

ICS 17.240

CCS Z 33

DB 33

浙 江 省 地 方 标 准

DB33/T 1391—2024

生物 钋-210 的测定 α 能谱仪法

Analysis of polonium-210 in biological samples— α spectrometer method

2024 - 09 - 02 发布

2024 - 10 - 02 实施

浙江省市场监督管理局 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

本标准由浙江省生态环境厅提出并组织实施。

本标准由浙江省生态环境保护标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：浙江省辐射环境监测站、东阳市环境保护监测站、浙江国辐环保科技有限公司。

本标准主要起草人：曹钟港、吕晓阳、陆月萍、姚海云、周彦、胡晓燕、邵亮、曾磊。

生物 钋-210 的测定 α 能谱仪法

1 范围

本标准规定了生物中放射性核素钋-210的测定方法。
本标准适用于陆地及海洋生物中放射性核素钋-210活度浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本标准必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本标准；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

- GB 14883.1 食品安全国家标准 食品中放射性物质检验 总则
- GB 14883.5 食品安全国家标准 食品中放射性物质钋-210的测定
- HJ 61 辐射环境监测技术规范
- HJ 813 水中钋-210的分析方法

3 术语和定义

本标准没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

生物样中加入已知放射性活度的钋-209示踪剂，以浓硝酸湿式硝化转变为水溶液。在过氧化氢、高氯酸及浓盐酸共同作用去除浓硝酸，浸取，过滤。在盐酸、抗坏血酸体系中实现钋-210与钋-209在银片上自沉积。在 α 能谱仪上测量钋-210和钋-209计数，计算出生物样品中钋-210活度浓度。

5 试剂和材料

- 5.1 抗坏血酸 ($C_6H_8O_6$)。
- 5.2 浓硝酸 (HNO_3)：质量浓度 65.0% (m/m) ~ 68.0% (m/m)。
- 5.3 浓盐酸 (HCl)：质量浓度 36.0% (m/m) ~ 38.0% (m/m)。
- 5.4 高氯酸 ($HClO_4$)：质量浓度 70.0% (m/m) ~ 72.0% (m/m)。
- 5.5 盐酸 (HCl)：0.1 mol/L。
- 5.6 过氧化氢 (H_2O_2)：质量浓度 27% (m/m) ~ 30% (m/m)。
- 5.7 无水乙醇 (C_2H_5OH)：含量不少于 99.5% (m/m)。
- 5.8 钋-209 有证标准物质：0.1 Bq/mL，1 mol/L 盐酸体系。
- 5.9 银片：与测量探头直径一致，厚度 0.5 mm。
- 5.10 混合 α 电镀面源，有证标准物质，用于仪器能量与效率刻度。

注：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。

6 仪器和设备

- 6.1 α 能谱仪：半导体探测器，本底小于 1 个计数/小时（450 mm²），能量分辨率小于 30 keV（探头尺寸 1 200 mm²）。
- 6.2 分析天平：感量 0.1 mg。
- 6.3 磁力加热电动搅拌器。
- 6.4 电热板。
- 6.5 恒温干燥箱：温度 0℃~180℃，精度±0.5℃。
- 6.6 pH 计。

7 仪器刻度

- 7.1 使用混合 α 电镀面源对能谱进行能量刻度。
- 7.2 使用混合 α 电镀面源对能谱进行效率刻度。
- 7.3 α 能谱仪能量及效率刻度方法见附录 A。

8 样品

8.1 采集和保存

按GB 14883.1和HJ 61的相关规定进行样品采集与保存。

8.2 样品的前处理

鲜样60℃恒温干燥12 h，密封待用。生物样品干燥技术要求应符合附录B的规定。

9 分析程序

- 9.1 分析样品，应按照 HJ 61 和 GB 14883.1 相关规定进行采集与保存。根据 GB 14883.5 要求，准确称取鲜样（或经恒温干燥的干样）（2~7）g，置于 300 mL 烧杯中。加入 1 mL 钋-209 标准溶液（5.8）（钋-209 标准溶液配制应符合附录 C 的规定），缓慢加入浓硝酸（5.2）（浓硝酸加入量应符合附录 D 的规定），置于磁力搅拌器上，盖上表面皿，非加热下启动马达，慢速搅拌 1 h 以上。放置过夜。
- 9.2 开启加热功能，温度控制在 50℃~60℃，持续恒温加热搅拌 2 h 以上。
- 9.3 生物样全部消化完全后，温度提高直至溶液沸腾。盖上表面皿，缓慢滴加过氧化氢，直至溶液澄清不变色。揭去表面皿，继续加热，直至溶液浓缩至 10 mL。
- 9.4 移除磁石，用过氧化氢洗涤磁石，洗涤液并入烧杯。在控温电热板上继续加热，温度不超过 140℃，直至溶液蒸发至干呈白色结晶体。
- 9.5 加入 0.5 mL 高氯酸（5.4），温度控制在 130℃以下，不断搅拌，直至蒸发至干。
- 9.6 加入 1 mL 浓盐酸（5.3），继续加热，直至溶液蒸发至干。上述步骤，须重复一次。
- 9.7 加入 0.1 mol/L 盐酸（5.5）20 mL，浸取，过滤，残渣保留在原烧杯中，滤液用 100 mL 烧杯收集。以上步骤须重复两次。最后一次残渣与溶液一起过滤，滤液合并，弃残渣。后续分析程序按 HJ 813 的相关规定执行。
- 9.8 加入（2~3）g 抗坏血酸（5.1），加入 0.1 mol/L 盐酸（5.5）20 mL，控制总体积不超过 70 mL。

