

环境空气中氡检测实验室间比对及其结果评价

范玉兰¹, 王向明², 路鹤晴¹, 王旋¹

摘要: [目的] 建立环境空气中氡检测实验室间比对方法, 有助于实验室发现检测结果的系统误差, 从而提高技术水平, 确保检测结果准确可靠。[方法] 通过对被测环境空气氡浓度稳定性试验和均匀性试验, 选择适合比对试验的稳定条件。6家实验室的7台氡检测仪, 分别依据国家标准《环境空气中氡的标准测量方法》(GB/T 14582—1993)和卫生部行业标准《空气中氡浓度的闪烁瓶测量方法》(GBZ/T 155—2002)及《利用实验室间比对的能力验证——第1部分: 能力验证计划的建立和运作》(GB/T 15483.1—1999)规定的比对程序进行环境空气中氡浓度检测, 比对结果采用稳健统计方法进行评价。[结果] 比对试验统计结果显示中位值(M)217 Bq/m³、稳健变异系数($Robust CV$)14.3%、标准四分位间距($Norm IQR$)31.1 Bq/m³、最大值(MAX)236 Bq/m³、最小值(MIN)85 Bq/m³、变动范围(R)151 Bq/m³。7台氡检测仪中, 有5台比对结果满意, 1台结果有问题(Z 比分数-2.28), 1台结果不满意(Z 比分数-4.24)。[结论] 环境空气中氡浓度检测实验室间比对结果表明, 不同检测方法、不同型号检测仪器的检测结果具有可比性。

关键词: 氡; 实验室间比对; 能力验证; 稳健统计方法; 期间核查

Assessment on the Detection Methods for Radon in Environmental Air by Intercomparison Test among Laboratories FAN Yu-lan¹, WAN Xiang-ming², LU He-qing¹, WANG Xuan¹ (1. Shanghai Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200336, China; 2. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: [Objective] To establish a process for intercomparison test for the detection methods for radon among laboratories in order to help them identifying systematic variances so as to improve the technical proficiency and to secure the reliability of test results. [Methods] Stability and uniformity tests of radon concentration were conducted on the testing environment for selecting the stability parameters appropriate for intercomparison test. Seven radon detectors in six laboratories were used for intercomparison analysis of radon in environmental air according to the National Standard on the Measuring Method for Radon in Environmental Air (GB/T 14582-1993), the Industry Standard on the Measuring Method for Radon in Air by Scintillation Flask by the Ministry of Health (GBZ/T 155-2002), as well as the National Standard on Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons-Part 1: Development and Operation of Proficiency Testing Schemes. The results of intercomparison tests were evaluated using robust statistics. [Results] The results of intercomparison tests evaluated with robust statistics showed that the median was 217 Bq/m³, robust CV was 14.3%, standard IQR 31.1 Bq/m³, maximum 236 Bq/m³, minimum 85 Bq/m³, and variation was 151 Bq/m³. Five radon detectors out of the seven were found to be satisfactory, one detector was questionable (Z -score: -2.28) and another one unsatisfactory (Z -score: -4.24). [Conclusion] It is concluded that the detection results using different detection methods or different patterns of equipments are basically comparable through the intercomparison results of detection of radon levels in environmental air among different laboratories. The accuracy and the reliability of the results of low level radon detection in environmental air are improved through intercomparison among the laboratories.

Key Words: radon; laboratory intercomparison; proficiency testing; robust statistics; period check

随着国家标准《民用建筑工程室内环境污染控制规范》(GB 50325—2001)(2006年版)^[1]和《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)^[2]的颁布实施, 室内空气质量备受人们关注, 在上述两个标准中放射性污染指标唯有氡(²²²Rn)。氡是由镭衰变产生的自然界唯一天然放射性惰性气体, 它无色无味。氡原子在空气中的衰变产物被称为氡子体。常温下氡

子体在空气中能形成放射性气溶胶而污染空气。氡及其子体容易被人体呼吸系统截留, 并在局部区域累积而诱发肺癌。因此, 加强对室内环境中氡浓度监测, 对预防和控制民用建筑工程中建筑材料和装修材料产生的室内环境污染, 保障公众健康, 维护公共利益具有重要意义。

在《室内空气质量标准》中规定室内空气氡的采样和检验方法采用《空气中氡浓度的闪烁瓶测定方法》^[3]和《环境空气中氡的标准测量方法》^[4]。《民用建筑工程室内环境污染控制规范》(2006年版)对氡的检测方法未作明确规定, 只要求方法的测量不确定度 $\leq 25\%$, 方法的检测下限 ≤ 10 Bq/m³。目前我国

