

ICS 13.060
C 51



中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.13—2006
部分代替 GB/T 5750—1985

生活饮用水标准检验方法 放射性指标

Standard examination methods for drinking water—
Radiological parameters

2006-12-29 发布

2007-07-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》分为以下部分：

- 总则；
- 水样的采集和保存；
- 水质分析质量控制；
- 感官性状和物理指标；
- 无机非金属指标；
- 金属指标；
- 有机物综合指标；
- 有机物指标；
- 农药指标；
- 消毒副产物指标；
- 消毒剂指标；
- 微生物指标；
- 放射性指标。

本标准代替 GB/T 5750—1985《生活饮用水标准检验法》第二篇中的总 α 放射性、总 β 放射性。

本标准与 GB/T 5750—1985 相比主要变化如下：

- 依据 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》调整了结构。

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准负责起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所。

本标准参加起草单位：中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所。

本标准主要起草人：金银龙、魏宗源。

本标准于 1985 年 8 月首次发布，本次为第一次修订。

生活饮用水标准检验方法

放射性指标

1 总 α 放射性

1.1 低本底总 α 检测法

1.1.1 范围

本标准规定了三种测定生活饮用水及其水源水中 α 放射性核素的总 α 放射性体积活度的方法。

本法适用于测定生活饮用水及其水源水中 α 放射性核素(不包括在本法规定条件下属于挥发性核素)的总 α 放射性体积活度。

如果生活饮用水中含有 ^{226}Ra ,从固体残渣灼烧到样品源测量完毕期间产生的 α 放射性子体—— ^{222}Rn 对测定结果有干扰。通过缩短灼烧后固体残渣及制成样品源的放置时间可以减少干扰;通过定期测量固体残渣 α 放射性活度随放置时间增长而增长的情况可以扣除这一干扰。

经过扩展,本法也可用于测定含盐水和矿化水的总 α 放射性体积活度,但灵敏度有所下降。

本法的探测限取决于水样所含无机盐量、计数测量系统的计数效率、本底计数率、计数时间等多种因素。在典型条件下,本法的探测限为 $1.6 \times 10^{-3} \text{ Bq/L}$ 。

1.1.2 原理

将水样酸化,蒸发浓缩,转化为硫酸盐,于 350°C 灼烧。残渣转移至样品盘中制成样品源,在低本底 α 、 β 测量系统的 α 道测量 α 计数。

对于生活饮用水中总 α 放射性体积活度的检测,有三种方法可供选择:第一,用电镀源测定测量系统的仪器计数效率,再用实验测定有效厚度的厚样法;第二,通过待测样品源与含有已知量标准物质的标准源在相同条件下制样测量的比较测量法;第三,用已知质量活度的标准物质粉末制备成一系列不同质量厚度的标准源、测量给出标准源的计数效率与标准源质量厚度的关系、绘制 α 计数效率曲线的标准曲线法。检测单位根据自身条件,任选其一即可。

1.1.3 试剂

除非另有说明,本法均使用符合国家标准或专业标准的分析试剂和蒸馏水(或同等纯度的水)。所有试剂的放射性本底计数与仪器的本底计数比较,不应有显著差异。

1.1.3.1 硝酸($\rho_{20} = 1.42 \text{ g/mL}$)。

1.1.3.2 硝酸溶液(1+1)。

1.1.3.3 硫酸($\rho_{20} = 1.84 \text{ g/mL}$)。

1.1.3.4 丙酮。

1.1.3.5 标准源

1.1.3.5.1 电镀源

电镀源活性区面积与样品源面积相同,表面 α 粒子发射率为 $2 \sim 20$ 粒子数/s(2π 方向)。此源用于测定测量装置的计数效率和监督测量装置稳定性。

1.1.3.5.2 天然铀标准溶液

用可溯源到国家标准的商品天然铀标准溶液稀释,或按下述方法配制:取一定量光谱纯八氧化三铀置于蒸发皿中,放入高温炉(1.1.4.5),在 500°C 下灼烧 20 min,在干燥器中冷至室温。准确称取 0.461 g 八氧化三铀放入 250 mL 烧杯,用少量硝酸(1.1.3.2)加热溶解,冷却后,将溶液转入 1 000 mL 容量瓶,用少量水洗涤称量瓶及烧杯 3 次,洗涤液并入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。此标准溶液的

