

2006 年度 CTBT 大气颗粒物滤材样品的国际比对

王世联^{1,2}, 王 军², 樊元庆², 李 奇², 常印忠², 贾怀茂²,
张新军², 陈占营², 刘蜀疆²

(1. 清华大学 工程物理系, 北京 100084; 2. 禁核试北京国家数据中心和北京放射性核素实验室, 北京 100085)

摘要:描述了参加 2006 年度全面禁止核试验条约 (CTBT) 筹委会临时技术秘书处 (PTS) 组织进行的国际放射性核素实验室的滤材样品比对测量的全过程。使用相对效率为 76% 的 HPGe γ 谱仪系统测量和分析了比对样品, 准确识别和计算了参考样品中的 11 种放射性核素的活度和活度浓度, 利用 ^{95}Nb 与 ^{95}Zr 活度比推算的样品零时与参考值相差仅 0.57 d。

关键词:全面禁止核试验条约; 滤材样品; 活度; 活度浓度; 零时

中图分类号: TL816.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6931(2008)S0-0307-06

2006 CTBT Intercomparison of Atmospheric Particle Filter Sample

WANG Shi-lian^{1,2}, WANG Jun², FAN Yuan-qing², LI Qi², CHANG Yin-zhong²,
JIA Huai-mao², ZHANG Xin-jun², CHEN Zhan-ying², LIU Shu-jiang²

(1. *Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China;*

2. *CTBT Beijing National Data Centre and Radionuclide Laboratory, Beijing 100085, China*)

Abstract: The paper describes the whole progress of 2006 proficiency test exercise organized by the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty organization (CTBTTO). The atmospheric particle filter samples were measured by HPGe detector (relative detective efficiency is 76%), all the major radio-nuclides in reference sample were identified, and their activities and activity concentrations were calculated accurately. The zero time determined by the ^{95}Nb and ^{95}Zr activity ratio is in agreement with the reference value, the deviation is only 0.57 days.

Key words: Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty; filter sample; activity; activity concentration; zero time

全面禁止核试验条约 (CTBT) 筹委会临时技术秘书处 (PTS) 从 2000 年开始组织 16 个国家放射性核素实验室参加放射性核素滤材样品的国际比对。比对的目的是检验各核素实验室

使用的 HPGe γ 谱仪系统性能及对大气颗粒物滤材样品中放射性核素的分析能力, 并尽可能消除实验室之间的测量偏差。

2006 年度国际比对样品由 PTS 指定英国

国家物理实验室(NPL)制作,然后通过邮寄的方式分发给各实验室。比对要求在接收到样品后的14个工作日内报告参考样品中的放射性核素种类、活度、活度浓度及不确定度等,如果参考样品中存在母子体衰变核素,同时要求确定核素的分离时刻,称样品的零时。

1 基本原理

将样品放置在HPGe探测器表面进行测量,根据探测到的核素特征 γ 射线峰计数,利用式(1)计算核素的活度:

$$A = e^{\lambda t} \frac{N}{t_1} \cdot \frac{\lambda t_\gamma}{1 - e^{-\lambda t_\gamma}} \cdot \frac{F_C}{\epsilon P_\gamma} \quad (1)$$

式中: N 为核素的特征 γ 射线峰计数; t_1 为获取 γ 谱的计数时间; t_γ 为获取 γ 谱的时钟时间; t 为 γ 谱开始获取至参考时间的的时间间隔; λ 为核素的衰变常量; ϵ 为 γ 射线的峰效率; P_γ 为 γ 射线的发射几率; F_C 为级联符合相加效应校正因子^[1-2]。

根据采样时间和采样体积,参考样品中放射性核素在取样开始时刻的活度浓度计算公式为:

$$C = A e^{\lambda_d t_d} \frac{\lambda t_c}{1 - e^{-\lambda t_c}} \cdot \frac{1}{V} \quad (2)$$

其中: A 为活度参考时刻的活度; V 为取样体积; t_d 为取样结束到活度参考时刻的间隔; t_c 为采样时间。

由样品中具有母子体递次衰变关系的核素(如 ^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{140}Ba - ^{140}La 等)活度比确定样品中核素产生的零时^[3]的计算公式为:

$$t = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \left(1 + R_A \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2} \right) \quad (3)$$