9.9 烧杯中置入搅拌磁石、支架、表面皿及银片（5.9）。整个烧杯置入结晶皿中，结晶皿中注满水，开启加热与搅拌功能，自沉积 2h。取出银片，用去离子冲洗，再浸入无水乙醇（5.7）中浸泡约 20min。取出，去离子水冲洗银片，自然晾干。再置入 110℃ 恒温干燥箱中干燥 1 h。

9.10 银片置入 α 能谱仪上连续计数应不少于 48 h。

10 空白实验

定期进行空白实验，每当更换试剂时或每批样品分析时，应进行空白实验；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：

- a) 分别取 4 份 5 L 去离子水，用盐酸调节 pH<2，静置；
- b) 按 9.2~9.10 规定的程序完成实验，在 α 能谱仪上测量空白样的总计数；
- c) 计算空白试样计数平均值和标准偏差，检验与仪器本底在 95%置信水平下是否有显著性差异。

11 结果的处理

11.1 结果的计算

样品完成测量后，应对α能谱图解谱分析（α能谱仪解谱方法见附录E）。在计算钋峰位对应感兴趣区内净计数时，应先减去本底谱。生物样品中钋-210活度浓度按照下式计算：

$$A_0 = A_1 \times \frac{N_0}{MN_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

A₀——生物样中钋-210活度浓度，Bq/kg；

A₁——加入的示踪剂钋-209活度，Bq；

N₀——钋-210峰位对应感兴趣区内的净计数；

N₁——钋-209峰位对应感兴趣区内的净计数；

M——生物样质量，kg。

11.2 结果的不确定度评定

根据分析结果，应同步给出结果的不确定度（结果的不确定度评定见附录F）。

11.3 结果的表示

结果以A±U（Bq/kg）（k=2）或A Bq/kg，U Bq/kg（k=2）表示，其中U为结果的扩展不确定度，k为包含因子（k=2）。

11.4 结果的衰变校正

钋-210半衰期为138.3天，生物样品采集至分析结果出来，一般要间隔一定时间，应对分析结果作衰变校正（结果的衰变校正应符合附录G的规定）。

11.5 结果的精密度和正确度

结果的精密度和正确度，均小于15%。

附 录 A
(规范性)
 α 能谱仪刻度方法

- A.1 α 能谱仪刻度包括能量和效率刻度，刻度时可逐一单独刻度两次，或混合一次刻度。
- A.2 刻度时应采用标准的电镀 α 混合面源，一般应包括铀-234、铀-235、钍-232、镅-241四种 α 放射性核素，能量覆盖范围为4 MeV~6 MeV。
- A.3 刻度前，将标准电镀混合面源证书有关信息输入到能谱软件，保存，以备调用。
- A.4 对 α 能谱仪进行刻度前，应保持 α 能谱仪正常工作状态，软件各参数如核素库应事先设置好。
- A.5 将标准的混合电镀面源置入探头下，按照正常测量程序计数30 min，计算刻度结果。
- A.6 如 α 能谱仪自带刻度程序，可直接调用，自动刻度并给出能量或效率刻度结果。
- A.7 刻度的几何位置应与样品测量时的状态保持一致，如搁板位置、真空度等参数应一致。

附录 B
(资料性)
分析过程注意事项

- B.1 若使用生物干样，应事先对鲜样进行干燥。鲜样应在 60 ℃ 恒温干燥 12 h，密封，待用。
- B.2 加入浓硝酸会产生大量泡沫，易溢出。为防止溢出，应选用容量大的烧杯。应先静置一段时间，再低温加热。若泡沫达到烧杯一半容量，应立即移出，并冷却，防止泡沫继续产生导致溢出。
- B.3 滴加过氧化氢时泡沫易溢出，应控制好速度及加入量，滴加应间隔一定时间。
- B.4 自沉积时若溶液变黑，可加入去离子水，并减少自沉积时间。
- B.5 自沉积时若溶液上方出现大量泡沫，可用玻璃棒或滤纸清理。
- B.6 若出现银片发黑，表明自沉积效果不佳，应重新分析。
- B.7 若出现银片起翘等致表面不平整情况，会加大 α 离子散射，导致拖尾影响更大。
- B.8 若 α 能谱仪上钋-210 峰面积较大，对钋-209 有重叠干扰，导致无法准确解谱时，可减少分析样品量再重新分析，能有效降低钋-210 峰对钋-209 峰干扰。
- B.9 银片使用前，一面使用水砂纸抛光，清水冲洗，擦去水分，另一面用特氟龙胶带粘贴，晾干待用。
- B.10 按下列公式计算样品的最低计数时间：

