

附件 3

# 《水中氚的分析方法》 编制说明

《水中氚的分析方法》标准编制组

2019 年 5 月

# 目 录

1. 项目背景.....	4
1.1 任务来源.....	4
1.2 工作过程.....	4
2. 标准修订的必要性分析.....	5
2.1 氡的性质和环境危害.....	5
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	6
2.3 现行标准的实施情况和存在问题.....	6
2.3.1 标准使用年限过长.....	6
2.3.2 现行标准存在的可修改之处.....	7
3. 国内外相关分析方法研究.....	9
3.1 主要国家、地区及国际组织相关监测方法.....	9
3.1.1 美国测试材料协会：饮用水中氡的标准测试方法.....	9
3.1.2 国际标准化组织：水质 氡的活度浓度的测定 液体闪烁计数法.....	10
3.1.3 日本标准：氡分析法.....	10
3.1.4 国际标准化组织：水质 氡和碳-14 的同时测定 液体闪烁计数法.....	10
3.2 国内相关标准.....	10
4. 标准修订的基本原则和技术路线.....	10
4.1 标准修订的基本原则.....	10
4.2 标准修订的技术路线.....	11
5. 方法研究报告.....	13
5.1 方法研究的目标.....	13
5.2 方法原理.....	13
5.3 术语和定义.....	13
5.4 试剂和材料.....	13
5.5 仪器和设备.....	14
5.6 样品.....	14
5.7 分析步骤.....	14
5.7.1 蒸馏.....	14
5.7.2 电解浓缩.....	14
5.7.3 制备试样.....	14
5.7.4 电解浓缩装置的刻度.....	15
5.8 结果计算.....	16
5.8.1 效率计算中的淬灭校正.....	16
5.8.2 样品水中氡活度浓度计算.....	16
5.9 精密度和准确度.....	16
5.10 质量保证和质量控制.....	16
5.11 废物处理.....	16
5.12 附录 A 正确使用标准的说明.....	16

5.13 附录 D 淬灭校正曲线的制作和使用.....	17
6. 方法验证.....	17
6.1 方法验证方案.....	17
6.2 方法验证过程.....	17
7. 与开题报告差异的说明.....	17
8. 标准实施建议.....	17
9. 参考文献.....	17
附 2-1 《水中氚的分析方法》(GB 12375-90) 标准修订 方法验证方案.....	19
附 2-2 《水中氚的分析方法》(GB 12375-90) 标准修订 方法验证报告.....	26

## 1. 项目背景

### 1.1 任务来源

《水中氚的分析方法》(GB 12375-90)的修订由原国家环保总局核安全司、标准司提出,2007年初浙江省辐射环境监测站承担修订工作。具体计划要求见下表。

项目 统一编号	国标委 编号	项目名称	项目要求和说明
1601	310	水中氚的分析方法	修订 GB 12375—90

### 1.2 工作过程

2007年3月接受修订任务后,我站立即成立了编制组,经过资料调研、专家咨询、论证,于2007年9月初完成征求意见稿。

环保部办公厅向全国各有关单位下发了《关于征求〈核设施流出物监测的一般规定〉(征求意见稿)等六项环境保护标准意见的函》(环办函[2008]788号),经充分研究各单位的反馈意见后,我站于2008年10月完成送审稿。

在2008年度的送审稿中,标准等效采用了国家环境保护局和中国核工业总公司提出,中国原子能科学院孔繁信研究员负责起草的《水中氚的分析方法》(GB 12375-90)。修订过程中参照了《标准化工作导则》(GB 1.1),国家环保总局2004年12月9日发布并实施的《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168-2004)和《国家环保标准制修订工作管理办法》(国家环保总局公告2006年第41号)等文件,并参照了《辐射环境监测技术规范》(HJ/T61-2001)和国家质量技术监督局1999年5月1日开始实施的《测量不确定度评定与表示》计量技术规范(JJF 1059-1999)和国家质量技术监督局计量司组编的《测量不确定度评定与表示指南》(中国计量出版社)。标准的主要技术内容及所采用的分析方法与现行标准基本一致,只作了一些标准要素、文字及不确定度方面的编辑修改。该标准2008年送审稿上报后,未开展下一步工作。

生态环境部重新将该标准列入编制计划(2019-2020年),经承担单位内部专家小组讨论,决定重新启动该标准的修订工作,并重新成立了标准编制小组。近年来,编制小组成员充分调研了国内外关于水中氚测量的标准资料,结合近来国家辐射环境监测网水中氚监测,并参照核工业系统、全国海洋监测系统以及国土部门水中氚开展情况,编制完成了新的《水中氚的分析方法》(草案),参照HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》和HJ 565-2010《环境保护标准编制出版技术指南》和相关规定开展标准修订流程。

2019年2月21日,生态环境部核设施安全监管司在北京召开标准进度调度会,政策技术处和监测应急处根据标准制修订最新的相关规定,对相关标准的下一步工作进行了安排,其中,本标准下一步工作为重新开启必要性论证和征求意见稿编制工作。

按照该安排,标准修订组织部门于2019年3月27日组织召开了标准开题论证报告审查

会，论证委员会通过了该标准的开题论证。根据开题论证意见，编制组编制了标准征求意见稿和本编制说明。

## 2. 标准修订的必要性分析

### 2.1 氚的性质和环境危害

#### 2.1.1 基本性质

氚 ( $^3\text{H}$ ) 是氢的放射性同位素。它既是一种天然放射性核素，又是一种人工放射性核素。 $^3\text{H}$  是一种放射纯 $\beta$ 射线的放射性核素，其 $\beta$ 射线的最大能量为18.6keV，平均能量为5.7keV。 $^3\text{H}$  的半衰期为12.33a ( $T_{1/2}=12.33\text{a}$ )，它经 $\beta$ 衰变 ( $^3_1\text{H}\rightarrow^3_2\text{He}+^0_{-1}\beta$ ) 后形成稳定的核素 $^3\text{He}$ 。氚单位质量的活度为 $3.59\times 10^{14}\text{Bq/g}$ 。

#### 2.1.2 产生途径

2.1.1.1 天然存在的氚是由高能宇宙射线（中子和质子）与大气中的氮和氧相互作用产生的，但其量甚微（ $10^{17-18}$ 个氢原子：1个氚原子）。

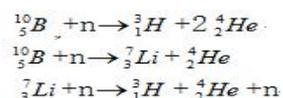
2.1.1.2 核试验产生。

2.1.1.3 人工核裂变的释放（核电站与核燃料后处理厂等）产生。

(1) 压水堆产生途径包括：

① 三元裂变产生氚。这些氚中的绝大部分被滞留在二氧化铀芯块中或以氢化物的形式固定在锆材料的燃料包壳上，有资料认为，燃料中扩散出来的氚几乎全部被以氚化锆的形式滞留在锆合金中。

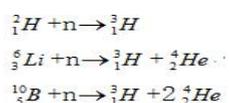
② 活化反应：



③ 可燃毒物调节棒产生的氚。因为只有初始燃料循环才使用这种调节棒，所以这个来源的作用并不重要。

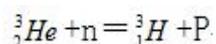
(2) 重水堆中氚的来源（CANDU6型）

① 活化反应是CANDU6型反应堆中氚的来源。



② 核燃料的三元裂变

③ 氚衰变成 $^3\text{He}$ 的再活化，这种反应涉及氚衰变成既稀少又稳定的氦同位素， $^3\text{He}$ 俘获中子后又转变成氚。



上述途径产生的氚进入核电厂废气处理系统和废液处理系统，以气载流出物和液态流出物的形式排放到环境。气态途径通过烟囱排向大气，液态途径通过总排水口（滨海电厂）

排向大海。从而对环境造成可能的影响。重水堆排放的氚对环境的影响已经引起了广泛关注。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