[作者简介] 范玉兰(1964—), 女, 学士, 副研究员; 研究方向: 实验室质量管理; E-mail: ylfan@scdc.sh.cn

[作者单位] 1. 上海市疾病预防控制中心质量管理科, 上海 200336;
2. 上海市环境监测中心, 上海 200030

开展空气中氡检测的实验室数量较多,主要集中在卫生、环保以及建筑行业等从事空气质量检测的实验室。实验室所使用仪器设备各不相同,采用的检测方法也各有优缺点。因此,建立空气中氡检测实验室间比对方法,有助于保证实验室检测结果一致性和可比性,也是实验室外部质量控制的重要手段之一。

1 材料与方法

1.1 原理

按照《环境空气中氡的标准测量方法》和《空气中氡浓度的闪烁瓶测量方法》,以及开展实验室间比对的程序^[5-6],参加比对实验室使用各自实验室的检测仪器和方法,在相同时间段内,检测同一环境空气中氡浓度。汇总分析检测结果,用稳健统计方法对每个实验室结果能力状况进行评价。

1.2 方法

1.2.1 比对前准备 组织方选择一办公楼地下室一间储藏室,位于大楼地下一层中部,面积约 20m²,除房门外无其它任何形式通风出口,为全封闭式房型,经对被测环境空气中氡浓度稳定性和均匀性测试,该室内环境氡浓度在 200Bq/m³左右,且时空分布相对稳定,能够满足氡浓度检测实验室间比对试验对测试点环境条件的要求。

1.2.2 比对方法 根据稳定性试验结果,划定比对区域。参加本次比对 6 家实验室的 7 台氡检测仪在比对前均进行检定/校准,并经状态确认合格。每台仪器均给予唯一性代码。地下储藏室按照标准方法要求,房间关闭 24h 以上,各实验室将氡检测仪布点于规定的比对区域,并将各仪器采样口彼此接近,比对试验采样高度 1.2m,环境温度 26.5℃,相对湿度 76%RH,气压 100.9kPa。比对试验上午 9:00~下午 15:00 共计 6h,仪器设置每小时采集一个数据。

1.2.3 比对结果评价 本次比对结果统计分析采用稳健统计方法^[7-8],该统计方法是目前国际上实验室能力验证和实验室间比对结果进行评价的常用方法,它用中位值和标准四分位间距代替了传统的平均值和标准偏差,用稳健 Z 比分数代替了经典 Z 值,避免了极端值(离群值)对统计结果的影响,从而可以客观、科学地评价每一个参加实验室的结果。该统计方法主要统计参数包括:结果数(*N*)、中位值(*M*)、标准四分位间距(*Norm IQR*)、稳健变异系数(*Robust CV*)、最小值(*MIN*)、最大值(*MAX*)、变动范围(*R*)和稳健 Z 比分数。标准四分位间距是一个结果变异性的量度,它等于四分位间距乘以 0.741 3,相当于一个标准偏差;稳健变异系数是表示结果变异性的一个参数,它等于标准四分位间距除以中位值,以百分数表示,即 $Robust\ CV = (Norm\ IQR/M) \times 100\%$;稳健 Z 比分数为评价实验室能力状况的参数,计算公式为: $Z = (Xi - M)/NomrIQR$,式中 *Xi* 代表各实验室在比对试验中的检测结果平均值。

本项目对实验室结果判定的标准如下: |Z| ≤ 2 结果满意, 2 < |Z| < 3 结果有问题, |Z| ≥ 3 结果不满意。

2 结果

本次比对结果以每台仪器 5 个检测结果平均值作为该实验室检测的最终结果(根据仪器使用要求,去除第 1 小时的检测

结果),参与比对结果分析统计和评定。本次环境空气中氡浓度检测比对结果见表 1。

表 1 实验室间比对及统计结果

仪器代码	仪器型号	检验方法	检测结果 平均值(Bq/m ³)	Z 比分数	评定结果
1	AB-4	闪烁瓶法	217	0.00	满意
2	AB-4	闪烁瓶法	224	0.22	满意
3	AB-5	闪烁瓶法	85	-4.24	不满意
4	RAD-7	金硅半导体法	146	-2.28	有问题
5	FT-648	双滤膜法	236	0.61	满意
6	1027	连续氡监测仪	216	-0.03	满意
7	RAD-7	金硅半导体法	222	0.16	满意

