

· 特约来稿 ·

DOI:10.3969/j.issn.1674-6732.2017.03.001

辐射环境监测数据合理性评价中的问题探讨

沙连茂

(中国辐射防护研究院, 山西 太原 030006)

摘要:对辐射环境监测数据合理性评价中探测限附近的数据、监测结果趋势的分析和实验室分析过程控制中的相关问题进行分析和探讨,提出了意见和建议。

关键词:环境监测;辐射;合理性评价;测量数据

中图分类号:X830.3;X837

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)03-0001-10

Some Problems of Reasonableness Evaluation on Radiation Environmental Monitoring Data

SHA Lian-mao

(China Institute for Radiation Protection, Taiyuan, Shanxi 030006, China)

Abstract: Some problems of reasonableness evaluation on radiation environmental monitoring data were discussed in this paper. The discussion would be centre on date near by limit of detection, trend analyses of monitoring results and analytical process control in laboratories.

Key words: Environmental monitoring; Radiation; Reasonableness evaluation; Measured date

在辐射环境监测中按照方案设计可以获得一定数量的样本数据,并据此对总体做出推断。判断环境监测数据及其推断结论合理性的依据很多,主要是看其在统计学上和专业知识上是否合理。不同的领域,衡量的侧重点会有所不同。对计量工作来说,准确性、一致性、溯源性和法制性是其基本特性。现就有关辐射环境监测数据合理性评价中的有关问题进行探讨。

1 探测限附近的数据

在环境放射性监测过程中,会获得大量探测限附近、甚至小于探测限的数据。美国能源部设施环境放射性监督导则^[1]将这类环境监测数据描述为:“不对称和混合分布,连同极端值和低于探测限值的存在是环境放射性监督数据的通常特征。具有这种特征的监督数据的分析和随后的报告是不容易的,或者说是不能按常规处理的。”

1.1 探测限附近测量结果的不确定度

图1示出探测限附近测量结果在置信度95%和99%时的不确定度曲线,图中LQ为定量测定限,Ld为探测限。

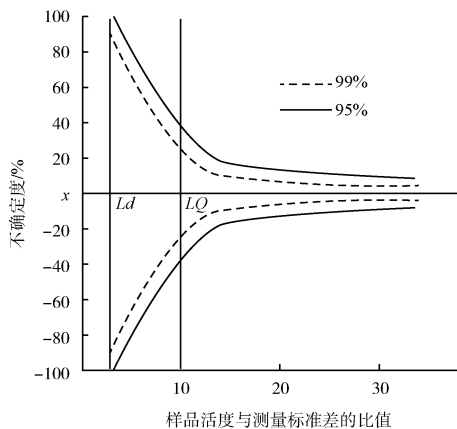


图1 置信度95%和99%时探测限附近测量结果的不确定度

由图1可见,Ld附近测量结果的不确定度可以达到±100%,所以只要数据的偏差是不带方向性的,测量结果在较大的离散度下涨落也不足为奇。有的质保计划规定辐射环境监测数据的误差要控制在5%~10%以内,在一般情况下难以实

收稿日期:2017-01-18

作者简介:沙连茂(1937—),男,研究员,大学本科,从事辐射环境监测工作。

现。在同样条件下获得的数据组中未发现异常值,而发现有的数据组精度太好的情况,所得 χ^2 (卡方)值明显偏低,反映出有的监测人员可能对低水平测量结果在较大的离散度下涨落不太理解,误以为这是不正常现象,有的甚至对测量数据进行“修正”。例如在辐射环境监测比对活动中,曾不时出现“有选择性的记录变化不大的数据值”的问题,这是缺乏客观、随机地记录测量数据的基本素质和实事求是科学态度的表现。

1.2 采用判断限作为测量结果的评价标准

探测限 Ld 是反映一种特定测量(包括方法、仪器、样品特征等)的技术指标,用于评述一种测量的检测能力,是评价辐射环境监测方法合理性的一个重要参数,而不是用于表述测量结果。判断限 Lc 通常用于检验测量结果是否在统计上与本底有显著性差异,又称判断阈(decision threshold)。探测限 Ld 可以判“有”,但不能判“无”。如果有一个活度为 Ld 的样品,由于测量的统计误差,测量结果 $>Ld$ 的概率只有约50%, $<Ld$ 的概率也有约50%,有的结果甚至还 $<Lc$ 。因此,有的实验室曾获得某样品的活度 $\geq Ld$,接着重测,居然还会出现 $<Ld$ 的结果。

根据 Ld 的定义,若取 $\beta=0.05$,可理解为如果样品的放射性期望值达到了 Ld ,那么可以(事先)断言若采用该测量装置,样品的计数结果会有95%的概率 $\geq Lc$ (注意:不是有95%的概率 $\geq Ld$),而 $<Lc$ 的概率大约为5%。对于测量获得的数据,不能采用 Ld 作为评价标准,而应当采用判断限 Lc 作为评价标准。

实际操作中可保守地认为判断限等于探测限的一半。鉴于 Lc 在数值上比 Ld 小,因此,采用 Lc 作为评判测量结果的标准比单纯用 $<Ld$ 来表达测量结果能获取更多的信息,可以使 $<Ld$ 但 $\geq Lc$ 的测量结果赋以不确定度。当净计数 $N \geq Lc$ 时,这时报出结果的把握度 $(1-\beta)$ 约为50%~95%。

还要明确,测量一个样品的探测限、判断限和测量若干个样品平均值的探测限、判断限是有差别的。例如,对同一样品重复测量100次,其探测限、判断限便降低为原来的1/10。

1.3 小于判断限的数据的报告

如何报告 $<Lc$ 的数据,关系到监测信息的完整性,将影响最终评价结果。首先要求保证探测限和判断限的确定方法符合标准^[2]要求,每个实

验室都应报告其探测限和判断限的确定程序。国际上报告 $<Lc$ 的方法很多。美国能源部环境测量实验室按“零水平”推导出一种表述方法^[3],即当长时间测量后样品和本底均为零计数时,报 $<3/t \times E$,式中 t 为测量时间, E 为探测效率。