GB6249规定核动力厂（3000MW）气载放射性流出物中氚排放限值分别为 $1.5 \times 10^{13} \text{Bq/a}$ （轻水堆）和 $4.5 \times 10^{14} \text{Bq/a}$ （重水堆，重水堆核电厂产生的氚是同容量轻水堆核电厂的20倍以上），氚是核电厂排放量最大的放射性核素；GBZ119-2002基于 $1 \text{mSv/a}$ 的公众剂量限值导出的空气氚浓度和食入氚浓度限值分别为 $4 \times 10^3 \text{Bq/m}^3$ 和 $8 \times 10^4 \text{Bq/kg}$ 。而GB14587规定内陆核电厂址总排放口下游1km水体中 $^3\text{H}$ 浓度限值为 $100 \text{Bq/L}$ 。美国环保署（EPA）1976年制定的饮用水中氚限值为 $740 \text{Bq/L}$ ，欧洲原子能共同体（2013）、土耳其（2014）等规定饮用水中氚活度浓度限值为 $100 \text{Bq/L}$ 。比较以上限值可知，基于剂量限值导出的浓度限值比各国制定的环境介质中氚实际浓度限值要高2~3个量级，而全球重水堆核电站应用最广泛的加拿大，其境内安大略省饮用水监管机构在2009年曾呼吁将饮用水中氚浓度限值由 $7000 \text{Bq/L}$ 调整为 $20 \text{Bq/L}$ 。尽管氚是低毒性放射性核素，各国对氚的监管不仅考虑到剂量限值对应的导出浓度，而是降低2~3个数量级对环境介质中氚水平进行监管，如美国1976年制定的标准是基于 $40 \mu \text{Sv/a}$ 剂量约束值制定的，且限值的制定日趋严格，甚至于接近部分核电厂外围监测值。

GB 14882—1994规定了各类食品中放射性核素限制浓度[Bq/kg(或L奶)]，同时规定了各类人员年摄入量限值（Bq），具体如下：

品种	$^3\text{H}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Sr}$	I
粮食	$2.1 \times 1000$	$1.2 \times 100$	$9.6 \times 10$	$1.9 \times 100$
薯类	$7.2 \times 10000$	$5.4 \times 100$	$3.3 \times 10$	$8.9 \times 100$
蔬菜及水果	$1.7 \times 1000$	$9.8 \times 100$	$7.7 \times 10$	$1.6 \times 100$
肉鱼虾类	$6.5 \times 1000$	$2.9 \times 1000$	$2.9 \times 100$	$4.7 \times 100$
鲜奶	$8.8 \times 100000$	$2.4 \times 100$	$4.0 \times 10$	$3.3 \times 100$

放射性核素（元素）	年摄入量限值，Bq <sup>a</sup>		
	成人	儿童	婴儿
$^3\text{H}$	$6.2 \times 10$	$5.3 \times 10$	$2.4 \times 10$

### GBZ119-2002《放射性发光涂料卫生防护标准》

附录 A.3 有关公众个人的各种限值：A.3.2 公众摄入放射性核素  $^3\text{H}$  及  $^{147}\text{Pm}$  的导出空气浓度(DAC)和导出食入浓度(DIC)见表 A.6，系根据 GB4792(放射卫生防护基本标准)附录 B 由公众个人剂量当量限值  $1 \text{mSv/a}$  计算得到。表 A.6 公众的 DAC 和 DIC 分别为  $4 \times 10^3 \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$   $8 \times 10^4 \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

## 2.3 现行标准的实施情况和存在问题

### 2.3.1 标准使用年限过长

水中氚的监测是辐射环境监测和核燃料循环设施外围环境监测的重要内容。包括核电厂/研究堆和乏燃料后处理设施等。本标准迄今已实施了 29 年，在此期间，我国环境监测事业取得了蓬勃的发展，针对环境监测、核设施外围环境监测制定了一系列新标准，其中的一些标准对氚的监测提出了新的要求。

国内近年来开展了大量的核电厂外围本底调查工作，一般环境中氚样品因地表核试验的停止，在经历几个半衰期后，大部分已经衰变到现有液闪的探测限以下，国内部分专家提出本底调查水中氚样品需要开展电解分析，传统的碱式电解方法和从日本引进的固体聚合物电解质（Solid Polymer Electrolyte）电解方法在国内的应用也越来越广泛。

本标准实施以来，国外标准化组织和日本等国家也制定了一系列水中氚的分析方法标准，如 ASTM D4107-2008 《Standard Test Method for Tritium in Drinking Water》、ISO 9698-2010 《Water quality. Determination of tritium activity concentration. Liquid scintillation counting method》、ISO 13168-2015 《Water quality. Simultaneous determination of tritium and carbon 14 activities. Test method using liquid scintillation counting》以及日本文部科学省制定的《放射性测能法系列 9 氚分析法》（1997 年制定）等。这些国外标准中有众多的内容可以为本标准修订所借鉴。

### 2.3.2 现行标准存在的可修改之处

#### （1）标准适用范围调整

现行标准中的适用范围为“江河湖井水中氚的测量”，根据现在环境监测对水的分类为地表水、地下水、饮用水，且海水、空气冷凝水、生物组织自由水和核设施液态流出物等水体样品中氚的监测方法也与无本质差别，因而现行标准适应范围可以做适当修改和调整。

#### （2）标准架构调整

根据 HJ 168-610 的要求，分析方法标准的必备要素包括封面、目次、前言、适用范围、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和准确度、质量保证和质量控制。

与现行标准相对照，需要补充的章节有目次、前言、样品、质量保证和质量控制等。对于这些章节，拟在调研国内外关于氚样品采集和保存、质量保证等资料的基础上，进行相应的补充。

另外，考虑到水中氚的液闪测量涉及较多的术语，在标准中增加了术语和定义一章。

其他现有章节名称需要调整，部分章节需要作合并或调整。

#### （3）补充固体聚合物电解质(SPE)电解方法

现行标准的碱式电解在方法原理上，存在由于电解质的碱性导致浓缩液需要进一步的处理、电解产生的氢气和氧气存在爆燃风险等缺点。

中国辐射防护研究院杨怀元老师课题组从日本引入了 SPE 电解技术，目前，国内市场上有基于中辐院和广东省辐射环境监测中心等单位技术的 SPE 电解装置在全国辐射环境监测系统、核工业系统和海洋监测系统得到了广泛的应用。

SPE 电解装置存在操作方便、电解浓缩液无离子干扰、电解产生的氢气和氧气容易区分等优点。日本《放射性测能法系列 9 氚分析法》也将 SPE 电解法作为了水中氚的电解方法之一。

传统的碱式电解方法在国内核工业系统、地质系统和全国辐射环境监测系统也还有相当的用户基础。

综上，本次标准修订中，将效仿日本标准，将 SPE 电解技术引入本标准分析方法，形成两种电解浓缩方法并行的技术路线，顺应国内外最新监测技术趋势。

#### **(4) 补充工作标准物质制备流程**

现行标准在 3.7 节提及了标准氙水与待测试样尽量相当，此后在 5.4.5 节就直接提及了将 6mL 水样于 14mL 闪烁液混合。忽视了以下细节：

水中氙的测量是相对测量，用于刻度仪器的是工作标准物质，该标准物质是由有证标准物质稀释而成，有证标准物质的活度浓度通常很高（如全国辐射环境监测网络最近统一配发的产自 Eckert-Ziegler 的标样活度为 1.01kBq/mL），做不到与待测试样相当。而工作标准物质稀释用的正好是刻度用的是本底水，刻度仪器效率时，扣除仪器本底则实现了相对测量。

因而需要补充工作标准物质的配置流程。

#### **(5) 补充本底水样和标准水样的前处理环节**

在放化分析中，用于刻度仪器的标准、空白的制备流程需要于样品保持一致，本标准在 5.4.4 和 5.4.5 本底试样和标准试样的制备流程中，选择了直接配样测量，需要修正。

#### **(6) 补充样品与闪烁液配比的确定方法**

现行标准使用的以甲苯和 OP 为溶剂，以 PPO 和 POPOP 为闪烁体的自配闪烁液，样品与闪烁液的体积配比为 6:14。

而在如今国内外的氙监测中，大部分单位使用的商用闪烁液，根据实验验证，最常用的 HIsafe 3 和 UtimaGold LLT 闪烁液，在最佳优值因子下（FOM），样品与闪烁液的体积配比为 8:12 和 10:10，优于现行标准闪烁液。

考虑到国内外氙监测的实际情况，可以在保留原闪烁液的基础上，在标准中阐述相关可以使用其他类型闪烁液的要求，并在标准中补充关于闪烁液配比的确定方法。

#### **(7) 补充电解浓缩装置的标定内容**

现行标准中没有电解浓缩装置的标定内容，浓缩的比例是该方法最重要的一个指标之一，现行标准仅在第 7 章公式 2 中的备注中对相关参数进行表述时，进行了简单描述。因而，需要在分析步骤补充相应内容。

