

中子活化分析法作为标准物质元素定值权威方法的研究*

倪邦发 王平生 田伟之

(中国原子能科学研究院核技术应用研究所, 北京, 102413)

中子活化分析全面参值化方法与传统的相对比较法相结合, 初步满足了国际标准化组织 (ISO) 对标准物质 (RM) 元素定值权威 (definitive) 方法的定义。首次提出了中子活化分析法可作为 RM 一批元素定值的权威方法。对典型的地质、岩石圈环境有证标准物质 CRM (NBS-278, 1633a, USGS-BCR-1, IAEA-SL-3 和 GSD-12) 的分析结果表明: Al、As、Ce、Co、Cr、Cs、Eu、Fe、Hf、La、Lu、Mn、Na、Rb、Sb、Sc、Ta、Tb、Th、Yb 等 20 种元素的实验测定值与推荐值在误差范围符合得很好, 总不确定度小于 5%, 从而使中子活化分析法作为权威方法得到初步证实。

关键词 中子活化分析法 权威方法 标准物质

近 20 年来, 痕量分析质量的长足进步, 主要得益于有证标准物质 (Certified Reference Materials (CRM)) 广泛用于分析质量监控。迄今, 全世界的 CRM 已达数千种^[1]。我国于 1951 年制备了第 1 个弹簧钢系列参考物质。1980 年建立了国家标准物质研究中心。此后, CRM 研制有了迅猛发展, 现已发布的各类 CRM 已逾 600 种。

标准物质 (RM) 是“一种或几种特性足够均匀并很好地确定了物质”^[2,3]。有证标准物质 (CRM) 是“附有证书的 RM, 其 1 种或几种特性的量值已经通过可以溯源于准确体现这些特性的单位的程序认证, 且每 1 个认证值 (certified value) 都附有在给定置信水平的不确定度”^[2,3]。CRM 有 3 个基本特性: 特性值 (在本文情况下是元素含量)、均匀度和稳定性。本工作将对 RM 元素定值进行一些探讨。

1 RM 痕量元素定值权威方法的必要性

根据国际标准化组织 (ISO) 的规定^[2,3], RM 元素的定值可以通过以下 3 种途径之一得到:

- 1) 在单独 1 个实验室中用 1 个权威 (definitive) 方法测量, 该方法通常由 2 个或多个分析者独立完成, 还常用 1 个准确规定的备用方法对数据的准确性提供附加保证;
- 2) 在 1 个实验室中用 2 个或多个不同原理的独立的参考方法测量, 这些方法必须有比最终使用的定值要求要小的估计不确定度;
- 3) 由有资格的实验室网络使用 1 个或多个具有已证明准确度的方法进行测量。

* 本工作得到国家自然科学基金、核工业基金和 IAEA CRP 等的部分资助

收稿日期: 1995-01-11 收到修改稿日期: 1995-05-08

常量元素分析已有一些公认的权威方法(重量法,容量法,电量法等)。迄今,对痕量元素分析尚没有合适的多元分析权威方法。目前,痕量元素的定值只能通过上述途径2)、3),其弊端是:定值的准确度不高,目前,不确定度约为10%^[4];一些元素尽管被1种方法准确测定,但由于不是权威方法而不能给出标准值;有时,1种方法得到的高精密度测定值由于必须与另1种或几种别的方法得到的低精密度值进行数据综合评价,从而增大了不确定度。

随着痕量分析重要性的提高和近代痕量分析方法在理论上日益成熟以及技术上日趋完善,从分析科学和标准物质科学发展的要求考虑,痕量分析权威方法的建立应该提到日程上来。本工作首次对此进行尝试。

2 NAA 作为 RM 痕量元素定值权威方法的理论基础

2.1 权威法定义

国际标准化组织(ISO)指南35(第一版,1985.2.)对权威方法有明确定义,可以简单归纳为以下6点:

