

• 监测技术 •

低本底 α 、 β 仪器测量放射性核素的不确定度分析

蒋云平

(江苏省辐射环境监测管理站, 江苏 南京 210036)

摘 要: 针对所分析项目最后的结果计算公式, 分析得到公式中每个参数所需要的实验步骤, 以及算得参数的各项因子, 找出每个实验步骤和各项因子中所带入的 A 类和 B 类不确定度, 最后将这些参数中的不确定度合成。

关键词: 放射性核素; 测量; 不确定度

中图分类号: X837 **文献标识码:** A

Uncertainty Analysis for Low Level α 、 β Radiation Instrument Measuring Radionuclide

JIANG Yun-ping

(Jiangsu Radiation Environmental Monitoring and Management Station, Nanjin, Jiangsu 210036, China)

Abstract: Contraposing calculation formula of the last result, the experiment process about every parameter was analysed, essential of every parameter was calculated and uncertainty of A type and B type from the experiment and every essential were obtained, lastly uncertainty of every parameter were synthesized.

Key words: radionuclide; measuring; uncertainty

文献有不少关于各项测量中不确定度计算问题的论述^[1,2], 但还没见到关于放射性核素分析用化学方法进行分析测量的报导, 而且放射化学分析比一般化学测量复杂, 在分析过程中的不确定度相对来说就要复杂得多。这里主要通过实例分析来探讨在放化分析中不确定度的分析^[3]。

1 原理和方法

对于一般比较简单的分析实验来说, 不确定度的分析可以分别分析 A 类不确定度和 B 类不确定度, 最后再合成^[4]。但在利用低本底 α 、 β 测量仪测量分析的核素, 其前处理比较繁杂。分析这些核素时, 前处理的一个共同特点就是浓缩载带。前处理样品用量大, 过程步骤多, 前处理中带来的不确定度较大, 在分析实验过程中的不确定度时就不能只分析 A 类不确定度和 B 类不确定度, 最后再合成, 这样很易将实验过程中产生的不确定度分析丢了, 因此, 要全面分析实验中产生的不确定度就要针对

实验最后的计算公式, 分析公式中的每个参数, 分析得到每个参数的操作和测量步骤给每个参数带来的 A 类和 B 类不确定度。

2 实例分析

下面通过实例来说明分析不确定度的过程。分析项目为牛奶中碘-131, 分析方法采用 GB/T 14674—93《牛奶中碘-131 的分析方法》^[5]。

2.1 建立数学模型

牛奶中碘-131 浓度的计算公式为:

$$C_V = \frac{n_x - n_b}{\eta_\beta E Y V e^{-\lambda t}}$$

式中: C_V ——样品中碘-131 的放射性浓度, Bq/L;

n_x ——样品源的计数率, cpm;

n_b ——仪器本底计数率, cpm;

收稿日期: 2004-04-29; 修订日期: 2004-06-11

作者简介: 蒋云平(1975—), 男, 江苏丹阳人, 学士, 从事辐射环境监测分析工作。

η_{β} ——仪器对碘-131 的探测效率;

Y ——碘的化学回收率;

V ——取样体积, L;

E ——碘-131 自吸收系数;

t ——采样至测量的时间间隔;

λ ——碘-131 的衰变常数。

2.2 不确定度分析

2.2.1 低本底 α, β 测量装置测量不确定度 u_1

$$u_1 = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_b}{t_b}} \cdot \frac{1}{n_x - n_b}$$

式中: t_x ——样品测量时间, s。

$n_x = 22.73$ cpm, $n_b = 1.3$ cpm, $t_x = 15$ min, $t_b = 120$ min, 则 $u_1 = 0.058$ 。

2.2.2 η_{β} 测量不确定度 u_2 计算公式为:

$$\eta_{\beta} = \frac{n_s - n_b}{m_s a_s}$$

式中: n_s ——标准溶液样品计数率, cpm;

m_s ——标准溶液取样量, g;

a_s ——标准溶液放射性浓度, Bq/g。

这里不确定度有三个方面, 一是低本底 α, β 测量装置测量不确定度 u_{21} , 二是移液器移液不确定度 u_{22} , 三是标准碘-131 溶液的不确定度。

