则仅完成了它的制样和样品均匀性检验测试。对于该比对盲样，通过“样品均匀性检验—— t 检验”的验证表明，在发放的样品中，在用样量大于 150 g 的前提下，样品不均匀性导致的测量偏差好于 2%。

3 比对数据处理方法

3.1 数据初检

在组织本次比对的方案设计思想中，其中之一包括对参加比对的实验室的测试分析人员的某些理化概念细节的调查了解。因为要搞好质量保证，除了仪器设备因素之外，在某种意义上来说，操作者的素质更加重要。为了了解参加比对的 γ 谱测试分析人员的理化等方面的素质水平，本比对中有意安排了上述四种样品和相应核素的分析。其中 ^{208}Tl 的测定目的是调查了解测试分析人员关于钍系衰变链衰变关系的概念或细心审慎状况。比对测量结果表明，有接近 50% 的实验室测试结果反映出他们错误地认为 ^{208}Tl 的母核 ^{212}Bi 以 100% 的分支比而不是 36% 的分支比衰变为 ^{208}Tl ^[1]。自然，这样的实验室的 ^{208}Tl 的测定数据犯有显而易见的过失误差。因此，在数据初检中首先将其剔除。

本次比对中还安排了有机生物样品 NTS2-98，这不仅包含了各实验室测试更低活度环境样品能力的比对，还包含着对测试分析人员的有关核素生态转移富集作用的不均衡现象等方面基本概念的知与用的比对和调查了解。因为，正确的基本概念是导致正确的数据处理方法的前提。例如，元素钍和镭被植物从土壤中富集的程度是有明显差异的。即，它们的生态转移参数是明显不同的^[2,3]，从而导致（假定原来是处于放射性平衡的衰变系的）土壤中生出的植物体内的同一衰变系的放射性核素间失去活度平衡。这样，如果再采用处理土壤中 ^{232}Th 与 ^{228}Ra (^{228}Ac) 间的活度关系来处理植物样品中的 ^{232}Th 与 ^{228}Ra (^{228}Ac) 间的活度关系显然是不妥的。在参加比对的实验室中，有近 80% 的实验室犯有类似这样的过失，而剩余的 20% 实验室则由于未报相关的数据尚属未知状态。

通过数据初检过程，首先将那些明显的含有过失误差的数据结果进行剔除，然后再做计算等权平均值或实时加权平均值的进一步处理。

3.2 平均值的产生方法

像往常许多 γ 谱分析比对一样，本次比对也采取了计算各实验室比对结果的算术平均值作为比对参考值的通常做法。对于那些报告的测定结果明显地偏离平均值而被怀疑为“可疑观测值”的数据的舍弃与否，这里采用了三种“可疑观测值”的统计学判断规则，即：① 拉依达（Païrra）准则；② 格拉布斯（Grubbs）准则；③ 狄克逊（Dixon）准则⁴。并且只有当该“可疑观测值”必须同时满足其中任意两个舍弃准则判据时，该“可疑观测值”才被认为不属于随机误差产生的，而是粗大误差的结果，因而予以剔除舍弃。在计算平均值过程中，只是把各实验室报告的“最终平均值”作为“一次（个）”观测分析结果参加平均值及其不确定度的估算，而不考虑它们是几次测量后获得的“最终平均值”。其原因不在此赘述。

这里，计算平均值及其标准差的表达式如式（1）和式（2）所示：

$$\bar{A}(i, k) = \left(\sum_{j=1}^{L(i, k)} A(i, j, k) \right) / L(i, k) \quad (1)$$

$$\sigma(i, k) = \sqrt{\left(\sum_{j=1}^{L(i, k)} (\bar{A}(i, k) - A(i, j, k))^2 \right) / (L(i, k) - 1)} \quad (2)$$

式中， i 是样品名的代号序号； j 是参加比对的实验室代号序号； k 是比对核素名的序号； $A(i, j, k)$ 是 i 样品 j 实验室 k 核素的测定活度（“最终平均值”）； $L(i, k)$ 是参加 i 样品 k 核素比对的实验室个数。

3.3 实时加权平均值的产生方法

与以往许多 γ 谱分析比对不同的是，本次比对除上述给出的平均值作为比对参考值之外，我们还尝试用实时加权平均值方式产生另一比对参考值。这也是我们在以往参加的国际比对后，针对其组织者在数据处理方面存在的不足而建议采用的“用实时加权平均值作比对参考值”在本次比对中的初步实践⁵。下面介绍具体操作。

3.3.1 实时加权平均值作比对参考值思路的产生

在我们实验室曾经参加的一些低活度样品 γ 谱测量分析方法的国际比对中，组织者往往以某一个实验室（例如 WHO-IRC 实验室）的测定结果作为评价衡量参加比对的其余实验室测定结果偏差大小的参考值，并且用各实验室比对结果与相应参考值的绝对百分偏差总和来粗略反映各实验室的综合测试分析能力或水平。文献[5]称其为确定比对参考值的单一实验室模式（简称为“S 模式”）。显然，S 模式有以下几个弊病：

(1) 与期望的真值相比，在这种由单一实验室产生参考值的模式下，一旦该实验室的测量值出现较大偏差，则势必导致对其它参加比对的实验室的不公正的失实判断；

(2) 事实上，参加比对的实验室中可能也包括某些具有较高测试能力或水平的实验室，而 S 模式则导致这样一个逻辑和结论：无论何种原因，除给出参考值的唯一实验室外，其余实验室的测试分析能力永远不会好于给出参考值的实验室；

(3) 我们的实践表明，有时“权威机构”的具体实践也难免会或可能会发生严重过失，并且绝对不是绝无仅有^{6, 7}；

(4) 某种程度上, S 模式不利于其它实验室通过比对发现问题, 改进工作和激励进取等。

为了克服 S 模式的缺陷, 我们在文献[5]中提出了用实时加权平均值作比对参考值的建议(简称 RTWA 模式)。RTWA 模式的具体作法是:在比对样品中隐含着不少于两个比活度已知的核素, 或者与盲样品一起发放(传送)不少于两个含量已知然而隐密编号的标准样品。然后, 依据参加比对的实验室对这些指示剂性质的核素测定结果的偏差大小而实时地确定该实验室的权重因子。进而取部分或全部实验室的比对结果加权平均值为比对参考值。确定比对参考值的 RTWA 模式的特点在于:

