

武隆区生活饮用水中放射性总 α 、总 β 测定 不确定度评定

盛益梅*

(重庆市武隆区疾病预防控制中心理化检验科, 重庆 408500)

摘要: **目的** 研究武隆区生活饮用水中的放射性总 α 、总 β 测定不确定度。**方法** 以2024年盲样为例,用容量瓶准确量取1 L水样置于2 L烧杯中,刮下残渣并全部转移至研钵中研细,取适量残渣(160 mg左右)于样品盘中,用无水乙醇铺板,然后烘干上机测量,测量时间为100分钟/次 \times 10次。总 α 活度计算采用低本底总 α 检测-厚源法,总 β 活度计算采用低本底总 β 检测法,根据《生活饮用水标准检验方法第13部分 放射性指标》(GB/T 5750.13—2023),再结合国内国外关于不确定度的评定方法对武隆区疾控中心测定总 α 、总 β 的不确定度进行评定,找出影响不确定度的最大因素。**结果** 放射性回收率对总 α 测量的不确定度的影响最大,仪器计数效率对总 β 测量的不确定度地影响最大。**结论** 通过分析识别不确定度来源,深入讨论了各不确定度分量对总不确定度的贡献,为今后更准确的测定水中放射性总 α 、总 β 提供了依据。

关键词: 放射性;总 α ;总 β ;不确定度

0 引言

随着我国快速发展和人民生活水平的提高,饮用水安全越来越受到重视,其中放射性指标是衡量水质安全的重要指标之一。现阶段,检测水中总 α 放射性活度浓度最常用的是厚源法,检测水中总 β 放射性活度浓度采用的是低本底总 β 检测法^[1-2]。《生活饮用水标准检验方法第13部分 放射性指标》(GB/T 5750.13—2023)^[3]中要求必须计算水中放射性总 α 、总 β 的不确定度,不确定度与测量结果息息相关,其值越小,说明结果越接近真值^[4-5]。因此,分析不确定度来源,找出主要的影响因素至关重要^[6-8]。本文旨在探讨通过盲样检测逐条分析不确定度的各项来源,以及根据实验数据和现有数据(检定证书等)对A、B类不确定度进行量化,找出最大的影响因素,改善实验条件,为今后更准确地测定水中放射性总 α 、总 β 活度浓度提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和试剂

仪器:四通道低本底 α/β 测量仪LB4008(北京易达测量技术有限公司)、电子天平GB204(上海梅特勒托利多集团)、陶瓷

纤维炉TC-8-10(北京中兴伟业世纪仪器有限公司)、全自动放射性水样蒸发浓缩仪DH1600(北京德合创睿仪器技术有限公司)、电炉、样品盘(不锈钢盘,面积为15.896 cm²)。试剂: α 标准源²⁴¹Am质量活度为14.1 Bq/g(中国计量科学研究院),⁴⁰K质量活度为16.1 Bq/g(中国计量科学研究院)、 α 电镀源(镅标准平面源,中国计量科学研究院), β 电镀源(铯钷标准平面源,中国计量科学研究院)硫酸为优级纯(川东化工),硫酸钙为优级纯(川东化工),实验室用水均为超纯水。

1.2 检测步骤

1.2.1 水样浓缩

将样品充分混匀,用容量瓶准确量取1 L已酸化的水样置于2 L烧杯中,用电炉煮沸加热浓缩至约50 mL,冷却,转移至已在(350 \pm 10) $^{\circ}$ C恒重的蒸发皿中。用超纯水洗涤烧杯3~5次,洗涤液全部转移至蒸发皿中,将蒸发皿置于全自动放射性水样蒸发浓缩仪上,缓慢加入2 mL浓硫酸,加热赶酸至酸雾散尽,再将蒸发皿放入陶瓷纤维炉中灼烧5 h(350 \pm 10) $^{\circ}$ C,直至样品残渣灰化到白色为止,待炉温下降取出蒸发皿并放入干燥器中冷却至室温,称重,计算出盲样残渣总质量。空白及加标样品按相同步骤操作(若空白水样中无机盐含量很低,可加入适量硫酸钙以增加残渣量)。