式中: $R_A = A_2/A_1$ 为子体和母体在样品测量时刻的活度比; λ_1 和 λ_2 分别为母体和子体的衰变常量。

2 实验过程

2.1 样品制备

比对样品的滤材为3M聚丙烯滤材,滤材样品大小为12.5 cm×60 cm,共有6层叠放在一起,活性区位于滤材中央,尺寸为10 cm×40 cm。

首先将活性区裁减出来叠放在一起,然后将其折叠并卷成圆柱形,放入直径为50 mm的

圆柱形模具中,用压片机在约20 t压力下将滤材压制成为大小为 $\phi 50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的盘状样品,对裁减下来的非活性区滤材进行监测,未发现放射性物质。空白样品、刻度样品和参考样品的处理过程和压制的几何形状相同。

2.2 测量系统组成

HPGe γ 谱议系统由GEM70s HPGe探测器(相对效率为76%)和DSPEC Plus数字化谱仪组成。HPGe探测器的能量分辨率(FWHM)为1.90 keV/1 332.5 keV,探测器放置在10 cm厚圆柱形铅室内进行屏蔽,在10~2 830 keV能区内,系统的积分本底计数率为1.8 s⁻¹。 γ 能谱数据获取和分析软件为GammaVision32。

2.3 能量和峰形刻度

γ 谱议系统的ADC设置为8 192道,能量范围为10~2 830 keV,使用单能混合源(能量范围60~1 836 keV)对系统进行了能量和峰形刻度,能量和峰形刻度为:

$$E_\gamma = 0.1508 + 0.3459 \text{ ch} - 2.2691 \times 10^{-9} \text{ ch}^2 \quad (4)$$

$$\text{FWHM} = 0.8623 + 3.1383 \times 10^{-4} E_\gamma - 1.8040 \times 10^{-8} E_\gamma^2 \quad (5)$$

式中:ch为道数; E_γ 为 γ 射线能量。

2.4 峰效率和峰总效率刻度

效率刻度用的核素有 ^{210}Pb (46.54 keV)、 ^{241}Am (59.54 keV)、 ^{109}Cd (88.03 keV)、 ^{57}Co (122.06 keV和136.47 keV)、 ^{139}Ce (165.86 keV)、 ^{51}Cr (320.1 keV)、 ^{113}Sn (391.7 keV)、 ^{85}Sr (514.54 keV)、 ^{137}Cs (661.66 keV)、 ^{54}Mn (834.86 keV)、 ^{65}Zn (1 115.55 keV)、 ^{60}Co (1 173.24 keV和1 332.50 keV)和 ^{88}Y (898.04 keV和1 836.06 keV)。

全能峰效率 ϵ_f 由下式计算:

$$\epsilon_f = \frac{n_\gamma}{AP_\gamma} \quad (6)$$

其中: n_γ 为测量核素的 γ 射线峰计数率。

总效率 ϵ_t 的计算公式为:

$$\epsilon_t = \frac{\epsilon_f}{R} \quad (7)$$

其中: R 为光份额(或峰总比), $R = n_p / (n_t - n_b - n_q + n_0)$, n_p 为全能峰计数率, n_t 为总谱积分计数率, n_b 为本底总谱积分计数率, n_q 为核素中其它 γ 射线的峰计数率, n_0 为外推至零点

的计数率。

HPGe γ 谱仪系统的峰效率和总效率曲线方程见式(8)和式(9)。效率曲线示于图 1。

$$\epsilon_f = \exp(-0.371\ 007E_\gamma - 3.013\ 918 + 0.398\ 271/E_\gamma - 0.037\ 959/E_\gamma^2 + 0.001\ 305/E_\gamma^3 - 0.000\ 021/E_\gamma^4) \quad (8)$$

$$\epsilon_t = \exp(-0.084\ 52E_\gamma - 1.877\ 02 + 0.261\ 43/E_\gamma - 0.040\ 14/E_\gamma^2 + 0.002\ 72/E_\gamma^3 - 0.000\ 07/E_\gamma^4) \quad (9)$$

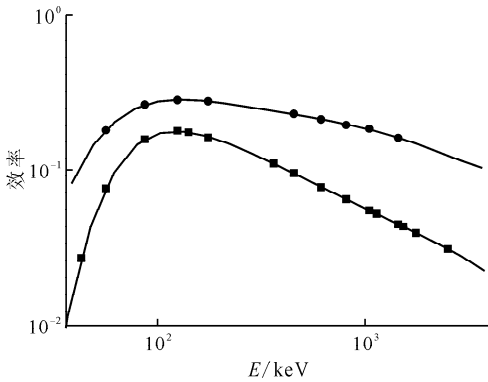


图 1 测量系统的峰效率和总效率曲线
Fig.1 Peak and total efficiency curves of measurement system
■——总效率;●——峰效率