美国NBS提出报小于水平 Lt ^[4]:

$$Lt = R + K\sigma_s \quad (1)$$

式中: R ——样品的净计数率; K ——单侧置信因子,在95%的置信度下 $K=1.645$; σ_s ——样品测量的标准差。

此法具有严格的统计学依据,报出的水平与测量结果“挂钩”,在20世纪80年代我国进行的食物放射性水平调查处理数据时,曾采用了这种方法。

近年来欧盟对小于判断限的核电厂排放流出物的监测结果提出新的建议书[2004/2/Euratom],提出测量结果低于判断阈的,结果可以保守地以判断阈的一半来替代。如不断重复测量的结果都低于判断阈时,可合理地认为真值就是零,即排放水中不存在此种放射性核素。我国在核电厂流出物监测中正在参考此建议书^[5]。

1.4 提供样本容量和标准差(或不确定度)信息

辐射环境监测数据相当一部分都是处于探测限附近,为了反映测量的精确度,报告测量结果时,不仅要提供结果的平均值,还要提供样本容量和标准差(或不确定度)。对于多个样品重复测量的结果,还要提供超出判断限的样品数占总样品数比率的信息。通过样本估计总体时,样本容量 n 的大小反映了估计的可靠程度。

(1)样本容量大小不仅关系到结果的偏差能否接受,且影响统计检验的实际意义。在统计检验中, n 大小也直接影响检验结果的可靠性;

(2)在等精度的重复测量中样本容量的大小反映样本均值的精度。

平均值的标准差 $S_{\bar{x}}$ 、极差 R 会随 n 而变化(见图2)。所以,如果报告平均值 \bar{X} 、标准差 $S_{\bar{x}}$ 和范围 R 时不提供 n 值,则其将变得毫无意义。在统计检验中, n 是反映检验灵敏程度的参数之一,无论是给出置信区间还是在进行显著性检验时,给出 n 也是十分必要的。

标准差,也是测量结果的不确定度,又称标准不确定度。测量的不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性、与测量结果相联系的参数。从词

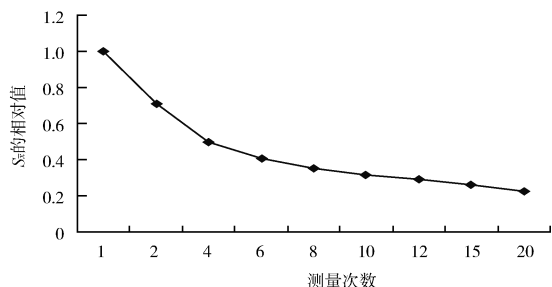


图2 平均值的标准差随样本容量的变化

义上理解,意味着对测量结果可信性、有效性的怀疑程度或不肯定程度,是定量说明测量结果质量的一个参数。放射性测量的泊松均方差和高斯标准差的计算较为简单。关于化学分析结果不确定度的评定,中国实验室认可委员会已于2001年颁布了不确定度的评估指南^[6],应按照指南的要求去进行不确定度的评定。对照“指南”的要求,一些文章中存在的问题有:数学模式与不确定度的来源相互之间缺乏联系,存在“两张皮”的现象,即有的分量脱离数学模式中的参数随意评定结果的不确定度。应当紧紧围绕数学模式的参数,逐个分析、评定,最后按模

式中各参数的函数关系进行不确定度的合并。

1.5 探测限附近测量数据的有效性

测量数据的有效性可以用某测量系统在当时的测量条件下预期能测到最小净计数期望值 $\mu_N = L_d$ 的把握度 $(1 - \beta)$ 来评价, $(1 - \beta)$ 被称之为检验规则的功效。 β 在统计学上称为犯第二类错误的概率,即样品实际上含有放射性 ($\mu_N > 0$), 却被判为不含放射性 ($\mu_N = 0$) 的概率。实际计算时可按下式获得 U_β 值。

$$U_\beta = (n_s - Lc) / \sigma_s \quad (2)$$

式中: U_β ——标准正态变量; n_s ——样品的净计数率; Lc ——判断限; σ_s ——样品计数测量的标准差。

按式(2)计算出 U_β 值后,便可以在数理统计表中查得 β 值,从而做出把握度 $1 - \beta$ 的估计。表1列出采用3种不同测量方案对一个样品进行计数时获得的 Lc 、 U_β 和 $(1 - \beta)$ 值。从中可看出,即使其获得的净计数率相同,均为 0.15 cpm,但由于本底或测量时间不同,所得结果的把握度是有差别的,有的甚至差别很大。

表1 净计数率相同、测量方案不同时的 Lc 、 U_β 和 $(1 - \beta)$ 值

编号	本底值/cpm	测量时间/min	净计数率/cpm	标准差/cpm	Lc /cpm	U_β	$(1 - \beta)$ (把握度)
1	0.5	100	0.15	0.11	0.16	-0.09	0.464
2	0.5	500	0.15	0.05	0.07	1.6	0.945
3	0.05	500	0.15	0.02	0.02	6.5	≈ 100

由于必然性因素(核设施的排放)的影响总是和偶然性(包括低水平放射性环境样品的采样、制样、分析和测量过程中存在的误差)因素的影响纠缠在一起,只有排除偶然性因素的影响,才能做出是否受核设施的排放这一必然性因素影响的判断。

因此需要强调,从事核设施本底调查工作所采用的方法和技术应当具有比常规工作更好的灵敏度和可靠性,获得更为有效的测量数据,而不要仅满足于“测量结果 $< Ld$ ”的报告方式。在可能的条件下,应该尽量采用诸如更大一些的样品量,更长一些的测量时间等比常规监测更灵敏的方法和更可靠的测量手段,以便为以后的常规监测服务。

2 监测结果趋势的分析

首先考虑,一组数据的范围值是否在合理范围内。在没有外来源或其他特殊因素存在时,将

范围值与文献报道的环境和地理条件类似同类数据范围比较,如发现超出合理范围,便有可能在监测中存在缺陷。这类检查,还应包括其他不合理数据的检查,如数据的有效数字的位数偏差太大,平均值超出范围值;单个核素的活度浓度超过总放射性的活度浓度;在核电站运行期间,人工核素在远区明显大于近区;铀/钚比例不合理;全球沉降的人工核素和某些大气沉降的天然核素在样品中的活度浓度比不合理等。总之,还要根据专业知识,更有效地利用数理统计方法来发现问题。

2.1 判断监测结果之间是否存在显著差异的问题

在测量条件相对稳定的情况下,同一点不同时间的样品数据应当满足正态或对数正态分布,对历年周期为月或季的测量数据,可采用质控图方法检验。此外,也可检查各年间的成对比较是否有显著

