



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 813-2016

代替 GB 12376-90

水中钋-210 的分析方法

Analysis of Polonium-210 in water

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-10-12 发布

2016-11-01 实施

环 境 保 护 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 仪器的刻度.....	2
7 样品采集.....	2
8 分析程序.....	2
9 空白实验.....	3
10 结果计算.....	3
11 质量控制.....	4
12 不确定度评定.....	4
附录 A.....	8

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，规范环境监测方法，制定本标准。

本标准规定了水中钋-210的分析方法。

本标准是对《水中钋-210的分析方法 电镀制样法》(GB 12376-90)修订，所采用的分析方法原理与原标准基本一致，主要技术内容有更新变化。

《水中钋-210的分析方法 电镀制样法》(GB 12376-90)首次发布于1990年，原标准起草单位为核工业总公司北京铀矿选冶研究所。本标准修订的主要技术内容如下：

- 删除了“电镀制样法”等不规范文字表述；
- 修订了方法原理；
- 引入了钋-209示踪剂；
- 对分析程序作了部分修订；
- 自沉积材料由银代替了原标准的紫铜；
- 测量仪器由 α 能谱仪代替了原标准的低本底 α 、 β 正比计数器；
- 修订了结果计算公式；
- 增加了对结果的不确定度评定；
- 对空白实验及质量控制提出了明确要求；

本标准自实施之日起，原国家环境保护局1990年6月9日批准并发布的中华人民共和国国家标准《水中钋-210的分析方法 电镀制样法》(GB 12376-90)废止。

本标准的附录为资料性附录。

本标准由环境保护部核设施安全监管司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：环境保护部辐射环境监测技术中心（浙江省辐射环境监测站）。

本标准环境保护部2016年10月12日批准。

本标准自2016年11月01日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水中钋-210的分析方法

1 适用范围

本标准规定了测定水中钋-210的分析方法。

本标准适用于地表水、海水、地下水及核工业排放废水。

本方法的测量范围为：活度浓度大于 1×10^{-3} Bq/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。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 12997	水质采样方案设计技术规范
GB 12998	水质采样技术指导
HJ 493	水质采样样品的保存和管理技术规范
HJ/T 61	辐射环境监测技术规范

3 方法原理

水样中加入已知 ^{209}Po 示踪剂，以氢氧化铁为载体，吸附载带水中 ^{210}Po 和 ^{209}Po 。盐酸溶解沉淀后，加入抗坏血酸及盐酸羟胺还原三价铁。在盐酸体系中使 ^{210}Po 和 ^{209}Po 自沉积到纯银片上。在 α 能谱仪测量，根据 ^{210}Po 和 ^{209}Po 计数，计算出水中 ^{210}Po 活度浓度。

当每个样品中含有 $25 \mu\text{g}$ 金、 $25 \mu\text{g}$ 铂、 $25 \mu\text{g}$ 铋、 $50 \mu\text{g}$ 汞、 $100 \mu\text{g}$ 钒，会使 ^{210}Po 结果偏低。

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 抗坏血酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）。

4.2 高锰酸钾（ KMnO_4 ）溶液：2%(m/V)。

4.3 浓盐酸（HCl）：质量浓度 36.0%~38.0%(m/m)。。

HJ813-2016

- 4.4 盐酸：1 mol/L。
- 4.5 盐酸：0.5mol/L。
- 4.6 盐酸：0.1 mol/L。
- 4.7 三氯化铁（FeCl₃）溶液：20mgFe/mL，0.1mol/L 盐酸体系。
- 4.8 氨水（NH₃·H₂O）：质量浓度 25%~28%(m/m)。
- 4.9 过氧化氢(H₂O₂)：浓度浓度 30%(m/m)。
- 4.10 盐酸羟胺（NH₂HClOH）：质量浓度 25%(m/m)
- 4.11 无水乙醇（C₂H₅OH）：含量不少于 99.5%(m/m)。
- 4.12 钋-209 标准溶液：0.1 Bq/mL，1 mol/L 盐酸体系。
- 4.13 pH 试纸：pH=0.5~5.5 及 pH=5.5~9.0。
- 4.14 银片：厚度 0.5mm，直径 21mm。使用前须将银片一面涂上油漆，另一面用水砂纸抛光，清水冲洗干净后晾干待用。

5 仪器和设备

- 5.1 α能谱仪，本底小于 1 cph。
- 5.2 分析天平，感量 0.1 mg。
- 5.3 磁力加热电动搅拌器。
- 5.4 电热板。
- 5.5 烘箱。