α 放射性体积活度为 10.0 Bq/mL。

1.1.3.5.3 ^{241}Am 或天然铀标准物质粉末

^{241}Am 或天然铀标准物质粉末应是国家标准部门推荐使用的,标准物质的基质应与水蒸发残渣具有相同或相近的化学成分及物理状态,标准物质的放射性质量活度应经准确标定并给出了不确定度。

1.1.4 仪器、设备

1.1.4.1 低本底 α 、 β 测量系统。

1.1.4.2 样品盘:样品盘应是有盘沿的不锈钢盘,厚度不小于 250 mg/cm²。样品盘的直径应与探测器灵敏区直径及仪器内置托架相匹配。

1.1.4.3 不锈钢压样器,应与样品盘(1.1.4.2)相匹配。

1.1.4.4 分析天平,感量 0.1 mg。

1.1.4.5 高温炉,0~500℃可调,能在 350℃±10℃下控温加热。

1.1.4.6 电热板,1 000 W,可调温。

1.1.4.7 红外线干燥灯,250 W。

1.1.4.8 瓷蒸发皿,125 mL。

1.1.4.9 聚乙烯扁桶,10 L,带密封盖。

1.1.5 水样的采集与储存

采集样品的代表性、取样方法及水样的保存方法,应符合 GB/T 12997~12999 的规定。

按每 1 L 水样加 20 mL±1 mL 硝酸(1.1.3.1)的比例,将相应量硝酸加入聚乙烯扁桶(1.1.4.9)中,再采集水样。记录水样采集日期。水样宜低温下储存,并尽快分析。

1.1.6 操作方法

1.1.6.1 水样蒸发

1.1.6.1.1 取一定量的水,例如能产生固体残渣量 10A mg~30A mg (A 为样品源面积,cm²)的确定体积水样,分次加入 2 000 mL 烧杯,使水样体积不超过烧杯容积的一半,在可调温电热板(1.1.4.6)上加热,于微沸条件下蒸发浓缩,直至全部水样浓缩至大约 100 mL。

注:待分析水样的无机盐含量可通过预实验测定。如果水中无机盐含量很低,为满足产生 10 A mg 残渣量须蒸干水样体积过大,实际操作有困难,可适当减少分析水样体积,但所产生残渣量不得少于 5 A mg。

1.1.6.1.2 将浓缩液转移至 250 mL 烧杯中,用少量硝酸(1.1.3.2)分次洗涤 2 000 mL 烧杯,合并洗涤液于 250 mL 烧杯中,将样品置于电热板上继续在微沸条件下蒸发浓缩,直至约 50 mL,冷却。

1.1.6.1.3 将浓缩液转入已预先在 350℃下恒重的瓷蒸发皿(1.1.4.8),用少量水分次仔细洗涤烧杯,洗涤液并入瓷蒸发皿。

1.1.6.2 硫酸盐化

将 1 mL 硫酸(1.1.3.3)沿器壁缓慢加入瓷蒸发皿,与浓缩液充分混合后,置于红外灯下小心加热、蒸干(防止溅出!)。待硫酸冒烟后,将蒸发皿移至电热板上继续加热蒸干(应控制电热板温度不高于 350℃),直至将烟雾赶尽。

注:若根据预实验测定结果固体残渣量超过 1 g,应相应增加硫酸用量。

1.1.6.3 灼烧

将蒸发皿连同残渣放入高温炉(1.1.4.5),在 350℃±10℃下灼烧 1 h,取出,置于干燥器中冷至室温。记录从高温炉取出样品的日期和时间。

准确称量蒸发皿连同固体残渣的质量,用差减法计算灼烧后固体残渣质量(mg)。

1.1.6.4 样品源制备

用不锈钢样品勺将灼烧后称量过的固体残渣刮下,在瓷蒸发皿内用玻璃棒研细、混匀。取 7 A mg~9 A mg 残渣放入已称量的样品盘(1.1.4.2),借助压样器(1.1.4.3)和丙酮(1.1.3.4)将固体粉末铺设均匀、平整。在红外灯下烘干,置于干燥器中冷却至室温,准确称量。按 1.1.6.5 的方法,在低本底 α 、 β 测量系统