- 1) 权威方法应该具有很高的科学地位,需要1个或多个最高质量的实验室进行操作;
- 2) 对待测特性(本工作指元素含量)有无与伦比的准确度;
- 3) 其实际准确度应通过国际间比较确认;
- 4) 具有坚实、清晰的理论基础,其表征误差相对于最终使用而言可以忽略;
- 5) 所测特性或者基于基本测量单位进行直接测量,或者基于通过物理或化学理论而建立起来的准确数学方程而间接联系到基本测量单位进行测量;
- 6) 如果可能,确保测量的基本单位可追溯到适当的国家原器和(或)国际原器。

基于ISO对权威方法的定义,下面就活化分析作为标准物质元素定值权威方法的理论基础作一些探讨。

2.2 NAA 的固有优势

从测量量(特征 γ 射线放射性计数率)到特性值基本单位(元素质量)具有相对短而且可靠的溯源链。这是因为:

- 1) NAA的非破坏特性在很大程度上消除了其它痕量分析方法中破坏溯源链的最危险的1环——样品制备和样品溶解可能带来的丢失和污染(尤其是超低含量元素);
- 2) 激发粒子(中子)和被测射线(γ)均具有强的穿透性,故在辐照和测量过程中中子注量率和 γ 射线强度的扰动通常可以忽略;
- 3) 反应堆的高中子通量密度,多种元素靶核的大活化反应截面以及HPGe γ 谱仪的高效率,决定了对多种元素的高灵敏度和精密度。
- 4) 堆中子(n, γ)反应道的单纯性和Ge γ 谱仪的高分辨率,决定了优良的定性分析选择性。

2.3 NAA 在 RM 定值中的优良记录

由于NAA的上述固有优势,它在以往的RM痕量元素定值中保持着优良的记录。表1列出了RM定值中各种常用分析技术的使用频度。表1的统计数据表明,NAA的优势是明显的,在先进国家尤为明显。

表1 各种技术在RM定值中的使用频度(%)

Table 1 Frequency of use of different techniques in RM certification (%)

发布机构	物质类型	NAA	AAS	XRF	ES	MS	其它	参考文献
IAEA	生物	46.1	37.6	6.5	4.7	3.8	3.6	[5]
	环境	43.1	32.4	7.4	6.1		11.7	[6]
NIST	生物	73.9	10.0	3.4	7.4	0.6	4.8	[7]
	环境	77.6	5.3	6.5	1.6	0.4	7.6	[7]
	地质	60.8	8.4	9.0	8.9	1.9	11.0	[8]

注: NIST(原NBS)为美国国家标准技术研究所; IAEA为国际原子能机构; AAS、XRF、ES、MS分别为原子吸收光谱法、X射线荧光法、发射光谱法、质谱法

2.4 本实验室对RM定值研究的基础

近年来,本实验室参加了大部分国内RM的定值分析和一些国际RM比对定值分析。以IAEA SL-3的测定结果^[9]为例,本实验室提交数据的数量和质量均居参加比对的28个国家45个实验室之首。表2列出了此项比对中给出最佳数据的5个实验室的结果比较。

表2 IAEA RM SL-3最佳实验室分析结果比较¹⁾

Table 2 Summary of results from five best laboratories in IAEA RM SL-3 intercomparison study

实验室代码	报告元素总数	符合IAEA定值元素数	95%置信度元素数	剔除元素
16 ²⁾	42	26	26	—
17	29	22	10	Br
7	28	22	13	U
22	26	19	15	Tb
42	24	19	13	Na

注:1) IAEA/RL/143, July, 1987, IAEA定值26个元素

2) 本实验室代码

2.5 测量量溯源到基本单位的理论基础—— K_0 法

K_0 法已在本实验室建立并日臻完善。

在NAA中,从测量量(特征 γ 计数率 A_P)推导到基本单位(元素质量, m)的物理基础是坚实的,即活化公式:

$$m = A_P \cdot M / (\theta \cdot \varphi \cdot \sigma \cdot \gamma \cdot \epsilon_P \cdot S \cdot D \cdot C) \quad (1)$$

式中: M 为相对原子量; θ 为同位素丰度; φ 为中子注量率; σ 为活化截面; γ 为 γ 分支比; ϵ_P 为探测效率; S 为饱和因子; D 为衰变因子; C 为测量因子。