#### **(8) 在测量中补充道宽和能量窗口的确定方法**

水中氙的测量结果，在低本底液闪谱仪中显示的是连续的  $\beta$  谱，能量范围为 0~18.6keV。大部分液闪以道宽作为谱图的横坐标，其他液闪则以道宽为横坐标。由于氙为低能  $\beta$  射线，一个连续的谱图反映的并不全是真实的氙  $\beta$  能量谱。

液闪谱仪在应用到不同的测量领域时，解谱使用的道宽（Quantulus 1220 系列和国产新漫 LSA3000 锡类）或者能量上下阈值（Packard 系列和 Aloka LB7 系列）都不同，即使在环境氙的测量上，不同介质、体系和仪器中应用的道宽也不一致。

为了使测量环节更具适用性，需要对道宽（能量窗口）的确定方法进行补充。

### （9）补充仪器效率的淬灭校正方法

在液闪测量中，淬灭校正是不可避免的一个技术环节，尽管在对现行标准的修订中，相关的分析流程的描述已经尽量考虑了使待测试样的基质与刻度用本底和标准物质保持一致，但是也有可能出现淬灭值不一致的情况，在淬灭值相差比较大的情况下，用于计算水总氚活度浓度的仪器的探测效率指标，需要用淬灭校正曲线进行校正。

因而需要补充淬灭校正的内容。

### （10）补充相关计算公式

补充不电解水样的计算公式、补充探测下限的计算公式。

### （11）补充废物处置章节

众所周知，鉴于本标准使用的闪烁液为甲苯体系，甲苯为三类致癌物且具有易燃易爆性，属于危险品管制范畴，其他商用闪烁液的说明书中也都备注了对眼和皮肤具有腐蚀性等内容，因而，液闪测量之后的闪烁计数瓶处理时很多技术人员关注的问题。

考虑到“废物处理”也是 HJ 168-2010 中提及的标准结构要素中的可选要素之一，因而，将考虑补充这一章节。

## 3. 国内外相关分析方法研究

现行标准已使用多年，在国内开展环境 $\gamma$ 辐射剂量率监测时大多参照该国标方法。由于其编制时间早，为更好的为新版本标准的修订提供可参考的详实资料，标准编制组对国内外的相关标准、资料进行了充分调研，总结如下。

### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关监测方法

#### 3.1.1 美国测试材料协会：饮用水中氚的标准测试方法

标准信息：ASTM D4107-2008 Standard Test Method for Tritium in Drinking Water。

该标准规定了测量通过液体闪烁计数法测量饮用水中氚的 $\beta$ 射线的方法，测量小于 37Bq/L 到 555Bq/L 的 10mL 样品，高于此值的样品稀释后再测。

方法的主要流程为：在 100mL 饮用水中加入氢氧化钠（ $\text{NaOH}$ ）和高锰酸钾（ $\text{KMnO}_4$ ），蒸馏并收集特定的一部分馏出液，加入  $\text{NaOH}$  的目的是放置样品中的放射性 I 和放射性 C 随  $^3\text{H}$  一起被蒸馏； $\text{KMnO}_4$  处理是氧化含鱼和其他生物体的水体中可能引起淬灭的痕量有机物。由于前段和后段馏出液中均可能含有干扰物质，建议收集中段馏出液。由于同位素效应，馏出液中氚的活度浓度呈现一定的梯度，样品和标准溶液分析均应该收集同一段馏分。

该标准第 6 章专门提及了要使用内标法做淬灭校正，第 10 章专门提及了刻度，第 11 章节制样中提及了两种闪烁液与样品的配比。

附录中专门给出了确定样品测量时间的方法。

以上内容，在现行标准修订中均可以借鉴。

### 3.1.2 国际标准化组织：水质 氚的活度浓度的测定 液体闪烁计数法

标准信息：ISO 9698-2010 Water quality. Determination of tritium activity concentration. Liquid scintillation counting method

该标准内容较上一标准更详细，该标准的范围中，仅提及了不适用于有机结合氚(OBT)的测量，在合适的技术前提下，探测下限可低至1Bq/L，低于 $10^6$ Bq/L的样品。事先对样品进行浓缩可以显著降低探测限。

标准中强调了样品、本底和标样在计数瓶、样品与闪烁液配比和淬灭指示参数上的一致性，特别提及当测量结果发现可能存在化学淬灭的影响时，一定选择合适的淬灭指示剂，做淬灭校正。

文中提到了本底水是从地下水中获取，并要密封于硼硅酸盐瓶并置于暗室内保存。

样品的储存：样品不能加酸以防止化学淬灭，样品最好置于玻璃瓶中保存并灌满，以防止同位素效应。

该标准的刻度中提及了淬灭校正的方法。

以上内容在本标准修订中可以参考。

### 3.1.3 日本标准：氚分析法

标准信息：文部科学省. 放射能测定法シリーズ9 トリチウム分析法. 2002.

该标准是一个包含所有介质中氚分析流程的综合性标准。

标准中提及了碱式电解和SPE电解两种浓缩水样的方法，并有具体的刻度方法。

样品的采集、本底和标准样品的配置、校正曲线的制作均有相应的章节进行描述。

在测量环节，标准还提及了根据FOM值确定该样品道宽。

计算公式中，有探测下限的计算方法。

以上内容在本标准修订中可以参考。

### 3.1.4 国际标准化组织：水质 氚和碳-14的同时测定 液体闪烁计数法

标准信息：ISO 13168-2015 《Water quality. Simultaneous determination of tritium and carbon 14 activities. Test method using liquid scintillation counting

该标准适用于氚和碳-14的同时测定，本报告中不展开。

## 3.2 国内相关标准

国内关于水中氚的分析，如EJ/T 558-1991-牛奶中氚的测定方法等主要还是参考现行标准，DZ/T 0064.79-1993-，地下水水质检验方法 放射化学法 测定氚对电解浓缩方法有一定的参考作用；EJ/T 1047-1997-尿中氚的分析方法中的淬灭校正方法对标准修订有一定的参考作用。其他标准，如流出物在线监测的标准GB/T 7165.5-2008，气态排出流(放射性)活度连续监测设备 第5部分:氚监测仪的特殊要求，则不是液闪法，参考意义不大。

## 4. 标准修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准修订的基本原则

以习近平新时代中国特色社会主义思想理论为指导，以服务于生态文明建设为宗旨，以保护生活环境、生态环境和人体健康为目标，为建设新时代中国特色环境保护标准体系添砖加瓦。具体原则如下。

(1) 方法的检出限和测定范围应满足相关环保标准和环保工作的要求。包括方法检出限应符合对 2.1 所述氙的各项来源开展监测、符合 2.1 所述标准对氙的限值的监测需求。方法的测定范围符合 HJ 61 等环境标注关于环境介质的表述要求。标准格式应符合 HJ/T 168-2010 和 HJ/T 565-2010 的要求；

(2) 方法准确可靠，满足各项方法测定该指标的要求。本方法使用常压蒸馏和电解浓缩样品前处理，使用低本底液闪测量，是国际上主流方法，符合各项标准测定  $^3\text{H}$  的要求。

(3) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。本方法所使用的液闪在全国开展辐射监测的各个行业单位均有配备，碱式电解浓缩装置和 SPE 电解浓缩装置在国内均有很好的用户基础，标准中所列条款易于推广使用。

#### **4.2 标准修订的技术路线**

本方法采用于现行标准相一致的方法脉络，在原来技术内容上穿插补充了一些以前未着重描述的关键技术细节，充分借鉴了标准实施的经验，参考了国外标准对样品、分析步骤的一些细节性表述，技术路线与现行标准一脉相承。

今后国内辐射监测工作中，参照本标准，会对分析和测量各个环节的主要技术关注点有更加清晰的认识。标准修订考虑到了目前国内环境监测系统相关仪器设备的装备情况，便于标准的实施。