比对结果表明,仪器代码 3 和 4 的比对结果评定分别为不满意和有问题,其它 5 台测氡仪比对结果为满意。因此,在同一环境条件下,只要严格按相关技术标准及规范操作,并做好仪器设备的校准和维护工作,不同检测方法、不同检测仪器所得到的氡浓度检测结果是可比的。比对结果“有问题”和“不满意”的实验室对结果进行了分析和查找原因,主要是仪器内置干燥剂吸收水分达到饱和程度而未及时更换,造成结果偏低(空气中的水分对检测结果有干扰),并及时采取了纠正措施,避免报告错误的检验结果。通过实验室间比对,实验室可及时发现本身存在的系统误差,从而提高检测技术水平,确保了检测结果的准确可靠。

比对试验组织方对现场进行大量筛选、监测工作,对选定的比对环境空气中氡浓度进行稳定性和均匀性测试,证明能够满足比对试验对被测样品的要求,且该环境的氡浓度水平接近国家规定的 I 类民用建筑氡浓度限值。比对结果统计显示,中位值(*M*)217 Bq/m³(I 类民用建筑氡 ≤ 200 Bq/m³)、稳健变异系数(*Robust CV*)14.3%、标准四分位间距(*NormIQR*)31.1 Bq/m³、最大值(*MAX*)236 Bq/m³、最小值(*MIN*)85 Bq/m³、变动范围(*R*)151 Bq/m³。因此,利用实验室间比对这一技术手段对保证临界值状态检测结果的准确、可靠具有更实际的应用价值。

3 讨论

实验室间比对是按照预先规定的条件,由两个或多个实验室对相同或类似的被测物品进行检测的组织、实施和评价。《实验室资质认定评审准则》^[9]、《检测和校准实验室能力的通用要求》^[10]中都将参加实验室间比对和能力验证计划作为检测结果质量控制和质量保证的重要方法之一。实验室参加能力验证和实验室间比对可用于确定实验室本身对某项试验或测量的能力,并监测实验室的持续能力;确定新方法和监控已建立方法的有效性和可比性;向实验室客户提供更高的可信度;识别实验室存在的问题及实验室间的差异,并采取相应的纠正措施等。目前,国内外实验室间比对的方法,在理化和微生物实验室中已得到广泛应用,为实验室提供了有效的外部质量控制手段,但该方法在现场检测实验室开展较少。究其原因主要是比对样品制备困难,且样品的均匀性和稳定性难以保证。

参加本次比对试验的氡检测仪分别由中国计量测试技术

研究院、上海市计量测试技术研究院以及南华大学氡实验室等国家授权的检定/校准机构进行校准。而上述检定/校准机构出具的检定/校准报告中氡浓度低值一般为 600~1 000 Bq/m³, 高值一般为 1 700~3 000 Bq/m³, 而国家规定民用建筑氡浓度限值 I 类氡 ≤ 200 Bq/m³、II 类氡 ≤ 400 Bq/m³。上海地区为冲沙型地质结构, 非地下结构环境空气中氡浓度一般低于国家标准限制水平, 因此, 开展氡浓度检测实验室间比对, 是保证氡检测仪校准状态可信度的重要技术手段之一, 有助于保证检测结果有效性和一致性, 提高实验室检测能力和管理水平。

对于现场检测仪器因存在需经常搬动、使用环境温度、湿度变化较大等不利因素, 在检定或校准周期内应采用期间核查方法来保证仪器校准状态的可信度, 但期间核查是目前实验室仪器设备管理中较为薄弱的环节, 特别是现场检测仪器设备因缺乏有效的期间核查技术手段、方法以及科学的评价指标, 使得该项工作开展得较少。本次建立的氡浓度现场检测比对方法, 可作为测氡仪期间核查的方法, 能保证仪器的校准状态的可信度, 具有较高的实际应用价值。

参考文献:

- [1] 河南省建筑科学研究院. GB 50325—2001 民用建筑工程室内环境污染控制规范(2006 年版)[S]. 北京: 中国计划出版社, 2006.
- [2] 中华人民共和国卫生部, 国家环境保护总局. GB/T 18883—2002 室内空气质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

(上接第 367 页)