由于公式中多个参量难以准确测定,活化公式(1)不具备“可操作性”。迄今为止,人们普遍使用以高纯试剂为基础的相对比较法。

1975年比利时-匈牙利小组首次提出对 $1/v$ 反应的 K_0 概念^[10]:

$$K_0 = \frac{M^*}{M} \cdot \frac{\theta}{\theta^*} \cdot \frac{\sigma}{\sigma^*} \cdot \frac{\gamma}{\gamma^*} \quad (\text{理论})$$

$$= \frac{A_{SP}}{A_{SP}^*} \cdot \frac{\epsilon_P^*}{\epsilon_P} \cdot \frac{f + Q_0^*(\alpha)}{f + Q_0(\alpha)} \quad (\text{实验}) \quad (2)$$

式中: $A_{SP} = A_P / (S \cdot D \cdot C)$; f 为热中子注量率与超热中子注量率之比; $Q_0^*(\alpha)$ 为热中子截面与共振积分截面之比; 有“*”者代表比较器核。

式(2)将理论基础和实验可操作性结合起来。经过10年的努力,上述小组于1986年编辑了112个 $1/v$ 反应的 K_0 值,不确定度为1% - 2%^[11]。本实验室于1978年首次在国内开展 K_0 法研究^[12]。1984年, K_0 法的准确度在本实验室得到了证实^[13]。1987年实现了112个 $1/v$ 反应 K_0 法的计算机化,并成功地投入常规性使用。此后,本实验室在非 $1/v$ 反应的 K_0 法^[14]、裂变干扰的参量法校正^[14]、堆快中子阈反应干扰的参量法校正^[15]、 γ 能谱干扰的参量法校正^[15]、 γ 效率几何归一的EID原理^[16]、参量法合峰校正^[16]等一系列课题研究中,完善和丰富了参量法NAA,为NAA上升为RM中痕量元素定值的权威方法奠定了基础。

重整式(2),得到测量量(A_{SP})与基本单位($m, \mu\text{g}$)关系的明晰表达式:

$$m = \frac{A_{SP}}{(A_{SP}^*/W)} \cdot \frac{1}{K_0} \cdot \frac{f + Q_0^*(\alpha)}{f + Q_0(\alpha)} \cdot \frac{\epsilon_P^*}{\epsilon_P} = A_{SP} \cdot C \quad (3)$$

目前,对一批元素不确定度已达到的水平是: $\sigma(A_{SP}/W)$ (比较器的比饱和计数率) $\approx 0.5\%$; $\sigma\{(f + Q_0^*(\alpha))/(f + Q_0(\alpha))\} \approx 1\% - 3\%$; $\sigma(K_0) \approx 1\% - 2\%$; 故,刻度系数 C 的不确定度可达2% - 4%。测量量 A_{SP} 的误差达0.5% - 1%,则 m 的总不确定度可达3% - 5%,优于目前10%的水平^[4]。

基于本实验室以上研究成果建立的软件^[17],可以对每个分析值由全面参量化中子活化分析法和传统的相对比较法(以高纯试剂为基准)给出2个独立的结果,增强了探测并消除系统误差的能力,从而提高了数据的准确度。

3 NAA可作为RM定值权威方法的初步证实

本实验室的全面参量法目前对典型的地质和岩石圈环境样品中近20种元素测定的总不确定度好于5%。表3列出了本工作对多种国际、国内CRM(典型的地质、环境类物质)中部分元素的测定结果。表3的数据表明:1)本实验室对这20种元素的测定值与标准值在误差范围内一致;2)本工作对大部分元素分析的不确定度好于推荐值的不确定度。

4 结果及讨论

1) 表1和2所列数据表明:NAA具有很高的科学地位;本实验室是满足ISO定义1)的高质量实验室之一。

2) 由表2和3可见:本实验室对微量元素的测定具有很高的精密度和准确度,同时经过了国际比对分析检验,满足ISO定义2)和3)。

3) 本工作的数据来自 K_0 和相对2种标准化方法。 K_0 法基于准确的数学方程,将测量量(计数率)与基本单位(质量)联系起来,具有坚实的理论基础;相对法可用作备用方法,它的使用为数据的准确性提供了附加保证。满足ISO定义4)和5)。