标准修订的技术路线图，见图 4-1。

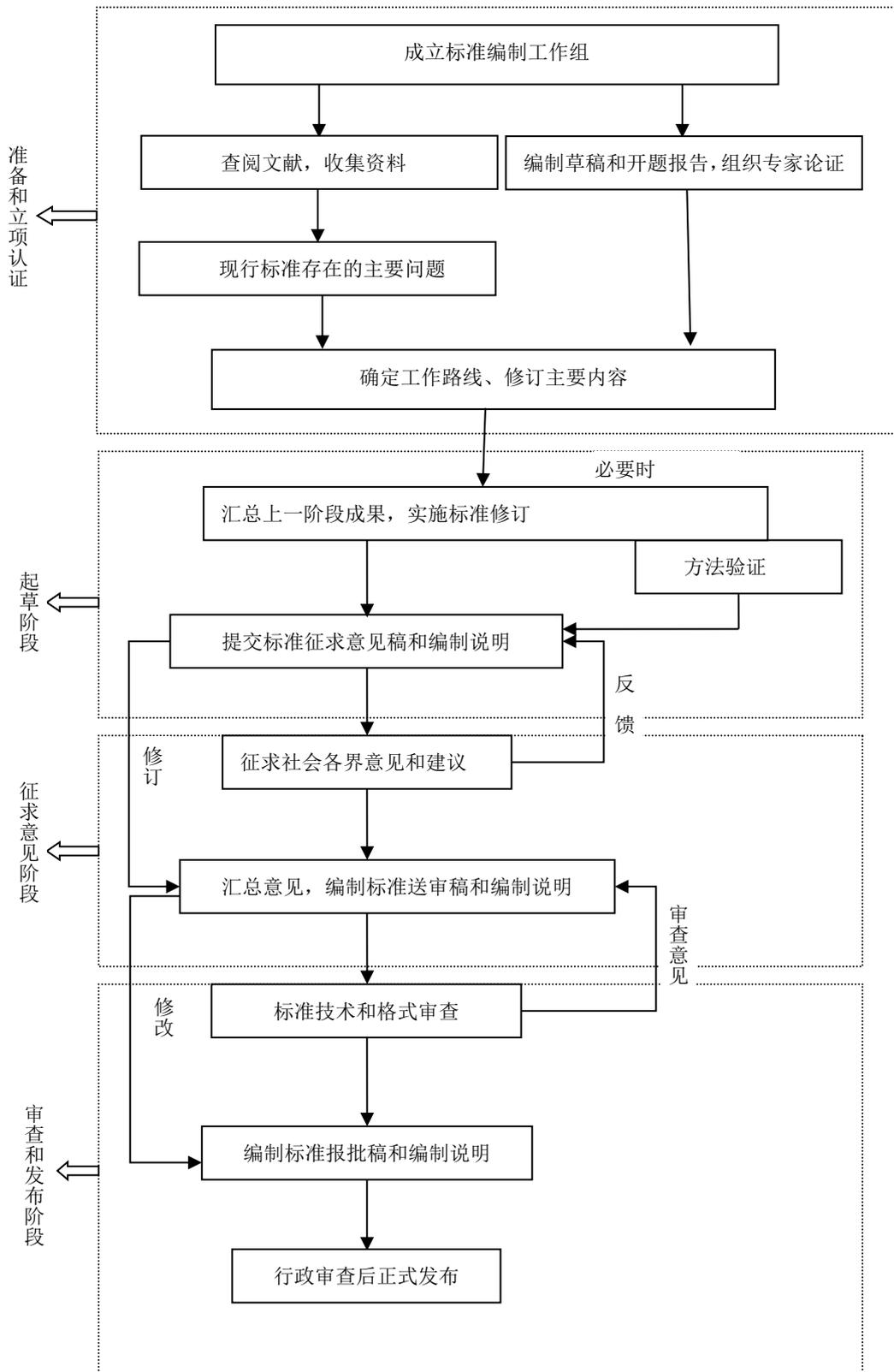


图 4-1 标准修订技术路线图

## 5. 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本方法的总的研究目标为对现行标准进行必要的修订,使其适用于各类环境水样和废水中氚的监测。

鉴于环境监测对水的分类为地表水、地下水、饮用水、海水;空气冷凝水、生物组织自由水和核设施液态流出物等水体样品中氚的监测方法也与无本质差别,将本方法的使用范围调整为“适用于地表水、地下水、饮用水和海水等环境水体中氚的测量,空气冷凝水、生物样品中组织自由水和核设施液态流出物中氚的测量也可以参考此方法。”。

目前国内使用最多的液闪为Quantulus 1220,该液闪对水中氚的探测限一般情况下可以达到1.2Bq/L,使用的水样与闪烁液的配比为8:12或10:10,考虑到部分监测机构使用的是Aloka LB7和其他型号,这些仪器在使用20mL计数瓶的情况探测限部分情况下只能达到2.0 Bq/L,因而将本方法的探测下限定为该值。而国内电解装置,在典型操作条件下,可以实现至少10倍的浓缩倍数,故而将电解情况下的探测下限定为0.2 Bq/L。

在正文中具体表述为“本方法的探测下限为0.2 Bq/L”。

### 5.2 方法原理

2.3.2 所进行的必要性调研中,提出了在标准中增加 SPE 电解浓缩技术,因而,在原理中加入了该电解技术。另外补充了液闪探测氚的 $\beta$ 射线的原理。

方法原理的描述为:“向水样中加入高锰酸钾,进行常压蒸馏后,采用碱式电解浓缩或固体聚合物电解质(简称SPE)电解浓缩方法(不需电解样品略过此步),利用水中 $^1\text{H}$ 同位素比 $^3\text{H}$ 同位素更快被电解成气体的现象( $^1\text{H}$ : $^3\text{H}$ 电解速度约为35:1),水样中的氚被浓集,浓集后的液体经中和及蒸馏处理(SPE电解浓缩略过此步)。将常压蒸馏溜出液或电解浓缩液与闪烁液按一定比例混合,样品中氚发射的 $\beta$ 射线被闪烁液中的溶剂吸收并传递给闪烁体分子,闪烁体分子退激发射的可见光光子被低本底液闪谱仪内的光电倍增管探测,从而测得样品中氚的计数率,经本底、探测效率和电解浓缩因子校正后,得出水样中氚的活度浓度”。

### 5.3 术语和定义

考虑到水中氚分析和液闪测量中术语较多,结合专家建议,增加了“术语和定义”一章,补充了液体闪烁谱仪、电解浓缩因子、闪烁液、优值、淬灭和淬灭指示参数等6个术语。

### 5.4 试剂和材料

将“3.7 标准氚水,浓度和待测试样尽量相当,误差 $\pm 3\%$ ”修改为“4.7  $^3\text{H}$  标准溶液,采用有证标准物质,不确定度 $\leq \pm 3\%$ 。”

将“3.8 无氚水,含氚浓度低于0.1Bq/L的水”修改为“4.8 本底水,氚的计数率尽量低的水,通常采用与外界交换较少的深井水或冰川水。”无氚水的用途是作为本底使用,国内

众多辐射监测机构均在寻找氚尽量低的水，效果甚微，无氚水的获取更是难上加难，故修改。

## 5.5 仪器和设备

作为本标准最大的一项改动，“**固体聚合物电解装置**”作为设备添加到了本章，且在“附录 C 中补充了其装置示意图。

增加了“5.11 电导率仪”。

## 5.6 样品

该章为按照 HJ 168 的要求，作为分析方法标准要素，新增加的一章。

按照 HJ 168 要求，本章参考国外标准，补充了水样采集、样品量、贮存条件等内容。

**水中氚的样品尽量使用玻璃瓶储存**，因为  $^3\text{H}$  会于塑料容器中的  $^1\text{H}$  发生同位素交换，从而对测量结果造成影响。**水样应该充满贮存容器**，尽量减少水样中  $^3\text{H}$  与样品上方空气中  $^1\text{H}$  的交换。

经调研，使用碱式电解浓缩时，初始水样用量为 0.5L 左右；使用 SPE 电解浓缩时，初始水样体积为 500mL~700mL 不等，考虑到余量，**对需要电解的样品，采样量定为 1L**。

**对于不用电解的样品**，因为初始蒸馏用水量一般为 300mL，**采样量定位 0.5L**。

鉴于放化分析的大部分水样均需加酸作为固定剂，草案中也特别提及了**用于氚分析的样品不能酸化**。

## 5.7 分析步骤

### 5.7.1 蒸馏

为防止同位素分馏效应，国外标准中均强调水中氚的蒸馏过程中，注意收集同段馏分，因而，在本草案的 7.1.2，7.1.3，7.1.4 中，均强调要记录收集的馏分处于那一段，或者收集电导率符合要求的馏分。并在 7.3.3 本底试样和 7.3.5.2 中标注试样的蒸馏描述中，增加了关于收集于 7.1 中同段馏分的要求。

### 5.7.2 电解浓缩

根据 2.3.2 (3) 的必要性描述，在本草案中，结合我国国内电解方法和装置的发展情况及日本标准相关条款，增加了“6.2.2 SPE 电解浓缩”这一章节，将 SPE 电解技术引入本标准分析方法，形成两种电解浓缩方法并行的技术路线，顺应国内外最新监测技术趋势。

