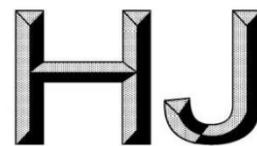


附件2



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ□□□-202□

废水中钍-230 分析方法

阴离子交换分离 α 能谱法

Analytical method of thorium-230 in waste water

—Anion exchange separation and alpha spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生 态 环 境 部 发 布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品采集和保存	2
7 分析步骤	2
8 空白实验	3
9 仪器刻度	3
10 计算	3
11 准确度	4
12 质量控制	5
13 废物处理	5
14 注意事项	5
附录 A（资料性附录） 探测下限和不确定度	6
附录 B（资料性附录） 仪器设备图	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国放射性污染防治法》和《中华人民共和国核安全法》，保护环境，保障人体健康，规范环境监测方法，制定本标准。

本标准规定了阴离子交换树脂分离 α 能谱法测定废水样品中钷-230 活度浓度的方法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由生态环境部辐射源安全监管司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国辐射防护研究院。

本标准验证单位：中国原子能科学研究院、生态环境部核与辐射安全中心、核工业北京化工冶金研究院、核工业北京地质研究院、国家卫生健康委职业安全卫生研究中心和中国辐射防护研究院。

本标准由生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

废水中钷-230 分析方法 阴离子交换分离 α 能谱法

警告：本标准应用到硝酸、盐酸、硫酸、氢氧化铵、以及微量放射性物质，为避免强酸强碱腐蚀和放射性损害，建议做好个人防护，在通风橱内操作。根据本标准进行的分析和测量必须由经过适当培训的人员来操作。

1 适用范围

本标准规定了测定废水中钷-230 的阴离子交换分离- α 能谱法。

本标准适用于废水中钷-230 活度浓度的分析和测量，环境水样可参照执行。

典型条件下，方法的探测下限可达 8.54×10^{-4} Bq/L。具体内容参见附录 A。

2 规范性引用文件

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

GB 8999	电离辐射监测质量保证通用要求
GB/T 16141	放射性核素的 α 能谱分析方法
HJ 61	辐射环境监测技术规范

3 方法原理

废水样品中加入已知活度的钷-229 示踪剂，经预处理后制成 7.5 mol/L 的硝酸样品溶液。用阴离子交换树脂吸附钷，硝酸溶液淋洗进一步纯化钷，盐酸溶液解吸钷。解吸液蒸干，在硫酸-硫酸铵混合溶液体系中电沉积制源，用低本底 α 谱仪测量钷-229 和钷-230 的计数，计算样品中钷-230 的活度浓度。

4 试剂和材料

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 硝酸：质量分数为 65.0%~68.0%。
- 4.2 盐酸：质量分数为 36.0%~38.0%。
- 4.3 硫酸：质量分数为 95.0%~98.0%。
- 4.4 氢氧化铵：质量分数为 25.0%~28.0%。
- 4.5 无水乙醇：质量分数不低于 99.5%。
- 4.6 过氧化氢：质量分数不低于 30.0%。
- 4.7 硝酸溶液：浓度 7.5 mol/L。
- 4.8 硝酸溶液：浓度 0.1 mol/L。
- 4.9 盐酸溶液：浓度 9 mol/L。
- 4.10 三氯化铁： $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，含量不低于 99.0%。

4.11 三氯化铁溶液：50 mg/mL。

称取 24.2 g 三氯化铁（4.10），用硝酸（4.8）溶解后定容至 100 mL。

4.12 精密 pH 试纸：测量范围为 pH=0.5~5.0。

4.13 广泛 pH 试纸：测量范围为 pH=1~14。

4.14 钍-229标准溶液：不确定度 ≤3%。

4.15 201×7（717）型强碱性阴离子交换树脂，粒径为 75 目~200 目。

4.15.1 离子交换树脂柱的处理：称取一定量的 201×7（717）型阴离子交换树脂，用无水乙醇（4.5）浸泡 24 h，不断搅拌，用水悬浮法除去悬浮的细粉后，用硝酸（4.8）浸泡，贮存在玻璃瓶中备用。

