

# 水中放射性核素锶-90 测量不确定度的评估

蒋云平

(江苏省辐射环境监测管理站,江苏 南京 210036)

**摘要:**阐述了分析放射性核素产生不确定度因素比一般化学分析多的原因,通过采用鱼骨图法分析放射性核素锶-90 测量实验中的不确定度和分析计算公式中的有关参数,了解到分析水中放射性核素锶-90 时,主要受到样品测量、仪器探测效率、样品化学回收率和样品取样体积等 4 个方面的不确定度因素影响。

**关键词:**放射性核素;不确定度;鱼骨图法;评估

中图分类号:X837

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2004)06-0015-04

## Evaluation of Detection Uncertainty of Sr-90 in Water

JIANG Yun-ping

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

**Abstract:** The reason which detection uncertainty of Sr-90 in water was larger than normal chemical analysis method was studied. The detection uncertainty of Sr-90 was studied with fish bone graphical method. When detecting Sr-90 in water, the uncertainty was influenced by sample detection, instrument detection efficiency, sample chemical recovery rate and sample volume.

**Key words:** Radiation nuclide; Uncertainty; Bone graphical method; Evaluation

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为 A 类不确定度和 B 类不确定度<sup>[1]</sup>,而放射性化学分析,由于前处理比一般化学分析复杂,并且样品前处理的用量大,操作步骤多,故带来的不确定度因素也较多。现用鱼骨图法分析放射性核素锶-90 测量实验中的不确定度<sup>[2]</sup>,并通过计算公式中的每个参数,了解实验操作和测量中存在的 A 类和 B 类不确定度因素。

### 1 方法简介

按照 GB 6766-86《水中锶-90 放射化学分析方法》,通过测定样品中锶-90 的子体核素钇-90 测定环境水样中放射性核素锶-90<sup>[3]</sup>,主要分析步骤如下:

(1) 配制和标定钇载体溶液:称取一定量的硝酸钇,用 0.6 mol/L 的硝酸定溶至 1 000 mL,再取 6 份 2.00 mL 的载体溶液,加入草酸使载体溶液中的钇沉淀,经过 900 °C 灼烧后,置干燥器中冷却至

恒重,计算载体溶液的浓度。

(2) 仪器效率刻度:取一定量的锶-90-钇-90 标液,加入 30 mL 水和 1.00 mL 钇载体溶液,调节溶液 pH 值,通过色层柱分离锶、钇,再用 1.5 mol/L 的硝酸洗柱,用 6 mol/L 的硝酸解吸钇,调节解吸液的 pH 值,加入过量草酸形成草酸钇沉淀,沉淀转到滤纸上,制成样品,烘干称重,计算化学回收率,上机测量,计算仪器对钇-90 的效率。

(3) 样品分析:取 50 L 水样,加入载体,搅匀后在水中加入碳酸钠,加热搅拌充分沉淀,取沉淀用硝酸溶解,调节溶液 pH 值通过色层柱分离钇,再用 1.5 mol/L 硝酸洗柱,用 6 mol/L 硝酸解吸钇,调节解吸液的 pH 值,加入过量草酸形成草酸钇沉淀,沉淀转到滤纸上并制成样品,烘干称重,计算化学回收率,上机测量,计算样品中锶-90 的浓度。

收稿日期:2004-06-24;修订日期:2004-09-13

作者简介:蒋云平(1975-),男,江苏丹阳人,助理工程师,学士,从事辐射环境监测工作。

### 2 建立数学模型

水中锶-90 测定结果的计算公式为:

$$A_V = \frac{(n_x - n_b) \cdot J_0}{K \cdot E_f \cdot Y_y \cdot V \cdot e^{-(t_1 - t_2)} \cdot J} \quad (1)$$