性差异,若发现某些年度间或与本底调查结果比较存在显著性差异,则说明这些年度间或存在不同污染源的影响,或监测中存在缺陷。应当注意比较不同样本结果之间的差异是否显著,不能仅看其平均值,还要看其不确定度。有的文章在比较不同江河、或不同采样点、或同一采样点不同时间的环境介质放射性核素的活度浓度时,仅根据其平均值就排列出其活度浓度的高低顺序,事实上如果考虑不确定度,其置信区间是深度重复交叉的,看不出它们之间存在显著性差异。检查2组数据平均值的置信区间是否相重叠,在样品数较少时很有用。2组数据若能看作来自同一总体,则其均值的置信区间不能是分离的。

某篇文章对2007—2015年某主要江河的枯水期和丰水期放射性核素水平进行比较,所得数据见表2。作者仅仅依据平均值的差别就认为 ^{226}Ra 、 ^{40}K 、 ^{90}Sr 、总 α 枯水期和丰水期之间差别非常显著。但是,根据表2提供的枯水期和丰水期的平均值和标准差,其置信区间都是高度重合的,看不出“差别非常显著”。

表2 枯水期和丰水期放射性核素水平比较

项目	单位	枯水期		丰水期	
		<i>n</i>	均值 ± 标准差	<i>n</i>	均值 ± 标准差
^{226}Ra	mBq/L	74	11.97 ± 6.71	75	12.47 ± 6.90
^{40}K	mBq/L	75	63.43 ± 13.43	80	61.72 ± 11.61
^{90}Sr	mBq/L	73	1.70 ± 1.30	77	2.21 ± 2.78
总 α	Bq/L	75	0.032 ± 0.021	80	0.031 ± 0.037

另篇关于土壤中 ^{232}Th 含量的文章,说某地区的测量值大于全国调研值,但该地区3个点平均测量值为49.7 Bq/kg,单次测量标准差11.6 Bq/kg。而全国土壤中 ^{232}Th 的含量为(49.1 ± 27.6) Bq/kg。显然,该地区的测量值与全国调研值并无显著性差异。

当各年间测量条件及环境条件相同时,各年间的成对比较应该不会有显著性差异,一旦发现存在显著性差异,说明这些年度间或有新的污染源影响,或监测中存在缺陷。在进行统计检验时,成对比较法比成组比较法要灵敏得多;总体均值未见差异时,还要观测各点各年间是否有显著性差异。当发现各年间存在显著性差异时,应当查明原因,不要轻易放过。曾有一篇水体调查的文章,发现多年来某河水中 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 、 ^{137}Cs 活度浓度均有上升趋势,尤其是铀,与全省江河相比,该河段

不仅高于全省江河,比1987年此点位参考范围水平高出近9倍。但作者只满足于其远低于我国规定的露天水源的限制浓度,并未查明原因,给公众一个交代。

某监测站发现同一监测地点不同年份监测数据差距比较大,17个测点5年测得的空气 γ 瞬时剂量率,多数情况下2007年最高。例如,市区两山口山顶从2007—2011年各年的结果分别为86, 49, 49, 51和44 nGy/h, 2007年的结果几乎为2011年的2倍。但是作者不是从自身监测方案和技术等方面查找问题,却简单地以“处于该省本底水平范围内”为由而不了了之。另一篇文章报道,2008年氡浓度为17.3 Bq/m³是2007年的10倍,作者却仍认为它“处于正常水平”。理由是根据《电离辐射防护与辐射源安全基本标准》(GB 18871—2002),住宅内氡浓度长期稳定在200 Bq/m³以上才要采取必要的干预措施。空气中氡为地表中铀、镭、钍的衰变产物,而根据该文的结果,2008年相关土壤中铀、镭、钍的含量并不高,过量的氡是从何而来?是否测量方法有问题?需要认真查明原因。

还有一篇关于地表水中 ^{238}U 测量的文章,检测数值很不稳定,同一断面不同年份的数值最大相差41倍。作者认为其原因可能是采集到较多的悬浮物,这有可能,但作者又以“检测数据最大值没有超过本底水平的3倍以上”为由,试图大事化小。从 ^{238}U 的监测结果看,有几个特别低的结果基本上都出现在2011年。例如,某坝2010年为46.35 mBq/L,而2011年上半年突变为1.7 mBq/L;某大桥2010年为79 mBq/L,2011年突变为1.9 mBq/L;还有一桥2010年为67 mBq/L,2011年突变为3.6 mBq/L。这里是否存在监测技术方面的原因,也需要作者认真自查。

2.2 全球沉降的人工核素和某些大气沉降的天然核素在样品中的活度浓度比是否合理

一些大气沉降的天然放射性核素,如 ^{210}Pb 和 ^7Be 等,在一定条件下和全球沉降的人工核素在雨水、沉降灰、土壤和茶叶等样品中的活度浓度往往呈一定的比例关系。

^{210}Pb 是天然铀-镭放射系中的氡子体,氡从地壳逸出到大气中衰变生成一系列子体,其中 ^{210}Pb 是寿命较长的核素,与全球沉降的人工核素 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 和 ^{239}Pu 等一起沉降到地表。1990年曾分析过北京、太原、石家庄和济南表层土壤中 ^{137}Cs 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am

与 ^{210}Pb 的沉积量^[7],图3中仅显示出 ^{137}Cs 与 ^{210}Pb 在土壤表面的沉积量关系图。

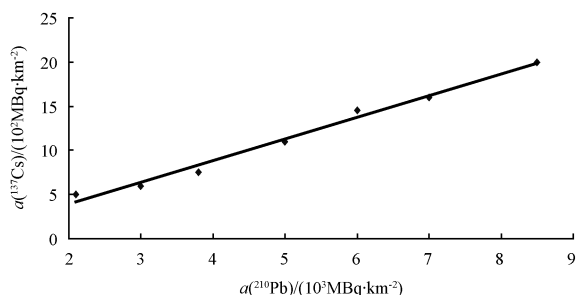


图3 ^{137}Cs 与 ^{210}Pb 在土壤表面的沉积量

分析结果表明,地表土壤中 ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 沉积量的比例大约为4:1:0.02:0.007。了解样品中核素间的大致比值,除了用来评价测量结果的可靠性外,也有助于采样计划的制定。例如,可以通过 γ 谱法对土壤样品用非破坏性测量方法获得 ^{210}Pb 和 ^{137}Cs 的含量,按照上述比例关系估计土壤中 ^{241}Am 和 ^{239}Pu 的大致含量,以便采取足够量的样品用于超铀核素的分析,才能获得有效的数据。