2.2.2.1 低本底 α, β 测量装置测量不确定度 u_{21}

$$u_{21} = \sqrt{\frac{n_s}{t_s} + \frac{n_b}{t_b}} \cdot \frac{1}{n_s - n_b}$$

式中: t_s ——标准溶液样品测量时间, s。

$n_s = 102.2$ cpm, $n_b = 1.3$ cpm, $t_s = 10$ min, $t_b = 120$ min, 则 $u_{21} = 0.032$ 。

2.2.2.2 移液器移液不确定度 u_{22} 移取 0.1 mL 标准溶液, 0.1 mL 移液器的检定不确定度为 U_1 (0.000 3 mL), 扩展系数 $k=3$, 则检定不确定度为 $u_j = 0.000 3 / (3 \times 0.1) = 0.1\%$ 。在温度 20 °C 校准, 其实验室的温度变化为 ± 2 °C, 因膨胀系数作用可引起液体体积变化, 水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$, 假定温度变化为矩形分布, 则温度校准的不确定度 $u_c = 2.1 \times 10^{-4} \times 4 / \sqrt{3} = 0.049\%$, 所以 $u_{22} = \sqrt{u_j^2 + u_c^2} = 0.001$ 。

2.2.2.3 标准溶液不确定度 u_{23} 标准溶液的扩展不确定度为 $U = 3.0\%$, $k = 3$, 取标准溶液 0.1 mL, 即 0.1 g, 则 $u_{23} = \frac{U}{k} = 0.01$ 。

由此可知 η_{β} 测量不确定度 $u_2 =$

$$\sqrt{u_{21}^2 + u_{22}^2 + u_{23}^2} = 0.034。$$

2.2.3 自吸收系数 E 带来的不确定度 u_3 用活度较高的标准物质碘-131 来做自吸收曲线, 测量时间一般在 5 min 以上, 计数达几千, 则在曲线校准过程中 A 类不确定度可以忽略, 只考虑 B 类不确定度和校准曲线不确定度。

2.2.3.1 校准曲线不确定度 u_3 在 6 个烧杯中分别加入碘载体 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mL, 再各加入 0.1 mL 碘-131 标准溶液, 制成 6 个样品源, 在低本底测量仪上测量活度 I , 与取 0.1 mL 标准碘-131 溶液滴在测量盘内, 加入一滴碱溶液, 制成的样品测得的活度 I_0 相比较得到自吸收系数 E 。自吸收系数 E 与样品源质量 m 的关系为 $E = a + bm$, 对应于 m_1 为 E_1 。

在样品测量时, 由曲线查得 E 的不确定度为:

$$u_{31} = \frac{S_{E_1}}{E_1} = \frac{S_b \sqrt{\sum \frac{m_i^2}{n} - 2m_1 \bar{m} + m_1^2}}{E_1}$$

$$S_b = b \sqrt{\frac{1 - r^2}{r^2(n - 2)}}$$

其中: S_{E_1} ——由曲线查样品自吸收系数曲线带来的标准偏差;

E_1 ——由曲线查样品自吸收系数;

S_b ——曲线斜率标准偏差;

m_i ——加入碘载体 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mL 时制得的样品源的质量 $m_{0.5}$ 、 $m_{1.0}$ 、 $m_{1.5}$ 、 $m_{2.0}$ 、 $m_{2.5}$ 、 $m_{3.0}$, mg (表 1);

$\bar{m}$ —— $m_{0.5}$ 、 $m_{1.0}$ 、 $m_{1.5}$ 、 $m_{2.0}$ 、 $m_{2.5}$ 、 $m_{3.0}$ 质量平均值, mg;

m_1 ——测量的样品源质量, mg;

b ——直线斜率;

n ——绘制校准曲线用点数;

r ——曲线相关系数。

表 1 加入不同量碘载体时制得的样品质量 mg

加入载体体积 / mL	标准物质样品源质量 / mg
0.5	$m_{0.5} = 7.0$
1.0	$m_{1.0} = 16.8$
1.5	$m_{1.5} = 25.5$
2.5	$m_{2.5} = 44.4$
3.0	$m_{3.0} = 54.8$

注: $m_{2.0}$ 因拟合效果问题未计入

$\bar{m} = 29.7$ mg, $m_1 = 13.8$ mg, $a = 0.92$, $b = 0.004 7$, $n = 5$, $r = 0.944$, $E_1 = 0.855$, 则 $u_{31} = 0.022$ 。