式中:  $A_V$  ——样品锶-90 的放射性浓度, Bq/L;  
 $n$  ——样品计数率, cpm (每分钟的计数);  
 $n_b$  ——仪器本底计数率, cpm;  
 $K$  ——转换系数, 60;  
 $E_f$  ——仪器对钷-90 的探测效率;  
 $Y_y$  ——钷的化学回收率;  
 $V$  ——取样体积, L;  
 $J_0$  ——标定测量仪器探测效率时, 测得的锶-90 钷-90 参考源的计数率, cpm;  
 $J$  ——测量样品时, 所测得的锶-90 钷-90 参考源的计数率, cpm;  
 $e^{-(t_1 - t_2)}$  ——钷-90 的衰变因子;  
 $t_1$  ——锶、钷分离时刻;  
 $t_2$  ——钷-90 测量进行到一半的时刻;  
 $T$  ——钷-90 的半衰期, 64.2 h。

### 3 不确定度分析

公式(1)表明, 分析水中锶-90 时, 主要有样品测量不确定度  $u_1$ 、仪器探测效率  $E_f$  测量不确定度  $u_2$ 、样品化学回收率  $Y$  带来的不确定度  $u_3$ 、样品取样体积不确定度  $u_4$ 、 $J_0$  与  $J$  (检验源检定仪器稳定性) 测量的不确定度  $u_5$  和钷-90 半衰期校准不确定度  $u_6$  等 6 个参数存在不确定度因素, 其中  $u_5$  和  $u_6$  引起的不确定度可以忽略不计。因此实验分析中的不确定度因素主要来自 4 个方面。

#### 3.1 样品测量不确定度 $u_1$

低本底、测量仪测量样品中核素衰变释放出的  $\alpha$  和  $\beta$  粒子, 是统计性测量, 不同于一般样品的测量方式, 其测量不确定度计算为<sup>[4]</sup>:

$$u_1 = \frac{\sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_b}{t_b}}}{n_x - n_b} \quad (2)$$

式中:  $t_x$  ——样品测量时间, min;  
 $t_b$  ——仪器本底测量时间, min。  
 钷-90 的半衰期为 64.2 h, 比较短, 一般只测量 1 次。当样品测量结果为  $5.4 \times 10^{-3}$  Bq/L 时,  $n_x = 3.96$  cpm、 $n_b = 0.44$  cpm、 $t_x = 240$  min 和  $t_b = 240$  min, 则  $u_1 = 0.0385$ 。

#### 3.2 仪器探测效率 $E_f$ 测量不确定度 $u_2$

$E_f$  为仪器对钷-90 的探测效率, 按分析步骤(2)得出, 计算公式为:

$$E_f = \frac{n_s - n_b}{m_s a_s Y_s e^{-(t_3 - t_4)}} \quad (3)$$

式中:  $n_s$  ——标液样品计数率, cps (每秒钟的计数);  
 $m_s$  ——标液取样量, g;  
 $a_s$  ——标液放射性浓度, Bq/g;  
 $Y_s$  ——标准物质的化学回收率;  
 $t_3$  ——标准物质制样中锶、钷分离的时刻;  
 $t_4$  ——标准物质制样测量中钷-90 测量进行到一半的时刻。

以上公式表明, 低本底、测量装置测量标准物质制成样品时的测量不确定度  $u_{21}$ 、移液器移液不确定度  $u_{22}$ 、标准锶-90 钷-90 溶液的不确定度  $u_{23}$ 、刻度仪器的标准物质化学回收率的不确定度  $u_{24}$  和钷-90 半衰期校准带来的不确定度等都存在不确定因素, 但该部分不确定因素很小, 可以忽略。

##### 3.2.1 低本底、测量装置的测量不确定度 $u_{21}$

$$u_{21} = \frac{\sqrt{\frac{n_s}{t_s} + \frac{n_b}{t_b}}}{n_s - n_b} \quad (4)$$

式中:  $t_s$  ——标准溶液样品测量时间, s。  
 仪器效率刻度时测得  $n_s = 3.87$  cps,  $n_b = 0.0073$  cps,  $t_s = 300$  s,  $t_b = 14400$  s, 则  $u_{21} = 0.0293$ 。