3 参考样品的分析结果

2006 年 12 月 29 日,对参考样品连续 7 d 进行测量,获取的 γ 能谱示于图 2。通过分析,确定参考样品中有 ^{241}Am 、 ^{60}Co 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu 、 ^{133}Ba 、 ^{134}Cs 、 ^{141}Ce 、 ^{147}Nd 、 ^{144}Ce 、 ^{144}Pr 、 ^{140}Ba 、 ^{140}La 、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 和 $^{95}\text{Nb}^m$ 共 15 种放射性核素。

参考样品中放射性核素的活度和活度浓度值(取样体积为 12 000 m^3)列于表 1,其中,活度的参考时刻为 GMT 时间 2006 年 12 月 15 日 12 时,浓度的参考时刻为 GMT 时间 2006 年 12 月 12 日 12 时。

测量开始时刻母体 ^{95}Zr 和子体 ^{95}Nb 的活度比为 1.180,将 $A(^{95}\text{Zr})/A(^{95}\text{Nb})$ 值代入式(3),计算得到零时至样品开测时刻的时间间隔为 86.27 (1.000 \pm 0.052) d,则推算零时为 2006 年 10 月 7 日 22 时 47 分。

活度的不确定度主要来源有峰效率的不确定度、峰计数的不确定度、符合相加效应校正因子的不确定度、核素半衰期和 γ 射线发射几率的不确定度等,活度浓度的不确定包括取样体积的不确定度,表 1 中的不确定度扩展因子为 2。