6 仪器的刻度

- 6.1 能量刻度 使用混合电镀α面源对能谱进行能量刻度，结果保存。
- 6.2 效率刻度 使用混合电镀α面源对能谱进行效率刻度，取平均值作为仪器效率值。

7 样品采集

7.1 采集和保存

按照GB 12997、GB 12998和HJ 493中的相关规定进行样品的采集和保存。

7.2 样品的前处理

样品采集后加入浓盐酸酸化，pH<2，静置，过滤，待用。

8 分析程序

- 8.1 准确量取 5L 已过滤水样，加入 1 mL ^{209}Po 标准溶液（4.12），边搅拌边滴加 2~3 滴高锰酸钾溶液(4.2)，直至水样呈稳定淡紫色，静置 30 min。
- 8.2 加入 5.0 mL 三氯化铁溶液(4.7)，不断搅拌直至溶液均匀，电热板上加热至 60°C ，取下。
- 8.3 边搅拌边缓慢滴加氨水(4.8)，直至 $\text{pH}=9.2$ （用精密 pH 试纸测定），每隔半小时搅拌一次，直至无上浮悬液，静置过夜。
- 8.4 倾倒（或虹吸）上清液，过滤。用去离子水清洗烧杯和滤纸 3 次，弃去滤液。
- 8.5 用 6~8 mL 盐酸(4.4)溶解沉淀，滤液收集于 100 mL 烧杯中。依次用 10 mL 盐酸(4.6)和 5 mL 去离子水清洗滤纸，清洗液合并入烧杯。
- 8.6 往烧杯中滴加 2~3 滴过氧化氢(4.9)，在电热板上微沸 3 min。
- 8.7 待溶液稍冷后，加入 2~3 g 抗坏血酸(4.1)和 0.5 mL 盐酸羟胺（4.10），加 30~40 mL 盐酸（4.6），控制酸度为 $0.2\sim 0.5\text{ mol/L}$ ，总体积约为 70 mL。
- 8.8 烧杯中置入搅拌磁石、支架、表面皿及银片（4.14）。整个烧杯置入结晶皿中，加满水，开启加热与搅拌功能，自沉积 1~2 h。
- 8.9 取出银片，先用去离子冲洗，再浸入无水乙醇(4.11) 中浸泡约 20 min。取出，去离子水冲洗后自然晾干，在涂有油漆面贴上样品标签，再置入 110°C 恒温干燥箱中干燥 1 h。
- 8.10 银片置入 α 能谱仪上连续计数 48 h。

9 空白实验

定期进行空白实验，每当更换试剂时，应进行空白实验；每批样品分析时，应进行空白实验；在正常情况下空白样品的数目不应少于样品分析总数的 5%。其方法如下：

- 9.1 分别取四个 5 L 去离子水，用盐酸调节 $\text{pH}<2$ ，静置。
- 9.2 按 8.2~8.10 条规定的程序完成实验，在 α 能谱仪上测量空白样的总计数。
- 9.3 计算空白试样计数平均值和标准偏差，并检验其与仪器本底计数在 95%置信水平下是否有显著性差异。

10 结果计算

在计算 ^{210}Po 峰位对应感兴趣区内净计数时，应先减去本底谱。水样中 ^{210}Po 活度浓度可以按照下式计算：

$$A_0 = A_1 \cdot \frac{N_0}{N_1 V}$$

式中：

A_0 --水样中 ^{210}Po 活度浓度，Bq/L；

A_1 --示踪剂 ^{209}Po 活度，Bq；

N_0 -- ^{210}Po 峰位对应感兴趣区内净计数；

N_1 -- ^{209}Po 峰位对应感兴趣区内净计数；

V --水样体积，L。

11 质量控制

11.1 仪器在检定的有效周期内使用。

11.2 刻度用标准混合电镀面源每年自检 1 次。

11.3 ^{209}Po 示踪剂标准溶液每年核查 1 次。

11.4 定期进行空白试验，每当更换试剂时必须进行空白试验。

12 不确定度评定

数学模型的建立

水中 ^{210}Po 活度浓度的计算公式如下：

$$A_0 = A_1 \cdot \frac{N_0}{N_1 V}$$

式中：

A_0 --水样中 ^{210}Po 活度浓度，Bq/L；

A_1 --示踪剂 ^{209}Po 活度，Bq；

N_0 -- ^{210}Po 峰位对应感兴趣区内净计数；

N_1 -- ^{209}Po 峰位对应感兴趣区内净计数；

V --水样体积，L。

不确定度分量的确定

根据数学模型，总不确定度由以下四部分组成：分别是仪器测量的不确定度 u_1 ，示踪剂活度不确定 u_2 ，样品取样的不确定 u_3 ，以及 ^{210}Po 衰变校正的不确定 u_4 。即：

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2}$$

12.1 仪器测量的不确定度 u_1

$$u_1 = \sqrt{u_{11}^2 + u_{12}^2}$$

12.1.1 ^{210}Po 净计数率 N_0 的不确定度 u_{11}

$$u_{11} = \sqrt{\frac{\frac{n_0}{t_0} + \frac{n_b}{t_b}}{n_0 - n_b}}$$

式中：

t_0 --样品源测量时间，s；

t_b --本底测量时间，s；

n_0 --样品源中 ^{210}Po 峰位对应的感兴趣区内的总计数率；

n_b --样品源中 ^{210}Po 峰位对应的感兴趣区内的本底计数率。

12.1.2 ^{209}Po 净计数率的不确定度 u_{12}

$$u_{12} = \frac{\sqrt{\frac{n_1}{t_1} + \frac{n_b}{t_b}}}{n_1 - n_b}$$

式中：

t_1 --标准源测量时间，s；

t_b --本底测量时间，s；

n_1 --标准源中 ^{209}Po 峰位对应的感兴趣区下的总计数率；

n_b --标准源中 ^{209}Po 峰位对应的感兴趣区内的本底计数率。

12.2 示踪剂 ^{209}Po 放射性活度的不确定度 u_2

12.2.1 示踪剂 ^{209}Po 放射性活度的不确定度由刻度证书给出，其扩展不确定度为 U_{s1} ，扩展系数为 k ，可以按照下式计算 u_{21} ：