- (1) 避免了赋予某一实验室确定参考值的绝对权力, 克服 S 模式的缺欠;
- (2) 避免了上述等权重平均(称其为 A 模式)的缺欠;
- (3) 给予了采用著名实验室加权平均值为参考值模式(简称 AFLV 模式)中的著名实验室以足够的权重, 但又不完全由那些实验室的测量结果决定参考值;
- (4) 它是加权平均值模式(简称 WA 模式)的改进与发展。对那些过去水平不高, 而在当前比对中已证明提高了测量水平的实验室, 在求得参考值方面, 给予同样的加权平均的机会。

3.3.2 实时加权平均值权重函数选取的思考

通常的有关实验数据处理和误差理论的文献资料中, 在进行加权平均值的计算时, 其权重函数往往与实验观测值的不确定度(误差)相联系, 并且多数用“权重因子与误差的平方成反比”来求权数, 然后再求加权平均值。与它们不同, 本处的权重因子则和“观测值与(标准)参考值的偏差”相联系。这是因为, 如果观测值偏离(标准)参考值(假想的真值)过大, 而该观测值的“误差”又小, 若采用权重因子与误差的平方成反比的方式来求权数, 就会导致实时加权平均值权重因子严重畸变, 从而致使求得的参考值失去参考价值。事实上, 不同实验室在“误差”计算方法、包括的项目及估算中留有的余地等方面也不尽相同。因此, 我们不采用“权重因子与误差的平方成反比”来求权数, 而采用权重因子和“观测值与(标准)参考值的偏差”相联系的方式来求权数。

显而易见, 某实验室的测量结果和(标准)参考值的偏差越小, 该实验室的权重应该越大。基于这个出发点, 我们提出四种权重因子和“观测值与(标准)参考值的偏差”相联系的计算权重因子的函数形式, 分别为 $W_1(i, j, k)$, $W_2(i, j, k)$, $W_3(i, j, k)$, $W_4(i, j, k)$ 。令

$$W(i, j, k) = \frac{V_s(i, k)}{|V_s(i, k) - A(i, j, k)|} \quad (3)$$

则有,

$$W_1(i, j, k) = F(i) \cdot W(i, j, k) \quad (4)$$

$$W_2(i, j, k) = F(i) \cdot W^2(i, j, k) \quad (5)$$

$$W_3(i, j, k) = F(i) \cdot \sqrt{W(i, j, k)} \quad (6)$$

$$W_4(i, j, k) = F(i) \cdot \ln(W(i, j, k)) \quad (7)$$

这里, $V_s(i, k)$ 是 i 样品 k 核素的标准值或参考值; $F(i)$ 是级别因子。这是由于本次比对发放的指示剂性质的样品中, 有的是国家级标准物质, 有的是待批或待报批的“标准物

质”。为示差别，故而引入级别因子；其余符号的含义同式（1）与式（2）。

根据各权重函数形式对偏差的敏感程度，并结合相当数量的实验室对同样品的相同与不同核素的测量偏差水平的不稳定性的实际，经过比较与权衡，我们选择了式（6）形式的权重函数。

3.3.3 实时加权平均值的计算框图

采用实时加权平均值方式求比对参考值的特点在于其给予各实验室的权重因子的实时性。因此，在计算加权平均值时必须时时体现这一特性。即，同一实验室的权重因子，随其对样品的实际测量水平的变化而变化。它表现为：同一实验室对某样品的测量权重因子，不一定等于对另一样品的测量权重因子；同一实验室对某样品某核素测量权重因子，不一定等于对另一样品同一核素的测量权重因子；同一实验室过去（当前）测量某样品的权重因子，不一定等于当前（将来）测量同一样品的权重因子。基于这种实时性，同时又注意到实时性的相对性，在处理本次比对数据时，把比对样品划分为两类：

一类是含定值核素的标准样品，它们的比对核素又划分为定值核素和非定值核素。前者确定比对实验室对该样品该核素的测量权重。比对实验室对后者的测量权重用其对前者各核素测量权重的和的平均值来确定。为叙述方便，我们把标准样品中用于产生实验室测量权重的定值核素简便称作“权重核素”，相应的标准样品中的非定值核素简称作“非权重核素”。

另一类是可能含有与标准样品权重核素相同核素的非标准样品（盲样），它们的比对核素也划分为权重核素和非权重核素。比对实验室对该类盲样所含权重核素的测量权重，用其对上述各标准样品同一权重核素的测量权重的和的平均值确定。比对实验室对后者的测量权重，用其对上述各标准样品的各权重核素测量权重的和的平均值来确定。

根据上述安排，编制了计算程序，其过程如图 1 所示。这里，

$$W_a(i, j, k) = F(i) \cdot \sqrt{W(i, j, k)} \quad (8)$$

$$W_b(i, j, x) = (\sum_{k=1}^n W_a(i, j, k)) / n \quad (9)$$

式中， x 为非权重核素（下同）； n 为同一标准样品中的权重核素个数。

$$W_c(i, j, k) = (\sum_{l=1}^m W_a(l, j, k)) / m \quad (10)$$

式中， m 为同一权重核素 k 的不同标准样品的个数。

$$W_d(i, j, x) = (\sum_{l=1}^m \sum_{k=1}^n W_a(l, j, k)) / m / n \quad (11)$$

需要说明的是，这里求加权平均值的过程，实质上是各实验室间不一致平均值合并的过程。因此，其标准误差用式（12）计算^[8]，

$$\sigma(i, k) = \sqrt{\sum_{j=1}^{L(i, k)} (W \cdot \overline{A_w}(i, k) - A(i, j, k))^2 / \sum_{j=1}^{L(i, k)} W} \quad (12)$$

式中， W 依具体情况而取为 W_a 、 W_b 、 W_c 、 W_d ； $\overline{A_w}(i, k)$ 是 i 样品 k 核素的实时加权平均值。