4 比对结果

根据 PTS 对此次比对活动的总结报告^[4],共有 15 个国家的核素实验室参加了本年度比

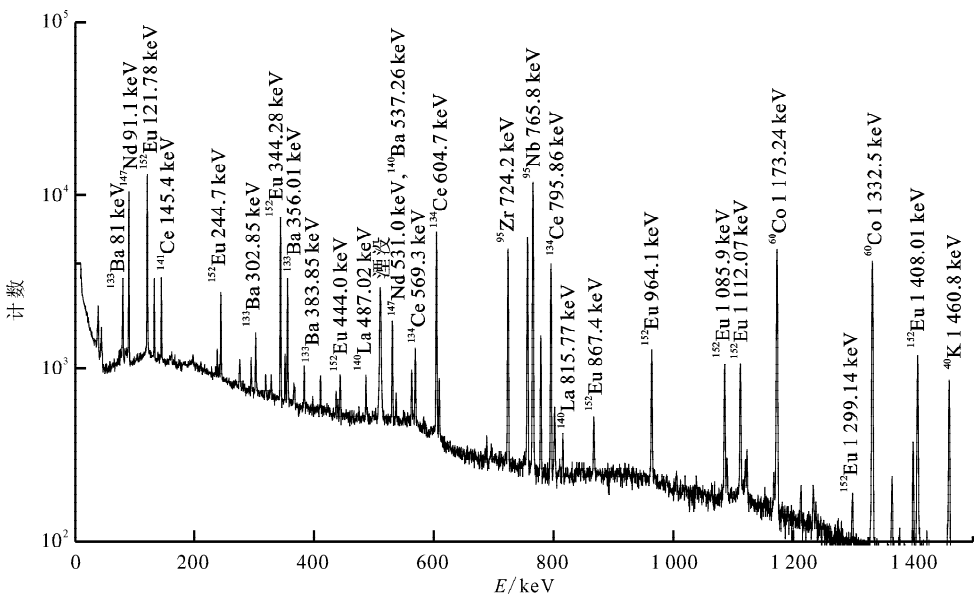


图 2 参考样品的 γ 能谱
Fig.2 Gamma spectrum of reference sample

表 1 参考样品的分析结果

Table 1 Analysis result of reference sample

核素	活度/ Bq	活度不确 定度/%	活度浓度/ (Bq·m ⁻³)	活度浓度 不确定度/%
²⁴¹ Am	0.030 8	66.57	2.568 8×10 ⁻⁶	66.58
⁶⁰ Co	1.060 2	7.73	8.843 2×10 ⁻⁵	7.79
¹³⁷ Cs	0.006 9	82.66	5.753 0×10 ⁻⁷	82.66
¹⁵² Eu	1.547 0	8.98	1.289 6×10 ⁻⁴	9.03
¹³³ Ba	0.265 3	13.72	2.212 2×10 ⁻⁵	13.75
¹³⁴ Cs	0.717 8	8.76	5.995 1×10 ⁻⁵	8.82
¹⁴¹ Ce	0.165 0	9.43	1.450 6×10 ⁻⁵	9.49
¹⁴⁷ Nd	2.714 1	8.97	2.647 9×10 ⁻⁴	9.02
¹⁴⁴ Ce	0.508 8	9.11	4.266 1×10 ⁻⁵	9.17
¹⁴⁴ Pr	0.501 6	87.89	4.266 1×10 ⁻⁵	87.89
¹⁴⁰ Ba	0.189 6	29.65	1.809 4×10 ⁻⁵	29.67
¹⁴⁰ La	0.218 3	15.32	1.868 9×10 ⁻⁵	15.36
⁹⁵ Zr	1.382 3	6.28	1.183 5×10 ⁻⁴	6.36
⁹⁵ Nb	1.389 2	6.09	1.215 3×10 ⁻⁴	6.17
⁹⁵ Nb ^m	0.013 2	123.70	1.735 3×10 ⁻⁶	123.7

对活动(俄罗斯的放射性核素实验室未参加),分别是 ARL01(阿根廷)、ATL03(奥地利)、BRL04(巴西)、CAL05(加拿大)、CNL06(中国)、FIL07(芬兰)、FRL08(法国)、ILL09(以色列)、ITL10(意大利)、JPL11(日本)、NZL12(新西兰)、ZAL14(南非)、GBL15(英国)和 USL16(美国),除南非核素实验室外的其它 14 个实验室报告了比对结果,下面就比对结果进行简单讨论。

4.1 核素识别

共从参考样品中识别出 ²⁴¹Am、⁶⁰Co、¹³⁷Cs、¹⁵²Eu、¹³³Ba、¹³⁴Cs、¹⁴¹Ce、¹⁴⁷Nd、¹⁴⁴Ce、¹⁴⁴Pr、¹⁴⁰Ba、¹⁴⁰La、⁹⁵Zr、⁹⁵Nb 和 ⁹⁵Nb^m 共 15 种放射性核素。根据 PTS 对此次比对活动的评价报告,分发到实验室的参考样品中的主要放射性核素有 11 种(⁶⁰Co、⁹⁵Zr、⁹⁵Nb、¹³³Ba、¹³⁴Cs、¹⁴⁰Ba、¹⁴⁰La、¹⁴¹Ce、¹⁴⁴Ce、¹⁴⁷Nd 和 ¹⁵²Eu),可能存在的放射性核素为 ²⁴¹Am,实验室的核素识别率为 100%。PTS 未将一定存在的 ¹⁴⁴Ce 子体 ¹⁴⁴Pr 和 ⁹⁵Zr 子体 ⁹⁵Nb^m 作为评价核素。由于 ¹³⁷Cs 存在着环境本底影响,在扣除本底后还存在较小的峰计数,因此,计算并报告了 ¹³⁷Cs 的活度值。

各核素实验室的核素识别情况列于表 2。

表 2 实验室核素识别结果

Table 2 Nuclides identified by laboratories

实验室名	识别核素数	识别核素比例/%	误识别核素	可能存在的核素
ARL01	11	100		
AUL02	11	100	¹²⁹ Te ^m	²⁴¹ Am, ²⁴⁹ Cf
ATL03	11	100	²²⁴ Ra, ²²⁸ Th	²⁴¹ Am
BRL04	9	82		²⁴¹ Am
CAL05	11	100	¹⁶⁶ Ho ^m	²³⁵ U, ²⁴¹ Am, ²⁴⁹ Cf
CNL06	11	100	¹³⁷ Cs	²⁴¹ Am
FIL07	11	100		²⁴¹ Am
FRL08	11	100	¹⁶⁶ Ho ^m	²⁴¹ Am
ILL09	10	91	⁴⁰ K	
ITL10	9	82	²¹⁰ Pb	²⁴¹ Am
JPL11	11	100	⁷ Be, ¹⁶⁶ Ho ^m	²⁴¹ Am
NZL12	11	100	²² Na, ⁴⁷ Sc, ²⁴³ Am	²⁴¹ Am
GBL15	11	100		²⁴¹ Am
USL16	11	100		

