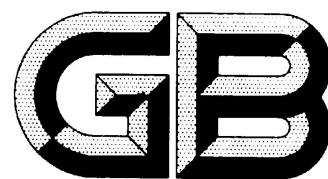


附件 2



中华人民共和国国家标准

GB□□□□-20□□

---

# 水中 $^{14}\text{C}$ 分析方法

## —湿法氧化法

Analytical method of  $^{14}\text{C}$  in water

—Wet oxidation method

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

---

国家质量监督检验检疫总局  
环 境 保 护 部

发布

# 目 录

前 言.....	7
1 适用范围.....	8
2 规范性引用文件.....	8
3 方法原理.....	8
4 试剂和材料.....	8
5 仪器和设备.....	9
6 干扰及消除.....	10
7 样品采集与保存.....	10
8 分析步骤.....	10
9 测量与数据处理.....	10
10 不确定度分析.....	11
11 精密度和准确度.....	12
附录 A 方法的探测限（资料性附录）.....	13

## 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》，保护环境，保障人体健康，规范水中  $^{14}\text{C}$  的分析方法，制定本标准。

本标准规定了水中  $^{14}\text{C}$  湿法氧化—液体闪烁计数器测定的分析方法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准为指导性标准。

本标准由环境保护部科技标准司、核设施安全监管司组织制订。

本标准主要起草单位：环境保护部核与辐射安全中心、中核核电运行管理有限公司。

本标准由环境保护部 2000 年 00 月 00 日批准。

本标准自 2000 年 00 月 00 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 水中 $^{14}\text{C}$ 分析方法—湿法氧化法

## 1 适用范围

本标准规定了水中  $^{14}\text{C}$  的湿法氧化—液体闪烁计数器测定分析方法。

本标准规定的分析方法适用于核设施液态流出物中  $^{14}\text{C}$  的测定。环境水体中  $^{14}\text{C}$  分析可参考使用。

本方法的最小可探测限：1.0Bq/L。

## 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

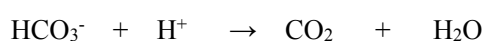
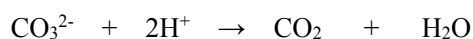
## 3 方法原理

### 3.1 方法原理

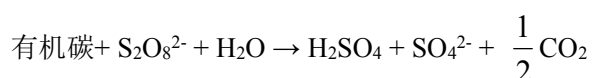
通过酸解洗气、加过硫酸盐氧化剂（根据需要，也可适当增加催化剂）对样品进行处理，将样品中所含的无机碳和有机碳转化为二氧化碳，通过载气（氮气）吹扫后用无机碱液或有机碱液吸收。吸收液加闪烁液制样后，在液体闪烁计数器上进行  $^{14}\text{C}$  的活度测量。

### 3.2 二氧化碳气体的转化

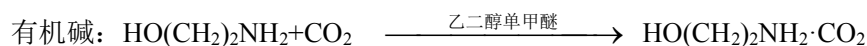
无机碳转化为二氧化碳：



有机碳转化为二氧化碳：



### 3.3 二氧化碳气体的吸收



## 4 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

- 4.1 过硫酸钠溶液：100g/L。
- 4.2 酸溶液：5% V/V 磷酸。
- 4.3 二氧化碳吸收剂：1mol/L 氢氧化钠溶液或有机碱。有机碱是较为高效的 CO<sub>2</sub> 吸收剂，市售的 Carbo-Sorb®E、Optisorb“1”和“Carbamate-1 等均与 LSC 闪烁液兼容，其中 10ml 的 Carbo-Sorb®E 可以吸收大约 58mmol 的 CO<sub>2</sub>。
- 4.4 <sup>14</sup>C 标准：<sup>14</sup>C 正十六烷或 Na<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub>。
- 4.5 <sup>14</sup>C 系列淬灭标准源：CCl<sub>4</sub> 作为淬灭剂。化学淬灭多用 CCl<sub>4</sub>、丙酮、氯仿或硝基甲烷作为淬灭剂。
- 4.6 闪烁液。