表3 本工作对 CRM 中部分元素的测定结果
Table 3 NAA results of CRMs for some elements

元素	NBS-1632a	NBS-1633a	NBS-278	IAEA SL-3	USGS BCR-1	GSD-12
Al	2.87 ± 0.10	14.1 ± 0.3	7.42 ± 0.06	25.3 ± 0.4	7.25 ± 0.07	4.80 ± 0.05
	3.07	14.0 ± 1.0	7.49 ± 0.08	24.5 ± 1.2	7.21 ± 0.13	4.92
As	9.11 ± 0.35	145 ± 2	4.76 ± 0.55	3.5 ± 0.2		120 ± 2
	9.33 ± 1.00	143 ± 3	5.1 ± 1.3	3.2 ± 0.2		115
Ce	30.3 ± 0.9	176 ± 3	66.7 ± 1.3	47.1 ± 4.2	55.9 ± 2.0	62.2 ± 2.2
	30	169 ± 2	59.4 ± 6.8	45.5 ± 1.7	53.7 ± 0.8	61
Co	66.9 ± 0.13	45.0 ± 0.8	1.50 ± 0.04	3.45 ± 0.04	38.7 ± 0.5	6.62 ± 0.13
	6.8	44.1 ± 1.0	1.85 ± 0.18	3.84 ± 1.17	35.6 ± 1.6	8.8
Cr	35.0 ± 0.6	201 ± 4	8.0 ± 1.2	44.0 ± 1.4	11.4 ± 0.3	38.1 ± 0.5
	34.4 ± 1.5	193 ± 5	6.34 ± 0.92	32.7 ± 9.2	16.4 ± 4.0	35
Cs	2.47 ± 0.05	10.2 ± 0.5	5.60 ± 0.10	1.37 ± 0.02	1.0 ± 0.1	8.22 ± 0.06
	2.4	10.4 ± 0.2		1.38 ± 0.14	0.97 ± 0.13	7.9
Eu	0.49 ± 0.02	3.43 ± 0.08	787 ± 10	0.67 ± 0.02	1.89 ± 0.05	577 ± 16
	0.5	3.50 ± 0.04	764 ± 56	0.66 ± 0.02	1.96 ± 0.05	610
Fe	1.11 ± 0.02	9.38 ± 0.12	14.9 ± 0.3	1.18 ± 0.02	9.55 ± 0.11	3.48 ± 0.05
	1.11 ± 0.02	9.51 ± 0.18	14.3 ± 0.1	1.03 ± 0.18	9.50 ± 0.22	3.50
Hf	1.52 ± 0.05	7.11 ± 0.21	8.36 ± 0.16	9.00 ± 0.30	5.06 ± 0.13	8.45 ± 0.20
	1.6	7.29 ± 0.22	8.82 ± 0.73	9.10 ± 0.59	4.90 ± 0.30	8.3
La	14.4 ± 0.3	78.5 ± 2.7	33.5 ± 0.5	22.3 ± 0.8	26.7 ± 0.4	31.3 ± 0.5
	16	76.7	35.4 ± 2.5	22.5 ± 1.0	25.0 ± 0.8	32.7
Lu	198 ± 19	1.11 ± 0.06	793 ± 30	0.30 ± 0.02	515 ± 10	600 ± 20
	200	1.15 ± 0.02	836 ± 50	0.30 ± 0.03	512 ± 25	580
Mn	30.1 ± 0.8	184 ± 4	401 ± 6	0.44 ± 0.02	1470 ± 30	1420 ± 30
	28 ± 2	190 ± 10	400 ± 20	0.39 ± 0.09	1410 ± 90	1400
Na	834 ± 10	1690 ± 40	3.69 ± 0.02	6550 ± 60	2.53 ± 0.04	0.31 ± 0.02
	840 ± 40	1650 ± 40	3.59 ± 0.04	6610 ± 400	2.43 ± 0.08	0.326
Rb	30.0 ± 0.4	140 ± 3	137 ± 2	41.2 ± 2.8	49.1 ± 0.6	285 ± 3
	31	134 ± 4	130 ± 12	38.8 ± 1.8	47.1 ± 0.6	270
Sb	0.62 ± 0.02	6.14 ± 0.15	1.59 ± 0.11	0.55 ± 0.02	700 ± 62	29.4 ± 0.4
	0.6	6.15	1.61 ± 0.13	0.56 ± 0.11	620 ± 100	5.2
Sc	6.18 ± 0.14	39.3 ± 0.4	5.30 ± 0.08	4.12 ± 0.04	33.2 ± 0.4	5.05 ± 0.06
	6.3	38.6 ± 1.1	5.24 ± 0.14	3.91 ± 0.28	32.8 ± 1.7	5.2
Ta	435 ± 7	2.08 ± 0.09	1.44 ± 0.01	0.65 ± 0.04	799 ± 35	3.29 ± 0.06
	400	1.93 ± 0.07	1.23 ± 0.19	0.70 ± 0.05	790 ± 90	3.2
Tb	335 ± 35	2.73 ± 0.07	1.02 ± 0.05	0.51 ± 0.02	1.15 ± 0.04	0.75 ± 0.05
	340	2.69 ± 0.07	1.14 ± 0.10	0.49 ± 0.05	1.05 ± 0.09	0.82
Th	4.66 ± 0.13	24.7 ± 0.3	13.3 ± 0.2	7.52 ± 0.31	6.48 ± 0.08	23.5 ± 0.5
	4.5 ± 0.1	24.4 ± 0.3	12.4 ± 0.3	7.02 ± 0.48	6.04 ± 0.60	21.4
Yb	1.13 ± 0.03	7.56 ± 0.13	4.76 ± 0.16	1.90 ± 0.14	3.49 ± 0.05	3.73 ± 0.12
	1.1	7.68 ± 0.09	4.54 ± 0.86	1.89 ± 0.12	3.39 ± 0.08	3.7