4.15.2 离子交换树脂柱的装柱：用湿法将离子交换树脂自然下沉装入树脂柱中，树脂柱的上下两端用少量聚四氟乙烯棉堵塞，床高 150 mm。用 20 mL 盐酸（4.9）淋洗装好的树脂柱，然后用 30 mL 硝酸（4.7）淋洗后备用。

4.15.3 离子交换树脂的再生：依次用 30 mL 盐酸（4.9）、30 mL 去离子水或蒸馏水、30 mL 硝酸（4.7）以 0.5 mL/min 流速通过交换柱后备用。

5 仪器和设备

5.1 低本底 α 谱仪： α 谱仪在钍-230 相应道区本底应不大于 0.2 计数/小时，钍-230 特征道区探测效率应不小于 20%。

5.2 分析天平：分度值优于 0.1 mg。

5.3 离心机：最大转速不小于 5000 r/min。

5.4 树脂交换柱：见附录 B（资料性附录）B.1，树脂填充后的有效尺寸为 $\Phi 8 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 。

5.5 电沉积槽：见附录 B（资料性附录）B.2。

5.6 电沉积装置：包括直流稳压电源、铂电极、不锈钢片（有效直径 8~25 mm，镜面不锈钢材质），见附录 B（资料性附录）B.3。

6 样品采集和保存

按照 HJ 61 中的相关规定进行样品的采集与保存。

7 分析步骤

7.1 样品预处理

小体积废水样品：取 1 mL~100 mL 酸化后水样，加入定量的钍-229 标准溶液（4.14）作为示踪剂，搅拌均匀。加入硝酸（4.1）将样品制备成 7.5 mol/L 的硝酸体系溶液，备用。

大体积废水样品：取 100 mL~5 L 酸化后水样，加入定量的钍-229 标准溶液（4.14）作为示踪剂，搅拌均匀。加入 2 mL 三氯化铁溶液（4.11），边搅拌边加入氢氧化铵（4.4），调节 pH 值至 8~9，间隔搅拌数次，沉淀静置 12 h 以上。用虹吸法吸去上层清液，离心，收集沉淀。缓慢滴加硝酸（4.1）至沉淀恰好完全溶解，将溶液调至 7.5 mol/L 硝酸体系。过滤，用硝酸（4.7）冲洗离心杯和滤纸，合并滤液，备用。

7.2 分离纯化

将预处理后的样品溶液(7.1)以 0.5 mL/min 的流速通过装好的树脂交换柱,分别用 70 mL 硝酸(4.7)洗涤交换柱两次,用 70 mL 盐酸(4.9)解吸钍,解吸液收集在 100 mL 烧杯中。淋洗和解吸的流速均为 0.5 mL/min。

7.3 电沉积制源与测量

7.3.1 在解吸液(7.2)中加入 0.5 mL 硫酸(4.3),在电热板上蒸至近干,冷却后加入几滴过氧化氢(4.6),蒸干。依次用 10 mL 蒸馏水或去离子水、0.5 mL 硫酸(4.3)溶解残渣,用氢氧化铵(4.4)调节 pH 至 2.2,备用。

7.3.2 将 7.3.1 的溶液转移至电沉积槽(5.9)中,用 5 mL 蒸馏水或去离子水洗涤烧杯,洗涤液转移至电沉积槽(5.9)中。将电沉积槽置于冷水浴中,在极间距离为 3~5 mm、电流密度为 450~800 mA/cm² 的条件下,电沉积 2 h,终止前加入 2 mL 氢氧化铵(4.4),继续电沉积 2 min,断开电源。取出不锈钢片,依次用去离子水和无水乙醇(4.5)冲洗,晾干。

7.3.3 将不锈钢片(7.3.2)在低本底 α 谱仪(5.1)中测量,记录示踪剂钍-229和待测核素钍-230的计数和测量时间。样品测量后应立即测量试剂空白值和仪器本底值。

8 空白实验

分别量取与样品量一致的去离子水五份,用硝酸(4.1)酸化至 pH<2。空白实验样品中不加入钍-229示踪剂,其余步骤按本标准 7.1~7.3 执行,采用与样品相同的条件测量空白样品的计数率。计算空白样品计数率的平均值和标准偏差,保证空白样品计数率与本底计数率在 95% 的置信水平下无显著性差异。