(1.1.4.1)的 α 道进行 α 计数测量。

1.1.6.5 测量

1.1.6.5.1 厚样法

1.1.6.5.1.1 仪器计数效率测定

在低本底 α 、 β 测量系统(1.1.4.1)的 α 道,测量已知表面发射率的 α 电镀源(1.1.3.5.1)的计数率,按式(1)计算仪器计数效率:

$$\epsilon_1 = \frac{n_x - n_0}{Q_{2\pi}} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- ϵ_1 —测量系统 α 道在 2π 方向的计数效率;
- n_x — α 电镀源的计数率,单位为计数每秒(计数/s);
- n_0 —测量系统的 α 本底计数率,单位为计数每秒(计数/s);
- $Q_{2\pi}$ —电镀源在 2π 方向的 α 粒子表面发射率,单位为粒子数每秒(粒子数/s)。

1.1.6.5.1.2 有效厚度测定

根据灼烧后至少产生30A mg固体残渣量来确定取待分析水样体积(L),使之分次加入2 000 mL烧杯(水样体积不得超过烧杯容积的一半)。准确吸取5 mL铀标准溶液(1.1.3.5.2),注入同一烧杯,按1.1.6.1~1.1.6.4操作。

分别称取0.5A,1A,2A,3A,4A,5A,7A,10A,20A,30A mg(A为样品源活性区面积,cm²)的固体残渣粉末制备成一系列质量厚度不等的测量源,在低本底 α 、 β 测量系统(1.1.4.1)的 α 道及与1.1.6.5.1.1相同的几何条件下,分别测量这一系列源的 α 净计数率。以 α 净计数率对测量源的质量厚度(mg/cm²)作图,绘制 α 自吸收曲线。分别延长自吸收曲线的斜线段和水平线段,其交会点所对应的测量源的质量厚度即为由同一水样制备的样品源的有效厚度 δ (mg/cm²)。

由于样品源的有效厚度与组成它的物质的性质有关,因此当水样性质发生变化时,其样品源的有效厚度应重新测定。

若使用上述实验方法测定 δ 值有困难,可直接引用经验值,即 $\delta=4$ mg/cm²。

1.1.6.5.1.3 样品源测量

将被测水样残渣制成的样品源在与1.1.6.5.1.1相同的几何条件下进行 α 计数测量,测量时间按测量精度的要求确定(1.1.6.5.1.6)。在每测量2~3个样品源后,应插入本底测量,以确认计数系统本底计数率稳定。记录测量的起、止日期和时间。

1.1.6.5.1.4 本底测量

用一清洁的空白样品盘测量计数系统的 α 本底计数率 n_0 。测量时间应足够长,以保证测定结果具有足够的精度。

1.1.6.5.1.5 计算

按式(2)计算水中总 α 放射性体积活度。

$$A_{V\alpha} = \frac{4W(n_x - n_0) \times 2 \times 1.02}{F\epsilon_1 V\delta S} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $A_{V\alpha}$ —水中总 α 放射性体积活度,单位为贝可每升(Bq/L);
- W —水样蒸干后的残渣质量,单位为毫克(mg);
- n_x —样品源计数率,单位为计数每秒(计数/s);
- n_0 —测量系统的 α 本底计数率,单位为计数每秒(计数/s);
- F — α 放射性回收率($F \leq 1$,用小数表示);
- ϵ_1 —测量系统的仪器计数效率(用小数表示);

V——水样体积,单位为升(L);

δ——样品源的有效厚度,单位为毫克每平方厘米(mg/cm²);

S——样品源的活性区面积,单位为平方厘米(cm²);

1.02——每 1 L 水样加入 20 mL 硝酸的体积修正系数;

2——将仪器计数效率 ε_i 从 2π 方向校正成 4π 方向的校正系数;

4——样品源 2π 方向表面逸出的 α 粒子数等于有效厚度层内 α 衰变数的 1/4 的校正系数。

1.1.6.5.1.6 准确度

准确度取决于测量结果的不确定度,当其他误差可以忽略时,不确定度等于计数的标准偏差。

A 标准偏差

$$S_{AV} = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} \times \frac{4 \times 2 \times 1.02 W}{F \epsilon_i V \delta S} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

S_{AV}——由统计计数误差引起的水样总 α 放射性体积活度测定结果的标准偏差,单位为贝可每升(Bq/L);

t_x——样品源计数时间,单位为秒(s);

t₀——本底计数时间,单位为秒(s)。

B 相对标准偏差

$$E = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} / (n_x - n_0) \dots\dots\dots(4)$$