4 比对结果

各单位比对结果按 NTS1-98, NTS2-98, NTS3-HENI-98 和 TS- n -98 顺序, 分别列于表 1~4。其中, NTS1-98 是“粉煤灰标样 GSBZ27001-88”, 其为清华大学核能技术研究院与能源部西安热工研究所研制^[9]; NTS2-98 是茶叶经过多次粉碎研磨过筛的低比活度植物盲样样品; NTS3-HENI-98 是拟申报的河泥标准物质^[10]; 而 TS- n -98 是申报中的有较强比活度的“铀钍系平衡状态放射源标准物质”^[11]。表中 Lab.*m* 分别表示各实验室代号和对该样品的测量次数, *m*=0 表示他们未参加该样品的分析比对。依据不同样品, 表中分别以“s.%, r.%, a.%和 w.%”表示各实验室测定结果与标准值、参考值、平均值和加权平均值之间的百分偏差。表中分别以 t_c 和 t_b 表示样品测量的单次样品谱的收集时间和本底谱的收集时间。各表中还分别列出按等权和加权方式产生的平均值 \overline{An} 和 \overline{An}_w , 除了盲样 NTS2-98 外, 其余各表中均列出了它们作为标准物质或准标准物质的相应的标准值 An_s 或参考值 An_r ($n=1, 2, 3, 4$)。

为了粗略估价各个实验室测试能力的总体水平, 对表 1~4 中所列出的百分偏差项进行整理, 求得各实验室各样品比对结果与标准值、参考值、加权平均值及等权平均值的绝对百分偏差总和与归一化核素平均绝对百分偏差。其中, 包括全部比对核素的情况列于表 5。表 6 则是不包括 ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th 和 ^{210}Pb 等测量相对较难, γ 发射率既低又属低能 γ 辐射核素的情况。表 5, 6 中同时列出了等权平均值及加权平均值的上述各项偏差。为了形象直观的目的, 又将表中的 Lab.列与 SAAD/M 列画成条形图, 分别示于图 2 和图 3。

5 比对结果分析评估与讨论

5.1 比对结果反映出的问题

通过对本次比对各实验室数据的汇总和处理, 反映出如下一些问题:

(1) 有部分实验工作者在有效数字表示方面不规范, 不是根据测量结果的误差大小确定有效数字的位数, 而往往采取无意义的位数偏多方式。

(2) 实验数据的误差分析、计算与合成是一个颇复杂的问题, 目前由于存在不同的学术观点而难于统一规定。但是, 总体误差不会小于分项误差是大家的共识。个别实验室所报数据不止一次出现合成误差小于统计误差的情况, 希望认真查明原因。如果有共同的愿望, 可以请理论与实践经验丰富的专家结合放射性测量来进行讲授和研讨。

(3) 正如在数据初检部分所述, 约有 80%的实验室在实际样品特点与理化特性综合分析方面存在缺憾。表 7 是 IAEA 给出的 ^{226}Ra 和元素 Th 从土壤到植物的转移参数 B_v 值^[2]。从该表可以明显看出, 难于说样品茶叶 NTS2-98 中的 ^{232}Th 与 ^{228}Ra 之间是放射性平衡的。因此, 采用 γ 谱法测量 911.2 keV γ 特征辐射, 实质上只是测定 ^{228}Ra 与 ^{228}Ac 达到平衡时 ^{228}Ra 的活度, 因此可以推断, 由此向母核 ^{232}Th 的推定, 其根基是不牢的。于是, 我们认为, 这为数可观的实验工作者在过去若完成同类性质的测量, 是否也犯有同样的过错? 那些数据是否应该复查和修正。我们认为, 对此类样品中的 ^{232}Th 的测定, 采用 α 谱法可能比较妥当。