* 通信作者:盛益梅,主管技师,研究方向为食品检测。E-mail: 1043229755@qq.com

1.2.2 本底测量

打开低本底 α/β 测量仪预热 60 min，用酒精湿巾将空的测量盘擦拭干净后放入通道内测量，测量时间为 10000 秒/次 × 10 次。

1.2.3 工作源效率测量

将 α 电镀源和 β 电镀源分别放入 1、2 路通道，选择工作源效率测量，1 路选择 α，2 路选择 β，测量时间为 60 秒/次 × 10 次，测量完成后交换测量，其余 2 通道测量方法同上。

1.2.4 标准源制备及测量

分别称取适量的 ²⁴¹Am 标准源粉末和 ⁴⁰K 标准源粉末，放入 105℃ 的烘箱中烘 2 h，取出，放入干燥器中冷却至室温。准确称取粉末源 (160 mg 左右) 于样品盘中，缓慢滴入无水乙醇，将粉末均匀铺开，放在红外烘箱内烘干。将 α 标准源放入通道内，选择 α 标准源效率刻度，测量时间为 100 分钟/次 × 10 次。按以上操作将 4 个通道全部测完，β 标准源测量同上。

1.2.5 样品制备及测量

样品制备过程同 1.2.4。总 α 活度计算采用低本底总 α 检测—厚源法，按式 (1) 计算；总 β 活度计算采用低本底总 β 检测法，按式 (2) 计算 (因盲样中已加硝酸，故没有乘以 1.02 校正系数)，空白及加标样品按相同步骤操作。

$$A_{\alpha} = \frac{(N_x - N_0)W}{\epsilon_{\alpha} \times F \times m \times V} \quad (1)$$

$$A_{\beta} = \frac{(N_x - N_0)W}{\epsilon_{\beta} \times F \times m \times V} \quad (2)$$

式中， A_{α} 为水中总 α 放射性浓度，Bq/L； A_{β} 为水中总 β 放射性浓度，Bq/L； N_x 为样品源总计数率， s^{-1} ； N_0 为样品盘本底计数率， s^{-1} ； W 为水样残渣总质量，mg； ϵ_{α} 为总 α 标准源效率，%； ϵ_{β} 为总 β 标准源效率，%； F 为放射性回收率，%； m 为测量的残渣质量，mg； V 为水样体积，L。

1.3 不确定度评定数学模型

$$U = k \times U_c = k \sqrt{U_{(A)}^2 + \sum_i U_{B,i}^2}$$

$$= k \sqrt{U_{(A)}^2 + U_{(B,W)}^2 + U_{(B,F)}^2 + U_{(B,\epsilon)}^2 + U_{(B,m)}^2 + U_{(B,V)}^2}$$

式中， U 为扩展不确定度； k 为包含因子 (一般取 2，对应 95% 置信水平)； U_c 为合成标准不确定度； $U_{(A)}$ 为测量不确定度 A 类评定； $U_{B,i}$ 为 i 种影响因子引入的测量不确定度 B 类评定。

2 结果与分析

2.1 不确定度来源

水中放射性总 α、总 β 测定的不确定度主要包括 A 类不确定度和 B 类不确定度，其中 A 类不确定度主要贡献的是计数率统计误差，B 类不确定度评定的主要因素包括水样残渣的总质量 (W)、放射回收率 (F)、仪器的计数效率 (ϵ)、制备样品源的残渣质量 (m) 和水样体积 (V)。

2.2 不确定度评定结果

2.2.1 A 类不确定度

$$U_{A\alpha/\beta} = s = \sqrt{\frac{n_x + n_0}{t_x t_0}} / (n_x - n_0)$$

式中， U_A ，总 α 或总 β 放射性活度浓度计数率的不确定度； s ，样品测量结果的相对标准偏差； n_x ，水样计数率，计数/秒； t_x ，水样测量时间，s； n_0 ，本底计数率，计数/秒； t_0 ，本底测量时间，s。则：

$$U_{A\alpha} = \sqrt{\frac{7.28/6000}{60000} + \frac{3.9/10000}{100000}} / \left(\frac{72.8}{6000} - \frac{3.9}{10000} \right) = 0.0387$$

$$U_{A\beta} = \sqrt{\frac{625.8/6000}{60000} + \frac{779.5/10000}{100000}} / \left(\frac{625.8}{6000} - \frac{779.5}{10000} \right) = 0.0602$$