## 5 仪器和设备

5.1 样品制备装置如图 1 所示。此外，TOC 分析仪通常也可用作样品制备装置。

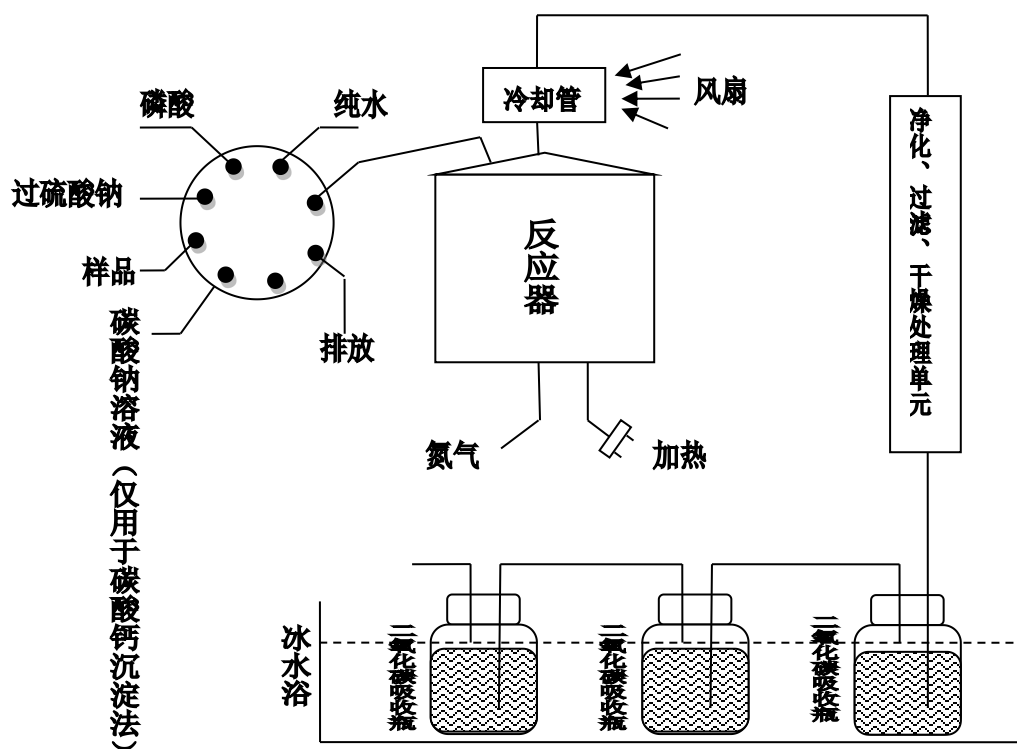


图 1 湿法氧化法样品制备装置示意图

- 5.2 分析天平：精度为 0.1mg。
- 5.3 棕色试剂瓶：保存样品溶液，使用前需在 400°C 下烘干。
- 5.4 移液器：1ml、5ml 刻度移液器。
- 5.5 高纯氮气：纯度大于等于 99.99%。
- 5.6 液闪计数瓶：20ml 低钾玻璃瓶。
- 5.7 低本底液体闪烁计数器：本底小于 20cpm。
- 5.8 采样容器：玻璃容器或塑料容器。

## 6 干扰及消除

- 6.1 玻璃容器在第一次使用前，应洗净、烘干。
- 6.2 塑料容器（尤其是新容器）应注入蒸馏水放置一段时间或在水中煮沸后使用。
- 6.3 如果样品中存在悬浮物，则应进行过滤（0.45 $\mu\text{m}$  滤膜），取用滤出液。

## 7 样品采集与保存

- 7.1 采集的样品应避光密封保存在预先洗净烘干的采样容器中，采样容器要完全充满，不留气泡。
- 7.2 采集完的样品须在短时间内完成分析测量过程，尽可能在 24h 内测定。

## 8 分析步骤

- 8.1 检查样品制备装置及其气密性。
- 8.2 用纯水对样品制备装置进行清洗，排出清洗液。
- 8.3 在二氧化碳吸收瓶中共加入无机碱溶液或有机碱 20 ml ( $V_1$ )。
- 8.4 通入氮气，以将反应产生的二氧化碳载带到二氧化碳吸收瓶中。
- 8.5 将体积为 60 ml ( $V_2$ )的水样加入到反应器中。
- 8.6 分别加入 20ml 磷酸溶液（4.2）和 20ml 过硫酸钠溶液（4.1）到反应器中。
- 8.7 将反应器加热并控制温度在  $95\pm 3^\circ\text{C}$ ，保持反应时间 30 分钟。
- 8.8 反应过程中产生的二氧化碳气体经净化、干燥处理后进入到二氧化碳吸收瓶中。
- 8.9 将已吸收二氧化碳的吸收液均匀混合，并移取 8ml ( $V_3$ )至液闪计数瓶，再加 12ml 闪烁液后，旋紧瓶盖、摇匀、避光保存<sup>1</sup>。
- 8.10 用已知活度浓度的标准源作为样品，按上述 8.1~8.9 的方法和步骤，制备标定试样。
- 8.11 将空白水样，按上述 8.1~8.9 的方法和步骤，制备空白试样。

## 9 测量与数据处理

### 9.1 测量

将制备好的试样[包括待测试样（8.1~8.9），标定试样（8.10）、空白试样（8.11）]在低本底液体闪烁计数器中依次分别测量，并保证所有样品的测量时间一致。

### 9.2 转化-吸收联合效率( $\xi$ )

根据标定试样的计数率、制定标定试样的活度浓度等，计算转化-吸收联合效率：

$$\xi = \frac{N_s - N_b}{V_3 \cdot E_s} \cdot \frac{V_1}{V_2 \cdot C}$$

式中： $\xi$ —转化-吸收联合效率

<sup>1</sup>对于样品和闪烁液的配比，本标准推荐但不限定该比值为 8: 12，应注意包括试剂本底、空白试样、标定试样、标准试样和待测样品的配制都必须采用统一的比例。