其中，由于 SPE 容易吸附水，且平时不能缺水保存，该电解方法存在一个死体积的问题，也存在一个清洗的问题，清洗问题在标准条款中也作了强调；日本标准中，电解初始体积为 1000mL，国内装置研发单位建议的电解初始体积也在 500mL 以上，有降低死体积对测量结果干扰的考虑。

### 5.7.3 制备试样

(1) 在国内外的氚监测中，大部分单位使用的商用闪烁液，为了给其他闪烁液的使用提供参考，增加了“7.3.2 闪烁液与试样配比确定”一节。并在草案中明确给出了样品与闪烁液配比的确定方法。

根据实验验证,目前国内最常用的是 HIsafe 3 和 UtimaGold LLT 闪烁液,在最佳优值因子下 (FOM),样品与闪烁液的体积配比为 8:12 和 10:10,优于现行标准闪烁液。

7.3.2.4 节有“以下步骤均为按 7.3.1 中所自配闪烁液开展描述。使用其他闪烁液时,按以上流程确定的闪烁液与试样配比开展后续流程。”的描述,提高了本标准在使用闪烁液上的可操作性。这也符合国外相关标准不限制闪烁液类型的惯例。

#### (2) 制备本底试样和标准试样

在放化分析中,用于刻度仪器的标准、空白的制备流程需要于样品保持一致,本标准在 7.4.3 和 7.4.5 本底试样和标准试样的制备流程中,选择了直接配样测量,本草案将其修改为“将本底水 (4.8) 按 7.1 步骤进行蒸馏,收集同段蒸馏液,用天平 (5.2) 称取 6.00g 于闪烁计数瓶 (5.8) 中,加入闪烁液 (7.3.1.2) 14.0mL,振荡混合均匀后密封保存”。同理,7.3.5.2 中标准物质的制备也作了相应修改。这也符合国际标准中本底和标准试样的制备惯例。

#### (3) 7.3.5.1 工作标准溶液的配置

水中氚的测量是相对测量,用于刻度仪器的是工作标准物质,该标准物质是由有证标准物质稀释而成,有证标准物质的活度浓度通常很高(如全国辐射环境监测网络最近统一配发的产自 Eckert-Ziegler 的标样活度为 1.01kBq/mL),做不到与待测试样相当。而工作标准物质稀释用的正好是刻度用的是本底水,刻度仪器效率时,扣除仪器本底则实现了相对测量。因而补充了工作标准物质的配置流程。

### 5.7.4 电解浓缩装置的标定

现行标准中没有电解浓缩装置的刻度内容,浓缩的比例是该方法最重要的一个指标之一,现行标准尽在第 7 章公式 2 中的备注中对相关参数进行表述时,进行了简单描述。因而,增加了本节内容,并参考日本标准和现行标准(在计算公式下备注),使用工作标准溶液进行电解,按照电解前后浓度比实现浓缩装置的刻度。

### 5.7.5 测量

#### (1) 仪器测量道宽/能量窗口的选择

水中氚的测量结果,在低本底液闪谱仪中显示的是连续的  $\beta$  谱,能量范围为 0~18.6keV。大部分液闪以道宽作为谱图的横坐标,其他液闪则以道宽为横坐标。由于氚为低能  $\beta$  射线,一个连续的谱图反映的并不全是真实的氚  $\beta$  能量谱。

液闪谱仪在应用到不同的测量领域时,解谱使用的道宽 (Quantulus 1220 系列和国产新漫 LSA3000) 或者能量上下阈值 (Packard 系列和 Aloka LB7 系列) 都不同,即使在环境氚的测量上,不同介质、体系和仪器中应用的道宽也不一致。

为了使测量环节更具适用性,本草案中增加了“7.5.1.2”一节,对道宽(能量上下阈)的确定方法进行了较为详细的描述。

#### (2) 试样淬灭参数记录

现行标准中未记录每个样品的淬灭参数,淬灭水平是否与刻度用标准试验各本底试样

相一致，是相对测量法结果是否准确的一个关键因素，本草案增加了“7.5.3.2 记录本底试样、待测试样和标准试样的淬灭参数值，分别记作  $Q_b$ 、 $Q_c$  和  $Q_{s0}$ ”，作为后文中开展淬灭校正的铺垫。

## 5.8 结果计算

### 5.8.1 效率计算中的淬灭校正

在液闪测量中，淬灭校正是不可避免的一个技术环节，尽管在对现行标准的修订中，相关的分析流程的描述已经尽量考虑了使待测试样的基质与刻度用本底和标准物质保持一致，但是也有可能出现淬灭值不一致的情况，在淬灭值相差比较大的情况下，用于计算水总氚活度浓度的仪器的探测效率指标，需要用淬灭校正曲线进行校正。淬灭校正的内容也是国际标准中必备项之一。淬灭校正曲线的制作和使用详见附录 D。

### 5.8.2 样品水中氚活度浓度计算

补充了不电解水样的计算公式，见公式（2）。

对电解水样的计算公式进行进行了修改，原标准中的  $V_f / (V_i \times R_e)$  被代替为  $A_i / A_f$ ，

按照现行标准公式（2）的备注，已知  $R_e = D_f / D_i$ ，简单推导如下：

$$\frac{V_f}{V_i \times R_e} = \frac{V_f}{V_i \times D_f \div D_i} = \frac{D_i \div V_i}{D_f \div V_f} = \frac{A_i}{A_f}$$

这样，本草案 7.2.2 中计算公式中只出现了刻度用工作标准溶液电解前后的浓度  $A_i$  和  $A_f$ ，与 6.4 中电解装置刻度时记录的参数已知，摒弃了  $R_e$  的概念，实现了前后文的一致。

### 5.8.3 方法探测下限的计算

与草案中 7.2.2 的公式以及第 1 章关于探测限的描述相对应，补充了不电解水样和电解水样探测下限的计算公式。

## 5.9 精密度和准确度

按照 HJ 168 的要求对本章内容进行了描述，结合方法验证结果，对精密度和准确度的各项参数进行了确定。

### 5.10 质量保证和质量控制

按照 HJ 168 的要求，补充了本节内容，从电解浓缩装置、液闪谱仪、实验室内和实验室间 4 方面对质量保证和质量控制手段进行了描述。

### 5.11 废物处理

本标准使用的闪烁液为甲苯体系，甲苯为三类致癌物且具有易燃易爆性，属于危险管制范畴；本标准中可能使用到的商用闪烁液的说明书中也都备注了其中成分对眼和皮肤具有腐蚀性等内容，因而，液闪测量之后的闪烁计数瓶处理时很多技术人员关注的问题。

考虑到“废物处理”也是 HJ 168-2010 中提及的标准结构要素中的可选要素之一，因而，补充了这一章节。

### 5.11 附录 A 正确使用标准的说明

增加“关于样品是否电解浓缩的说明（参考日本标准）”、“闪烁液和试样体积质量配比的说明”。

将 A.5 改成了对两种电解浓缩方法的通用要求，删除了 R<sub>e</sub> 的相关表述。

删除原 A.6。

补充高活度浓度样品可采用稀释测量的表述。

## 5.12 附录 D 淬灭校正曲线的制作和使用

按照 5.7.1，增加了“附录 D”。

## 6. 方法验证

### 6.1 方法验证方案

见附录 1 “方法验证方案”。

### 6.2 方法验证过程

具体见附件 2 “方法验证报告”。

## 7. 与开题报告差异的说明

增加了“术语和定义”一章；

“前言”参考最新发布的标准，进行了修改补充。

其他内容，基本无差异。

## 8. 标准实施建议

现阶段为征求意见稿，无。

## 9. 参考文献

- [1] GB1.1, 中华人民共和国国家标准 标准化工作导则
- [2] HJ 168-2010, 环境监测 分析方法标准制修订技术导则》
- [3] HJ 565-2010, 环境保护标准编制出版技术指南
- [4] HJ/T 61-2001, 《辐射环境监测技术规范》
- [5] GB 6249-2011,核动力厂环境辐射防护规定[S].2011.
- [6] GB 18871-2002.电离辐射防护与辐射源安全基本标准[S].2002.
- [7] GBZ119-2002, 放射性发光涂料卫生防护标准[S].2002
- [8] GB 14587-2011, 核电厂放射性液态流出物排放技术要求[S].2011
- [9] 杨怀元. 氚的安全与防护[M]. 北京：原子能出版社，1997.
- [10] ASTM D4107-2008, Standard Test Method for Tritium in Drinking Water
- [11] ISO 9698-2010, Water quality. Determination of tritium activity concentration. Liquid scintillation counting method
- [12] 文部科学省. 放射能測定法シリーズ 9 トリチウム分析法[S]. 2002.