采样的代表性往往很难被定量,因为不知道“真值”,但在实际测量数据的支持下,应用科学的方法可以对数据的合理性进行估计,做出定性说明。某些情况下,像 ^7Be 这样的天然放射性核素也能助一臂之力。

^7Be 为大气层中宇宙射线与氮氧相互作用的产物,半衰期53.3 d,产率:0.081原子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 。 ^7Be 在对流层空气中浓度为 $1.04 \times 10^{-2} \text{ Bq/m}^3$,雨水中平均浓度约 $0.7 \times 10^{-2} \text{ Bq/L}$ 。它能附着在落下灰和雨水上而成为样品时效性的有用指示剂。一般情况下,在同一时期现场采集的茶叶中 ^7Be 的含量应当如人工核素 ^{137}Cs 那样有相关关系。在田湾核电站申请装料许可证阶段环境辐射本底调查期间,测得2001年6月8日采集的云台山和花果山的云雾茶中 ^{137}Cs 的含量均为 $(0.23 \pm 0.01) \text{ Bq/kg}$,但是, ^7Be 的含量差别很大,云台山云雾茶中 ^7Be 的含量为 $(44 \pm 10) \text{ Bq/kg}$,而花果山的云雾茶中 ^7Be 却异常得低,含量 $< 0.3 \text{ Bq/kg}$ 。质量保证小组对其时效性提出质疑。后经调查确认,该批花果山的云雾茶不是采样人员亲临茶场摘采,而是为了“省事”,从茶叶店中购买的一年前的茶叶包装商品。由于 ^{137}Cs 的半衰期较长,活度浓度几乎不变;而

^7Be 的半衰期比 ^{137}Cs 短得多,只有53.3 d,经过1年多的时间,已基本衰变完了。这样,用 γ 谱仪未能测出 ^7Be ,而 ^{137}Cs 的含量基本正常。这表明该茶叶样品不能代表此时期的茶叶产品。

2.3 样品中个别核素的活度与总放射性水平关系

一般而言,个别核素的活度浓度是不会超出总活度浓度水平,否则,其中二者之一必定存在问题。有一篇关于稀土厂排放废水中总 α 和天然放射性核素的报告,2008年处理后水样的总 α 放射性浓度为 0.026 Bq/L ,还没有单个核素 ^{226}Ra 的浓度水平(0.056 Bq/L)高;同样,某厂2009年处理后水样的总 α 放射性浓度为 0.027 Bq/L ,还没有单个核素 ^{238}U 的水平(0.067 Bq/L)高;2009年削减断面水样的总 α 放射性浓度为 0.042 Bq/L ,比单个核素 ^{238}U 水平(0.063 Bq/L)还低。

但是,在考虑含钾量高的样品中的总 β 水平与 ^{40}K 的活度浓度时会出现例外情况。在不少生物样品中,能放射出 β 辐射的核素有铀钍的衰变子体、 ^{40}K 及微量的 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 等,其中 ^{40}K 的含量最高,其活度浓度比其他核素大约高出2个数量级以上。从 ^{40}K 衰变纲图可知,每衰变一次,有约89%的概率放射出 β 辐射。通常 ^{40}K 的活度浓度是通过 γ 谱仪、原子吸收分光光度计或化学方法测定,而其总 β 放射性的活度是通过 β 计数器测定的,因此, ^{40}K 的活度浓度与总 β 辐射水平的比值为1.12,即总 β 放射性的活度仅为 ^{40}K 的活度浓度的89%。例如,一些南方水果、蔬菜的总 β 与 ^{40}K 比值为 $0.75 \sim 1.05$,平均值为 0.88 ^[8]。

2.4 变量之间相关性的判断

在环境放射性监测工作中,经常会遇到相互间存在一定联系的变量。回归分析和相关分析是处理变量间相关关系的有力工具。其中的相关分析是研究变量之间的相关性及其密切程度。但在通过测量获得各种变量之后,要判断其是否相关,相关密切程度如何,并不是仅仅用肉眼的观察所能解决的,而是需要运用数理统计方法。

表3是某篇文章作者报告的关于土壤氡浓度、表面氡析出率和土壤含水率检测数据。作者通过表3数据发现土壤表面氡析出率与土壤含水率存在着负相关性,即土壤含水率越大,氡析出率越小,这是正确的。但又认为,土壤氡浓度与氡析出率没有明显的相关性,这是欠妥的。如果按表3的数据

作土壤氡浓度和氡析出率之间的相关图(见图4), 2者之间的相关性非常明显。除2010年12月8日的氡浓度(3 740 Bq/m³)太高外,其他各点的负相关性都很明显。反映出氡析出率越高,留在土壤中的氡浓度就越低。其相关系数已大于显著性相关临界值 $r_{0.05/2,6-2}$ 。

表3 土壤氡浓度、表面氡析出率和土壤含水率的检测数据

检测时间	土壤氡浓度/ (Bq · m ⁻³)	土壤表面氡析出率均值/ [Bq · (m ² · s) ⁻¹]	土壤含水率/%
2010-11-18	1 360	0.014 3	10.8
2010-11-25	2 550	0.003 8	16.5
2010-11-26	2 720	0.003 2	17.2
2010-12-08	3 740	0.002 4	18.6
2010-12-09	2 380	0.005 9	14.8
2011-01-06	2 380	0.003 8	16.3

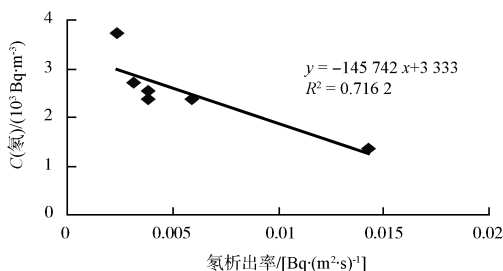


图4 土壤氡浓度和氡析出率之间的相关性

其次,作者还认为,土壤氡浓度与含水率没有明显的相关性,这也欠妥。如果按表3的数据作图(见图5),土壤氡浓度和土壤含水率之间的正相关性也很明显,随着土壤含水率的增加,土壤中氡浓度也相应增加。其实这一趋势与作者曾经发现的“土壤表面氡析出率与土壤含水率存在着负相关性”有密切联系,即土壤含水率越大,氡析出率越小,使得土壤中氡浓度也相应增加。同样,其相关系数也已大于显著性相关临界值 $r_{0.05/2,6-2}$ 。