2.2.3.2 天平称量不确定度 u_{32} 因为样品源质量是用减量法称量所得,所以

$$u_{32} = \sqrt{2} \frac{U_{\text{天平}}}{km_1} = 0.017$$

2.2.3.3 移液管体积校准不确定度 用 3 mL 移液管移取 3 mL 载体,这里有两方面不确定度,一是移液管校准不确定度,二是温度对移液体积影响。

移液管的扩展不确定度为 $U_{\text{移}} = 0.05$ mL,扩展系数 $k=3$,则移液管 $u_{331} = U_{\text{移}} / (k \times 3) = 0.005$ 。

温度对移液体积影响(同 2.2.2.2), $u_{332} = 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.049\%$,则 $u_{33} = \sqrt{u_{331}^2 + u_{332}^2} = 0.005$ 。

自吸收系数 E 带来的不确定度 $u_3 = \sqrt{u_{31}^2 + u_{32}^2 + u_{33}^2} = 0.028$ 。

2.2.4 化学回收率 Y 带来的不确定度 u_4 $Y =$

$\frac{m_1}{m_{\text{载}}}$,不确定度有样品源不确定度 u_{41} 、载体标定不确定度 u_{42} 、回收率的重复性 u_{43} 。

2.2.4.1 样品源移液不确定度 u_{41} 用 3 mL 移液管移取 3 mL 载体,经过前处理制成样品源,样品源质量是用减量法称量所得,样品源不确定度有两方面,一是移液管移液不确定度(同 2.2.3.3),二是减量法称量法称量不确定度(同 2.2.3.2),所以 $u_{41} = \sqrt{u_{32}^2 + u_{33}^2} = 0.018$ 。

2.2.4.2 回收率的分散性 u_{43} 对于同样样品进行 10 次制样,对样品称量,计算化学回收率,(表 2)。

表 2 10 次制样的化学回收率

测量次数	回收率 Y
1	0.273
2	0.285
3	0.268
4	0.254
5	0.269
6	0.288
7	0.293
8	0.256
9	0.314
10	0.291

由贝塞尔公式算得

$$S_Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=10} (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}} = 0.019,$$

所以 $u_{42} = \frac{S_Y}{Y} = 0.066$ 。

2.2.4.3 载体标定带来的不确定度 u_{43} 取 6 份样品,每份取载体 5 mL,加浓硝酸至溶液呈金黄色后,加入 1% 的硝酸银,生成沉淀碘化银,沉淀用恒量后的砂芯坩锅过滤,然后烘干并称量。计算载体浓度。

$$C_{\text{载}} = \frac{\bar{m}_{\text{载}}}{5} \times 54.04\%$$

其中: $\bar{m}_{\text{载}}$ ——6 份样品制得沉淀质量的平均值,mg;

$C_{\text{载}}$ ——载体浓度,g/L;

54.04%——碘化银中碘的百分含量;

5——载体取样体积,mL。

载体标定的不确定度有以下几方面。

2.2.4.3.1 减量称量天平带来的不确定度 u_{431}

分析同 2.2.3.2,

$$u_{431} = \sqrt{2} \frac{U_{\text{天平}}}{km_{\text{载}}} = 0.017$$

2.2.4.3.2 移液体积不确定度 u_{432} 分析方法同 2.2.3.3。

用 5 mL 移液管移取 5 mL 载体,这里不确定度有两方面,一是移液管校准不确定度,二是温度对移液体积影响。

移液管的扩展不确定度为 $U_{\text{移}} = 0.08$ mL,扩展系数 $k=3$,则移液管 $u_{4321} = U_{\text{移}} / (k \times 3) = 0.005$ 。

温度对移液体积影响(同 2.2.2.2) $u_{4322} = 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.049\%$,则 $u_{432} = \sqrt{u_{4321}^2 + u_{4322}^2} = 0.005$ 。

2.2.4.3.3 载体标定的重复性 u_{433} 6 份样品称量,称得的质量结果见表 3。

表 3 样品称量结果

样品序号	载体沉淀样品质量/mg
1	89.5
2	86.7
3	86.4
4	82.6
5	81.2
6	81.4

由贝塞尔公式算得 $S_{\text{载}} = 3.39$ mg,所以 u_{433}

$$= \frac{S_{\text{载}}}{m_{\text{载}}} = 0.040, \text{所以 } u_{43} = \sqrt{u_{431}^2 + u_{432}^2 + u_{433}^2} =$$