4.2 核素活度计算

为评价测量结果与参考值间的偏差和测量值的准确性,引入相对偏差和 u 试验的概念,其定义见式(10)和(11),相对偏差绝对值小于 10%、 u 试验值小于 1.64 表示测量值与参考值一致,相对偏差绝对值大于 10%、 u 试验值大于 3.29 表示测量值与参考值之间存在显著差别。

$$D_A = \frac{A_{\text{lab}} - A_{\text{ref}}}{A_{\text{ref}}} \times 100\% \quad (10)$$

$$u = \frac{|A_{\text{lab}} - A_{\text{ref}}|}{\sqrt{u_c(A_{\text{lab}})^2 + u_c(A_{\text{ref}})^2}} \quad (11)$$

其中: A_{lab} 为实验室分析的核素活度值; A_{ref} 为核素活度的参考值; $u_c(A_{\text{lab}})^2$ 和 $u_c(A_{\text{ref}})^2$ 分别为活度测量值和参考值的合成标准不确定(扩展因子 $k=2$)。

表 3、4 分别列出了各核素实验室参考样品中核素活度的分析结果与参考值的相对偏差和 u 试验值。表 3 的最后 1 列是各核素实验室活度分析结果与参考值的相对偏差在可接受范围内的核素所占的百分比 P 。

表 3 参考样品中核素活度的测量结果与参考值的相对偏差

Table 3 Relative deviation of reported activity from reference value for each nuclide

实验 室名	活度测量结果的相对偏差/%											P/%
	⁶⁰ Co	⁹⁵ Zr	⁹⁵ Nb	¹³³ Ba	¹³⁴ Cs	¹⁴⁰ Ba	¹⁴⁰ La	¹⁴¹ Ce	¹⁴⁴ Ce	¹⁴⁷ Nd	¹⁵² Eu	
ARL01	9.39	8.46	11.03	-0.01	1.47	21.94	22	14.84	17.46	2.86	-1.66	73
AUL02	-0.94	12.97	19.29	-11.19	10.9	31.38	-11.06	36.8	22.37	11.33	15.26	55
ATL03	0.75	-2.55	0.4	-2.44	-4.64	7.06	-19.6	-7.98	0.53	1.08	-1	91
BRL04	-11.28	-10.26	-1.87	8.51	-9.11			-6.62	-5.71	-6.2	-14.9	100
CAL05	-9.58	1.84	1.69	-1.15	-11.58	1.36	-9.22	-2.31	-6.16	-7.47	-8.12	100
CNL06	2.43	3.16	1.4	-2.09	-2.35	3.02	2.96	2.25	1.36	8.56	3.76	100
FIL07	1.36	4.95	6.67	13.4	-2.51	7.45	2.29	5.74	0.86	6.52	-8.1	100
FRL08	18.37	26.55	27.86	17.03	14.13	30.85	12.04	33.66	25.98	27.45	18.92	18
ILL09	7.14	6.67	13.09	5.52	-0.25	-27.5	-15.35	6.48		7.71	7.53	80
ITL10	-0.36	-0.2	103.37	-7.46	-0.39			5.68	-0.59	-3.15	-6.78	89
JPL11	-3.01	0.09	-0.62	-11.22	-6.41	-3.84	-4.88	-1.74	-6.69	3.85	-9.57	100
NZL12	-1.72	-1.3	-2.17	6.96	-5.39	1.94	-6.07	0	2.76	-2.34	0.46	100
GBL15	-5.81	-5.27	-8.87	-20.42	-7.03	-8.56	-6.76	-0.94	-0.38	-10.66	-5.73	91
USL16	17.08	14.61	19.4	14.78	-0.34	-4.87	-5.05	18.83	15.07	15.21	7.73	55

表 4 各核素实验室核素活度分析结果的 *u* 试验值

Table 4 Accuracy of activity reported compared to reference value based on *u*-test

