

ICS 13.280
Z 33



中华人民共和国国家标准

GB ××××—××××
代替GB 12375—1990

水中氚的分析方法

Analytical method of tritium in water

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局
环 境 保 护 部

发布

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国放射性污染防治法》，加强环境质量管理，规范环境监测方法，制定本标准。

本标准规定了水中氚的分析方法。

本标准的技术内容采用原GB/T 12375-1990《水中氚的分析方法》、HJ/T168-2004《环境监测分析方法标准制订技术导则》、HJ/T61-2001《辐射环境监测技术规范》和JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》。

本标准与上述标准相比，主要变化如下：

- 将原标准的“电解浓缩”部分放入附录，正文以“直接测量”为主；
- 修改了“分析步骤”部分闪烁液的配制方法；
- “测量”章节增加了“淬灭校正方法”和“空白实验”的内容；
- 对原标准术语、单位、公式及文字表述进行了进一步规范。

自本标准实施之日起，GB 12375-1990《水中氚的分析方法》废止。

本标准的附录为标准的资料性附录。

本标准为指导性标准。

本标准由环境保护部核安全司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：浙江省辐射环境监测站、中国辐射防护研究院、中国核工业总公司。

本标准环境保护部 年 月 日批准。

本标准自 年 月 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水中氡的分析方法

1 适用范围

本标准规定了分析水中氡的方法。

本标准适用于测量环境水（江、河、湖水和井水等）中的氡。

2 原理

向含氡水样中依次加入少量的氢氧化钠和高锰酸钾，进行常压蒸馏。收集蒸馏液的中间部分，然后将一定量的蒸馏液与一定量的闪烁液混合，暗适应后用低本底液体闪烁谱仪测量样品的活性。如果需要，收集蒸馏液的中间部分可利用电解装置进行氡水的电解浓集，参见附录（资料性附录）。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。

3.1 高锰酸钾， KMnO_4 。

3.2 氢氧化钠， NaOH 。

3.3 甲苯， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 。

3.4 1, 4-[双-(5-苯基噁唑-2)]苯， $[\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHN}=\text{C}]_2\text{C}_6\text{H}_4$ ，简称 POPOP，闪烁纯。

3.5 2, 5-二苯基噁唑 $\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NCH}=\text{CC}_6\text{H}_5$ ，简称 PPO，闪烁纯。

3.6 TritonX-100（曲吹通 X-100）， $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 。

3.7 标准氡水，浓度和标准待测试样尽量相当，不准确度 $\leq\pm 3\%$ 。

3.8 无氡水，含氡浓度低于 0.1Bq/L 的深层地下水。

4 仪器和设备

4.1 低本底液体闪烁谱仪，计数效率大于 15%，本底小于 2 计数/min。

4.2 分析天平，感量 0.1mg ，量程大于 10g 。

4.3 蒸馏瓶， 500mL 。

4.4 蛇形冷凝管， 250cm 。

4.5 磨口塞玻璃瓶或塑料瓶， 500mL 。

4.6 容量瓶， 250mL ， 500mL ， 1000mL 。

4.7 样品瓶，低钾玻璃瓶、聚乙烯、聚四氟乙烯或石英瓶， 20mL 。

4.8 电导率计，测量范围 $0\text{-}20\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

5 分析步骤

5.1 蒸馏

5.1.1 取 300mL 水样，放入蒸馏瓶（4.3）中，然后向蒸馏瓶中加入 0.3g 高锰酸钾（3.1）和 1.5g 氢氧化钠（3.2）。盖好磨口玻璃塞子，并装好蛇形冷凝管（4.4），待用。

5.1.2 加热蒸馏，将开始蒸出的 $50\text{-}100\text{mL}$ 蒸馏液弃去，然后收集中间的约 100mL 蒸馏液收集于磨口塞玻璃瓶或塑料瓶（4.5）中准备用于样品测量，其余舍弃。

5.1.3 对于需要进行电解浓集预处理的水样，将开始蒸出的 $15\text{-}20\text{mL}$ 蒸馏液弃去，然后收集中间的约 250mL 蒸馏液于玻璃瓶或塑料瓶（4.5）中用于电解浓集，其余舍弃。样品的电解浓集参见附录 A（资

