

· 争鸣与探索 ·

建筑材料放射性测量中存在的技术问题

张勋, 王鹏, 汪家胜, 侯义芹, 闫振雪

(大连渤海建设工程质量检测中心, 辽宁 大连 116021)

摘要: 阐述了 GB 50325-2001《民用建筑工程室内环境污染控制规范》中存在的问题, 指出该规范仅对建筑材料放射性的测量不确定度 D (当 $K=1$ 时, $D \leq 20\%$) 提出了要求, 未对测量时间、仪器测量下限和放射性物质特征峰漂移提出要求。实验证明, 这些存在的问题对建筑材料放射性测量数据的准确性有影响。

关键词: 建筑材料; 放射性测量; 测量时间; 仪器测量下限

中图分类号: X837 文献标识码: C 文章编号: 1006-2009(2006)06-0038-03

Existing Technical Problems in Radioactivity Measurements for Building Materials

ZHANG Xun, WANG Peng, WANG Jia-sheng, HOU Yiqin, YAN Zhen-xue

(Laboratory of Bohai Construction Engineering Quality Inspection Center, Dalian, Liaoning 116021, China)

Abstract This paper describes existing problems in the standard (GB 50325-2001). This document sets limits only for the uncertainty of radioactivity measurements of building materials $\leq 20\%$ ($K=1$). There are no requirements on important parameters such as measurement time, limit of measurement and characteristic peak drift of radioactivity. Our experimental results indicate that the lack of requirements in the areas above will have a negative impact on the precision and accuracy of radioactivity measurements on building materials.

Key words Radioactive measurement; Building materials; Measurement time; Limit of measurement of apparatus

GB 50325-2001《民用建筑工程室内环境污染控制规范》(简称《规范》)规定, 当样品中的 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 和 ^{40}K 放射性比活度之和 $> 37 \text{ Bq/kg}$ 时, 测量的不确定度应 $\leq 20\%$ ($K=1$), 但是, 《规范》对建筑材料放射性的测量时间未作规定, 而测量不确定度是随着测量时间的长短变化的, 故选择一个合适的测量时间, 既符合测量准确度的要求, 又能满足不确定度的指标, 是放射性测量中急需解决的问题^[1-3]。另外, 在实际测量中, 由于放射性比活度测量数据很小, 而其测量不确定度往往超过了《规范》允许的限度, 正确合理地确定仪器的最低检出限, 也是值得重视的问题。

1 测量时间的确定

1.1 主要仪器与试剂

RMS 4096 低本底多通道 γ 能谱仪 [能量分辨

率 $\leq 9\%$ (^{137}Cs), 线性 $\leq 1\%$ (0.06 MeV ~ 2.0 MeV), 稳定性: 连续工作 8 h 漂移 $\leq 1\%$, 预热 1800 s]。

^{226}Ra 、 ^{232}Th 和 ^{40}K 及其混合标准源 (中国计量科学院提供) 见表 1。

1.2 实验方法

将样品干燥、磨细, 过 0.16 mm 筛, 然后称取 225.2 g 置入与标准源几何形状相同 (75 mm \times 70 mm) 的塑料样品盒内, 密封存放 15 d 待其衰变键达到平衡后, 在相对恒定的环境条件 (温度 19 $^{\circ}\text{C}$, 湿度 58%) 下, 使用 RMS 4096 低本底多通道 γ 能谱仪对该样品分别测量 0.5 h、1 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h 记录数据, 并对样品的比活度测试值

收稿日期: 2005-01-14 修订日期: 2006-08-15

作者简介: 张勋 (1975-), 男, 辽宁大连人, 工程师, 大学, 从事民用建筑工程室内环境污染检测工作。

表 1 ²³²Th, ²²⁶Ra, ⁴⁰K 及其混合标准源

名称	活度 A /Bq		质量 m /g		比活度 a / (Bq· kg ⁻¹)		扩展不确定度 ^① /%	
	标准源	混合标准源	标准源	混合标准源	标准源	混合标准源	标准源	混合标准源
²³² Th	145. 16	84 92	294 5	262 0	492 9	324 1	3 5	3 5
²²⁶ Ra	91. 42	66 85	286 3	262 0	319 3	255 2	3 5	3 5
⁴⁰ K	1 507. 9	359 72	288 4	262 0	5 228 5	1 373 0	3 5	3 5