##### 3.2.2 移液器移液的不确定度 $u_{22}$

移取 0.4 mL 标液进行移液器移液不确定度分析, 0.4 mL 移液器的移液不确定度  $U_1$  为 0.0007 mL, 扩展系数  $k = 2$ , 则移液不确定度为  $u_j = U_1 / (2 \times 0.4) = 0.00087$ , 20 温度校准, 实验室的温度在  $\pm 4$  变化, 受膨胀系数作用影响可引起液体体积变化, 水的体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ , 假定温度变化分布为矩形分布, 则温度校准的不确定度  $u_c = 2.1 \times 10^{-4} \times 4 / \sqrt{3} = 0.00049$ , 所以  $u_{22} = \sqrt{u_j^2 + u_c^2} = 0.001$ 。

##### 3.2.3 标液不确定度 $u_{23}$

由标液证书查得, 标液的扩展不确定度为  $U_{\text{标液}} = 3.0\%$ ,  $k = 3$ , 取标液 0.4 mL 即 0.4 g (溶液密度为 1 g/mL), 则:  $u_{23} = \frac{U_{\text{标液}}}{k} = 0.01$ 。

##### 3.2.4 刻度仪器的标准物质化学回收率 $Y_s$ 带来的不确定度 $u_{24}$



$$Y_s = \frac{m_{s1}}{m_{载}} \tag{5}$$

式中： $m_{s1}$ ——标准物质样品源质量，mg；  
 $m_{载}$ ——加入载体的质量，mg。

以上不确定度有标准物质样品源质量不确定度  $u_{241}$ 、化学回收率的分散性  $u_{242}$ 和载体标定不确定度  $u_{243}$ 。

3.2.4.1 标准物质样品源质量不确定度  $u_{241}$

用 1 mL 移液管移取 1 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：

(1) 移液  $u_{2411}$ 。移液管的扩展不确定度为  $U_{移} = 0.002$  mL，扩展系数  $k = 3$ ，则移液管  $u_{24111} = U_{移}/(k \times 1) = 0.0007$ ；温度对移液体积影响（分析同 3.2.2） $u_{24112} = 2.1 \times 10^{-4}/3 = 0.00049$ ，则：

$$u_{2411} = \sqrt{u_{24111}^2 + u_{24112}^2} = 0.00085。$$

(2) 称量不确定度  $u_{2412}$ 。因标准物质样品源质量是将标准物质沉淀过滤在恒重的滤纸上，干燥后称重滤纸和标准物质样品源质量，再减去滤纸质量，故：

$u_{2412} = \sqrt{\left(\frac{U_{天平}}{km_{滤纸}}\right)^2 + \left(\frac{U_{天平}}{k(m_{s1} + m_{滤纸})}\right)^2}$ ，由天平检定证书查得： $U_{天平} = 0.8$  mg， $k = 3$ ，实验中  $m_{滤纸} = 46.1$  mg， $m_{s1} = 67.2$  mg，故  $u_{2412} = 0.0062$ ，则： $u_{241} = \sqrt{u_{2411}^2 + u_{2412}^2} = 0.0063$ 。

3.2.4.2 回收率的分散性  $u_{242}$

取相同样品进行 10 次制样，然后样品称重，计算化学回收率。结果表明，10 次制样的化学回收率在 94.2 % ~ 99.5 % 之间，由贝塞尔公式计算：

$$S_{Y_s} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=10} (Y_{si} - \bar{Y}_s)^2}{n - 1}} = 0.018 \tag{6}$$

$$u_{242} = \frac{S_{Y_s}}{Y_s}，这里 Y_s = 0.976，u_{242} = 0.018$$

4. 3.2.4.3 载体标定带来的不确定度  $u_{243}$

载体浓度由分析步骤(1)测得，计算公式为：

$$C_{载} = \frac{m_{载}}{2} \times 37.42 \% \tag{7}$$

其中： $C_{载}$ ——载体浓度，mg/mL；  
 $m_{载}$ ——6 份样制得的沉淀质量平均值，mg；  
 2——载体取样体积，mL；  
 37.42 %——草酸铯中铯的百分含量。