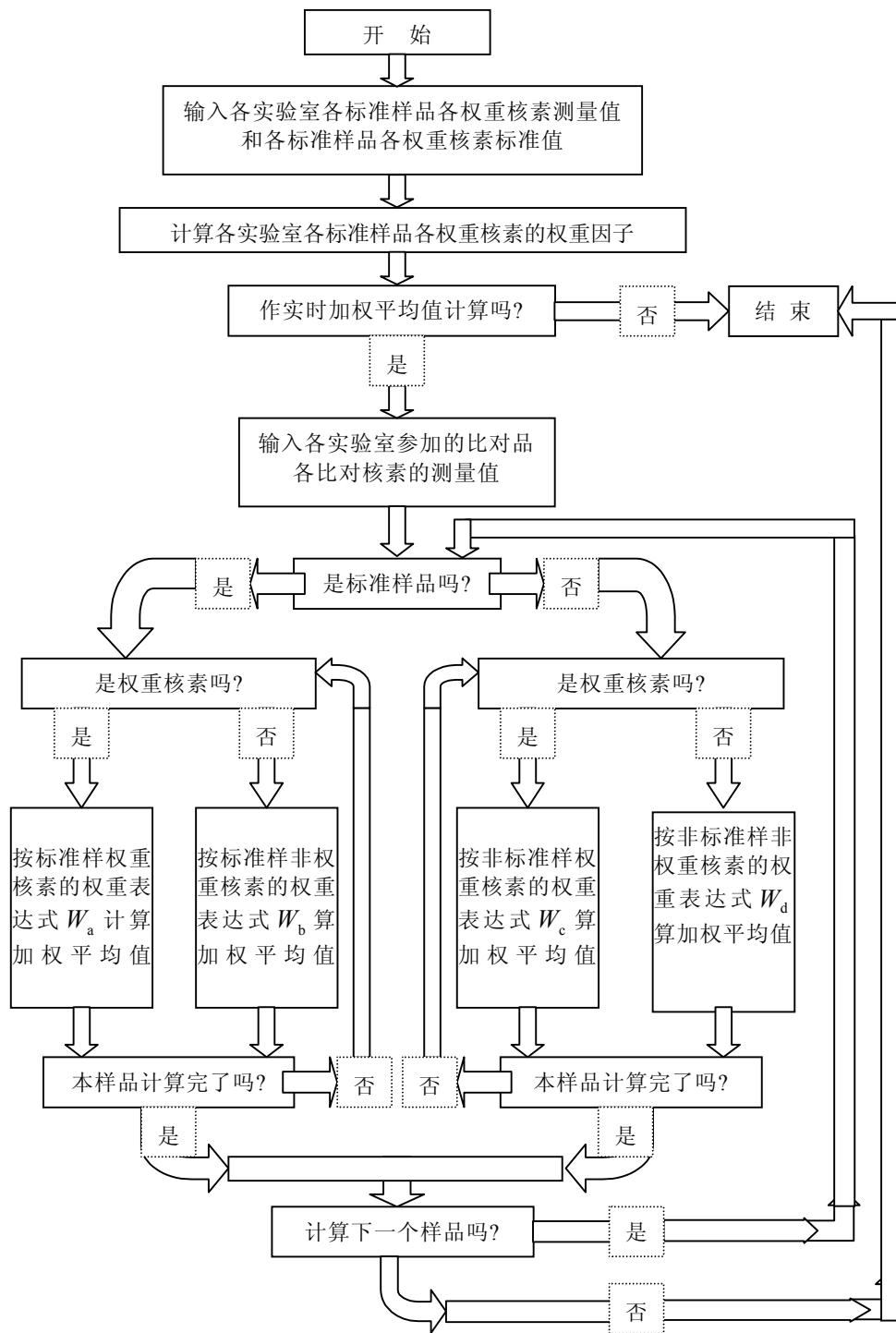


图 1 计算比对实时加权平均值的计算机程序框图

表 1 NTS1-98 比对结果一览表^{1),2)}

Bq/kg

Lab.	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	⁴⁰ K	²¹⁰ Pb	²⁰⁸ Tl	t_p/s	t_r/s
2a.1 ³⁾	184.0±52	140.7±102	122.3±51	122.3±51	290.2±42		144.5±53	21600	21600
s.%	21		2.8		-2.0				
2b.5	152.1±12	146.0±3.1	116.7±5.3	116.7±5.3	272.9±13		<u>110.8±3.6</u>	21600	21600
s.%	0.066		-1.9		-7.8				
3.2	141.1±14	169±18	103±10		292±30		<u>113±12</u>	72000	72000
s.%	-7.2		-13		-14				
5.5	144.1±5	155±6	122±5		319±8		40.4±31	80000	—
s.%	-5.2		2.5		7.8				
6.2	173±18	192±19	116±12		303±31	144±16	<u>114±12</u>	87973	79840
s.%	14		-2.5		2.4				
7.3	150.5±21	141.3±5.9	123.4±5.4	123.4±5.4	302.1±15		44.3±2.3	174000	240000
s.%	-0.99		3.7		2.1				
9.3	<u>≤37.9</u>	141±11	113.3±9.3	113.3±9.3	241±20	undo	38.1±3.1	21600	21600
s.%			-4.9		-19				
10.4	110±6.8	131±7.2	116±4.3	116±4.3	297±11	127±11	<u>114±3.7</u>	170000	223700
s.%	-28		-2.5		0.34				
11.3	<u>259±40</u>	141.9±12.2	132.8±8.6	132.8±8.6	246.7±25.6		40.2±9.3	20000	20000
s.%	70		12		-17				
$\overline{A_1}$	145.1±21	152.2±20	117.9±8.6	120.4±7.8	284.2±28	135.5±12	40.8±2.6		
s.%	-4.5		-0.92		-4.0				
$\overline{A_{1w}}$	150.2±9.1	148.9±17	118±6.3	120.1±6.7	292.5±18	140±7.2	40.6±1.8		
s.%	-1.2		-0.84		-1.2				
A_{1s}	152±11		119±4.0		296±3.6				

注：1) 表中 $\overline{A_1}$ 和 $\overline{A_{1w}}$ 的不确定度相应于 1 σ 置信水平时的不确定度。

2) 表中有下划线的数据是按统计规则被剔除的异常值或违反理论规律而被剔除的数据。

3) 表中该行数据未参加计算均值等的数据处理。

(4) 正如在数据初检所表明的，约有 50% 的测试工作者在 ²⁰⁸Tl 的测定中反映出对铀系衰变关系的认定未作认真的查阅，或者粗心或者想当然的用 100% 的分支比代替了 36% 的分支比。

(5) 少数实验室的多数比对数据表现大的偏离参考值，是否他们在仪器系统的效率刻度等方面存在系统误差。这其中也包括来自刻度源的系统误差。

表 2 NTS2-98 比对结果一览表^{1), 2)}

Bq/kg

Lab.	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	⁴⁰ K	²¹⁰ Pb	²⁰⁸ Tl	¹³⁷ Cs	⁷ Be	<i>t_d</i> /s	<i>t_h</i> /s
1a.3	2.26±2.0	2.04±0.48	2.61±0.33	2.61±0.33	358.6±9.7	21.42±	<u>3.35±1.6</u>	0.74±0.29		60 h	120 h
a.%	-15	-15	4.8	9.7	-33	53.9	268	-13			
w.%	-51	-17	8.3		-36	3.0	264	-11			
1b.3 ³⁾	0.65±0.02	1.74±0.44	2.70±0.49	2.70±0.49	476.3±3.8	6.47±0.19	0.87±0.1	0.81±0.07		24 h	120 h
a.%	-76	-27	8.4	13	-11	-69	-4.4	-4.7			
w.%	-86	-29	12		-15		-5.4	-2.4			
2a.1 ³⁾	undo	6.98±3.8	3.53±3.3	3.53±3.3	562.5±77		<u>4.35±4.6</u>	1.16±0.83		21600	21600
a.%		192	42	48	5.1		378	36			
w.%		185	46		-0.09		373	40			
2b.5	5.31±6.3	2.68±0.47	1.82±1.2	1.02±1.2	546.2±11		<u>4.74±3.0</u>	1.39±0.21		21600	21600
a.%	99	12	-27	-24	2.1		421	64			
w.%	15	9.4	-24		-3.0		415	67			
3.2	<u><0.6</u>	2.00±0.28	2.90±0.38		560±36		<u>2.35±0.32</u>			72000	72000
a.%		-16	16		4.7		158				
w.%		-18	20		-0.53		155				
5.5	2.2±0.4	2.36±0.14	2.80±0.26		625±8	<u>35±1</u>	1.0±0.1	0.86±0.06		80000	—
a.%	-18	-13	12		17	68	9.9	1.2			
w.%	-52	-3.7	16		11		8.7	0.36			
6.2	0.89±0.17	2.54±0.29	2.20±0.31		583±58	20.0±2.2	<u>3.05±0.57</u>			91025	70613
a.%	-67	6.3	-12		8.9	-3.8	235				
w.%	-81	3.7	-8.7		3.6		232				
7.3	<u><13.3</u>	<u><2.0</u>			621±35		0.92±0.29	0.88±0.13	<1.45	173000	240000
a.%					16		1.1	3.5			
w.%					10		0	6.0			
9.3	<u><3.75</u>	2.1±0.2	2.7±0.3	As	430±34	undo	0.87±0.08	0.63±0.09	<1.8	21600	21600
a.%		-12	8.4	Th-232	-20		-4.4	-26			
w.%		-14	12	13	-24		-5.4	-24			
10.4	<u><8.2</u>	<u><1.2</u>	2.4±0.79	2.4±0.79	539±32	21±13	<u>2.6±0.86</u>	0.61±0.073	<2.3	330000	223700
a.%			-3.6	0.84	0.75	0.96	186	-28			
w.%			-0.41		-4.3		183	-27			
11.3	16.8±0.02	3.02±0.78	4.23±0.93	4.23±0.93	552.5±24.5		0.87±0.1	2.02±0.25		30000	20000
a.%	529	26	70	78	3.3		-4.4	138			
w.%	264	23	76		-1.9		-5.4	143			
$\overline{A_2}$	2.67±1.9	2.39±0.38	2.49±0.38	2.38±0.40	535±87	20.8±0.73	0.91±0.061	0.85±0.29			
a.%	0	0	0	0	0	0	0	0			
w.%	-42	-2.4	3.3		-5.0		-1.1	2.4			
$\overline{A_{2w}}$	4.61±1.5	2.45±0.38	2.41±0.38		563±55		0.92±0.051	0.83±0.24			
a.%	73	2.5	-3.2		5.2		1.1	-2.4			
w.%	0	0	0		0		0	0			