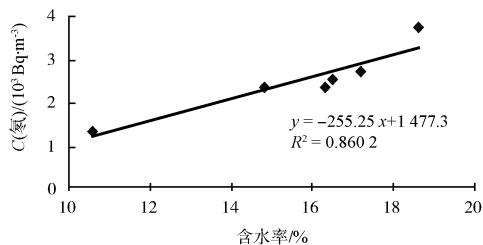


图5 土壤氡浓度和含水率之间的相关性

2.5 测量项目之间相关性的分析

环境样品中不同测得量之间或不同同位素或核素活度之间的比值,在一定条件下具有相关性。当时间或空间等环境条件发生变化后,这一比值也可能随之发生变化。通过测量它们之间比值及其变化,有助于辐射环境监测结果合理性的评价。

2.5.1 原野γ辐射剂量率与土壤中天然放射性核素⁴⁰K、²³⁸U和²³²Th含量的关系

扣除宇宙射线贡献后的原野γ辐射水平,是由陆地土壤中的放射性核素产生。为了通过土壤中的放射性核素来估算γ辐射的空气吸收剂量率,文献[9]推荐过不同形式的Beck公式,当土壤采样布点具有充分的代表性时,估算陆地γ辐射水平的1993年Beck公式是:

$$D_{\gamma} = C_K f_K + C_U f_U + C_{Th} f_{Th} \quad (3)$$

式中: D_{γ} ——γ辐射空气吸收剂量率,nGy/h;
 C_K 、 C_U 、 C_{Th} ——⁴⁰K、²³⁸U和²³²Th在土壤中的比活度,Bq/kg;
 f_K 、 f_U 、 f_{Th} ——⁴⁰K、²³⁸U和²³²Th的剂量系数,(nGy · h⁻¹)/(Bq · kg⁻¹),其值分别为0.041 7,0.462,0.060 4。

由于在自然环境中实际情况与假设的条件并不完全相同,估算结果与实际结果会存在一定的差异。在基本满足公式的条件下,若实测值与计算值相差超过30%,则至少有一种方法不可靠。表4为2000年4月—2002年3月在某核电站周围9处测得的原野γ辐射的空气吸收剂量率^[10]。

表4 原野γ辐射的空气吸收剂量率

序号	点位名称	实测结果($D_{\text{测}}$)	
		2年测值范围	均值及标准差
1	柳河	66~77	71 ± 4
2	黄窝	63~84	71 ± 6
3	高公岛	66~83	73 ± 6
4	杨圩	51~76	64 ± 9
5	板桥镇	48~86	68 ± 16
6	宿城	45~67	56 ± 8
7	东辛集团	62~76	67 ± 5
8	新浦公园	56~71	65 ± 5
9	青口镇	59~75	67 ± 5

为了核查上述实测结果 $D_{\text{测}}$,通过相应9个测点土壤中⁴⁰K、²³⁸U和²³²Th的比活度(Bq/kg),分别计算各点γ辐射的空气吸收剂量率,并与表4的实测值进行比较,结果示于表5。结果表明,2者相差

未超过25%。

表5 原野 γ 辐射的空气吸收剂量率实测结果与计算结果的比较($D_{计算}$)

序号	点位名称	$a(^{40}\text{K})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$a(^{238}\text{U})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$a(^{232}\text{Th})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$D_{计算}/(\text{nGy} \cdot \text{h}^{-1})$	$D_{计算}/D_{实测}$
1	柳河	949	40.0	65.7	62.1	0.875
2	黄窝	840	35.9	34.7	53.7	0.758
3	高公岛	1 026	34.0	35.3	60.6	0.830
4	杨圩	951	37.9	65.4	61.2	0.956
5	板桥镇	1 056	38.1	70.8	65.9	0.969
6	宿城	1 008	36.5	54.8	63.0	1.125
7	东辛集团	904	39.5	65.6	59.9	0.894
8	新浦公园	870	49.7	60.3	62.9	0.968
9	青口镇	887	39.8	45.2	53.5	0.799

表6 某核电站周围部分土壤中 ^{238}U 和 ^{226}Ra 的比活度和比值(2000年)

样品来源	$a(^{238}\text{U})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$a(^{226}\text{Ra})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$a(^{238}\text{U})/a(^{226}\text{Ra})$
厂西边界稻田	40.0 ± 7.9	41.1 ± 0.8	0.973
柳河村菜地	40.8 ± 0.8	35.3 ± 1.5	1.16
杨圩麦田	41.2 ± 2.7	38.5 ± 4.1	1.07
高公岛山楂地	30.4 ± 4.6	19.4 ± 5.5	1.57
宿城牧草地	30.8 ± 8.1	30.1 ± 2.1	1.02
黄窝麦田	35.9 ± 6.9	29.3 ± 3.6	1.23
板桥镇牧草地	38.1 ± 1.7	43.1 ± 5.3	0.883
青口镇菜地	33.6 ± 7.3	31.4 ± 3.1	1.07
青口镇果园	39.6 ± 14.1	35.1 ± 3.1	1.13
宿城水库底泥	18.6 ± 0.3	17.2 ± 1.7	1.08
海洋沉积物	37.1 ± 17.8	28.0 ± 14.0	1.32

2.5.2 土壤样品中 ^{238}U 和 ^{226}Ra 比活度的关系

^{238}U 和 ^{226}Ra 同属 ^{238}U 衰变系列,在无外部因素作用的情况下,这2种放射性核素处于放射性平衡,如原矿石,其中 ^{238}U 和 ^{226}Ra 的比活度相等。

自然界中土壤由成土母岩风化形成,或由于河水冲积而成。尽管土壤形成初期阶段 ^{238}U 和 ^{226}Ra 的平衡关系可能受到破坏,但如果土壤形成后长期未受到雨水、地表水或地下水侵蚀等外部因素的影响,这种平衡关系会被重新建立。