2.2.2 水样残渣总质量 W 引起的不确定度

天平本身引起的不确定度可以由天平检定证书得到，本次称量所用天平分量为 0.1 mg，按矩形分布计算，则由天平本身引起的不确定度为： $U_{(W1)} = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.0577$ ；连续称量 6 次同一坩埚，得到其标准偏差为 0.18，则由天平稳定性引起的不确定度为 0.18 mg；残渣总质量的标准不确定度为：

$$U_{(W2)} = \sqrt{2 \times 0.0577^2 + 0.18^2} = 0.198$$

残渣总质量为 1655.2 mg，则称量残渣带来的总不确定度为： $U_{(W)} = \frac{0.198}{1655.2} = 0.000120$ 。

2.2.3 放射回收率 (F) 引起的不确定度

本次实验测量了 6 次总 α 总 β 的放射性回收率，其中总 α 的放射性回收率在 70.8%~88.9%， $U_{F\alpha} = \frac{(88.9\% - 70.8\%) / 2}{\sqrt{3}} / 0.708 = 0.0738$ ；总 β 的放射性回收率在 91.9%~100%， $U_{F\beta} = \frac{(100\% - 91.9\%) / 2}{\sqrt{3}} / 0.919 = 0.0254$ 。

2.2.4 仪器的计数效率 (ϵ) 引起的不确定度

① 标准物质活度引起的不确定度：

$$U_{1\alpha} = \frac{U_{rel}}{k} = \frac{5.0\%}{2} = 2.5\% , U_{1\beta} = \frac{U_{rel}}{k} = \frac{5.5\%}{2} = 2.75\%$$

② 标准物质称量引起的不确定度：

$$U_{(W)} = \sqrt{0.0577^2 + 0.18^2} = 0.189 , U_{2\alpha} = \frac{0.189}{160.5} = 0.00118 ,$$

$$U_{2\beta} = \frac{0.189}{160.9} = 0.00117$$

③ 仪器计数效率引起的不确定度：

$$U_{\epsilon\alpha} = \sqrt{U_{1\alpha}^2 + U_{2\alpha}^2 + U_{A\alpha}^2} = \sqrt{0.000625 + 0.0000013924 + 0.00149769} = 0.0461$$

$$U_{\epsilon\beta} = \sqrt{U_{1\beta}^2 + U_{2\beta}^2 + U_{A\beta}^2} = \sqrt{0.00075625 + 0.0000013689 + 0.00362404} = 0.0662$$

2.2.5 制备样品源的残渣质量 m 引起的不确定度

主要来源于天平称量带来的不确定度，

$$U_{(m)} = \sqrt{0.0577^2 + 0.18^2} = 0.189 \text{ mg}, \quad U_{m\alpha} = \frac{0.189}{161.4} = 0.00117,$$

$$U_{m\beta} = \frac{0.189}{161.4} = 0.00117。$$

2.2.6 水样体积 V 引起的不确定度

主要来源于量具和温度差异引起的不确定度，本次实验量具使用的是 1000 mL 容量瓶，根据检定证书得到

$$U_{1V} = \frac{0.35}{\sqrt{3}} = 0.202 \text{ mL}, \quad \text{水体积膨胀系数为 } 2.1 \times 10^{-4}, \quad \text{温度差异引起的体积变化} = \text{容器体积} \times \text{温度变化值} \times \text{水体积膨胀系数} = 1000 \times 5 \times 2.1 \times 10^{-4} = 1.05 \text{ mL}, \quad \text{按矩形分布得到}$$

$$U_{2V} = \frac{1.05}{\sqrt{3}} = 0.6062 \text{ mL}, \quad \text{体积引起的标准不确定度为}$$

$$U_{3V} = \sqrt{0.202^2 + 0.6062^2} = 0.639 \text{ mL}, \quad \text{量取体积带来的总不确定度为: } U_V = \frac{0.639}{1000} = 0.000639。$$

$$U_{C\alpha} = \sqrt{U_{(A\alpha)}^2 + \sum_i U_{B,i}^2}$$

$$= (0.0387^2 + 0.000120^2 + 0.0738^2 + 0.0461^2 + 0.00117^2 + 0.000639^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 0.0952$$

$$U_{C\beta} = \sqrt{U_{(A\beta)}^2 + \sum_i U_{B,i}^2}$$

$$= (0.0602^2 + 0.000120^2 + 0.0254^2 + 0.0662^2 + 0.000117^2 + 0.000662^2)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 0.0930$$