注: 1): 实验室代号为 1b, 6, 和 9 的结果为样品灰化处理后的分析结果。表中 $\overline{A_2}$ 和 $\overline{A_{2w}}$ 的不确定度相应于 1 σ 置信水平时的不确定度。

2), 3) 注释同表 1 中的注 2), 3)。

表3 NTS3-HENI-98 比对结果一览表^{1), 2)}

Bq/kg

Lab.	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	⁴⁰ K	²¹⁰ Pb	²⁰⁸ Tl	¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co	<i>t_c</i> /s	<i>t_b</i> /s
1a.3	22.0±4.4	27.4±1.1	43.7±2.7	43.7±2.7	420±12		<u>42.1±7.7</u>	57.6±6.5	60.9±0.99	24 h	120 h
r.%	-27	-10	4.0		-35			-4.8	-6.0		
2a.1 ³⁾	23.2±9.4	28.4±13	41.5±19	41.5±19	563±71		35.5±20	63.9±42	179.4±50	21600	21600
r.%	-23	-6.9	-1.2		-13			5.6	177		
2b.5	21.2±4.7	28.0±0.88	40.3±2.7	40.3±2.7	564±15		<u>33.8±2.8</u>	64.2±1.7	172.9±7.6	21600	21600
r.%	-29	-8.2	-4.0		-13			6.1	167		
3.2	31.2±5	28.0±3	35.0±4		549.3±56		<u>41.3±2.6</u>	58.1±6	61.8±6	72000	72000
r.%	4.0	-8.2	-17		-15			-4.0	-4.6		
5.5	17.9±4.5	31.4±1.5	42.9±0.8		642±11		14.5±1.0	61.7±0.9	66.0±2.3	80000	—
r.%	-40	3.0	2.1		-1.1			2.0	1.9		
6.2	28.7±3.7	29.9±3.2	36.6±4.0		561±57	16.2±2.9	<u>36.5±4.9</u>	59.3±6.0	66.1±6.6	76384	87926
r.%	-4.3	2.0	-13		-14			-2.0	2.0		
7.4	31.2±0.75	29.3±1.5	42.9±1.8	42.9±1.8	637±28		14.9±0.75	63.1±2.8	79.2±3.6	174000	240000
r.%	4.0	-3.9	2.1		-1.8			4.3	22		
8.4	26.8±2.3	14.7±0.82	As Ra-228	40.8±3.2	664±32	30.9±2.7	12.6±0.77	57.6±2.8	71.8±3.4	≈30 h	≈40 h
r.%	-11	-52	-2.9		2.3			-4.8	11		
9.3	<u><27.3</u>	27.7±2.3	41.0±3.6	As Th-232	495±40	undo	13.9±1.2	58.8±4.8	59.2±4.8	21600	21600
r.%		-9.2	-2.4		-24			-2.8	8.6		
10.4	19±7.2	25±3.5	41.2±2.6	41.2±2.6	605±28	21±6.9	<u>40.2±2.1</u>	57.7±3.8	72.2±3.3	330000	223700
r.%	-37	-18	-2.0		-6.8			-4.6	11		
11.3	<u>59.2±16</u>	26.7±5.3	49.7±6.7	49.7±6.7	<u>74.2±5.6</u>		14.02±2.23	53.2±1.0	72.03±4.1	20000	20000
x.%	97	-12	18		-89			-12	11		
\overline{A}_3	24.8±5.4	28.2±1.9	41.4±4.0	42.8±3.3	571±78	22.7±7.5	14.0±0.87	59.1±3.2	67.7±6.6		
r.%	-17	-7.5	-1.4		-12			-2.3	4.5		
\overline{A}_{3w}	27.1±4.6	28.7±1.7	41.6±2.8	42.7±3.0	607±61	22.7±5.9	13.9±0.74	59.4±2.7	66.5±5.2		
r.%	-9.7	-5.9	-0.95		-6.5			-1.8	2.6		
A_{3r}	30±12	30.5±5	42±2		649±33			60.5±3.3	64.8±3.1		

注: 1) 表中 \overline{A}_3 和 \overline{A}_{3w} 的不确定度相应于1 σ 置信水平时的不确定度。

2), 3) 注释同表1中的注2), 3)。

(6) 本次比对结果显示, 对于包括²³⁸U, ²¹⁰Pb等核素在内的低能量低发射率的 γ 辐射测量来说, 不仅多数实验室有较大的不确定度, 并且有20%以上的数据被作为异常值而被剔除。对于像茶叶一类更低活度的环境样品, 剔除的比例则更高, 达50%以上。这都表明, 各实验室需要在测试工作方面做更大的努力。