$N_s$ —标定试样的计数率, cps;  
 $N_b$ —空白试样的计数率, cps;  
 $V_3$ —液闪计数瓶中所加样品的体积, ml (本标准取 8ml);  
 $E_s$ —标定试样的探测效率, %;  
 $V_1$ —二氧化碳吸收液总体积, ml;  
 $V_2$ —制备标定试样所用源的体积, ml;  
 $C$ —制备标定试样所用源的活度浓度, Bq/ml。

9.3 计算水中  $^{14}\text{C}$  的放射性活度浓度的公式为:

$$A = \frac{K \cdot V_1 \cdot (N_\lambda - N_b)}{V_3 \cdot V_\lambda \cdot \xi \cdot E_\lambda}$$

式中:  $A$ —待测水样的活度浓度, Bq/L;  
 $K$ —单位换算系数, 1000ml/L;  
 $V_1$ —二氧化碳吸收液总体积, ml;  
 $V_3$ —液闪计数瓶中所加样品的体积, ml (本标准推荐 8ml);  
 $N_\lambda$ —待测试样的计数率, cps;  
 $N_b$ —空白试样的计数率, cps;  
 $E_\lambda$ —待测试样探测效率, %;  
 $\xi$ —转化-吸收联合效率;  
 $V_\lambda$ —制备待测试样所用样品的体积, ml。

## 10 不确定度分析

本标准根据 JJF 1059.1-2012 对湿法氧化法测定水中  $^{14}\text{C}$  的不确定度进行分析。

根据 9.2 和 9.3 的计算公式, 用  $u(A)$ 、 $u_{\text{rel}}(A)$  分别表示  $A$  的标准不确定度和相对标准不确定度:

$$u_{\text{rel}}^2(A) = u_{\text{rel}}^2(V_\lambda) + u_{\text{rel}}^2(\xi) + u_{\text{rel}}^2(E_\lambda) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(N_\lambda - N_b)$$

其中

$$\begin{aligned}
 u_{\text{rel}}^2(\xi) &= u_{\text{rel}}^2(N_s - N_b) + u_{\text{rel}}^2(E_s) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(C) \\
 &= (u^2(N_s) + u^2(N_b)) / (N_s - N_b)^2 + u_{\text{rel}}^2(E_s) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(C) \\
 &= (N_s/T + N_b/T) / (N_s - N_b)^2 + u_{\text{rel}}^2(E_s) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(C)
 \end{aligned}$$

$$u_{\text{rel}}^2(N_\lambda - N_b) = (u^2(N_\lambda) + u^2(N_b)) / (N_\lambda - N_b)^2 = (N_\lambda/T + N_b/T) / (N_\lambda - N_b)^2$$

其次,  $u_{\text{rel}}^2(E_\lambda)$  和  $u_{\text{rel}}^2(E_s)$  的计算应根据淬灭校正曲线的拟合情况、标准物质的不确定度等因素加以评定。

## 11 精密度和准确度

$^{14}\text{C}$  活度浓度为 14.2Bq/L 的水样, 重复性限为 2.98 Bq/L, 再现性限为 3.22 Bq/L。

$^{14}\text{C}$  活度浓度为 142.9Bq/L 的水样, 重复性限为 15.91Bq/L, 再现性限为 25.95Bq/L。

$^{14}\text{C}$  活度浓度为 1226.8Bq/L 的水样, 重复性限为 68.04Bq/L, 再现性限为 195.55Bq/L。

$^{14}\text{C}$  活度浓度分别为 10Bq/L、100Bq/L 和 1000Bq/L 时, 各实验室试验数据的总平均值与参考值的相对误差均不超过 3.5%。



## 附录 A 方法的探测限

(资料性附录)

计算探测限公式为:

$$LLD \approx \frac{2K\sqrt{(2n_b \cdot T)}}{\eta \cdot \varepsilon \cdot 60 \cdot T \cdot E \cdot \kappa \cdot V} = 0.822 \text{ (Bq/L)}$$

式中, LLD: 探测限 (Bq/L)

K: 置信系数(1.96, 即 95%的置信度)

$n_b$ : 空白试样计数率 (3.95 cpm)

T: 待测样品和空白试样测量时间 (90min)

$\eta$ : 二氧化碳转化率(0.94)

$\varepsilon$ : 二氧化碳捕集效率 (0.673)

E: 探测效率(0.66)

$\kappa$ : 淬灭系数(0.942) (1mol/L 氢氧化钠吸收液吸收)

V: 进样样品体积 (0.06L)