- [13] ISO 13168-2015 , Water quality. Simultaneous determination of tritium and carbon 14 activities. Test method using liquid scintillation counting
- [14] DZ/T 0064.79-1993, 地下水水质检验方法 放射化学法 测定氚
- [15] EJ/T 558-1991, 牛奶中氚的测定方法
- [16] EJ/T 1047-1997, 尿中氚的分析方法
- [17] Kocher, D. C. , Hoffman, F. O.. Drinking water standard for tritium—what's the risk? Health Physics, Vol. 101(3), September 2011, pp 274-285
- [18] Council Directive 2013/51/EURATOM: laying down requirements for the protection of the health of the general public with regard to radioactive substances in water intended for human consumption.2013-11-7
- [19] E. Goren, S. Turhan, F. A. Ugur, etal. Tritium activity levels in drinking water of Adana, Turkey. J Radioanal Nucl Chem (2014) 299: 1427–1431
- [20] Dingwall S, Mills C.E, Phan, N ; etal. Human Health and the Biological Effects of Tritium in Drinking Water: Prudent Policy through Science-Addressing the ODWAC New Recommendation Dose-Response, 2011, vol 9: 6–31
- [21] GB/T 7165.5-2008, 气态排出流(放射性)活度连续监测设备 第5部分:氚监测仪的特殊要求
- [22] GB/T 14056.2-2011, 表面污染测定 第2部分:氚表面污染
- [23] GB/T 30150-2013, 辐射防护仪器 气载氚监测设备
- [24] IEC62303:2008, Radiation protection instrumentation. Equipment for monitoring airborne tritium
- [25] IEC60761-5:2002, Equipment for continuous monitoring radioactivity in gaseous effluents. Part5: Specific requirements for tritium monitors
- [26] NF M60-312-1999 , Nuclear energy. Measurement of environmental radioactivity-Air. Determination by liquid scintillation of the activity concentration of atmospheric tritium sampled by the sparging technique (air through water)
- [27] BS EN 60761-5-2004 , Equipment for continuous monitoring of radioactivity in gaseous effluents. Specific requirements for tritium monitors
- [28] IEC 62303-2008, Radiation protection instrumentation. Equipment for monitoring airborne tritium

## 附 2-1 《水中氚的分析方法》(GB 12375-90) 标准修订 方法验证方案

根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求, 分析方法标准必须开展方法验证工作, 并在该标准的第 8 节对方法验证提出了具体要求, 根据标准修订的进度安排, 编制本方法验证方案。

### 1. 总体要求

根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计的要求, 需要选择合适的实验室, 选择合适的样品类型并涵盖高、中、低三个含量水平, 分析人员应该具备相应的上岗资质, 分析设备和分析时间符合采用的方法要求。

标准编制组除可以使用有证标准物质/标准样品外, 还应提供实际样品进行方法验证, 实际样品应尽量覆盖方法标准的适用范围。

在方法验证前, 参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程, 必要时应接受培训。

方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法的相关要求。

参加验证的操作人员及标准编制组应按要求如实填写《方法验证报告》中的“原始测试数据表”, 若有必要, 应附上与该原始测试数据表内容相符的图谱或其他由仪器产生的记录打印条等。

标准编制组根据方法验证数据及统计、分析、评估结果, 最终形成《方法验证报告》。

### 2. 验证的组织实施

#### 2.1 标准物质

该标准的实验验证标准物质由浙江省辐射环境监测站提供, 采用国家辐射环境监测网络统一配发的标准物质。

#### 2.2 样品选择

本方法验证工作选择了 6 个样品, 开展验证工作, 具体信息如下。

表 1 方法验证样品一览表

序号	样品编号	活度浓度范围 (Bq/L)	备注
1	Tritium-1	100~200	准确度验证, 不需电解测量
2	Tritium-2	50~100	准确度验证, 不需电解测量
3	Tritium-3	5~20	准确度验证, 不需电解测量
4	TE-1	<1.0	小于常规探测限样品, 需要电解
5	TE-2	<1.0	小于常规探测限样品, 需要电解

6	TE-3	1~5	低水平样品，电解测量
---	------	-----	------------

### 2.3 参加单位和使用方法

根据国内电解浓缩法的应用现状，在《水中氚的分析方法》(GB12375-90)中所列碱式电解浓缩方法的基础上，在标准草案中引入了SPE(固体聚合物)电解浓缩法，在国内选择了具备实验室计量认证资质，且在氚电解方法研发和电解装置的使用上具有权威的6件检测机构，开展方法验证工作，具体如下：

表2 方法验证单位和电解方法一览

编号	实验验证单位	电解方法
1	中国原子能科学研究院	碱式电解浓缩
2	核工业北京地质研究院分析测试研究中心	碱式电解浓缩
3	中国地质科学院水文地质环境地质研究所	碱式电解浓缩
4	中国辐射防护研究院	SPE 电解浓缩
5	广东省环境辐射监测中心	SPE 电解浓缩
6	自然资源部第三海洋研究所	SPE 电解浓缩

### 2.4 验证开展时间

本次方法验证的样品由浙江省辐射环境监测站统一制作，并于2018年12月寄送给各验证参加单位。验证的开展时间为2018年12月~2019年3月。

### 3. 验证内容具体要求

方法验证的具体要求根据HJ 168-2010来执行。

#### 3.1 检出限的验证

若使用附录A.1.1方法确定检出限，各验证实验室需使用标准编制组提供的统一样品，按方法操作步骤及流程进行分析操作，计算结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。

最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

方法检出限的公式参考GB12375-90。

#### 3.2 精密度的验证

不电解样品的测定：各验证实验室对3个含量水平的水样品采用常压蒸馏、液闪测量法进行分析测试，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

电解样品的验证各验证实验室对2个低于探测限和1个低水平的水样品采用常压蒸馏、液闪测量法进行分析测试，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同样品的

平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 $r$ 和再现性限 $R$ 。

### 3.2.1 实验室内相对标准偏差

对某一水平浓度的样品在第  $i$  个实验室内进行  $n$  次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$x_k$ —第  $i$  个实验室对某一浓度样品进行的第  $k$  次测试结果；

—第  $i$  个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

$S_i$ —第  $i$  个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

$RSD_i$ —第  $i$  个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差

### 3.2.2 实验室间相对标准偏差

对某一水平浓度的样品在 6 (1) 个实验室进行测定，实验室间相对标准偏差按下式进行计算：

—第  $i$  个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

—6 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

$S'$ —实验室间标准偏差；

$RSD'$ —实验室间相对标准偏差

### 3.2.3 重复性限 $r$ 和再现性限 $R$

对某一水平浓度的样品进行 6 个实验室的验证实验，每个实验室平均测定  $n$  次，重复性限 $r$ 和再现性限 $R$ 按如下公式进行计算：

$$r=2.8\sqrt{(S_r^2)} \quad R=2.8\sqrt{(S_R^2)}$$

式中： $x_i$ —第  $i$  个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

$S_i$ —第  $i$  个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

$S_r$ —重复性限标准差；

$S_R$ —再现性限标准差；

$S_L$ —实验室间标准差；

$l$ —参加验证实验的实验室总数；

$n$ —每个实验室对某一浓度水平样品进行平行测定的次数， $n=6$ ；

$r$ —重复性限；

$R$ ——再现性限。

### 3.3 准确度的验证

各验证实验室使用有证标准物质/标准样品进行分析测定确定准确度，对3个不同含量水平的有证标准物质/标准样品进行测定，按全程序每个有证标准物质/标准样品平行测定6次，分别计算不同浓度或含量水平有证标准物质/标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算相对误差的均值及变动范围。

对某一浓度或含量水平有证标准物质/标样在1个实验室内进行测定，相对误差按如下公式进行计算：

相对误差最终值：

式中：——第 $i$ 个实验室对某一浓度或含量水平有证标准物质标样测试的平均值；

$\mu$ ——有证标准物质标样的浓度或含量；

$RE_i$ ——第 $i$ 个实验室对某一浓度或含量水平有证标准物质标样测试的相对误差；

——1个验证实验室的相对误差均值；

——1个验证实验室的相对误差的标准偏差

## 4. 数据收集

标准编制组于2019年3月底前收集各验证单位人员、仪器、实际和相关实验数据，具体提供的报表内容如下：

表4-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限

表4-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	型号规格	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、 灵敏度等)	备注

