

铀浓缩工艺同位素控制分析方法的精确度试验与误差校正

郝学元, 杨树青

(中国核工业集团公司兰州浓缩铀公司, 甘肃 兰州 730065)

Precision and Accuracy Test and Error Correction of Measuring the Isotope Abundances for Uranium Enrichment Process Control

HAO Xue-yuan, YANG Shu-qing

(Lanzhou Uranium Enrichment company, Lanzhou 730065, China)

Abstract : In product line of uranium enrichment, online measurement equipments of the isotope abundance in uranium hexafluoride are equipped for the process control. The process demands that measurement results of the equipments have high reliability as well as quick and economic characteristics. But it is difficult that consideration is given to the both. Thus in the plant, it is needed to design a measurement method rationally that meets these demands. The design depends on tests on precision, accuracy and estimation of uncertainty. This paper discusses how to make tests on precision and accuracy of the online measure by mass spectrometer, by an actual example in the plant, and how to correct system error and how to estimate uncertainty of the method according to the tests.

Key words : uranium isotope; online measurement; tests on precision and accuracy

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-46-03

在铀浓缩工艺中,配有多点的 UF_6 中铀同位素的质谱在线控制分析系统。工艺系统对分析可靠性有较高的要求,但是困难在于,这一要求与在线例行分析所具有的时效性、经济性等特点有显著矛盾。这就需要通过方法试验准确评价不确定度,并给出合理且对每次分析结果可评价的分析方法。下面以工厂某点在线分析为例,进行说明和讨论。

1 不确定度的目标值

1.1 仪器和试剂

多工艺控制达到的精度范围为 0.000 01,因此,设定分析结果或方法的重复性 $I_r < 0.000 01$,随机不确定度小于 $\pm 0.000 005$,系统不确定度小于 $\pm 0.000 005$ 。

2 精密度试验

2.1 方法的测定次数

为保证置信区间和概率,一次例行分析需要一定平行测定次数(独立进样)的均值,这个次数 n 的确定根据所需的置信范围、方法或仪器的精度水平、结果的统计控制的需要和分析工作量及成本的合理性等因素综合考虑。取 $n=4$ 。

对一次分析结果(n 次测定的均值)而言,在 95%的置信概率时,重复性为:

$$I_r = 1.96 \sqrt{2} \sigma / \sqrt{n} = 2.83 \sigma / \sqrt{n} < 0.00001$$

式中, σ 为方法的总体标准偏差。当 $n=4$ 时, σ 的目标值为: $\sigma < 0.000 007$ 。

2.2 试验

选择一个工艺正常控制丰度水平的样品,按例行分析的条件,在一定周期内(一周多),分不同的熟练人员,进行 m 组的分析($m=6$),试验数据列于表 1。

2.3 方差分析

根据表 1 数据计算得出方差分析数据为:组内平均平方 1.318×10^{-12} , 自由度 18; 组间平均平方 1.588×10^{-12} , 自由度 5; 总和平均平方 1.377×10^{-12} , 自由度 23。

依据此进行变动性分析,利用 F 检验,

$$F = \frac{\text{组间平均平方}}{\text{组内平均平方}} = 1.20$$

由单侧 F 表,方差的自由度分别为 5、18 时,5%显著性水平的临界值为 2.77,表明组间无显著性差异,即说明不同操作者,在一定时期内不同次的分析结果无明显差别。

2.4 σ 估计

无论组间是否存在差异,都以总和平均平方作为方差的估值,即:

$$\hat{\sigma}^2 = 1.377 \times 10^{-12} \quad \hat{\sigma} = 1.2 \times 10^{-6}$$

由于无组间差异,故可取自由度 23,按 95%置信度的置信上限作为分析的总体标准偏差:

$$\sigma \approx 1.4 \hat{\sigma} = 1.7 \times 10^{-6} \quad RSD \approx 0.07\%$$

满足目标值。值得说明的是,若存在组间差异,则应加大试验量,否则 σ 的置信界将大打折扣。

3 准确度试验

3.1 系统偏差的检验

对表 1 中的试验样品,用更高等级的质谱计精确测定定值,将结果近似认为是真值 μ ,其值为:
 $\mu=0.002\ 559\ 0$ 。 \bar{R} 与 μ 比较,进行 u 检验,可以看出,存在显著差异,说明存在系统偏差。

3.2 系统偏差类型的检验

检验出存在偏差,并给出了一个偏差量,但尚不能确定这个量是否适用于其它丰度水平的样品,即不能判定偏差是固定的还是相对的。为此,除上述试验样外,又分析了两种不同丰度水平的已知样,这两种样品都是标准物质,分析结果列于表 2,表 2 中两个标样的测量次数都为 8。