对于地表土壤、水库底泥或海底泥,由于雨水的冲刷和淋洗、地表水或海水的浸泡,使这种平衡关系受到不同程度的影响,因而这些样品中 ^{238}U 和 ^{226}Ra 的比活度不一定相等。由于这些外在因素的作用差异很大,在不同地区的土壤样品中 ^{238}U 和 ^{226}Ra 的比活度的比值也很不相同。但总的来说, ^{238}U 的比活度高于 ^{226}Ra 的比活度。就地表土而言,雨水冲刷和淋洗越多, ^{238}U 和 ^{226}Ra 的比活度可能差别越大。如果有酸雨的淋洗,也可能出现 ^{226}Ra 的比活度高于 ^{238}U 的情况。由于海底泥比水库底泥所经历的化学过程更复杂,因此前者的比值一般比后者大。表6列出部分土壤中 ^{238}U 和 ^{226}Ra 的比活度及其比值。

2.5.3 陆地介质样品中 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 比活度的差异

^{137}Cs 和 ^{90}Sr 均是裂变产物,半衰期分别为30年和28年,环境中的残留量来自全球进行的核试验的散落物。在核爆中 ^{137}Cs 的产额比 ^{90}Sr 高,产额比为1.6:1.0。 ^{137}Cs 与土壤中的矿物质结合得非常牢固,植物根部对其吸收很少,而 ^{90}Sr 则易于被吸收。因此地表土壤中 ^{137}Cs 的含量会明显高于 ^{90}Sr ,

随着时间的推移,这种差距会不断扩大。表7列出某核电站周围部分土壤中 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 的比活度及其比值,为了比较,同时列出1个水库底泥和1个海洋沉积物中 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 的比活度及其比值。由表7可见,表层土壤中 ^{137}Cs 的含量明显高于 ^{90}Sr ,其比值为3.1~7.7。水库底泥和海洋沉积物中 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 的比活度差别较小,可能是在水和海水的作用下,部分 ^{137}Cs 溶于水,使 ^{137}Cs 的比活度减少,而 ^{90}Sr 在沉积物中的比活度却变化不大。

表7 某核电站周围部分土壤和沉积物中 ^{137}Cs 和 ^{90}Sr 的比活度和比值(2000—2001年)

样品来源	$a(^{137}\text{Cs})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$a(^{90}\text{Sr})/(\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$a(^{137}\text{Cs})/a(^{90}\text{Sr})$
厂西边界稻田	6.9 ± 0.3	0.9 ± 0.1	7.7
柳河村菜地	6.5 ± 0.6	1.2 ± 0.1	5.4
杨圩麦田	4.6 ± 1.4	0.7 ± 0.2	6.6
杨圩韭菜地	4.6 ± 0.7	1.0 ± 0.1	4.6
高公岛山楂地	5.7 ± 1.1	1.1 ± 0.2	5.2
宿城牧草地	6.3 ± 1.1	1.1 ± 0.2	5.7
黄窝麦田	5.9 ± 1.5	1.9 ± 0.1	3.1
板桥镇牧草地	4.4 ± 1.6	0.8 ± 0.1	5.5
青口镇菜地	2.3 ± 0.6	0.7 ± 0.2	3.3
青口镇稻田	4.8 ± 0.7	1.0 ± 0.1	4.8
宿城水库底泥	1.4 ± 0.5	1.0 ± 0.1	1.4
高公岛海洋沉积物	1.2 ± 0.5	0.7 ± 0.1	1.7

由于植物易于吸收 ^{90}Sr ,因此一般情况下,植物样品中 ^{137}Cs 的含量会低于 ^{90}Sr ;但是另一方面,由于土壤中 ^{90}Sr 比 ^{137}Cs 衰减得快,因此当土壤中的 ^{90}Sr 衰减到很小时,尽管植物易于吸收 ^{90}Sr ,但在长期未进行核试验和未发生核事故的情况下,随着时

间的推移,同种植物中 ^{90}Sr 的比活度和 ^{137}Cs 的比活度会逐渐接近,在某一时刻会相等,甚至会发生反向变化,即 ^{90}Sr 的比活度低于 ^{137}Cs 的比活度。尤其是从水田中生长的水稻,由于稻田中的 ^{90}Sr 被水反复浸取和洗脱,其含量比 ^{137}Cs 减少得更快,所以常常发现不少地区的大米 ^{90}Sr 的比活度低于 ^{137}Cs 。表8列出部分植物中 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的比活度及其比值^[11]。

表8 我国部分植物中 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的比活度及其比值(1982—1985年)

样品来源	$a(^{90}\text{Sr}) / (10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$a(^{137}\text{Cs}) / (10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$	$a(^{90}\text{Sr}) / a(^{137}\text{Cs})$
浙江茶叶	1 271 ± 33	160 ± 16	7.94
新疆菠菜	22.3 ± 3.1	3.00 ± 1.74	7.43
新疆茄子	3.48 ± 1.31	1.78 ± 1.02	1.96
新疆苹果	2.44 ± 0.73	1.65 ± 0.43	1.48
青海土豆	6.44 ± 1.82	3.52 ± 1.16	1.83
青海萝卜	13.2 ± 1.6	2.48 ± 0.94	5.32
宁夏大白菜	15.6 ± 1.6	3.22 ± 0.94	4.84
黑龙江土豆	10.7 ± 2.2	10.8 ± 2.0	0.99
宁夏大米	3.18 ± 0.94	3.92 ± 0.94	0.81
浙江大米	7.40 ± 2.61	36.7 ± 2.7	0.20
吉林大米	6.62 ± 1.31	7.47 ± 1.10	0.89
核厂大米	2.73 ± 1.45	15.3 ± 1.8	0.18

3 实验室分析过程控制中的一些问题

在分析实验室管理中,要求首先应识别并确定过程,然后及时发现和排除检测过程中的异常变异,使上一过程的变异不要带到下一过程中去,以保证过程的稳定性和检测质量的一致性。在控制技术中,统计技术是识别、分析和控制异常变异的重要手段。用控制技术进行过程控制称为统计过程控制,其重要手段是控制图,它一直是各实验室普遍存在的薄弱环节。