$$u_{21} = \frac{U_{s1}}{k}$$

12.2.2 水样中加入 ^{209}Po 活度的不确定度 u_{22}

水样中加入 ^{209}Po 活度的计算公式如下：

$$a_1 = A_1 \times V_1$$

HJ813-2016

式中：

A_1 -- ^{209}Po 标准溶液的活度浓度，Bq/L；

V_1 --加入 ^{209}Po 标准溶液的体积，L。

u_{22} 可以按照下式计算：

$$u_{22} = \sqrt{u_{221}^2 + u_{222}^2}$$

式中：

u_{221} -- ^{209}Po 标准溶液活度浓度的不确定度；

u_{222} --移液管移取 ^{209}Po 标准溶液的不确定度。

12.2.3 移液管移取 ^{209}Po 标准溶液的不确定度 u_{23}

$$u_{221} = \sqrt{u_j^2 + u_c^2}$$

式中：

u_j --移液管移取 ^{209}Po 标准溶液的不确定度；

u_c --温度对移液管校正的不确定度。

u_j 的计算公式如下：

$$u_j = \frac{U_Y}{k \times V_1}$$

式中：

U_Y --移液管检定的扩展不确定度；

k --扩展系数；

V_1 --移取 ^{209}Po 标准溶液的体积，mL。

实验室室温的变化范围在 20°C ~ 24°C 之间，由于膨胀作用可引起液体体积变化，水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。假定温度变化分布为矩形分布，则温度对移液管校正的不确定度 u_c 可以按照下式计算：

$$u_c = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}} = 4.9 \times 10^{-4}$$

12.3 样品取样体积的不确定度 u_3

取样体积为 5 L，需用 1000 mL 量筒取 5 次。取样体积的不确定度包括量筒取样的不确定度、取样时温度效应、取样的重复性，可以按照下式计算：

$$u_3 = \sqrt{u_{31}^2 + u_{32}^2}$$

式中:

U_{31} --量筒取样的不确定度;

U_{32} --温度对量筒校正的不确定度。

12.3.1 量筒取样的不确定度 u_{31}

量筒检定的扩展不确定度为 U_L , 扩展系数 k , 取样 5 次, 则量筒取样的不确定度可以按照下式计算:

$$u_{31} = \sqrt{5} \times \frac{U_L}{k \times 1000}$$

12.3.2 温度对量筒校正不确定度 u_{32}

实验室室温的变化范围在 $20^\circ\text{C} \sim 24^\circ\text{C}$ 之间, 由于膨胀作用可引起液体体积变化, 水的体积膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。假定温度变化分布为矩形分布, 则温度对量筒校正的不确定度 u_{32} 可以按照下式计算:

$$u_{32} = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}} = 4.9 \times 10^{-4}$$

12.4 仪器不确定度 u_4

仪器定期检定, 根据法定检定单位给出的不确定度 $U_{\text{仪}}$

$u_4 = U_{\text{仪}}/k$, $k=2$ 。

12.5 不确定度计算

由 12.1~12.4 可知, 合成标准不确定度 u 可以由下式给出:

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2}$$

扩展不确定度 U , 可由下式给出: $U = u \times k$, $k=2$

附录 A
(资料性附录)
关于实施标准的补充说明

- A. 1 自沉积时若溶液变黑，可加入去离子水，并减少自沉积时间。
- A. 2 自沉积时若发现溶液上方出现大量泡沫，可用玻璃棒或滤纸清理。
- A. 3 氢氧化铁沉淀过滤完全后应尽快溶解，过夜后溶解难度加大。
- A. 4 若水样中²¹⁰Po含量大于0.2Bq/L时，可直接取50mL样品，用盐酸调节酸度为0.2~0.5M，加入示踪剂后，按8.7~8.10程序完成实验。
- A. 5 若α能谱仪上²¹⁰Po峰面积较大，对²⁰⁹Po有重叠干扰，可对样品稀释或减少取样量，再重新分析一次，可有效降低²¹⁰Po峰对²⁰⁹Po峰干扰。
- A. 6 若出现银片发黑，说明自沉积不理想，应重新分析。
- A. 7 若银片起翘等导致表面不平整，将会加大α离子散射，影响拖尾。
- A. 8 按下列公式计算试样计数的时间。

$$t_c = \frac{N_c + \sqrt{N_c N_b}}{N^2 E^2}$$

式中：

t_c ——试样计数的时间，s；

N_c ——试样源加本底的总计数率，s⁻¹；

N_b ——本底计数率，s⁻¹；

N ——试样净计数率，s⁻¹；

E ——预定的相对标准误差。