料性附录)。

5.1.4 用电导率仪(4.8)测定蒸馏液的电导率 $\leq 5 \mu S \cdot cm^{-1}$ 。如果电导率 $\geq 5 \mu S \cdot cm^{-1}$ ，水样应重新蒸馏。

5.2 制备试样

5.2.1 配制或准备闪烁液

配制闪烁液，将 7.00gPPO (3.5) 和 0.35gPOPOP (3.4)，放入 1000mL 容量瓶(4.6)中，用 1 份曲吹通 X-100 (3.6) 与 2 份甲苯(3.3)的比例适量配制的溶剂溶解并稀释至刻度。摇荡混合均匀后倒入棕色瓶内保存，备用。

使用市场上可以购到的商品闪烁液，应尽量选用低毒性、高闪点、溶解性好的安全高效产品。用户有责任检验每一种替代闪烁液的可接受性，并了解该商品闪烁液的性能与最佳使用条件。

5.2.2 制备本底试样

将无氡水按 5.1 步骤进行蒸馏，取其蒸馏液 8.00mL 放入 20mL 样品计数瓶中，再加入 12.00mL 闪烁液(5.2.1)，旋紧瓶盖，振荡混合均匀后保存备用。

5.2.3 制备待测试样

取 8.00mL 蒸馏液(5.1.2 或 5.1.3) 和 12.00mL 闪烁液(5.2.1)，放入 20mL 样品计数瓶中，旋紧瓶盖，振荡混合均匀后保存备用。

5.2.4 制备标准试样

取 8.00mL 氡标准溶液水(3.7) 和 12.00mL 闪烁液(5.2.1)，放入到 20mL 样品计数瓶中，旋紧瓶盖，振荡混合均匀后保存备用。

6 测量

把制备好的试样，包括本底试样(5.2.2)，待测试样(5.2.3) 和标准试样(5.2.4)，同时放入低本底液体闪烁谱仪(4.1)的样品室中，避光 12 小时以上。

6.1 仪器准备

调试仪器使之达到正常工作状态。仔细选择并确定氡测量的能量道宽，使仪器的测量道对所测氡样品的灵敏度优值达到最大。

6.2 测定本底计数率

在选定氡测量道内，对制备的本底试样以确定的计数时间间隔进行计数。对于环境低水平样品测量，本底试样的计数时间至少应大于 1000min。

6.3 测定仪器效率

6.3.1 选用一确定计数时间间隔，在氡测量道，对标准试样进行计数，求出标准试样的计数率，然后用下式计算仪器的计数效率：

$$E = \frac{N_d - N_b}{D} \dots\dots\dots (1)$$

式中： E ——仪器的计数效率，(计数/min) / (衰变/min)；

N_d ——标准试样计数率，计数/min；

N_b ——本底试样计数率，计数/min；

D ——加入到标准试样中氡的衰变数，衰变/min。

6.3.2 样品闪烁液混合物中的淬灭可能导致计数效率的降低。利用内标准法或外标准道比法可以进行淬灭校正。由于某些商品乳化闪烁液的溶剂能缓慢地透过聚乙烯瓶壁蒸发，这类闪烁液只有使用玻璃瓶才能利用外标准道比法进行淬灭校正。

6.4 测量样品

选用一确定的计数时间间隔，对待测样品进行计数或若干次的循环计数。计数时间应足够长以保

证样品计数的统计涨落能满足测量要求。

6.5 空白试验

每当更换试剂时，应进行空白试验；每批样品分析时，应进行空白试验；应定期进行空白试验。

6.6 防止交叉污染

在操作过程中，例如制备试样、蒸馏等每一可能引起样品间交叉污染的步骤中，要注意避免交叉污染。操作要按先低水平，后高水平顺序进行。

7 分析结果的计算

计算水中氚的放射性浓度公式为

式中：A：水中氚的活度浓度，Bq/L；

$$A = \frac{N_g - N_b}{K_i V_m E} \quad (2)$$

N_g ：待测试样的总计数率，计数/分；

N_b ：本底试样的计数率，计数/分；

V_m ：测量时所用样品的体积，ml；

E：仪器对氚的计数效率（计数/分/（衰变/分），%）；

K：单位换算系数， 6.00×10^{-2} （1 衰变/分）/（Bq/l）。

8 误差

分析结果的相对标准误差由下式确定：

$$\sigma_m = \left[\frac{1}{N_s^2} \left(\frac{N_b + N_s}{t_s} + \frac{N_b}{t_b} + \sigma_e^2 \right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