3.1 质量控制图的绘制

质量控制图常用来反映分析测量过程中所用仪器和分析测量操作是否处于质量控制状态,例如,对测量装置长期稳定性的检验,为绘制好控制图,必须有一定数量的预备数据。按辐射环境监测技术规范^[12]规定,建立一张本底或效率的控制图,需要20个以上的常规测量数据,由这些数据计算平均值和标准差。然后,以计数率为纵坐标,以日期为横坐标作图,在平均值处引一条水平线,再分别在平均值加、减两倍标准差的地方引出两条水平的控制线。以此控制图检查以后在该测量条件下获得的本底或效率是否在控制范围内。当发现异

常时,对仪器进行调整,重新绘制控制图。按照类似的方法,同样可以绘制出空白控制图、准确度控制图、平行样控制图和回收率控制图,等等。但是在实际工作中有时会发现如下问题:

(1)一些单位为了应付检查,没有按规范要求,在常规分析测量之前积累20个以上的测量数据,绘制出控制图。而是将仪器或分析测量运行中获得的实际测量数据计算平均值和标准差,计算控制限。这种把运行中获得的数据既当“运动员”又当“裁判员”的方法,除了制造“符合质控要求”的假象之外,对质量控制起不到任何作用;

(2)有些“质量控制图”没有控制限、警告限等界线。例如有一个平行样偏差控制图,实际上只是一个“平行样偏差变化图”。图中的纵坐标是“相对标准偏差”,含义不明确,应是相对偏差;横坐标叫“平行样个数”也不合适,应是平行样序号。例如偏差达18.3%的是第8号平行样,而不是平行样个数为8,因为每一次的平行样个数只为2。

3.2 化学回收率与加标回收率

在大多数的放化分析过程中,待测核素不可避免地会受到一定的损失。为此必须建立一种测定化学回收率的方法来估计这种损失,并对测量结果进行校正。

化学回收率又称化学产额,其主要用于分析过程中对待测核素的损失量进行校正,通常要求其不低于50%。但是,最重要的是要求回收率必须稳定,同时产品必须达到所需要的化学纯度与放射性纯度。对于一个训练有素的分析人员,经多次操作后回收率会稳定在一定的范围内。如果某次分析中获得的回收率太低,应当舍弃这次分析结果。反之,超过正常范围的回收率也是不可取的,这是操作失误或者在原始样品中有载体物质存在的先兆。虽然人们总是希望获得高的化学回收率和高产品纯度,但是往往很难两全其美。当两者发生矛盾时,常常是稍稍牺牲高的回收率来达到高的纯度。

测定化学回收率时要根据待测核素的特性和实验室的条件选择适当的方法。目前常用的是稳定性同位素载体法和放射性同位素作为示踪剂的放射测量法。

采用事前预定的固定回收率去校正测量结果会带来很大的系统误差。在分析土壤中 ^{238}Pu 时,初期由于缺乏 ^{238}Pu 的同位素,采用事前实验确定的0.70作为固定回收率对分析结果进行校正。后

来获得 ^{236}Pu 后,采用其做示踪剂测定了628个试样的全程回收率,并将其绘制成直方图,结果示于图6。由图6可见,全程回收率近似正态分布,最小值为0.10,最大值为0.91,平均值为0.48,标准偏差0.20。如果采用原先预定的回收率0.70去校正分析结果,将会带来很大的误差。

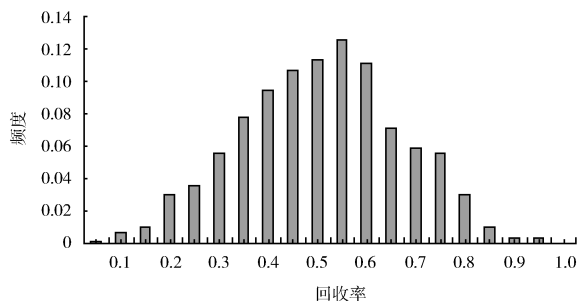


图6 用 ^{236}Pu 做产额示踪剂测得的 ^{238}Pu 回收率

国内环境放射分析领域较为流行一种叫“加标回收率”,在一些质量保证计划中要求“加标回收率控制在95%~105%以内”。这种提法和要求不严谨和科学。在放射化学中,所谓“加标回收率”,意即回收的放射性活度与加入的放射性活度之比值,将其控制在95%~105%以内。在 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 分析中,一般用载体回收率或放射性示踪剂的回收率表示,并不要求一定要达到95%~105%,只要不太低但稳定即可。

要求“加标回收率控制在95%~105%以内”,其“回收率”并不是真正的回收率,而是经回收率校正后测得的放射性活度与加入的放射性活度之比值。这种要求,在国际放射化学领域比较罕见。在环境放射分析中,建议用准确度(或与标准值的相对偏差)可能更好,“加标回收率”95%~105%相当于准确度为 $\pm 5\%$ 。

3.3 分析测量结果的比对

分析测量结果的比对包括实验室内不同方法、不同仪器和不同时期所得结果的内部比对,以及不同实验室间测量结果的外部比对。

对测量结果有重要影响的计量器具和测量仪表,应按计量认证要求的周期进行检定、校准,在运行过程中绘制本底和探测效率质控图。还要特别注意,多数单位的辐射环境监测的结果常常是用不同探测器、不同方法连续进行多年获得的。随着仪器和方法的进步,或仪器的更新换代,改用新仪器

或新方法是难免的,但其常给各年间的数据分析增加一个新的不一致因素。一个有效地防止结果不一致方法就是选择一定数量的有代表性的点或保留样品,作新、旧的比对测量,以保持数据的连续可比性。如果在发现新、旧数据存在显著差异后,才想到可能是仪器或元件、方法变化所致,再作这类比对测量已几乎不可能了。因此,保存一部分样品或建立相对稳定的环境辐射场,对于保持监测结果的稳定性和溯源性是十分必要的。

实验室能力验证是利用实验室间比对确定实验室的检测能力的活动,实际上它是为确保实验室维持较高的检测水平而对其能力进行考核、监督和确认的一种验证活动。要想发现和确定实验室分析测量所产生的系统误差,仅靠实验室自身的质量控制,往往是十分困难的,参加能力验证计划,可为实验室提供评价其出具数据可靠性和有效性的客观证据,从而增加公众对其能力的信任。作为实验室来说,还可通过能力验证的外部措施,补充实验室内部的质量控制程序。