式中:

E——样品测量结果的相对标准偏差。

C 样品源测量时间控制

若已知样品源的计数率 n_x 和本底计数率 n₀,及要求控制的相对标准偏差 E,样品源的测量时间按式(5)计算:

$$t_x = (n_x + \sqrt{n_x n_0}) / [(n_x - n_0)^2 E^2] \dots\dots\dots(5)$$

式中:

t_x——样品源的测量时间,单位为秒(s);

E——测定结果相对标准偏差的控制值,它应由权威机构根据水样体积活度分布及所带来的相对标准偏差情况确定。当 E 的控制值尚未确定时,可先给出试值。

1.1.6.5.2 比较测量法

比较测量法是指待测水样与含有标准放射性物质的水样按相同步骤浓集,分别制成样品源和标准源,按相同的几何条件进行比较测量,并计算水样中总 α 放射性体积活度的方法。由于使用比较测量法计算公式的前提是样品源和标准源的有效厚度必须相同,因此要求制备标准源所用的水样必须与制备样品源所用水样相同。

1.1.6.5.2.1 标准源制备

准确吸取 1 mL 铀标准溶液(1.1.3.5.2)注入 2 000 mL 烧杯中,加入与样品源相同体积的酸化水样,按 1.1.6.1~1.1.6.4 操作,将固体残渣粉末制成标准源。

1.1.6.5.2.2 标准源的测量

将制备好的标准源(1.1.6.5.2.1)置于低本底 α、β 测量系统(1.1.4.1),用 α 道计数。测量时间由测量精度要求确定(1.1.6.5.1.6)。记录测量起、止日期和时间。

1.1.6.5.2.3 样品源制备

同 1.1.6.4。

1.1.6.5.2.4 样品源测量

同 1.1.6.5.1.3。

1.1.6.5.2.5 本底测量

同 1.1.6.5.1.4。

1.1.6.5.2.6 计算

水样总 α 放射性体积活度按式(6)计算。

$$A_{V\alpha} = \frac{A_{Vs}V_sW_x(n_x - n_0)}{VW_s(n_s - n_x)} \times 1.02 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中：

- $A_{V\alpha}$ ——水样总 α 放射性体积活度,单位为贝可每升(Bq/L);
- A_{Vs} ——铀标准溶液体积活度,单位为贝可每毫升(Bq/mL);
- V_s ——铀标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- n_s ——标准源 α 计数率,单位为计数每秒(计数/s);
- n_x ——样品源 α 计数率,单位为计数每秒(计数/s);
- n_0 ——计数系统 α 本底计数率,单位为计数每秒(计数/s);
- W_s ——由含铀标准物质水样制得的固体残渣质量,单位为毫克(mg);
- W_x ——由待测水样制得的固体残渣质量,单位为毫克(mg);
- V ——待测水样的体积,单位为升(L);

1.02——每 1 L 水样加入 20 mL 硝酸的体积修正系数。

1.1.6.5.2.7 准确度

A 标准偏差

$$S_{AV} = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} - \frac{n_0}{t_0}} \times \frac{A_{Vs}V_sW_x}{(n_s - n_x)W_sV} \times 1.02 \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中：

- S_{AV} ——由统计计数误差引起的水样总 α 放射性体积活度测定结果的标准偏差,单位为贝可每升(Bq/L);
- t_x ——样品源计数时间,单位为秒(s);
- t_0 ——本底计数时间,单位为秒(s)。

B 相对标准偏差

同 1.1.6.5.1.6 B。

C 样品源测量时间控制

同 1.1.6.5.1.6 C。

1.1.6.5.3 标准曲线法

用已知质量活度的²⁴¹Am 或天然铀标准物质粉末,制备成一系列不同质量厚度的标准源,在低本底 α、β 测量系统用 α 道测量 α 计数,由 α 净计数率和构成标准源的标准物质粉末的活度,计算出测量系统的 α 计数效率 ϵ_α ,将 ϵ_α 与标准源质量厚度 D 的对应关系绘制 α 计数效率曲线。样品测量时,由样品源的质量厚度查出对应的 α 计数效率,计算水样品的 α 放射性体积活度。

1.1.6.5.3.1 标准源制备

分别称取 2 A,5 A,10 A,15 A,20 A mg(A 为样品源活性区面积,cm²)的标准物质粉末(1.1.3.5.3)置于样品盘中,按 1.1.6.4 操作方法制备成一系列标准源。