9 仪器刻度

按照 GB/T 16141 中的相关内容进行低本底 α 谱仪的能量刻度和效率刻度。

10 计算

10.1 结果计算

废水样品中钍-230 的放射性活度浓度按照公式(1)计算:

$$C_{230Th} = C_{229Th} \times V_{229Th} \times \frac{N_{230Th} - N_{b(230Th)}}{(N_{229Th} - N_{b(229Th)}) \times V} \quad (1)$$

式中:

C_{230Th} ——废水样品中钍-230的活度浓度, Bq/L;

C_{229Th} ——加入示踪剂钍-229的活度浓度, Bq/mL;

- $V_{229_{T_k}}$ ——加入示踪剂钷-229的体积，mL；
 $N_{230_{T_k}}$ ——钷-230峰位对应感兴趣区内的计数；
 $N_{b(230_{T_k})}$ ——钷-230峰位对应感兴趣区内的本底计数；
 $N_{229_{T_k}}$ ——钷-229峰位对应感兴趣区内的计数；
 $N_{b(229_{T_k})}$ ——钷-229峰位对应感兴趣区内的本底计数；
 V ——分析样品所用的体积，L。

10.2 探测下限

当样品测量时间与本底测量时间相等时，探测下限按照公式（2）计算：

$$LLD = \frac{4.65 \times \sqrt{\frac{n_b}{t_b} + \frac{2.71}{t_b}}}{E \times Y \times V} \quad (2)$$

式中：

- LLD ——钷-230的探测下限，Bq/L；
 E ——低本底 α 谱仪对钷-230探测效率；
 Y ——全程放化回收率；
 V ——所用测样品的体积，L；
 n_b ——本底计数率，cps；
 t_b ——本底测量时间，s；
 V ——分析样品所用的体积，L。

10.3 全程放化回收率

钷的全程放化回收率按公式（3）计算：

$$Y = \frac{A_1}{A_0} \quad (3)$$

式中：

- A_1 ——测量镀片中钷-229的活度，Bq；
 A_0 ——样品中加入的钷-229的活度，Bq。

11 准确度

11.1 精密度

六家实验室对活度浓度分别为 0.0535 Bq/L、0.107 Bq/L 和 10.7 Bq/L 的钷-230 标准样品进行了测定：

- 实验室内相对标准偏差分别为：3.6%~6.7%，2.1%~7.2%，1.3%~6.6%；
 实验室间相对标准偏差分别为：12.1%，9.2%，7.6%；
 重复性限分别为：0.0065 Bq/L、0.014 Bq/L、1.11 Bq/L；
 再现性限分别为：0.0190 Bq/L、0.030 Bq/L、2.45 Bq/L。

11.2 正确度

六家实验室对活度浓度分别为 0.0535 Bq/L、0.107 Bq/L 和 10.7 Bq/L 的钷-230 标准样品进行了测定：

相对误差分别为：3.9%~21.1%，0~18.7%，0.9%~14.0%；

相对误差最终值分别为：8.9%±14.2%，5.8%±13.6%，5.6%±9.0%。

12 质量控制

按照 GB 8999 的相关内容对计量器具、样品采集及分析测量过程中的质量控制。

13 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，并按规定由有资质的单位集中处理。

14 注意事项

14.1 在使用氢氧化铁沉淀浓集时，应多次搅拌沉淀促使共沉淀完全，每 20 分钟搅拌一次，建议搅拌次数大于 5 次。也可以使用磁力搅拌器，在保证溶液不飞溅的转速下搅拌 1 个小时。之后将沉淀静置大于 12 小时。

14.2 对于沉淀量大的样品，离心后可使用蒸馏水清洗沉淀两次。

14.3 对于铀含量高的样品，可将 7.5 mol/L 的硝酸淋洗液体积扩大到 210 mL（70 mL×3 次）。

附 录 A
(资料性附录)
探测下限和不确定度

A.1 探测下限

按照探测器直径为 600 mm，探测效率为 0.222，本底计数率为 5.79×10^{-5} cps，全程放大回收率为 80% 计算，探测下限典型值见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 探测下限典型值（不同样品体积）

本底计数率 (cps)	探测效率	测量时间 (s)	样品体积 (L)	探测下限 (Bq/L)
5.79×10^{-5}	0.222	86400	0.01	8.54×10^{-2}
			0.05	1.71×10^{-2}
			0.10	8.54×10^{-3}
			0.50	1.71×10^{-3}
			1.00	8.54×10^{-4}
			2.00	4.27×10^{-4}
			5.00	1.71×10^{-4}