我国开展不同辐射环境测量实验室间测量结果的比对工作大约可追溯到20世纪80年代,对提高实验室检测能力起到了重要作用。这类比对工作最好由权威计量机构组织,要求比较严格,以达到实验室的测量结果与国际权威实验室间具有可比性。

1985年以后,中国辐射防护研究院在李德平院士的指导下参加了由世界卫生组织国际放射性参考中心(WHO IRC)、国际原子能机构分析质量控制服务处(IAEA AQCS)等部门组织的国际比对,受到国际组织的好评,被IRC主席誉为一流实验室。此后,中辐院低本底放射性实验室的历届领导,都坚持了这一传统,2000年以来每年继续参加美国能源部环境测量实验室质保项目(EML-QAP)和爱达华放射性环境科学实验室混合分析能力评估项目(RESL-MAPEP)质控样品测量与分析活动,比对样品包括土壤、蔬菜和空气滤膜等,对保持实验室长期处于质量控制状态,起到了很好的作用。

参加国内外的比对活动,要求参比单位和人员具有长远的眼光,不要为短期的功利主义或经济效益所左右。此外,比对的结果不太可能总是百分之百满意,暴露出问题是好事,不要轻易地追查个人责任或与某种利益挂钩,其不利于调动实验室人员

参加比对的积极性,相反还会滋生掩盖问题或弄虚作假的坏作风。

曾经发现国内某行业组织的一次有几十个实验室参加的测量比对中,对开展测量比对的目的是否正确的认识,不是为了发现问题,找到解决问题的方法,改进今后的工作,而是为了显示各单位的结果都很“满意”,彼此“高度一致”。从比对报告可以看出,比对测量并不是由各家独立完成,而是“各单位监测数据一律经比对技术组一一校核汇总完成”。这有点像考生的考卷都要一一经过监考老师校核无误后才能交卷一样。难怪列出的结果都能做到100%的“满意”!

实验室间测量结果的比对是分析过程控制的一种形式,其出发点是预防不合格,而不是为了证明过程的正确。2000年中国辐射防护研究院与某分包方共同承担了核电站运行前本底调查任务。调查工作开始前,双方进行过土壤中 ^{90}Sr 的分析比对,但是采用的比对样品是掺标样品, ^{90}Sr 的比活度较高(0.75 Bq/g),分析的取样量必然较少,因而实际土壤中大量存在的 ^{210}Bi 对分析的干扰未得到充分暴露。这说明当时在指导思想并没有把发现问题和解决问题放在首位,而是把共同取得业主的认可、通过比对证明双方的方法和结果都没有问题看得很重要。这种指导思想的不恰当便造成实施方法不正确,因而掩盖了矛盾,错过了时机。后来双方与中国原子能院合作,共同采集瞬时平行的土壤作为比对样品,问题才被发现并得到解决。

[参考文献]

- [1] 国务院环境保护委员会. 国外辐射防护规程汇编5:环境放射性监测规定[M]. 北京:中国环境科学出版社,1981:122-332.
- [2] 国防科学技术工业委员会. 电离辐射测量探测限和判断阈的确定: EJ/T 1204—2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [3] HERBERT L, VOLCHOK E D. EML Procedures Manual[M]. 26th Edition HASL-300,1983.
- [4] LOCHAMV J C. The minimum detectable concept[M]. NBS 75th anniversary symposium, NBS,1981.
- [5] 袁之伦,潘自强,张艳霞,等. 核电厂流出物低水平放射性核素监测问题的探讨[J]. 辐射防护,2015,35(1):1-7.
- [6] 中国实验室认可委员会,化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京:中国计量出版社,2001.
- [7] 沙连茂,山本政儀,小村和久,等. 中国几个地区土壤中 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am 和 ^{137}Cs 等放射性核素的测定[J]. 环境科学,1991;12(6):58.
- [8] 莫光华,黄乃明. 环境辐射监测数据的相关性[C]//核安全与辐射环境安全专业委员会,中国核学会辐射防护学会. 全国放射性流出物和环境监测与评价研讨会论文集汇编. 杭州,2003:459-464.
- [9] 联合国原子辐射效应科学委员会. 电离辐射源与效应[M]. 北京:原子能出版社,1993.
- [10] 中国辐射防护研究院. 田湾核电站申请资料许可证阶段环境辐射本底调查报告[R]. 2002.
- [11] 张景源,诸洪达. 中国食品放射性及其所致内剂量[M]. 北京:中国环境科学出版社,1989.
- [12] 国家环境保护总局. 辐射环境监测技术规范:HJ/T 61—2001[S]. 北京:中国标准出版社,2001.

栏目编辑 李文峻

· 简讯 ·

习近平倡议建立“一带一路”绿色发展国际联盟

国家主席习近平2017年5月14日出席“一带一路”国际合作高峰论坛开幕式,并发表题为《携手推进“一带一路”建设》的主旨演讲,强调坚持以和平合作、开放包容、互学互鉴、互利共赢为核心的丝路精神,携手推动“一带一路”建设行稳致远,将“一带一路”建成和平、繁荣、开放、创新、文明之路,迈向更加美好的明天。

习近平在演讲中指出,要抓住新一轮能源结构调整和能源技术变革趋势,建设全球能源互联网,实现绿色低碳发展。

习近平强调,我们要践行绿色发展的新理念,倡导绿色、低碳、循环、可持续的生产生活方式,加强生态环保合作,建设生态文明,共同实现2030年可持续发展目标。

习近平指出,当前,中国发展正站在新的起点上。我们将深入贯彻创新、协调、绿色、开放、共享的发展理念,不断适应、把握、引领经济发展新常态,积极推进供给侧结构性改革,实现持续发展,为“一带一路”注入强大动力,为世界发展带来新的机遇。

习近平强调,中国已经同很多国家达成了“一带一路”务实合作协议,其中既包括交通运输、基础设施、能源等硬件联通项目,也包括通信、海关、检验检疫等软件联通项目,还包括经贸、产业、电子商务、海洋和绿色经济等多领域的合作规划和具体项目。中国同有关国家的铁路部门将签署深化中欧班列合作协议。我们将推动这些合作项目早日启动、早见成效。

习近平还指出,将设立生态环保大数据服务平台,倡议建立“一带一路”绿色发展国际联盟,并为相关国家应对气候变化提供援助。

摘自 www.jshb.gov.cn 2017-05-15