(7) 一些实验室在比对数据报告中对某些核素给出了测量下限, 但未说明计算依据或表达式。所以, 相互间也不好进行比较与分析。笔者认为, 放射性活度的探测限问题有

表 4 TS-n-98 比对结果一览表 (n=1, 2) ^{1), 2)}

Bq/kg

Lab.	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²³² Th	²²⁸ Ra	⁴⁰ K	²¹⁰ Pb	²⁰⁸ Tl	²³⁴ U	²³⁰ Th	<i>t_c</i> /s	<i>t_q</i> /s
2a.1 ³⁾	2283±605	896.6±393	805.8±360	805.8±360	1052±142		279.6±125			10800	10800
r.%	-75	-91	-73	-73	-6.9						
4.4	7447±571	9576±594	2721±211							7200	7200
r.%	-20	13	-8.4								
5.5	7500±400	7900±300	2500±100		1140±40	7700±400	780±40	11000±200	10400±900	80000	—
r.%	-19	-16	-16		0.88	-19		17	13		
6.4	8370±840	7790±780	2410±24		968±97	6400±640	2410±240	6160±620	7930±860	40000	70613
r.%	-10	-18	-19		-14	-32		-35	-14		
7.6	10124±466	9570±402	3127±131	3127±131	1092±57		1092±55			85000	142000
r.%	8.7	1.3	5.3	3.2	-3.4						
8.9	8667±442	8611±413	2664±131	2664±131	1109±58	8554±547	843±40	8611±413	8611±413	7~30 h	≈40 h
r.%	-6.9	-8.9	-10	-12	-1.9	-9.7		-8.7	-6.5		
9.4	<u>5290±490</u>	9400±750	2700±210	As Th-232	748±67	undo	900±72	undo	undo	21600	21600 ⁴⁾
r.%	-43	-0.53	-9.1	-11	-34						
10.5	9550±697	8870±399	2740±77	2740±77	1060±36	7140±785	<u>2740±77</u>			86400	223700 ⁴⁾
r.%	2.6	-6.1	-7.7	-9.6	-6.2	-25					
11.3	11917±653	9403±4.8	2653±36	2653±36	1304±185		903±4.8			10000	20000
r.%	28	-0.5	-11	-12	15						
13.18	8510±210	9210±250	2630±300	2630±300	1010±20	8320±620		8800±840	9500±300		⁴⁾
r.%	-8.6	-2.5	-11	-13	-11	-12		-6.7	4.0		
$\overline{A_4}$	9010±1490	8930±690	2680±200	2750±190	1050±160	7620±880	900±120	8640±1980	9110±1080		
r.%	-3.2	-5.2	-9.7	-9.2	-6.7	-20		-8.3	-1.1		
$\overline{A_{4w}}$	9050±1140	9240±470	2720±200	2800±200	1090±110	7800±760	884±94	8820±1450	9150±820		
r.%	-2.8	-2.3	-8.6	-7.5	-3.6	-18		-6.4	-0.61		
$\overline{A_{4r}}$	9310±50	9450±150	2970±40	3030±50	1130±30	9470±230		9430±60	9210±190		

注: 1) 表中 $\overline{A_4}$ 和 $\overline{A_{4w}}$ 的不确定度相应于 1 σ 置信水平时的不确定度。

2), 3) 注释同表 1 中的注 2), 3)。

4) 本处 Lab.9, Lab.10 和 Lab.13 三个实验室所报数据的表示是符合有效数字规范的, 因照顾其它实验室的情况, 且本表若以科学计数法表示则掩盖了其它实验室的情况。故该三个实验室的结果在有效数位后以 0 补之, 数据 $\overline{A_4}$ 和 $\overline{A_{4w}}$ 也如此处理, 特此说明。

多种计算方式^[12~17], 到底哪种方式更适合于 γ 谱测量分析应用, 今后是否有必要摸索或研究更适合谱学方法测量特点的探测限表达式, 尚值得探讨。

(8) 各实验室在本次比对中所采用的效率刻度方法多数为非效率曲线法, 活度测定采用相对比较法。这从另一方面来说, 以后应设计采用效率曲线法的 γ 谱测量比对, 以期

表 5 各实验室各样品比对结果与标准值、参考值、加权平均值及等权平均值的绝对百分偏差总和与核素平均绝对百分偏差一览表

Lab.	NTS1-98		NTS2-98				NTS3-HENI-98		TS-n-98		SAAD/M
	ADs	AADs	ADw	AADw	ADa	AADa	ADr	AADr	ADr	AADr	
1a			361.5	45.2	387.3	64.6	86.8	14.5			41.4
1b			213.5	26.7	149.8	25					25.9
2a	25.8	8.6	701.1	116.9	644.1	128.8	226.7	37.8	318.9	63.8	71.2
2b	9.8	3.3	649.1	92.7	533.4	88.9	227.3	37.9			55.7
3	21.6	7.2	194.7	48.7	193.5	48.4	52.8	8.8			28.3
4									41.4	13.8	13.8
5	15.5	5.2	139.1	19.9	91.8	15.3	50.9	8.4	100.9	14.4	12.6
6	18.9	6.3	333	55.5	329	65.8	37.3	6.2	142	20.3	30.8
7	6.8	2.3	20.6	6.9	16	5.3	38.1	6.4	21.9	4.4	5.1
8							84	14	64.6	8.1	11.1
9	13.9	12	83.3	14	79.4	15.9	47	9.4	97.6	19.5	12.7
10	30.8	10.3	220.2	36.7	214.7	53.7	71.4	11.9	57.2	9.5	24.4
11	99	33	848.7	121.2	513.3	85.6	239	39.8	66.5	13.3	58.6
13									68.8	8.6	8.6
\bar{A}	9.4	3.1	0	0	56.2	9.4	44.7	7.5	63.5	7.9	7.0
A_w	3.2	1.1	87.4	14.6	0	0	27.5	4.6	49.8	6.2	6.6

注：ADs 表示实验室测量值与标准值的绝对百分偏差的总和；AADs 表示按求和核素数归一的平均绝对百分偏差。

ADr 表示实验室测量值与参考值的绝对百分偏差的总和；AADr 表示按求和核素数归一的平均绝对百分偏差。

ADa 表示实验室测量值与等权平均值的绝对百分偏差的总和；AADa 表示按求和核素数归一的平均绝对百分偏差。

ADw 表示实验室测量值与不等权平均值的绝对百分偏差的总和；AADw 表示按求和核素数归一的平均绝对百分偏差。

SAAD/M 表示对 AADs, AADr, AADa 和 AADw 各项求和后再被求和项数 (M) 除所得的商, 称为综合平均归一化绝对百分偏差。

察与检验并进而提高各比对实验室在这方面的能力与水平, 促进这方面的质量保证。

(9) 恰好有少数实验室先后报告了两组数据, 从中可以看出:他们在某些核素的测定上前后两次有较好的一致性, 而在另一些核素上则又相差相当大, 达到了有显著性差异的程度。这除了制样方法不同的因素外, 是否也表明他们测量的再现性还不够尽如人意。