表 A.2 探测下限典型值（不同测量时间）

本底计数率 (cps)	探测效率	样品体积 (L)	测量时间 (s)	探测下限 (Bq/L)
5.79×10^{-5}	0.222	1	3×3600	3.33×10^{-3}
			6×3600	2.06×10^{-3}
			9×3600	1.58×10^{-3}
			12×3600	1.31×10^{-3}
			15×3600	1.14×10^{-3}
			18×3600	1.02×10^{-3}
			21×3600	9.26×10^{-4}
			24×3600	8.54×10^{-4}

A.2 不确定度

根据计算公式，不确定度分量包括钷-230 计数的不确定度 u_1 、钷-229 示踪剂计数的不确定度 u_2 、样品中加入的示踪剂活度的不确定度 u_3 、样品取样量的不确定度 u_4 。合成标准

不确定度 u 按照公式 (A.1) 计算:

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} \quad (\text{A.1})$$

其中, 钷-230 计数的不确定度 u_1 按照公式 (A.2) 计算:

$$u_1 = \frac{\sqrt{\frac{N_0 + N_b}{t_0^2 + t_b^2}}}{\frac{N_0}{t_0} - \frac{N_b}{t_b}} \quad (\text{A.2})$$

式中:

N_0 —钷-230 峰位对应感兴趣区内的总计数 (包括本底);

N_b —钷-230 峰位对应感兴趣区内的本底计数;

t_0 —样品源的测量时间, s;

t_b —本底测量时间, s。

钷-229 示踪剂计数的不确定度 u_2 按照公式 (A.3) 计算:

$$u_2 = \frac{\sqrt{\frac{N_1 + N_b}{t_1^2 + t_b^2}}}{\frac{N_1}{t_1} - \frac{N_b}{t_b}} \quad (\text{A.3})$$

式中:

N_1 —钷-229 示踪剂峰位对应感兴趣区内的总计数 (包括本底);

N_b —钷-229 示踪剂峰位对应感兴趣区内的本底计数;

t_1 —样品源的测量时间, s;

t_b —本底测量时间, s。

样品中加入示踪剂活度的不确定度主要由两部分组成, 包括示踪剂活度浓度的不确定度 u_{31} 以及示踪剂加入量的不确定度 u_{32} 。示踪剂活度浓度的相对不确定度 u_{31} 由校准证书给出, 示踪剂加入量的不确定度主要来自移液管, 移液管的不确定度由检定/校准证书给出。样品中加入示踪剂活度的不确定度 u_3 按照公式 (A.4) 计算:

$$u_3 = \sqrt{(u_{31})^2 + (u_{32})^2} \quad (\text{A.4})$$

样品取样量的不确定度 u_4 主要来自量筒, 量筒的不确定度由检定/校准证书给出。

扩展不确定度 U 按照公式 (A.5) 计算:

$$U = ku \quad (\text{A.5})$$

式中:

U —扩展不确定度;