1.1.6.5.3.2 标准源测量

将制备好的一系列标准源(1.1.6.5.3.1),分别置于低本底 α、β 测量系统(1.1.4.1),用 α 道测量,测量时间由精度要求确定(1.1.6.5.1.6),记录测量起、止日期和时间,并按式(8)计算 α 计数效率。对

系列标准源进行测量的同时,以同样的方法、在相同几何条件下测量电镀源(1.1.3.5.1),以检验测量系统的稳定性。

$$\epsilon_{\alpha} = \frac{n_s - n_0}{A} \dots\dots\dots(8)$$

式中:

- ϵ_{α} ——计数系统的 α 计数效率(用小数表示);
- n_s ——标准源 α 计数率,单位为计数每秒(计数/s);
- n_0 ——测量系统 α 本底计数率,单位为计数每秒(计数/s);
- A ——样品盘中标准物质粉末的 α 放射性活度(由标准物质粉末的质量活度与样品盘中标准物质粉末的质量相乘给出),单位为贝可(Bq)。

由计数系统对标准源的计数效率 ϵ_{α} (纵坐标)与对应的标准源的质量厚度 $D(\text{mg}/\text{cm}^2)$ (横坐标)作图,绘制出测量系统的 α 计数效率曲线(也可用计算机处理给出相应的经验公式)。

1.1.6.5.3.3 样品源制备

同 1.1.6.4。

1.1.6.5.3.4 样品源测量

同 1.1.6.5.1.3。

1.1.6.5.3.5 本底测量

同 1.1.6.5.1.4。

1.1.6.5.3.6 计算

$$A_{V\alpha} = \frac{(n_x - n_0)W}{\epsilon_{\alpha} FmV} \times 1.02 \dots\dots\dots(9)$$

式中:

- $A_{V\alpha}$ ——水样总 α 放射性体积活度,单位为贝可每升(Bq/L);
- n_x ——样品源 α 计数率,单位为计数每秒(计数/s);
- n_0 ——测量系统 α 本底计数率,单位为计数每秒(计数/s);
- W ——水样残渣总质量,单位为毫克(mg);
- ϵ_{α} ——计数系统的 α 计数效率(由计数效率曲线查出与被测样品源质量厚度相对应的 ϵ_{α} 数值,用小数表示);
- F —— α 放射性回收率($F \leq 1$,用小数表示);
- m ——样品盘中制备样品源的水残渣质量,单位为毫克(mg);
- V ——水样体积,单位为升(L);

1.02——每 1 L 水样加入 20 mL 硝酸的体积修正系数。

1.1.6.5.3.7 准确度

A 标准偏差

$$S_{AV} = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} \times \frac{1.02W}{\epsilon_{\alpha} FmV} \dots\dots\dots(10)$$

式中:

- S_{AV} ——由统计计数误差引起的水样总放射性体积活度的标准偏差,单位为贝可每升(Bq/L);
- t_x ——样品源计数时间,单位为秒(s);
- t_0 ——计数系统 α 本底计数时间,单位为秒(s)。

B 相对标准偏差

同 1.1.6.5.1.6 B。

C 样品源测量时间控制

同 1.1.6.5.1.6 C。

1.1.7 结果报告

结果报告应包括以下内容：

- 1.1.7.1 使用方法所依据的标准；
- 1.1.7.2 所用电镀标准源的核素种类及其表面发射率；
- 1.1.7.3 使用放射性标准溶液或标准物质粉末的核素种类、配制方法、基质及质量活度；
- 1.1.7.4 水样采集日期，固体残渣灼烧日期和时间，样品源测量的起、止日期和时间；
- 1.1.7.5 水样的总 α 放射性体积活度，以测量结果加、减 2 倍标准差表示。例如：

$$A_{v\alpha} = x + 2s(\text{Bq/L})$$

式中：

x ——样品测量结果；

s ——样品测量结果的标准偏差。

1.1.8 污染检查

此项检查不作为常规检测项目。当样品检测结果异常并怀疑由试剂或试验器皿污染所致时，此项可作为污染检查方法使用。

1.1.8.1 试剂污染检查

分别蒸干与本法使用量相等的各种试剂，放在清洁的样品盘(1.1.4.2)中，在低本底 α 、 β 测量系统的 α 道测量 α 计数率。所有试剂的 α 计数率与测量系统的 α 本底计数率相比，均不应有显著性差异，否则应更换试剂。