①当 K = 3 时。

及不确定度进行统计, 分别计算平均值及 95% 的平均值置信区 (不确定度 K = 3)、标准差, 以及测量的不确定度及 95% 的平均值置信区 (不确定度 K

= 3)。

1.3 测量结果

同一样品不同时间的测量结果和统计见表 2。

表 2 同一样品不同时间的测量结果及统计 (不确定度 K = 3 时)

测量时间 t /s	²³² Th		²²⁶ Ra		⁴⁰ K	
	测量值 a / (Bq· kg ⁻¹)	不确定度 /%	测量值 a / (Bq· kg ⁻¹)	不确定度 /%	测量值 a / (Bq· kg ⁻¹)	不确定度 /%
1 800 (0. 5 h)	242 39	±5 58	305. 57	±5 77	1 716 16	±7. 29
3 600 (1 h)	240 90	±4 88	306. 66	±4 97	1 743 34	±5. 80
7 200 (2 h)	236 52	±4 49	314. 09	±4 50	1 636 83	±5. 10
14 400 (4 h)	239 00	±4 26	308. 85	±4 28	1 672 57	±4. 56
21 600 (6 h)	239 81	±4 19	307. 49	±4 20	1 690 81	±4. 39
28 800 (8 h)	234 04	±4 15	313. 49	±4 15	1 678 34	±4. 30
比活度测量平均值 a / (Bq· kg ⁻¹)	238 75		309. 51		1 683 22	
95% 平均值置信区间 a / (Bq· kg ⁻¹)	240. 66~ 236 85		311 78~ 307 23		1 709 10~ 1 657 33	
比活度测量标准差 a / (Bq· kg ⁻¹)	2. 57		3. 07		34 94	
比活度的不确定度 /%	4. 52		4. 57		5 10	
95% 不确定度置信区间 /%	4. 89~ 4 15		4 99~ 4 16		5 86~ 4 34	
不确定度的标准差 /%	0. 50		0. 56		1 03	

表 2 可见, 上述数据的测量不确定度随时间延长而下降, 表明测量精度高时, 误差也较大, 例如, ⁴⁰K 的不确定度离散相对较大, 其误差也较大; ²²⁶Ra, ²³²Th 的不确定度离散相对较小, 误差也小。但不确定度都在可接受的范围内, 故测量结果具有代表性, 见表 3。

表 3 测量结果的代表性与适应性对比

测量时间 t /s	测量结果位于置信 区间 (95%) 的位置		代表性	对实际工作的 适应性
	比活度	不确定度		
1 800 (0. 5 h)	区间外	区间外	无	不适应
3 600 (1 h)	区间外	区间外	无	不适应
7 200 (2 h)	下限	区间内	有	适应
14 400 (4 h)	中间	中间	有	适应
21 600 (6 h)	上限	区间内	有	较难适应
28 800 (8 h)	略高上限	区间内	有	较难适应
36 000 (10 h)	略高上限	区间内	有	难适应

2 仪器测量下限

GB 6566- 2001《建筑材料放射性核素限量》要求试验方法的测量不确定度 (扩展因子 K = 1) 不大于 20%, 但是, 在实际测量时, 放射性比活度的测量数据很小, 其测量不确定度往往超过标准允许限度, 可以采用以下公式计算:

$$\text{测量下限} = 4.66 \times \sqrt{\frac{\text{空白本底的峰面积 (keV)}}{\text{测量时间 (s)}}$$

例如, 当测量 4 h 空白本底峰面积 (30 道 ~ 1 020 道) 为 217 032 keV, 则该仪器测量的总体测量下限为:

$$\text{总体测量下限} = 4.66 \times \sqrt{\frac{217\ 032}{14\ 400}} = 18.09 \text{ Bq/kg}$$