实验 室名	<i>u</i> 试验值										
	⁶⁰ Co	⁹⁵ Zr	⁹⁵ Nb	¹³³ Ba	¹³⁴ Cs	¹⁴⁰ Ba	¹⁴⁰ La	¹⁴¹ Ce	¹⁴⁴ Ce	¹⁴⁷ Nd	¹⁵² Eu
ARL01	0.94	1.02	0.98	0	0.1	0.72	0.72	1.1	1.26	0.21	0.12
AUL02	0.09	1.46	1.98	1	0.9	1.16	0.92	2.45	1.62	1.34	1.22
ATL03	0.07	0.29	0.04	0.3	0.57	0.43	0.7	0.94	0.05	0.1	0.12
BRL04	2.04	1.67	0.23	1.06	1.32			0.66	0.37	0.62	2.23
CAL05	1.69	0.28	0.24	0.11	1.88	0.09	0.65	0.28	0.71	0.72	1.02
CNL06	0.3	0.44	0.19	0.15	0.26	0.1	0.18	0.22	0.14	0.85	0.39
FIL07	0.11	0.4	0.52	0.96	0.21	0.43	0.16	0.4	0.06	0.39	0.57
FRL08	1.2	1.59	1.6	1.1	0.91	0.59	0.68	1.23	1.1	0.98	1.21
ILL09	2.15	1.77	2.76	0.92	0.08	1.54	2.85	0.89		0.74	1.96
ITL10	0.03	0.04	9.66	0.84	0.04			0.5	0.07	0.3	0.99
JPL11	0.95	0.02	0.1	1.23	1.71	0.21	0.68	0.2	0.56	0.44	2.71
NZL12	0.14	0.09	0.11	0.47	0.5	0.09	0.47	0	0.14	0.18	0.04
GBL15	0.21	0.27	0.47	0.88	0.26	0.35	0.23	0.04	0.02	0.48	0.29
USL16	0.69	1.8	2.33	0.62	0.02	0.22	0.23	0.57	1.38	0.6	0.34

从表 3、4 可看出,所有核素活度分析结果均在可接受范围内的实验室有 BRL04、CAL05、CNL06、FIL07、JPL11、NZL12,所有核素活度分析结果的 *u* 试验值均小于 1.64 的实

验室有 ARL01、ATL03、CNL06、FIL07、FRL08、NZL12、GBL15,而同时满足上述两个条件的只有 CNL06、FIL07 和 NZL12 3 个核素实验室。

4.3 零时计算

计算的零时为2006年10月7日22时47分,零时参考时刻为2006年10月7日9时整,二者相差0.57 d。

表5列出了各核素实验室的零时推算结果,其中,CNL06、CAL05、FRL08、NZL12和JPL11推算的零时与参考值的偏差小于1 d,而AUL02、ILL09和GBL15的结果与参考值存在显著差异。

表5 各实验室确定的零时
Table 5 Zero time result compared
to reference value using u -test

实验室名	零时	偏差/d	u 试验值
ARL01	04/10/2006 13:59	-2.792	0.754
AUL02	01/10/2006 11:00	-5.917	3.287
ATL03	05/10/2006 0:00	-2.375	0.305
BRL04	27/09/2006 23:50	-9.382	1.248
CAL05	07/10/2006 12:29	0.146	0.013
CNL06	07/10/2006 22:47	0.574	0.101
FIL07	06/10/2006 3:29	-1.23	0.276
FRL08	06/10/2006 21:00	-0.5	0.114
ILL09	25/09/2006 17:01	-11.666	3.845
JPL11	08/10/2006 1:29	0.687	0.234
NZL12	07/10/2006 6:00	-0.125	0.006
GBL15	10/10/2006 12:30	3.146	0.164
USL16	04/10/2006 23:03	-2.415	0.387

5 结论

在2006年度CTBT放射性核素实验室滤材样品的国际比对测量中,实验室识别出了参考样品中添加的全部11种关键核素,并准确计算了核素的活度及活度浓度,由 ^{95}Nb 与 ^{95}Zr 的活度比推算的样品零时测量值与参考值之间相差仅0.57 d。通过与其它参加比对的核素实验室的比较,我国放射性核素实验室的测量和分析水平处于前列。

参考文献:

- [1] DEBERTIN K, SCHOTZIG U. Coincidence summing corrections in Ge(Li)-spectrometry at low source-to-detector distances [J]. Nucl Instrum Methods, 1979, 158: 471-477.
- [2] McCALLUM G J, COOTE G E. Influence of source-detector distance on relative intensity and angular correlation measurements with Ge(Li) spectrometers[J]. Nucl Instrum Methods, 1975, 130: 189-197.
- [3] 王世联,王军,张利兴,等. γ 能谱法确定CTBT国际比对样品的零时[J]. 原子能科学技术, 2006, 40(增刊):117-121.
WANG Shilian, WANG Jun, ZHANG Lixing, et al. Dating zero time of CTBT intercomparison sample by gamma spectrometry[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2006, 40(Suppl.): 117-121(in Chinese).
- [4] 2006 proficiency test exercise for radionuclide laboratories supporting the network of IMS radionuclide stations[R]. [S. l.]: Preparatory Commission for the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty Organization, 2007.