5.2 比对评估

为了使多数实验室能在一个相同的背景下进行比较和统计, 这里暂不考虑上面所述的那些 γ 辐射能量低同时发射率也低的核素的分析结果。结合表 7, 这里选择相同的样品类型进行, 以 ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{40}K , ^{137}Cs 和 ^{60}Co 等常用并且相对较易测量的核素为主, 对各实验室测试能力按误差大小进行了划分评估, 其结果列于表 8。该表同时列出了等权平均值与加权平均值的偏差区划。

表 6 各实验室各样品部分核素比对结果与标准值、参考值、加权平均值及等权平均值的绝对百分偏差总和与核素平均绝对百分偏差一览表

Lab.	NTS1-98		NTS2-98				NTS3-HENI-98		TS-n-98		SAAD/M
	ADs	AADs	ADw	AADw	ADa	AADa	ADr	AADr	ADr	AADr	
1a			75.5	15.1	72.3	18.1	59.8	12			15.1
1b			64.1	12.8	58.4	14.6					13.7
2a	4.8	2.4	323.1	64.6	271.1	67.8	203.7	40.7	243.9	61	47.3
2b	9.7	4.9	128.1	25.6	103.4	25.9	198.3	39.7			24
3	14.4	7.2	36.7	12.2	38.6	12.8	48.8	9.8			10.5
4									21.4	10.7	10.7
5	10.3	5.2	43.2	10.8	31.1	7.8	10.1	2.0	32.9	11	7.4
6	4.9	2.5	27.7	9.1	16	5.3	33	6.6	51	17	8.1
7	5.8	2.9	19.5	9.8	16	8.0	34.1	6.8	13.2	3.3	6.2
8							73	14.6	32.9	8.2	11.4
9	13.9	12	79.4	15.9	74	18.5	47	9.4	54.6	13.7	13.9
10	2.8	1.4	33.2	8.3	4.7	2.4	42.4	8.5	29.6	7.4	5.6
11	29	15	315.3	63.1	243.9	61	142	28.4	38.5	9.6	35.4
13									37.5	9.4	9.4
\bar{A}	4.9	2.5	0	0	13.1	3.3	27.7	5.5	30.8	7.7	4.8
\bar{A}_w	2.0	1.0	13.3	3.3	0	0	17.8	3.6	22	5.5	3.4

注：表中符号注释同表 5。

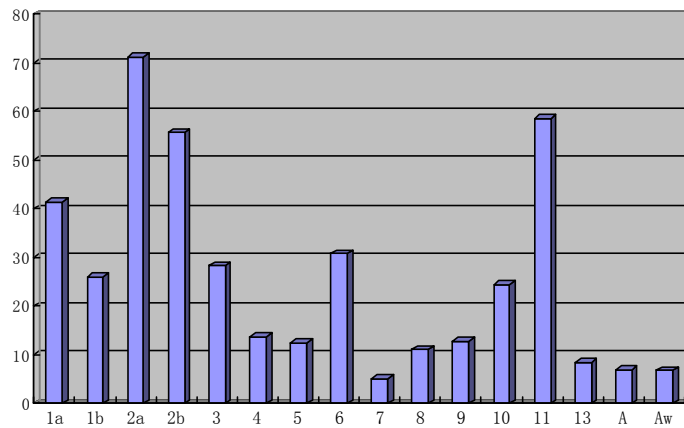


图 2 各实验室各样品比对结果与标准值、参考值、加权平均值及等权平均值的绝对百分偏差总和的归一化平均绝对百分偏差
横坐标为各实验室代号，纵坐标为归一化百分偏差。

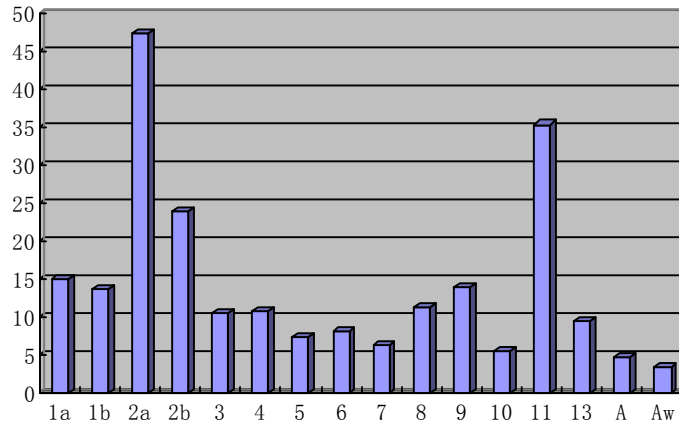


图3 各实验室各样品部分核素比对结果与标准值、参考值、加权平均值及等权平均值的绝对百分偏差总和的归一化平均绝对百分偏差

横坐标为各实验室代号，纵坐标为归一化百分偏差。

表7 IAEA 给出的 U, ²²⁶Ra 和 Th 从土壤到植物的转移参数 Bv 值

植 物	Bv 期望值 [(mg/kg 鲜重)/(mg/kg 干土)]					
	样品数	U	样品数	²²⁶ Ra	样品数	Th
谷 物	2	1.3E-3	11	1.2E-3	9	3.4E-5
混合蔬菜	13	8.3E-3	9	4.9E-2	8	1.8E-3
草 类	31	2.3E-2	35	8.0E-2	20	1.1E-2

表8 各类样品“常用核素”测试水平的实验室分布

平均绝对百分偏差	NTS1-98	NTS2-98		NTS#3-HENI-98	TS-n-98
	AADs	AADw	AADa	AADr	
≤5%	2a, 2b, 6, 7, 10 $\frac{\bar{A}}{A}, \frac{\bar{A}_w}{A_w}$	\bar{A}	\bar{A}_w	$\frac{5}{A_w}$	7
5%~10%	3, 5	6, 7, 10	5, 6, 7, 10	3, 6, 7, 9, 10, \bar{A}	$\frac{8, 10, 11, 13}{\bar{A}, \bar{A}_w}$
10%~15%	9, 11	1b, 3, 5	1b, 3	8	4, 5, 9
15%~30%		1a, 2b, 9	1a, 2b, 9	1a, 11	6
>30%		2a, 11	2a, 11	2a, 2b	2a