1.1.8.2 全程污染检查

取 1 L 蒸馏水用 20 mL \pm 1 mL 硝酸(1.1.3.1)酸化后，加入 20A mg 色谱纯硅胶，溶解后按 1.1.6.1~1.1.6.4 步骤操作，制成样品源；另取一份 8A mg 磨成粉末的色谱纯硅胶，按 1.1.6.4 方法制成样品源，将两者在低本底 α 、 β 测量系统的 α 道测量 α 计数率，两者的计数率不应有显著性差异。如果两者的计数率有显著性差异，应考虑更换化学器皿并在操作过程中采取防止引入放射性污染物的措施。

2 总 β 放射性

2.1 薄样法

2.1.1 范围

本标准规定了测定生活饮用水及其水源水中 β 放射性核素的总 β 放射性体积活度的方法。

本法适用于测定生活饮用水及其水源水中 β 放射性核素(不包括在本法规定条件下属于挥发性核素)的总 β 放射性体积活度。如果不作修改，本法不适用于测定含盐水和矿化水中总 β 放射性体积活度。

本法的探测限取决于水样所含无机盐量、存在的放射性核素种类、计数测量系统的计数效率、本底计数率、计数时间等多种因素。典型条件下，本法的探测限为 2.8×10^{-2} Bq/L。

2.1.2 原理

将水样酸化，蒸发浓缩，转化为硫酸盐，蒸发至硫酸冒烟完毕，然后于 350℃ 灼烧。残渣转移到样品盘中制成样品源，在低本底 α 、 β 测量系统的 β 道作 β 计数测量。

用已知 β 质量活度的标准物质粉末，制备成一系列不同质量厚度的标准源，测量给出标准源的计数效率与质量厚度关系，绘制 β 计数效率曲线。由水残渣制成的样品源在相同几何条件下作相对测量，由样品源的质量厚度在计数效率曲线上查出对应的计数效率值，计算水样的总 β 放射性体积活度。

2.1.3 试剂

除非另有说明，本法均使用符合国家标准或专业标准的分析试剂和蒸馏水(或同等纯度的水)。所有试剂的放射性本底计数与仪器的本底计数比较，不应有显著性差异。

2.1.3.1 硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$)。

2.1.3.2 硝酸溶液(1+1)。

2.1.3.3 硫酸($\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$)。

2.1.3.4 丙酮。

2.1.3.5 标准源

2.1.3.5.1 检验源

检验源可以是任何一种半衰期足够长的 β 放射性核素电镀源。其活性区面积不大于探测器灵敏区, 2π 方向 β 粒子表面发射率为 $5\sim 50$ 粒子数/s。

2.1.3.5.2 ^{40}K 标准物质

已准确标定KCl含量的优质纯KCl, ^{40}K 的质量活度(以KCl计)为 14.4 Bq/g 。

2.1.4 仪器、设备

2.1.4.1 低本底 α 、 β 测量系统。

2.1.4.2 样品盘:样品盘应是有盘沿的不锈钢盘,厚度不小于 250 mg/cm^2 。样品盘的直径应与探测器灵敏区直径及仪器内置托架相配合。

2.1.4.3 压样器,应与样品盘(2.1.4.2)相匹配。

2.1.4.4 分析天平,感量 0.1 mg 。

2.1.4.5 高温炉, $0\sim 500^\circ\text{C}$,可调,能在 $350^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$ 下控温加热。

2.1.4.6 电热板, $1\ 000\text{ W}$,可调温。

2.1.4.7 红外线干燥灯, 250 W 。

2.1.4.8 瓷蒸发皿, 125 mL 。

2.1.4.9 聚乙烯扁桶, 10 L ,带密封盖。

2.1.5 水样的采集与储存

采集样品的代表性、取样方法及水样的保存方法,应符合GB/T 12997~12999的规定。

按每 1 L 水样加 $20\text{ mL}\pm 1\text{ mL}$ 硝酸(2.1.3.1)的比例,将相应量硝酸加入聚乙烯扁桶(2.1.4.9)中,再采集水样。记录水样采集日期。水样宜在低温下(例如 $4^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$)下储存,并尽快分析。