注:1632a,1633a,NBS-278 分别为 NBS 标样煤、煤飞灰、黑曜岩,USGS BCR-1 为美国地标样玄武岩,IAEA SL-3 为 IAEA 标样湖底泥,GSD-12 为我国河底泥标样;元素含量单位没有统一归一;推荐值的出处太多,没有标明所引文献;表中元素对应的第 1 列为本实验室测定值,第 2 列为推荐值

4) 全部工作中使用的天平砝码是经过国家计量部门的标准砝码刻度过的,而国家标准砝码又是经过国际标准砝码传递过来的,其传递误差可以忽略,满足 ISO 定义 6)。

因此,本实验室建立的中子活化分析法满足了 ISO 对标准物质元素定值权威方法的定义,可以发展为 RM 痕量元素定值权威方法。表 3 中的结果显示:对典型的地质和岩石圈环境 RM 中的近 20 种元素,活化分析作为标准物质元素定值权威方法已经得到初步证实。

参 考 文 献

- 1 Trahery NM. NIST SRMs Catalog: NIST Special Publication 260. 1992 - 1993.
- 2 ISO. ISO Guide 30, 2nd Ed. Terms and Definitions Used in Connection With Reference Materials. 1981.
- 3 ISO. ISO Guide 35, 2nd Ed. Certification of Reference Materials——General and Statistical Principles. 1989. 12.
- 4 潘秀荣. 标准物质的溯源性. 第七次标准物质研讨会论文集. 承德. 1992.1.
- 5 Dybczynski R. Relative Accuracy, Precision and Frequency of Use of NAA and Other Techniques as Related by the Results of Some Recent IAEA Intercomparisons: IAEA-TECDOC-323. 1984.39.
- 6 Dybczynski R. NAA as Viewed From the Perspective of IAEA Intercomparison Tests. J Radioanal Chem, 1980, 60:45.
- 7 Gladney ES. Elemental Concentrations in NBS Biological and Environmental SRMs. Anal Chim Acta, 1980, 118:385.
- 8 Gills TE, Nuclear Methods——An Integral Part of the NBS Certification Program. Transactions 5th Int Conf Nucl Methods in Environm & Energy Res. Mayaguez, Puerto Rico, 1984, 161.
- 9 Ni Bangfa, Tian Weizhi. NAA of IAEA Lake Sediment RM SL-3 for 45 Elements. J Radioanal Nucl Chem, 1991, 151(2):159.
- 10 Simonits A, de Corte F, Hoste J. Single Comparator Methods in Reactor NAA. J Radioanal Nucl Chem, 1975, 24:31.
- 11 de Corte F, Simonits A. K_0 -measurement and Related Nuclear Data for Compilation for (n, γ) Reactor NAA. J Radioanal Nucl Chem, 1989, 133(1):43.
- 12 田伟之,汤锡松,方朝萌. 多元素堆中子活化分析中的单比较器法. 第一次全国活化分析会议论文集. 北京:原子能出版社,1981.3.
- 13 倪邦发,商卫红,孙用均. 单比较器 K_0 法中 K_0 值的测定及标准参考物质的分析. 核技术,1986, 6:41.
- 14 Tian Weizhi, Ni Bangfa. Further Study on Parametric Standardization In Reactor NAA. J Radioanal Nucl Chem, 1994, 179(1):119.