表4-3 使用试剂及溶剂登记表

主要试剂名称	生产厂家、规格	纯度	备注

表4-4 方法精密度测试数据

平行号		试样			备注
		TE1	TE2	TE3	
测量结果 (单位)	1				
	2				
	3				
	4				
	5				
	6				
平均值					
标准偏差					
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub>					

表4-5 方法准确度测试数据

平行号		试样			备注
		Tritium-1	Tritium-2	Tritium-3	
测量结果 (单位)	1				
	2				
	3				
	4				
	5				
	6				
平均值					
标准样品活度浓度 $\mu^a$ (Bq/L)					

相对误差 RE <sub>2</sub> (%)				
a: 标准样品的标准值±不确定度				

验证实验中异常值的剔除方法参考 GB/T 6379 中的相关内容。

#### 5. 方法验证报告编制

按照HJ168-2010附录D的格式编制方法验证报告。

表 4-6 样品测量结果汇总表

任务名称：\_\_\_\_\_ 液闪型号及编号：\_\_\_\_\_ 测量室温度：\_\_\_\_\_℃ 加入闪烁液类型及体积：

计数时间：\_\_\_\_\_min 计数方式：\_\_\_\_\_min×\_\_\_\_\_次 本底计数率：\_\_\_\_\_CPM 探测效率：\_\_\_\_\_% 探测下限：\_\_\_\_\_ (Bq/L)

样品编号	电解前体积(mL)	电解后体积(mL)	浓集倍数	测量日期	测量用水量(g)	样品计数率(cpm)	电解后活度浓度(Bq/L)	样品活度浓度(Bq/L)	其他用于计算的参数	计算公式
TE1										
TE2										
TE3										
Tritium1	---	---					---			
Tritium2	---	---					---			
Tritium3	---	---					---			

测量人：\_\_\_\_\_ 日期：\_\_\_\_\_

附 2-2

# 方法验证报告

方法名称：水中氚的分析方法

项目主编单位：浙江省辐射环境监测站

验证单位：中国原子能科学研究院、中国辐射防护研究院、广东省环境辐射监测中心、核工业北京地质研究院分析测试研究中心、中国地质科学院水文地质环境地质研究所、自然资源部第三海洋研究所

项目负责人及职称：陈前远（高级工程师）

通讯地址：杭州市文一路 306 号浙江环保大厦 615 室 电话： 13588481455

报告编制人及职称：陈前远（高级工程师）

报告日期：2019 年 3 月 25 日

## 1. 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
潘竞舜	男	47	研究员	放射化学	22
杨海兰	女	47	研究员	核物理	24
林清	女	52	高工	环境化学	29
王铁健	男	32	工程师	分析化学	7
张向阳	男	41	教授级高工	化学	19
林 峰	男	34	助理研究员	同位素海洋学	12

表1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	型号规格	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量 程、灵敏度等)	备注
低本底液闪谱仪	Quantulus1220	2200266	校准合格	原子能院
碱式电解装置	CIAE-1	003	/	
低本底液闪谱仪	Quantulus1220	SGQT33140062	校准合格	中辐院
SPE 电解装置	TE-2	/	/	
低本底液闪谱仪	Quantulus 1220	DG12118690	自检合格	广东站
SPE 电解装置		/	/	
低本底液闪谱仪	Quantulus 1220	DG04106249	校准合格	核地质院
碱式电解装置	/	/	/	
低本底液闪谱仪	Quantulus 1220	2200374	校准合格	水文所
碱式电解装置	/	/	/	
低本底液闪谱仪	Quantulus 1220	DG12120007		海洋三所
低本底液闪谱仪	Quantulus 1220	2200499		
SPE 电解装置	ECTW-1	761703017003	/	

表1-3 使用试剂及溶剂登记表

主要试剂名称	生产厂家、规格	纯度	备注
高锰酸钾	国药集团化学试剂公司，北京化工厂，广州试剂厂、西陇化工股份等	分析纯	/
氢氧化钠	北京化工厂	分析纯	/
过氧化钠	北京化工厂	分析纯	/
氯化铅	北京化工厂	分析纯	/
Ultima Gold™ 闪烁液	Perkin Elmer 公司	/	原子能院
Ultima Gold LLT 闪烁液	Perkin Elmer 公司	/	中辐院，广东站
Ultima Gold uLLT 闪烁液	Perkin Elmer 公司	/	核地质院
Optiphase Hisafe 3 闪烁液	Perkin Elmer 公司	/	水文所
Ultima Gold uLLT 闪烁液	Perkin Elmer 公司	/	海洋三所

## 1.2 方法精密度测试数据

表1-5 方法精密度测试数据

验证单位：中国原子能科学研究院测试日期：2019.2.28

平行号		试样			备注
		TE1	TE2	TE3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.42	0.53	4.77	--
	2	0.37	0.66	4.48	--
	3	0.46	0.58	4.69	--
	4	0.44	0.51	4.56	--
	5	0.42	0.45	4.06	--
	6	0.44	0.54	4.94	--
平均值		0.43	0.54	4.59	
标准偏差		0.03	0.07	0.30	--
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub>		7.8%	12.8%	6.6%	--

验证单位：中国辐射防护研究院  
 测试日期：2019.2.28

平行号		试样			备注
		TE1	TE2	TE3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.38	0.53	4.56	--
	2	0.36	0.52	4.64	--
	3	0.40	0.49	4.52	--
	4	0.39	0.41	4.50	--
	5	0.44	0.52	4.74	--
	6	0.45	0.45	4.50	--
平均值		0.40	0.49	4.58	
标准偏差		0.03	0.05	0.09	--
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub>		8.1%	9.8%	2.1%	--

验证单位：广东省环境辐射监测中心  
 测试日期：2019.2.28

平行号		试样			备注
		TE1	TE2	TE3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.53	0.60	4.19	--
	2	0.42	0.54	4.41	--
	3	0.48	0.54	4.45	--
	4	0.48	0.53	4.34	--
	5	0.40	0.59	4.50	--
	6	0.44	0.53	4.31	--
平均值		0.46	0.56	4.37	--
标准偏差		0.048	0.031	0.11	--
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub>		10.4%	5.7%	2.5%	--

验证单位：核工业北京地质研究院分析测试中心

测试日期：2019.2.28

平行号		试样			备注
		TE1	TE2	TE3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.471	0.462	4.32	--
	2	0.523	0.447	4.85	--
	3	0.478	0.470	4.74	--
	4	0.510	0.530	4.84	--
	5	0.601	0.673	4.62	--
	6	0.465	0.522	4.12	--
平均值		0.508	0.517	4.58	--
标准偏差		0.051	0.083	0.3	--
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub>		10.1%	16.0%	6.5%	--

验证单位：中国地质调查院水文地质环境地质研究所

测试日期：2019.3.19

平行号		试样			备注
		TE1	TE2	TE3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.45	0.54	5.14	--
	2	0.57	0.66	5.85	--
	3	0.39	0.63	4.26	--
	4	0.48	0.51	4.82	--
	5	0.51	0.45	4.44	--
	6	0.54	0.42	4.50	--
平均值		0.49	0.54	4.83	--
标准偏差		0.07	0.10	0.59	--
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub>		13.4%	18.1%	12.2%	--

验证单位: 自然资源部第三海洋研究所  
 测试日期: 2019.2.28

平行号		试样			备注
		TE1	TE2	TE3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.60	0.74	4.58	--
	2	0.50	0.52	4.51	--
	3	0.47	0.71	4.65	--
	4	0.39	0.58	4.55	--
	5	0.31	0.44	4.61	--
	6	0.33	0.63	4.46	--
平均值		0.43	0.60	4.56	--
标准偏差		0.11	0.11	0.07	--
相对标准偏差 RSD <sub>i</sub>		25.17%	18.93%	1.51%	--

### 1.3 方法准确度测试数据

表1-6 标准样品测试数据

验证单位: 中国原子能科学研究院  
 测试日期: 2019.2.28

平行号		试样			备注
		Tritium-1	Tritium-2	Tritium-3	
测量结果 (Bq/L)	1	144.3	98.1	10.8	--
	2	148.0	86.6	10.6	--
	3	156.9	89.7	9.2	--
	4	137.9	82.9	8.9	--
	5	149.1	94.0	8.9	--
	6	152.7	85.7	9.5	--
平均值		148.1	89.5	9.6	--
标准样品活度浓度 $\mu^a$ (Bq/L)		148.7±2.1	92.5±1.3	10.8±0.2	--
相对误差 RE <sub>1</sub> (%)		-0.4	-3.2	-11.1	--
a: 标准样品的标准值±不确定度					