表 2 中,试验标样 1 是分析方法中所使用的标准物质,即分析中样品对标准是完全同水平的,该样的试验目的是为了检验是否存在固定偏差。由于该样的丰度水平恰好为例行分析中的低限,可以作为试验的原点。对表 2 数据检验并讨论如下:

1) 对标样 1 而言,用 u 检验,证明了无显著性差异,结论为:无固定成分的偏差或可忽略。

2) 根据质谱学的有关记忆效应的理论,偏差应以标准的丰度水平 R_s 为零点,随着样品的丰度水平的增加而比例增加,若令 $(R_t - R_m) =$ 有以下关系:

$$(R_t - R_m) = \delta = k(R_m - R_s) \quad (1)$$

通过标样 1 的检验,已证实了零点的成立。再用其它的两个点对式(1)进行进一步验证。

以 δ 为 Y 变量, $(R_m - R_s)$ 为 X 变量,过零点拟合的线性方程为:

$$\hat{\delta} = 0.16 \times (R_m - R_s) \quad (2)$$

相关系数 $r=0.999\ 9$, 自由度为 1 时的 $r_{0.05}$ 的临界值 0.997, 故(1)式成立。故得出结论:系统偏差是相对的、且与分析理论相吻合。

3.3 偏差的校正

通过上节的检验可知,系统偏差的影响在一定丰度范围内不可忽略,因而需对例行样品的直接分析的结果 R_m 进行校正,校正量 δ 由(2)式获得,最终报出校正后的结果为 R_c 为:

$$R_c = R_m + \hat{\delta} = R_m + 0.16 \times (R_m - R_s)$$

式中, $R_s=0.002\ 534\ 2$ 。需要说明的是,使用(2)式是有条件的:一是要基于理论支持;二是不同点的精度水平相当。否则,置信度是不高的。

3.4 校正的误差估计

(2) 式中,斜率 k 的置信区间为:

$$k \pm t \cdot s_\delta / \sqrt{\sum x^2}, \quad \sum x^2 = 3.864 \times 10^{-7}$$

s_δ 为残差标准偏差,正是基于上节所说明的理由,其值按方法的标准偏差估计,需考虑的是,残差中,不仅有测量的精密性,同时也包括了两个标准的定值误差,但由于是同一系列的标准,其中的系统误差很大程度上是抵消的,总体给出高限的估值为 0.000 005。由于给出了明确的估值, t 取 2, 置信度 95%。最后,得:

$$k \pm \Delta k = 0.16 \pm 0.02$$

可以推出, δ 的不确定度为:

$$\Delta \delta \approx \pm \Delta k \cdot (R_m - R_s) = \pm 0.02 \times (R_m - R_s)$$

这是随 R_m 的变量,设例行分析中较为极端的情况 $R_m=0.002\ 63$, 则有: $\delta = \pm 0.000\ 002$, 表明校正带来的剩余系统不确定度小于 $\pm 0.000\ 002$ 。

表 1 精密度试验数据

\bar{R}	0.002 554 2	0.002 553 5	0.002 554 9	0.002 554 7	0.002 555 2	0.002 554 2
S	0.000 008 9	0.000 007 4	0.000 009 2	0.000 010 0	0.000 018 0	0.000 012 0

$$\bar{R}: 0.00255442 \quad S_R: 0.00000063$$

表 2 系统偏差试验数据

R	标样 1	试验样	标样 2
测量值 R_m	0.002 534 6	0.002 554 4	0.003 155 5
真值 R_t	0.002 534 2	0.002 559 0	0.003 253 8
偏差 ($R_m - R_t$)	0.000 000 4	- 0.000 004 6	- 0.000 098 3

4 结论

以 95%置信度一次例行分析结果为例:随机不确定度 $\pm 0.000\ 002$ 、系统不确定度 $\pm 0.000\ 002$ 、总的的不确定度 $\pm 0.000\ 004$ (不包括标准值的不确定度) 总的的不确定度 $\pm 0.000\ 009$ (包括标准值的不确定度时) 重复性 $I_r < 0.000\ 003$ 。为检验分析方法及分析结果的有效性:

(1) 对例行未知样品的分析,进行 σ 控制,在 $n=4$ 时,由 χ^2 分布计算的 95%置信度上界系数为 1.7,故由 σ 计算的 $\hat{\sigma}$ 相对值的控制上界约为 0.1%,由表 1 看出,这个值也是仪器正常波动的范围界,这也是取 4 次测定的主要原因之一。

(2) 用已经评价的已知样(表 1 中的样)作为质量控制样,在例行分析的运行过程中,每周加入一次分析,进行均值的 2σ 控制,即超出 $0.002\ 554\ 4 \pm 0.000\ 002$ 范围,则认为有系统性漂移,应重新测定校正系数。