载体标定的不确定度有以下几方面：

(1) 减量称重天平带来的不确定度  $u_{2431}$ 。因

为样品源是用减量法称量所得，所以：

$$u_{2431} = \sqrt{\left(\frac{U_{天平}}{km_{器皿}}\right)^2 + \left(\frac{U_{天平}}{k(m_{载} + m_{器皿})}\right)^2}$$

由天平检定证书查得  $U_{天平} = 0.8$  mg， $k = 3$ ，实验中  $m_{器皿} = 23687.5$  mg， $m_{载} = 57.5$  mg，故  $u_{2431} = 0.00002$ 。

(2) 移液体积不确定度  $u_{2432}$ 。移液体积不确定度分析同 3.2.4.1 部分的(1)，用 2 mL 移液管移取 2 mL 载体，这里不确定度有移液管校准不确定度和温度对移液体积影响两部分。

移液管的扩展不确定度为  $U_{移} = 0.005$  mL，扩展系数  $k = 3$ ，则移液管  $u_{24321} = U_{移}/(k \times 2) = 0.0008$ 。

温度对移液体积影响（分析同 3.2.2） $u_{24322} = 2.1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0.00049$ ，则：

$$u_{2432} = \sqrt{u_{24321}^2 + u_{24322}^2} = 0.00094。$$

(3) 载体标定的重复性  $u_{2433}$ 。6 份样品的称量结果分别为 57.4 mg、60.3 mg、57.0 mg、55.7 mg、57.5 mg 和 57.3 mg，由贝塞尔公式算得

$$S_{载} = 1.28 \text{ mg}，u_{2433} = \frac{S_{载}}{m_{载}} = 0.022，所以：$$

$$u_{243} = \sqrt{u_{2431}^2 + u_{2432}^2 + u_{2433}^2} = 0.022。$$

上式表明，由刻度仪器的标准物质化学回收率  $Y_s$  带来的不确定度：

$$u_{24} = \sqrt{u_{241}^2 + u_{242}^2 + u_{243}^2} = 0.0294。同样，$$

仪器探测效率  $E_f$  测量的不确定度：

$$u_2 = \sqrt{u_{21}^2 + u_{22}^2 + u_{23}^2 + u_{24}^2} = 0.0427。$$

3.3 样品化学回收率  $Y$  的不确定度  $u_3$

$$Y = \frac{m_1}{m_{载}} \tag{8}$$

式中： $m_1$ ——样品源质量，mg；

$m_{载}$ ——加入载体的质量，mg。

样品化学回收率的不确定度有标准物质的样品源质量不确定度  $u_{31}$ 、化学回收率的分散性  $u_{32}$ 和载体标定不确定度  $u_{33}$ 。

3.3.1 样品源质量不确定度  $u_{31}$

用 1 mL 移液管移取 1 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。

3.3.1.1 移液  $u_{311}$

移液管的扩展不确定度为  $U_{移} = 0.002$  mL，扩展系数  $k = 3$ ，则移液管  $u_{3111} = U_{移}/(k \times 1) =$

0.000 7; 温度对移液体积影响(同 3.2.2.2)  $u_{3112}$   
 $= 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.000 49$ , 则:

$$u_{311} = \sqrt{u_{3111}^2 + u_{3112}^2} = 0.000 85.$$

### 3.3.1.2 称量不确定度 $u_{312}$

因为样品源质量是将标准物质沉淀过滤在恒重的滤纸上,干燥后称得滤纸和标准物质样品源质量再减去滤纸质量所得,故:

$$u_{312} = \sqrt{\left(\frac{U_{天平}}{km_{滤纸}}\right)^2 + \left(\frac{U_{天平}}{k(m_1 + m_{滤纸})}\right)^2},$$

由天平检定证书得  $U_{天平} = 0.8 \text{ mg}$ ,  $k = 3$ , 实验中  $m_{滤纸} = 51.1 \text{ mg}$ ,  $m_1 = 30.2 \text{ mg}$ ,  $u_{312} = 0.006 2$ ,

所以:  $u_{31} = \sqrt{u_{311}^2 + u_{312}^2} = 0.006 3$ .