- 15 倪邦发. K_0 概念在 γ 能谱干扰校正中的应用. 原子能科学技术,1986,22(1):109.
- 16 Tian Weizhi, Ni Bangfa, Wang Pingsheng, et al. Parametric Normalization for Full-energy Peak Count Rates Obtained at Different Geometries. J Radioanal Nucl Chem, 1993, 170(1):27.
- 17 倪邦发. 一个 K_0 -相对法兼容的 NAA 软件. 第六届全国活化分析会议论文(摘要)集. 深圳大学, 1993.4.

NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS—A DEFINITIVE METHOD FOR MULTIELEMENT CERTIFICATIONS OF REFERENCE MATERIALS

Ni Bangfa Wang Pingsheng Tian Weizhi

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-50, Beijing, 102413)

ABSTRACT

The lack of definitive methods for trace element certifications is one of the major obstacles in the certifications of reference materials. The realization of fully parametric standardization in our lab makes for the first time it possible to make NAA (by our procedures) a definitive method for certifications of multielements, especially trace elements, in various RMs. As the first phase of the project, our NAA procedures have been proven to be qualified as a definitive method for the following 20 elements, Al, As, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Th, Yb in some typical geological and environmental reference materials.

Key words Neutron activation analysis Definitive method Reference materials

国家级优秀科技期刊(三等奖)

地矿部优秀科技期刊(一等奖)

中国科协优秀学术期刊(三等奖)

北京市优秀科技期刊(全优奖)

中文(化学类)核心期刊
CODEN: YACEDJ

《岩矿测试》

ISSN 0254-5357
CN 11-2131/TD

欢迎订阅 欢迎投稿 承接广告

《岩矿测试》杂志创刊以来,以报道与岩矿分析测试和分析科学相关的新技术、新方法、新理论和新设备等研究成果为主,同时传播和交流有关岩矿测试方面的实践经验。主要栏目有:研究报告、研究简报、实验技术、仪器研制、综述、新技术新知识介绍、问题讨论、经验介绍和科技信息等。适于地质、冶金、环保、石油、化工、煤炭等部门从事分析测试的科技工作者及大专院校分析化学专业的师生阅读。

《岩矿测试》为国内外公开发行人物,国内统一刊号 CN 11-2131/TD,国际标准刊号 ISSN 0254-5357,国际 CODEN 码 YACEDJ。国内邮发代号 2-313,国际书店发行代号 Q4089,广告经营许可证,京西工商广字 0037。本刊为季刊,1997 年定价 5 元/本,全年 20 元。漏订的读者可与编辑部直接联系。

《岩矿测试》编辑部地址:北京阜外百万庄路 26 号,中国地质科学院内,邮政编码:100037,电话:(010) 68311133—2181。