$$0.044, u_4 = \sqrt{u_{41}^2 + u_{42}^2 + u_{43}^2} = 0.081$$

2.2.5 样品取样体积不确定度 u_5 取样量为 4 L, 用 1 000 mL 的量筒取 4 次, 不确定度有量筒的不确定度、取样时温度效应、取样的重复性。

2.2.5.1 量筒取样不确定度 u_{51} 量筒的扩展不确定度 $U_{\text{筒}} = 20$ mL, 扩展系数 $k = 2$, 取样 4 次, 则

$$u_{51} = 2 \times \frac{U_{\text{筒}}}{k \times 1\,000} = 0.02.$$

2.2.5.2 温度影响不确定度 u_{52} (同 2.2.2.2),

$$u_{52} = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}} = 0.049\%$$

2.2.5.3 取样的重复性 u_{53} 用 1 000 mL 量筒取样 10 次, 称量, 数据如表 4。

表 4 取样重复性

次数	量得 1 000 mL 水的质量 / g
1	995
2	1 003
3	1 010
4	993
5	1 001
6	989
7	1 000
8	1 006
9	997
10	991

由贝塞尔公式算得 $S_{\text{筒}} = 6.74$ g, 则

$$u_{53} = \frac{S_{\text{筒}}}{m} = 0.006\,7,$$

$$u_5 = \sqrt{u_{51}^2 + u_{52}^2 + u_{53}^2} = 0.021$$

由此可知, 合成不确定度,

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2} = 11.09\%$$

$C_V = 7.12$ Bq, 扩展不确定度 $U = 1.58$ Bq, 扩展系数 $k = 2$ 。总之, 影响不确定度的各影响因素综合于表 5。

表 5 影响不确定度的因素

不确定度分量	不确定度来源	不确定度大小 / %
u_1	低本底 α 、 β 测量装置测量不确定度	5.8
u_2	η_{β} 测量不确定度	3.4
u_3	自吸收系数 E 带来的不确定度	2.8
u_4	化学回收率 Y 带来的不确定度	8.1
u_5	样品取样体积不确定度	2.1

3 总 结

由表 5 可知, 在各个参数中化学回收率 Y 带来的不确定度最大, 因为方法中前处理繁杂, 不确定度就大; 其次为仪器测量带来的不确定度, 低本底 α 、 β 测量仪对核测量是统计性测量, 与普通分析仪器不同, 测量的偏差本身就比较大, 因此, 测量结果的不确定度就相对较大。另外, 在上述 5 个方面的不确定度中, 其中每一个方面的不确定度都有着多方面的因素影响, 在分析时要对每个方面进行仔细深入的分析, 其中对最终的不确定度的影响主要还是来自于人为的操作和仪器的测量, 即 A 类不确定度, 而 B 类不确定度相对来说很小。

对于同种类型的实验分析项目, 如水, 生物灰, 土壤中铯-90, 水中铯-137, 水中总 α 、 β , 土壤中总 α 、 β , 水中镭-226 等的分析中, 不确定度可以参照此例分析得出。

[参考文献]

- [1] 中国实验室国家认可委员会. 化学分析中不确定度的评估指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [2] 上海市计量测试技术研究院. 常用测量不确定度评定方法及应用实例[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002.
- [3] ISO/TC 147/SC 7N — 45, 分析方法的校准和评价及操作特征的计算[S].
- [4] 陈守建. 测量不确定度及其估算[J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(5): 38.
- [5] GB/T 14674 — 93, 牛奶中碘-131 的分析方法[S].

• 动态与简讯 •

环保黏接剂

江西南昌大学采用黄化、变质陈米、稻草、竹蔑等为原料, 制成环保型木材黏接剂。

该技术采用生物质快速液化法, 将黄化、变质陈米、稻草、竹蔑等, 在常压和液化剂水冷回流温度下液化为高活性的生物多元醇, 转化率达 100%, 再以生物多元醇为基本原料, 以多元有机酸为胶联剂, 制成新型、不含甲醛、游离酚的环保型木材黏接剂, 胶合强度达到二类胶合板的标准, 性能与酚醛树脂相当。可用于环保型胶合板和环保型颗粒板的生产, 具有广阔的市场前景。该技术采用常压设备, 设备简单, 可小型化, 投资少、见效快。生产过程无任何分离、提纯步骤, 无三废污染, 加工方法先进, 工艺参数科学, 工艺流程合理, 既解决农村废物的资源化, 也对农民增收具有重要意义。

园 丁 摘