k —包含因子, 一般取 2, 相应的置信度约为 95%。

附录 B
(资料性附录)
仪器设备图

B.1 树脂交换柱示意图见图 B1。

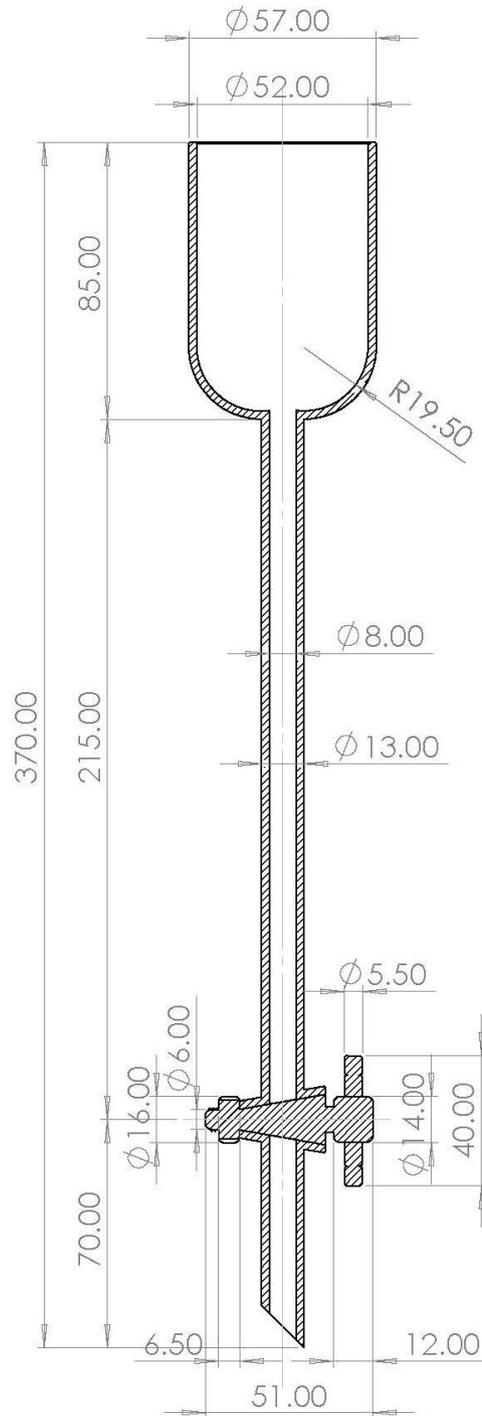


图 B1 树脂交换柱示意图

B2 电沉积装置中的电沉积槽见图 B2。

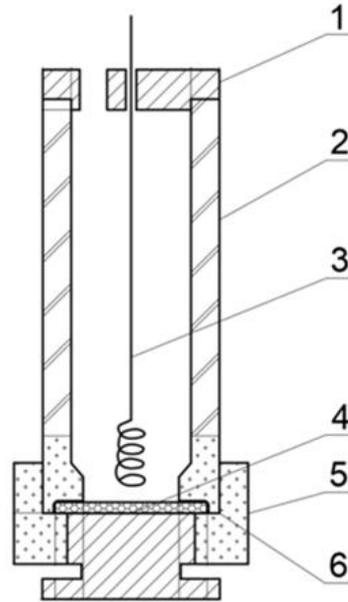


图 B2 电沉积槽装配示意图

- 1-盖（玻璃或聚四氟乙烯）；2-液槽（有机玻璃）；3-铂电极（ $\phi 1\text{mm}$ ）；
4-镀片（镜面不锈钢），有效直径 8~25 mm；5-底座（不锈钢）；6-垫圈（耐酸碱橡皮）

B3 电沉积装置连接见图 B3。

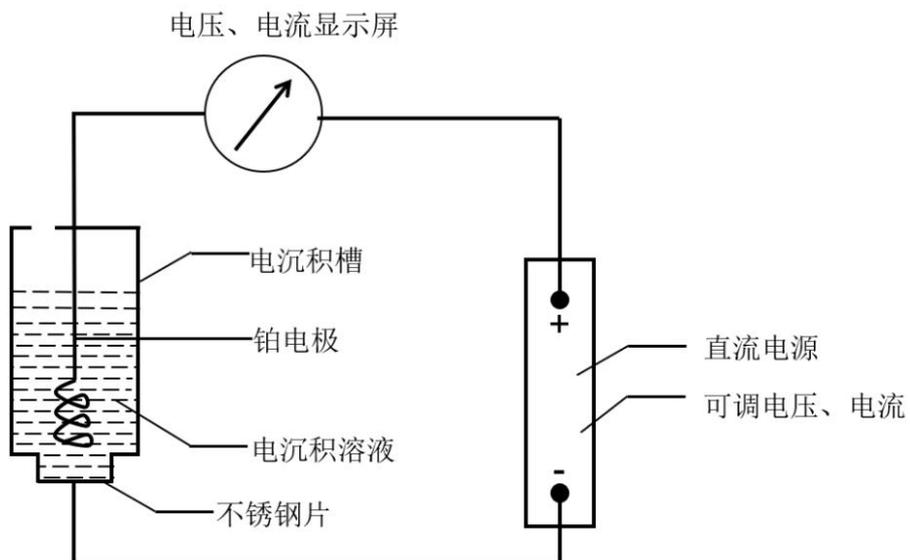


图 B3 电沉积装置连接示意图