和经济的指标, 它可验证脏器重量改变是否与整体重量变化有关。本实验结果显示: 母体妊娠 9~15 天暴露 NP, 可导致仔鼠体重、脾脏重量和脏器系数明显低于对照组 ($P < 0.05$), 说明 NP 能透过胎盘屏障抑制仔鼠免疫系统的发育, 这将进而影响其功能。电镜观察见暴露组脾细胞核大、胞质深染, 部分染色质成块状浓集、边聚, 内质网丰富, 线粒体明显肿胀, 空泡化, 说明 NP 对脾细胞有毒性作用, 这将对免疫功能造成不可逆的影响。以往研究表明: 从孕期、哺乳期持续到第 64 天暴露 NP 的仔鼠, 其脾脏、胸腺重量及脏器系数均下降, 其体内自然杀伤细胞活性降低, 淋巴细胞亚群数量减少^[4-7], 都表明 NP 对免疫器官的毒性影响了机体免疫功能。本课题组以往研究还发现^[8]: NP 可透过胎盘屏障致仔鼠胎盘和肝脏脂质过氧化损伤。本次研究显示, NP 暴露组脾脏组织 SOD 活力明显低于对照组, MDA 含量高于对照组 ($P < 0.05$), 说明成年仔鼠脾脏损伤可能是 NP 致组织内的氧自由基增多且得不到及时消除, 或者内源性氧自由基产生和消除失去正常平衡之故。另外, 本实验中脾脏重量及脏器系数均下降, 尤其是脏器系数是在抵消了因体重降低对脾脏重量减轻影响的情况下, 仍表现出剂量效应关系 ($r_{\text{脏}} = -0.530$, $P < 0.05$), 说明脾脏重量的降低不受体重影响, 但仅凭该点还难以推断 NP 对脾脏是否有特异毒性作用, 尚需进一步研究。

随着工业的发展, 人一生中很难避免接触环境中的内分泌干扰物, 包括 NP, 尤其是在妊娠过程中接触这类物质造成的潜在危害性更大, 因此孕妇与环境雌激素 NP 接触对后代健康

- [3] 中华人民共和国卫生部. GBZ/T 155—2002 空气中氡浓度的闪烁瓶测定方法[S]. 北京: 法律出版社, 2002.
- [4] 中华人民共和国国家环境保护局. GB/T 14582—1993 环境空气中氡的标准测量方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [5] 中国实验室国家认可委员会. GB/T 15483.1—1999 利用实验室间比对的能力验证——第 1 部分: 能力验证计划的建立和运作(ISO/IEC Guide43-1, IDT)[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [6] 中国实验室国家认可委员会. GB/T 15483.2—1999 利用实验室间比对的能力验证——第 2 部分: 实验室认可机构对能力验证的选择和使用(ISO/IEC Guide43-2, IDT)[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [7] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL02: 2007 能力验证结果的统计处理和评价指南[S/OL]. (2006-06-30) [2009-03-06]. <http://www.cnas.org.cn/extra/co123/1153814692.pdf>.
- [8] 中国合格评定国家认可委员会. 实验室认可与管理基础知识[M]. 北京: 中国计量出版社, 2003: 85-96.
- [9] 国家认证认可监督管理委员会. 实验室资质认定工作指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2007: 11-47.
- [10] 中国合格评定国家认可中心. GB/T 27025—2008 检测和校准实验室能力的通用要求(ISO/IEC 17025: 2005, IDT)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

(收稿日期: 2009-10-14)

(编辑: 洪琪; 校对: 郭薇薇)

发育的影响应引起足够的重视并应对其进行深入的研究。

参考文献:

- [1] 许洁, 范奇元, 胡斌丽, 等. 妊娠期壬基酚暴露对雄性仔鼠生长发育的影响[J]. 环境与健康. 2007, 24(11): 901-904.
- [2] 许洁, 俞捷, 刘晓云, 等. 壬基酚对胎鼠发育的毒性作用研究[J]. 工业卫生与职业病, 2009, 35(3): 132-134.
- [3] 许洁, 范奇元, 罗军敏, 等. 孕期壬基酚暴露对雄性仔鼠免疫功能影响[J]. 中国公共卫生, 2008, 24(5): 611-612.
- [4] 马全祥, 范雪晖, 毛泽善. 壬基酚对小鼠免疫功能的影响[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(2): 201-202.
- [5] 胡双庆, 李延, 王珺, 等. 壬基酚对鲫鱼(Carassins auratus)巨噬细胞的免疫毒性[J]. 南京大学学报, 2004, 40(3): 341-348.
- [6] YAMASHITA U, KURODA E, TOSHIDA Y, et al. Effect of endocrine disruptors on immune responses in vivo[J]. J UOEH., 2003, 25(4): 365-374.
- [7] KARROW NA, GUO TL, DELCLOS KB, et al. Nonylphenol alters the activity of splenic NK cells and the numbers of leukocyte subpopulations in Sprague-Dawley rats: a two-generation feeding study[J]. Toxicology, 2004, 196(3): 237-245.
- [8] 许洁, 李研, 陈佳瑜, 等. 母体暴露壬基酚对仔鼠肝脏的损伤作用[J]. 现代预防医学, 2008, 35(1): 37-38.

(收稿日期: 2009-10-26)

(编辑: 洪琪; 校对: 郭薇薇)