2.1.6 操作方法

2.1.6.1 水样蒸发

2.1.6.1.1 取一定量的水样,例如能产生固体残渣量 $10A\text{ mg}\sim 30A\text{ mg}$ (A 为样品源活性区面积, cm^2)的确定体积水样,分次加入到 $2\ 000\text{ mL}$ 烧杯中,使水样体积不超过烧杯容积的一半,在可调温电热板(2.1.4.6)上加热,于微沸条件下蒸发浓缩,直至全部水样浓缩至大约 100 mL 。

注:若水中无机盐含量很低,为满足产生 $10A\text{ mg}$ 固体残渣所需水样体积过大,可用尽可能大而又切实可行体积的水样进行分析测定。

2.1.6.1.2 将浓缩液转移至 250 mL 烧杯中,用少量硝酸(2.1.3.2)分次洗涤 $2\ 000\text{ mL}$ 烧杯,合并洗涤液于 250 mL 烧杯中,继续在电热板上于微沸条件下蒸发浓缩,直至约 50 mL ,冷却。

2.1.6.1.3 浓缩液转移到已预先在 350°C 下恒重的蒸发皿(2.1.4.8)中,用少量水分次仔细洗涤烧杯,洗涤液并入瓷蒸发皿。

2.1.6.2 硫酸盐化

将 1 mL 硫酸(2.1.3.3)沿器壁缓慢加入瓷蒸发皿中,与浓缩液充分混合后置于红外灯下小心加热、蒸干(防止溅出!)。待硫酸冒烟后,将蒸发皿移至电热板上继续加热蒸干(电热板温度应控制在不高于 350°C),直至将烟雾赶尽。

注:若根据预实验结果所制得的固体残渣量将超过 1 g ,应相应增加浓硫酸用量。

2.1.6.3 灼烧

将蒸发皿放入高温炉(2.1.4.5), $350^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$ 下灼烧 1 h ,取出,置于干燥器中冷却至室温。记录

从高温炉取出样品的日期和时间。

准确称量蒸发皿连同固体残渣质量,用差减法计算灼烧后固体残渣的质量(mg)。

2.1.6.4 样品源制备

用不锈钢样品勺将灼烧后已称量的固体残渣刮下,在瓷蒸发皿中用玻璃棒研细、混匀。取 10A mg~30A mg 残渣到已称量的样品盘(2.1.4.2)中,借助压样器(2.1.4.3)和丙酮(2.1.3.4),将固体粉末铺设均匀、平整。在红外灯下烘干,置于干燥器中,冷却至室温,准确称量固体残渣质量(mg)。在低本底 α 、 β 测量系统(2.1.4.1)的 β 道进行 β 计数测量。

2.1.6.5 测量

2.1.6.5.1 计数效率曲线的测定

取一定量 KCl 标准物质(2.1.3.5.2),在烘干后的研钵中研细,于 105℃ 恒重,粉末保存在干燥器中。

准确称取质量分别为 5A,10A,15A,20A,25A,30A,40A,50A mg(A 为样品盘面积,cm²)的 KCl 标准物质粉末(2.1.3.5.2),置于样品盘中,按 2.1.6.4 操作方法制备成一系列标准源,并由各标准源的质量计算其所含⁴⁰K 的放射性活度。

将制备好的一系列标准源分别置于低本底 α 、 β 测量系统(2.1.4.1),用 β 道作 β 计数测量,并按式(11)计算计数系统的计数效率。

$$\epsilon_{\beta} = \frac{n_x - n_0}{A} \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

ϵ_{β} — 计数系统的 β 计数效率(用小数表示);

n_x — 标准源 β 计数率,单位为计数每秒(计数/s);

n_0 — 测量系统 β 本底计数率,单位为计数每秒(计数/s);

A — 样品盘中标准物质 β 放射性活度,单位为贝可(Bq)。

由标准源的计数效率 ϵ_{β} (纵坐标)与标准源的质量厚度 D (mg/cm²)(横坐标)作图,绘制出测量系统的 β 计数效率曲线(也可用计算机处理,给出相应的经验公式)。

测定计数效率曲线时,应测定检验源(2.1.3.5.1)的计数率,以检验测量系统的稳定性。

2.1.6.5.2 样品源测量

将被测水样残渣制成的样品源(2.1.6.4)置于 α 、 β 低本底测量系统(2.1.4.1),在与 2.1.6.5.1 相同的几何条件下进行 β 计数测量,测量时间按测量精度要求确定(2.1.6.5.5)。记录测量的起、止日期和时间。