式中： σ_m ：分析结果的相对标准偏差，%；

N_s ：待测试样的净计数率，计数/min；

N_b ：本底试样的计数率，计数/min；

t_s ：待测试样的计数时间，min；

t_b ：本底试样的计数时间，min；

σ_e ：仪器对氚的计数效率的标准偏差。

附录

(资料性附录)

水样的电解浓集预处理

A1 主体内容与适用范围

本附录是分析步骤 5.1.3 的补充，它给出了使用电解浓集装置对低水平环境水样进行电解浓集预处理，分析水中氚的方法。

本附录适用于氚活度浓度低的环境水样预处理，电解浓集后的制样、测量仍按分析步骤 5.2 及后续规范要求进行。

电解浓缩回收率 R_e 与电解槽的电极材料，电解质，冷却水温度，电流密度，体积浓缩倍数以及电解方式等有关。如果上述条件有任何一个发生了改变，则原来的 R_e 和 β 值不能再使用，这时应该用标准氚水，按电解步骤进行电解，重新确定新的参数 R_e 和 β 值。

A2 碱式电解浓集

调节阳极位置，将 250mL 蒸馏液 (5.1.2)，放入电解槽中，并加入 2.5g 氢氧化钠。将电解槽放入冷却水箱，通自来水冷却，然后链接线路，接通电源，进行电解，是电解后剩下的液体体积为 8mL。电解结束后，向电解槽缓慢地通入二氧化碳 20min。

把称重过的收集瓶，放入液氮中冷却 5min 后，将其与放在井形电炉中的电解槽链接。然后打开收集瓶上的阀门，抽真空，并同时给电解槽加热，温度控制在 100℃ 以内，冷凝蒸馏 30min。再次称重收集瓶，确定其蒸馏液净重。

A3 固体聚合膜氚水电解 (SPE) 浓集

打开 SPE 电解浓集系统最下端的放水开关，将电解装置中的两个储液瓶中保存的清晰二次蒸馏水或去离子水排出，分别用洗耳球将残存在两个储液瓶中的水排尽。关闭放水开关，量取 250mL 蒸馏液倒入电解浓集装置的储液瓶中，盖好上盖，使整个系统保持密封。接通电解电源，记录电解开始时间，冷却温度， H_2 产生量。当电解液的液面降到 SPE 电解池上方 2 储液瓶底输液管的交汇点时，电解结束，关闭电源，记录电解停止时间。

待整个电解系统完全冷却至室温并放置一段时间后，打开下端阀门，将每个电解单元存留的浓集液完全排出，收集至已称重过的样品计数瓶中。再次称重样品计数瓶，确定其浓集液的净重。

用无氚二次蒸馏水或去离子水，倒入电解装置的储液瓶中，清洗 1~2 次。注意在任何时候都要使电解系统保持有水状态。

A4 分析结果的计算

计算水中氚的活度浓度公式为

式中：A：水中氚的放射性浓度，Bq/l；

$$A = \frac{V_f(N_g - N_b)}{KV_i V_m R_e E} \quad (2)$$

V_i ：电解浓集前水样的体积，ml；

V_f ：电解浓集后水样的体积，ml；

V_m ：测量时所用样品的体积，ml；

E：仪器对氚的计数效率（计数/min/（衰变/min），%；

N_g ：待测试样的总计数率，计数/min；

K：单位换算系数， 6.00×10^{-2} （1 衰变/min）/（Bq/l）；

R_e ：电解浓缩回收率；

N_b ：本底试样的计数率，计数/min。

A5 误差

分析结果的相对标准误差由下式确定：

$$\sigma_m = \left[\frac{1}{N_s^2} \left(\frac{N_b + N_s}{t_s} + \frac{N_b}{t_b} + \sigma_{Re}^2 + \sigma_e^2 \right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

式中： σ_m ：分析结果的相对标准偏差，%；

N_s ：待测试样的净计数率，计数/分；

N_b ：本底试样的计数率，计数/分；

t_s ：待测试样的计数时间，min；

t_b ：本底试样的计数时间，min；

σ_{Re} ：电解浓缩系统的浓度浓集因子的标准偏差；

σ_e ：仪器对氡的计数效率的标准偏差。