当能量刻度为 ²³²Th 道址 68.3, ²²⁶Ra 道址 109.3 和 ⁴⁰K 道址 493 时, ²³²Th 的测量下限 (测量 14 400 s 空白本底 30 道 ~ 90 道的峰面积为 40 434 keV):

$$\text{测量下限} = 4.66 \times \sqrt{\frac{40.434}{14.400}} = 7.81 \text{ Bq/kg}$$

^{40}K 的测量下限 (测量 14 400 s 的空白本底 413 道 ~ 1 020 道的峰面积为 17 921 keV):

$$\text{测量下限} = 4.66 \times \sqrt{\frac{17.921}{14.400}} = 5.20 \text{ Bq/kg}$$

^{226}Ra 的测量下限:

$$\text{测量下限} = 18.09 - 7.81 - 5.20 = 5.08 \text{ Bq/kg}$$

由此产生的内、外照指数的测量下限:

内照射探测下限:

$$I_{\text{Ra}} = \frac{C_{\text{Ra}}}{200} = \frac{5.08}{200} = 0.025$$

外照射探测下限:

$$I_t = \frac{C_{\text{Ra}}}{370} + \frac{C_{\text{Th}}}{260} + \frac{C_{\text{K}}}{4.200} = \frac{5.08}{370} + \frac{7.81}{260} + \frac{5.20}{4.200} =$$

0.045

3 特征峰的漂移

γ 能谱仪对放射性物质的分析基于分析数据库基础之上, 以峰址定性、峰面积定量, 然后通过一系列计算, 得出放射性物质的比活度。但是, γ 能

谱仪经长期使用后, 其放射性物质的特征峰址会发生漂移, 当漂移超出可接受范围时, 其测量结果会发生偏离, 影响测量结果的可靠性。《规范》与 GB 6566-2001《建筑材料放射性核素限量》对放射性物质特征峰漂移的可接受范围没有给出明确的界定。通过对比试验, 当 ^{232}Th 的特征峰址漂移超过 ± 2 道时, 其测量结果会超出标准样品的保证值范围。同样, 以标准样品对分析数据库重建前后的测量结果进行验证, 结果表明, 重建库的分析结果更接近真实值。由此得出, 以 ^{232}Th 的特征峰址为基准, 其漂移不超过 ± 2 道时, 可以保证分析数据可靠性不低于 95% 的置信区间。

[参考文献]

- [1] 蒋云平. 水中放射性核素铯-90 测量不确定度的评估 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(6): 15-18.
- [2] 沙连茂, 卫为强, 宣义仁. 放射性环境监测中探测限附近测量数据的处理 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 38-43.
- [3] 齐文启, 陈光, 席俊清, 等. 放射性核素污染及监测 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(4): 10-12.

(上接第 17 页)

- [8] 梁勇, 徐盈, 杨方星, 等. 鲤和团头鲂幼鱼卵黄蛋白原的诱导、纯化及电泳比较 [J]. 水生生物学报, 2002, 26(4): 317-321.
- [9] SCHWABER J, MALLOW U, FERLINGH, et al. How estrogenic is nonylpheno? A transgenerational study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) as a test organism [J]. Aquatic Toxicology, 2002, 59: 177-189.
- [10] LOMAX D P, ROUBALW T, MOORE J D, et al. An enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for measuring vitellogenin in English sole (*Pleuronectes vetulus*): development and cross-reactivity with other pleuronectids [J]. Comparative Biochemistry and Physiology, 1998, 121B: 425-436.

- [11] BON E, BARBE U, RODRIGUEZ J, et al. Plasma vitellogenin levels during the annual reproductive cycle of the female rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): establishment and validation of an ELISA [J]. Comparative Biochemistry and Physiology, 1997, 117B: 75-84.

(上接第 29 页)

3 结论

采用 FIA-孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法测定水中痕量正磷酸盐, 方法快速简便, 准确度和精密密度均符合要求, 适用于地表水、地下水、饮用水等清洁水体中正磷酸盐的测定。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社,

2002: 248

- [2] 方肇伦. 流动注射分析法 [M]. 北京: 科学出版社, 1999
- [3] 齐文启, 孙宗光. 流动注射分析 (FIA) 及其在环境监测中的应用 [J]. 现代科学仪器, 1999(1-2): 24-35
- [4] BENSON R L, TRUONG Y B, MCKELVEY I D, et al. Monitoring of dissolved reactive phosphorus in wastewaters by flow injection analysis. Part I. Method development and validation [J]. Water Res, 1996, 30: 1959
- [5] 王萍, 张新申. 反相流动注射法测定海水中磷酸盐 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(2): 26-28.