2.1.6.5.3 本底测量

将清洁的空白样品盘(2.1.4.2)置于低本底 α 、 β 测量系统(2.1.4.1),用 β 道测量计数系统的 β 本底计数率 n_0 。

2.1.6.5.4 计算

水中总 β 放射性体积活度按式(12)计算。

$$A_{V\beta} = \frac{(n_x - n_0)W \times 1.02}{F\epsilon_{\beta}mV} \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

$A_{V\beta}$ — 水中总 β 放射性体积活度,单位为贝可每升(Bq/L);

n_x — 样品源 β 计数率,单位为计数每秒(计数/s);

n_0 — 测量系统 β 本底计数率,单位为计数每秒(计数/s);

W — 水样残渣的总量,单位为毫克(mg);

ϵ_{β} —与样品源质量厚度相对应的计数系统 β 计数效率(由计数效率曲线查出或由经验公式计算给出);

F — β 放射性回收率($F \leq 1$, 用小数表示);

m —制备样品源的水残渣的质量, 单位为毫克(mg);

V —分析水样体积, 单位为升(L);

1.02—每 1 L 水样加入 20 mL 硝酸的体积修正系数。

2.1.6.5.5 准确度

2.1.6.5.5.1 标准差

$$S_{AV} = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} \times \frac{1.02W}{\epsilon_{\beta} F m V} \dots\dots\dots (13)$$

式中:

S_{AV} —由统计误差引起的水样总 β 放射性体积活度的标准差, 单位为贝可每升(Bq/L);

t_x —样品源测量时间, 单位为秒(s);

t_0 —测量系统 β 本底测量时间, 单位为秒(s)。

2.1.6.5.5.2 相对标准差

$$E = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} / (n_x - n_0) \dots\dots\dots (14)$$

式中:

E —水样中总 β 放射性体积活度测量结果的相对标准偏差。

2.1.6.5.5.3 样品源测量时间控制

若已知样品源计数率和测量系统本底计数率, 且按要求须将测量结果的相对标准偏差控制到 E , 则样品源的测量时间应按式(15)控制:

$$t_x = (n_x + \sqrt{n_x n_0}) / [(n_x - n_0)^2 E^2] \dots\dots\dots (15)$$

式中:

t_x —样品测量时间, 单位为秒(s)。

2.1.7 结果报告

结果报告应包括下述内容:

2.1.7.1 使用检验方法所依据的标准;

2.1.7.2 使用标准源的核素类型及其强度;

2.1.7.3 水样采集日期, 固体残渣灼烧日期和时间, 样品源测量的起、止日期和时间;

2.1.7.4 水样的总 β 放射性体积活度, 以测定结果加、减 2 倍标准偏差形式表示, 如

$$A_{V\beta} = x \pm 2s(\text{Bq/L})$$

式中:

x —样品测量结果;

s —样品测量结果的标准偏差。

2.1.8 污染检查

此项检查不作为常规检测项目。当样品检测结果异常并怀疑由试剂或试验器皿污染所致时, 此项可作为污染检查方法使用。

2.1.8.1 试剂污染检查

分别蒸干与本法使用量相等的试剂, 放在清洁的样品盘(2.1.4.2)中, 在低本底 α 、 β 测量系统的 β 道测量 β 计数率, 所有试剂的 β 计数率与测量系统的本底计数率比较, 不应有显著性差异, 否则应更换

试剂。

2.1.8.2 全程污染检查

取 1 L 蒸馏水,用 20 mL \pm 1 mL 硝酸(2.1.3.1)酸化,加入 20A mg 色谱纯硅胶,溶解后按 2.1.6.1~2.1.6.4 步骤操作,制成测量源;另取一份 20A mg 已研磨成粉末的色谱纯硅胶,按 2.1.6.4 操作方法制成测量源。两者在低本底 α 、 β 测量系统的 β 道测量,两者计数率比较不应有显著性差异。否则应考虑更换化学器皿以及在操作过程中采取防止引入放射性污染物的措施。

附 录 A
(规范性附录)
引用文件

- GB/T 12997—1991 水质 采样方案设计技术规定
GB/T 12998—1991 水质 采样技术指导
GB/T 12999 1991 水质采样 样品的保存和管理技术规定
-