### 3.3.2 化学回收率的分散性 $u_{32}$

将同样的样品进行 10 次制样,然后样品称重,计算化学回收率,见表 1。

表 1 回收率测定结果

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
回收率/ %	63.7	64.8	59.6	66.4	67.3	68.2	67.2	61.5	71.2	64.2

以上结果由贝塞尔公式算出:  $s_y = 0.033 8$ ,

故  $u_{32} = \frac{s_y}{Y}$ ,  $Y = 0.654 1$ ,  $u_{242} = 0.051 7$ 。

### 3.3.3 载体标定的不确定度 $u_{33}$

载体标定不确定度分析同 3.2.4.3, 即:  $u_{33} = u_{243} = 0.022$ 。结果表明,样品化学回收率  $Y$  带来的不确定度:

$$u_3 = \sqrt{u_{31}^2 + u_{32}^2 + u_{33}^2} = 0.056 5.$$

### 3.4 样品取样体积不确定度 $u_4$

取样量为 40 L,用 5 000 mL 量筒取样 8 次,不确定度因素有量筒和取样重复性两种。

#### 3.4.1 量筒取样不确定度 $u_{41}$

量筒取样不确定度有两方面:

(1) 量筒体积的不确定度,按制造商给定的容量允差为  $\pm 25 \text{ mL}$ , 则  $u_{411} = 25 / (5 000 \times \sqrt{3}) = 0.002 9$ ;

(2) 量筒、溶液温度和校正时的温度不同引起的体积不确定度因素,假设温差为  $\pm 2$ , 水样体积膨胀系数为  $2.1 \times 10^{-4} / \text{°C}$ , 则  $u_{412} = 4 \times 2.1 \times 10^{-4} / \sqrt{3} = 0.000 49$ 。因为要取样 8 次, 所以:

$$u_{41} \sqrt{8} = \sqrt{u_{411}^2 + u_{412}^2} = 0.008 3.$$

#### 3.4.2 取样重复性的不确定度 $u_{42}$

用 5 000 mL 量筒取水样 10 次,称重,记录数据,见表 2。

表 2 取样重复性的结果记录

取样次数	1	2	3	4	5
水的质量 $m/\text{g}$	5 000.3	4 997.4	4 998.3	5 005.6	5 001.3
取样次数	6	7	8	9	10
水的质量 $m/\text{g}$	4 997.6	4 991.5	4 999.5	5 006.2	4 992.9

以上结果由贝塞尔公式计算,得出  $S_{筒} = 4.73 \text{ g}$ , 则  $u_{42} = \frac{S_{筒}}{m} = 0.000 95$ 。所以:

$$u_4 = \sqrt{u_{41}^2 + u_{42}^2} = 0.008 4.$$

### 3.5 合成总不确定度

综上所述,合成总不确定度:

$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} = 0.081$ , 扩展不确定度  $U = 0.162$ , 扩展系数  $k = 2$ 。

## 4 结语

不同参数的不确定度比较见表 3。

表 3 不同参数的不确定度比较

不确定度分量	不确定度来源	不确定度 / %
$u_1$	低本底、测量装置测量	3.85
$u_2$	仪器探测效率测量	4.27
$u_3$	化学回收率	5.65
$u_4$	样品取样体积	0.84

由表 3 可知,在各个参数中,由化学回收率  $Y$  带来的不确定度最大,因为方法的样品前处理繁杂,存在的不确定度因素多;其次为仪器探测效率的测量不确定度;第三是低本底、测量装置测量的测量不确定度,由于低本底、测量仪是统计性测量核素,与普通分析仪器不同,测量偏差较大,故测量结果的不确定度也相对较大。

#### [参考文献]

[1] 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].  
 [2] 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,2001.  
 [3] GB 6766-86, 水中铯-90 放射化学分析方法[S].  
 [4] 复旦大学,清华大学,北京大学. 原子核物理实验方法[M]. 北京:原子能出版社,1997. 1-13.

本栏目责任编辑 张启萍