通过表8可以看到，本次比对，除了活度水平很低的茶叶样品外，其它环境水平的样品的测量，大约有50%~80%的实验室可以在≤10%的误差范围内与参考值相符合；实际上处于测试误差在>10%而又≤30%的实验室约有20%~40%；测试误差>30%的实验室约有10%~20%。由于不是所有实验室都参加了全部四种样品的比对，如果以至少参加三种样品的测量比对的实验室为前提，那么，从实验室测试（偏）误差范围的频率分

布来看, 实验室 Lab.6, Lab.7, Lab.10 的偏差多在 $\leq 10\%$ 之列; 而 Lab.7 和 Lab.10 则四种样品的测量偏差都 $\leq 10\%$ 。另一方面, 从表 8 也可看出, 测试偏差大的实验室虽不绝对固定, 但也表现出少数实验室频率较高, 这是值得注意并查清原因的。

5.3 对实时加权平均值模式实践的结论

综合考察本比对各实验室的结果, 可以明显得出: 没有哪个实验室的测定值与标准样品参考值相比是始终最接近或最逼近的, 包括上面表 8 中显示的 Lab.7 和 Lab.10, 显然, 他们还不具备以其测定值充作参考值的资格; 另一方面, 有的实验室(如 Lab.2a) 确实 NTS1-98 样品 ^{238}U 的测定结果上又格外接近标准样品的参考值, 那么选择任何其它实验室测定值作参考值都会形成对 Lab.2a 的误判。这样就再次从正反两方面表明了确定比对参考值的“S 模式”的不可取之处。

本次比对, 我们作了采用实时加权平均值作比对参考值的初次实践尝试。正如表 1 至表 6 中的结果所表明的: 与通常的等权平均值作参考值相比, 综合比较了几乎这里比对的所有样品的所有核素, 实时加权平均值都与标准样品的参考值有更小的偏差和更小的不确定度。这无疑以事实表明, 用实时加权平均值模式确定参考值比等权平均值模式更优越。同时也以事实表明, 本处所采用的加权因子的函数形式和实时加权原则是较为合乎实际的, 而且也是实用可行的。

6 结束语

为搞好 γ 谱技术在各应用领域中的质量保证, 在各单位的支持下, 我们组织了这次以天然放射性核素为主的不同样品特点的 γ 谱分析测量比对。通过比对, 除了反映上述一些需要改进提高的方面外, 我们也明显看到: 确有部分实验室在环境水平的样品测试分析方面不仅表现出不确定度小, 而且在不同类型样品间也水平较稳定, 如 Lab.7 和 Lab.10 实验室。建议有关实验室结合自己的情况借鉴他们成功的经验来改进自己实验室的工作, 相信将会有更多的实验室在以后的比对中达到一个新的分析测试水平。在此我们也需要指出, 比对只是实现质量控制的重要措施之一, 而加强平时日常测试工作的质量保证措施、有关质量管理当局进行常规样品的抽查及建立实验室间的样品交换互检制度等, 才是提高测试水平, 促使加强质量保证落到实处的行之有效的措施。

本次比对的设计是经过深入思考的, 在数据处理上做了用实时加权平均值作参考值的初步尝试。实践初步表明: 该确定比对参考值的方法不仅在理论上有多优越性, 而且是实际可行的。

致 谢

比对组织者除对参加本比对的各实验室表示感谢外, 还特别向清华大学的金光宇教授、李凤翔教授、卫生部工业卫生实验所的有关领导和周发真副研究员等的支持和帮助表示诚挚感谢。

参 考 文 献

- 1 刘运祚. 常用放射性核素衰变纲图. 北京: 原子能出版社, 1982. 433
- 2 IAEA. Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radio-nuclide Transfer in Temperate Environments. Technical Report Series No.364, IAEA, Vienna, 1994
- 3 李建国, 郭择德. 某厂周围环境中污染物生态转移研究. 全国中青年辐射防护学术研讨会论文汇编. 中国核学会辐射防护分会, 浙江杭州, 1999, 10. 255
- 4 肖明耀. 误差理论与应用. 北京: 计量出版社, 1985. 169
- 5 SU Qiong, GAO Yamin. Reanalysis of a Report of International Inter-comparison on Low Radioactivity Samples—and Discussing about Models for Determining Reference Values of Inter-comparison, CNIC-00839, LIHMPH-0008, 1994
- 6 SU Qiong. The Inspirations With A Radioactive Inter-comparison on a Wine Sample, CNIC-00807, LIHMPH-0006, 1993
- 7 苏琼, 任天山. 用多组标准源系列刻度 γ 谱仪效率离散的分析. 北京: 原子能科学技术, 1988, 22 (3): 343
- 8 冯师颜. 误差理论与实验数据处理. 北京: 科学出版社, 1964. 57
- 9 清华大学核能技术研究所(院), 能源部西安热工研究所. “粉煤灰标样 GSBZ27001-88” 使用说明书.
- 10 朱树中, 骆秀红, 叶宏生等. 放射性土壤标准物质研制. 第二届全国 γ 谱测量技术学术交流会资料, 1993, 4
- 11 顾鼎祥, 李寿兴, 周素清等. 铀钍系平衡状态放射源标准物质的研制(研究报告, 未发表). 核工业北京地质研究院, 1998, 5
- 12 郑仁圻. 最小可探测限概念及其在辐射防护中应用之探讨. 辐射防护, 1985, 5 (3): 232
- 13 郑成法. 核辐射测量. 北京: 原子能出版社, 1983
- 14 Hotzl H, Winkler R. The GSF Anti-coincidence-shielded Ge (Li) Gamma-ray Spectrometer and Its Application to the Analysis of Environmental Samples, IAEA-SM-252/59
- 15 Lewis S R, Shafirir N H. Low Level Ge (Li) Gamma-Ray Spectrometry in Marie Radioactivity Studies. N. I. M., 1971, 93: 317~332
- 16 Camp D C, et al. Low-Background Ge (Li) Detector System for Radio-environmental Studies. N. I. M., 1974, 117: 189~211
- 17 中华人民共和国国家标准. 用半导体 γ 谱仪分析低比活度 γ 放射性样品的标准方法. 国家标准 GB11713-89



苏琼：卫生部工业卫生实验所正研究员，1965年毕业于清华大学工程物理系。

SU Qiong: Professor of Industrial Hygiene, Ministry of Public Health. Graduated from Department of Engineering Physics, Tsinghua University in 1965.