本次考核样总α活度浓度为：1.53 Bg/L， $U_{i\alpha} = k \times U_{C\alpha} = 2 \times 0.0952 = 0.19$ ， $U_\alpha = 0.19 \times 1.53 = 0.29 \text{ Bg/L}$ ；总β活度浓度为：0.77 Bg/L， $U_{i\beta} = k \times U_{C\beta} = 2 \times 0.0930 = 0.186$ ， $U_\beta = 0.186 \times 0.77 = 0.15 \text{ Bg/L}$ 。

生活饮用水中总α放射性活度浓度、总β放射性活度浓度的不确定度，各不确定度计算结果见表 1。

表 1 各不确定度计算结果

不确定度来源	不确定度因素	总α测定不确定度	总β测定不确定度
A类不确定度	计数率统计误差	0.0387	0.0602
	水样残渣的总质量(W)	0.00012	0.00012
	放射回收率(F)	0.0738	0.0254
B类不确定度	仪器的计数效率(ε)	0.0461	0.0662
	制备样品源的残渣质量(m)	0.00117	0.00117
	水样体积(V)	0.000639	0.000639
扩展不确定度(U)	/	0.29 Bq/L	0.15 Bq/L

3 讨论与结论

通过本次实验，可以得出放射性回收率、仪器计数效率、仪器计数率统计误差对总α、总β放射性活度浓度测量的不确定度的影响较大。放射性回收率主要体现在水样的前处理过程中，容器应使用惰性材料，且在采样前预先清洗容器，避免污染，采样后及时送检；水样在浓缩前应充分混匀，防止放射性物质残留或不均，浓缩温度不宜过高，保持微沸状态即可，样品研磨时最好将样品全部取出研磨，如不能全部取出，则样品研磨量不得少于全部样品的 2/3，样品研磨一定要研细混匀；浓缩容器的体积也要合适，过小易造成液体飞溅，过大则转移不完全，一般为浓缩后体积的 2 倍，所有的操作要由同一人完成，以降低人员操作引起的误差；最后α、β标准粉末源使用前均要提前烘干并放入干燥箱保存，避免称量质量不准带来的误差。仪器计数效率、仪器计数率统计误差则是仪器本身的误差，首先应按要求对仪器进行检定或校准，并定期对仪器进行维护和性能检查，确保仪器处于健康稳定的状态；样品源于干燥后应及时测量，尽量延长测量时间来降低仪器本身带来的误差；最后由于生活饮用水中总α、总β含量较低，因此本底测量至关重要，每次在测量样品之间应进行本底的测量并延长本底测量时间以减小仪器本身带来的误差。通过这些操作，可以尽量减小测量的不确定度，使测定结果更加真实可靠。

参考文献

- [1] 赵敏,王培培,姜婷婷,等.长白山地下水中α和β放射性的分布状况分析[J].食品安全导刊,2023,(32):79-84.
- [2] 蒋勇,赵鑫,徐俊,等.2018—2021年广元市饮用水源地总放射性水平及健康风险评价[J].四川环境,2023,42(05):327-333.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局.GB/T 11682—2008 低本底α和/或β测量仪[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [4] 亓恒振,周丽丽,宋艳艳,等.工业城市水源水总α、总β放射性水平和年有效剂量估算研究[J].地下水,2023,45(05):128-131.
- [5] 王昭.胶东沿海某地区生活饮用水总α、总β放射性水平调查分析[J].食品安全导刊,2023,(12):109-111.
- [6] 李春华,郭丹丹.2018—2021年盐城市水和食品及空气样品中总α和总β放射性水平调查[J].江苏预防医学,2022,33(05):590-592.
- [7] 杨维域,连献来,甘卫卫,等.生活饮用水中微生物与放射性指标监测结果分析[J].食品安全导刊,2022,(25):70-73+78.
- [8] 胡涵,刘科,陈泓秀,等.2020年自贡市饮用水水源的总放射性调查及年有效剂量估计[J].职业卫生与病伤,2022,37(04):238-242.