验证单位：中国辐射防护研究院  
 测试日期：2019.2.28

平行号		试样			备注
		Tritium-1	Tritium-2	Tritium-3	
测量结果 (Bq/L)	1	141.95	87.99	11.89	--
	2	146.36	90.51	11.96	--
	3	140.18	87.99	11.14	--
	4	141.34	89.08	10.40	--
	5	142.76	88.88	11.55	--
	6	143.37	90.64	11.35	--
平均值		142.66	89.18	11.38	--
标准样品活度浓度 $\mu^a$ (Bq/L)		148.7±2.1	92.5±1.3	10.8±0.2	--
相对误差 RE <sub>2</sub> (%)		-4.1	-3.6	5.4	--
a: 标准样品的标准值±不确定度					

验证单位：广东省环境辐射监测中心  
 测试日期：2019.2.28

平行号		试样			备注
		Tritium-1	Tritium-2	Tritium-3	
测量结果 (Bq/L)	1	152	98.5	13.2	--
	2	160	102.2	13.5	--
	3	153	93.4	12.5	--
	4	151	96.4	11.5	--
	5	150	99.5	12.3	--
	6	153	91.6	13.9	--
平均值		153	96.9	12.8	--
标准样品活度浓度 $\mu^a$ (Bq/L)		148.7±2.1	92.5±1.3	10.8±0.2	--
相对误差 RE <sub>3</sub> (%)		2.9	4.8	18.5	--
a: 标准样品的标准值±不确定度					

验证单位：核工业北京地质研究院分析测试中心

测试日期：2019.2.28

平行号		试样			备注
		Tritium-1	Tritium-2	Tritium-3	
测量结果 (Bq/L)	1	149.1	90.9	12.8	--
	2	149.4	92.6	10.7	--
	3	146.7	94.5	11.8	--
	4	148.9	95.2	11.6	--
	5	153.5	92.5	10.8	--
	6	149.4	90.9	11.8	--
平均值		149.4	92.8	11.6	--
标准样品活度浓度 $\mu^a$ (Bq/L)		148.7±2.1	92.5±1.3	10.8±0.2	--
相对误差 RE <sub>4</sub> (%)		0.5	0.3	7.4	--
a: 标准样品的标准值±不确定度					

验证单位：中国地质调查院水文地质环境地质研究所

测试日期：2019.3.19

平行号		试样			备注
		Tritium-1	Tritium-2	Tritium-3	
测量结果 (单位)	1	137.0	102.1	9.3	--
	2	158.7	103.3	10.7	--
	3	165.5	98.5	11.5	--
	4	152.6	89.3	11.9	--
	5	149.0	97.3	13.1	--
	6	163.1	99.7	10.3	--
平均值		154.3	98.4	11.2	--
标准样品活度浓度 $\mu^a$ (Bq/L)		148.7±2.1	92.5±1.3	10.8±0.2	--
相对误差 RE <sub>5</sub> (%)		3.8	6.4	3.7	--
a: 标准样品的标准值±不确定度					

验证单位: 自然资源部第三海洋研究所  
 测试日期: 2019.2.28

平行号		试样			备注
		Tritium-1	Tritium-2	Tritium-3	
测量结果 (单位)	1	144.52	94.52	11.41	--
	2	144.86	92.09	10.67	--
	3	143.84	95.49	10.91	--
	4	140.81	94.20	11.90	--
	5	145.77	93.31	11.11	--
	6	142.03	94.62	11.61	--
平均值		143.64	94.04	11.27	
标准样品活度浓度 $\mu^a$ (Bq/L)		148.7±2.1	92.5±1.3	10.8±0.2	--
相对误差 RE <sub>6</sub> (%)		-3.4	1.7	4.4	--

a: 标准样品的标准值±不确定度

## 2. 方法验证数据汇总

### 2.1 方法探测下限汇总

表2-1 方法探测限汇总表

实验室号	电解浓缩探测限 (Bq/L)	不电解探测限 (Bq/L)
1	0.14	1.35
2	0.10	1.04
3	0.10	0.99
4	0.09	0.94
5	0.14	1.42
6	0.13	1.31
最大值	0.14	1.42
均值	0.12	1.18

结论: 由以上实验数据可以得出, 在电解浓缩的情况下, 该方法的探测下限范围为 0.09~0.14 Bq/L, 最大值为 0.14Bq/L, 均值为 0.12Bq/L; 在不电解的情况下, 该方法的探测下限范围为 0.94~1.42Bq/L, 最大值为 1.42Bq/L, 均值为 1.18Bq/L。

## 2.2 方法精密度数据汇总

表2-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	TE1			TE2			TE3		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$
1	0.43	0.03	7.8	0.54	0.07	12.8	4.59	0.30	6.6
2	0.40	0.03	8.1	0.49	0.05	9.8	4.58	0.09	2.1
3	0.46	0.05	10.4	0.56	0.03	5.7	4.37	0.11	2.5
4	0.51	0.05	10.1	0.52	0.08	16.0	4.58	0.3	6.5
5	0.49	0.07	13.4	0.54	0.10	18.1	4.83	0.59	12.2
6	0.43	0.11	25.17	0.60	0.11	18.93	4.56	0.07	1.51
$\bar{x}$	0.45			0.54			4.59		
$S'$	0.04			0.04			0.15		
$RSD'$	9.11%			6.85%			3.19%		
重复性限 $r$	0.18			0.22			0.85		
再现性限 $R$	0.20			0.23			0.89		

结论：以上实验数据分别是各家实验室在3个不同活度浓度水平下精密度实验数据，可以看出，在0.45Bq/L、0.54Bq/L和4.59Bq/L三个活度浓度水平，重复性限  $r$  分别为0.18 Bq/L、0.22 Bq/L和0.85 Bq/L；再现性  $R$  分别为0.20 Bq/L、0.23 Bq/L和0.89 Bq/L。

## 2.3 方法准确度数据汇总

表2-3 标准样品测试数据汇总表

实验室号	Tritium1		Tritium2		Tritium3	
	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$
1	148.1	-0.4	89.5	-3.2	9.6	-11.1
2	142.66	-4.1	89.18	-3.6	11.38	5.4
3	153	2.9	96.9	4.8	12.8	18.5
4	149.4	0.5	92.8	0.3	11.6	7.4
5	154.3	3.8	98.4	6.4	11.2	3.7
6	143.64	-3.4	94.94	1.7	11.27	4.4
$\overline{RE\%}$	-0.12		1.07		4.72	
$S_{\overline{RE}}$	3.21		4.08		9.48	

结论：由以上实验数据可知，在标准物质活度浓度分别为148.7Bq/L、92.5Bq/L和

10.8Bq/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 9.48%。

### 3 方法验证结论

#### 3.1 精密度

6 个实验室对水中氡活度浓度为 0.45Bq/L, 0.54Bq/L, 4.59Bq/L 的同一样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：7.8%~25.2%，5.7%~18.9%，1.5~12.2；

实验室间相对标准偏差分别为：9.11%，6.85%，3.19%；

重复性限为：0.18 Bq/L、0.22 Bq/L 和 0.85 Bq/L；

再现性限为：0.20 Bq/L、0.23 Bq/L 和 0.89 Bq/L。

#### 3.2 准确度

6 个实验室对含氡浓度为 148.7Bq/L、92.5Bq/L 和 10.8Bq/L 时的标准样品进行了测定：

相对误差分别为：-4.1%~3.8%，-3.6%~6.4%，-11.1%~18.5%；

相对误差最终值： $(-0.12\% \pm 6.42\%)_{148.7\text{Bq/L}}$ ， $(1.07\% \pm 8.16\%)_{92.5\text{Bq/L}}$ ， $(4.72\% \pm 9.48\%)_{10.8\text{Bq/L}}$

#### 3.3 探测下限

6 家实验室在电解浓缩的情况下，方法的探测下限范围 0.09~0.14 Bq/L，最大值为 0.14Bq/L，均值为 0.12Bq/L；在不电解的情况下，该方法的探测下限范围为 0.94~1.42Bq/L，最大值为 1.42Bq/L，均值为 1.18Bq/L。