$$t_c = \frac{N_c + \sqrt{N_c N_b}}{N^2 E^2}$$
..... (B. 1)

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，计数/s；

N_b ——本底计数率，计数/s；

N ——试样净计数率，计数/s；

E ——预定的相对标准误差。

附 录 C

(资料性)

钋-209 标准溶液配制

- C.1 商用钋-209 标准溶液，一般使用安瓿瓶盛装，应附有标准溶液证书。
- C.2 记录钋-209 标准溶液信息，如源产品代码、活度浓度、不确定度、参考日期、半衰期、溶液介质、质量或体积、溶液密度等。
- C.3 配制前应准备好注射器、容量瓶、移液管、天平、稀释剂、砂轮等物品。
- C.4 使用砂轮在安瓿瓶标线处来回摩擦数十次，掰断安瓿瓶封口时要小心，不能洒落溶液。
- C.5 容量瓶事先在天平上称重并清零。使用注射器从安瓿瓶中抽吸出所需的量，注入到容量瓶中，记录注入的溶液质量。
- C.6 往容量瓶中加入溶液稀释剂至刻度线，摇匀，待用。溶液稀释剂与原标准溶液母液应保持一致。
- C.7 计算容量瓶中钋-209 标准溶液活度浓度，以 Bq/mL 为单位。
- C.8 若配制的钋-209 标准溶液活度浓度偏大，可再次稀释，直至在 0.1 Bq/mL 附近。

附 录 D
(资料性)
浓硝酸用量与样品质量关系

浓硝酸用量与样品质量关系见表D. 1。

表D. 1 浓硝酸用量与样品质量关系

序号	样品名称	样品质量(g)	浓硝酸用量(mL)	样品质量/浓硝酸体积比
1	叶菜类	1	5	1： 5
2	薯类	1	8	1： 8
3	玉米	1	10	1： 10
4	烟草	1	6	1： 6
5	树叶	1	7	1： 7
6	虾	1	6	1： 6
7	骨头类	1	9	1： 9
8	海带	1	7	1： 7
9	紫菜	1	7	1： 7
10	鱼	1	9	1： 9
11	蟹	1	8	1： 8
12	牡蛎	1	7	1： 7
13	大米	1	10	1： 10
14	藻类	1	8	1： 8
15	螺蛳	1	10	1： 10
16	树茎树根	1	8	1： 8
17	面包	1	7	1： 7
18	肉类	1	10	1： 10
19	黄豆	1	7	1： 7
20	其它	1	10	1： 10
注：根据实验验证，仅列出了20种生物样品，并未覆盖所有生物类别。浓硝酸用量较少，将导致硝解不完全，再加效果也不佳。浓硝酸用量较多，后续处理费时费力，易损失，降低回收率。				

附 录 E
(规范性)
 α 能谱仪解谱方法

- E.1 在 α 能谱仪上测量钋的样品，一般仅形成两个 α 能谱峰，分别是前峰为钋-209、后峰为钋-210。
- E.2 两峰不重叠情况下，可分别对钋-209 和钋-210 解谱，分别计算峰面积。
- E.3 在钋-209 峰最右侧寻找计数最低点，一般可找寻到 0 计数点。如没有 0 计数点，寻找计数最少点。
- E.4 在钋-210 峰最右侧，寻找计数最低点，一般可找寻到 0 计数点。
- E.5 以钋-209 峰最右侧计数最低点为钋-210 峰的左起始点，以钋-210 峰最右侧计数最低点为终止点，计算钋-210 峰的道址宽度及面积。
- E.6 以钋-209 峰最右侧计数最低点为终止点，根据钋-210 峰道址宽度与钋-209 峰道址宽度相同，寻找钋-209 峰左侧起始点，再计算钋-209 峰面积。
- E.7 若钋-209 与钋-210 峰重叠度较高，解谱将变得困难且误差较大，可采用蒙特卡罗计算方法解谱，或重新分析。

附 录 F
(规范性)
结果的不确定度评定

F.1 数学模型的建立

生物样品中钋-210活度浓度的计算公式见本文件11.1的式（1）。

F.2 不确定度分量的确定

总不确定度 u 的计算方法如下：

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} \dots\dots\dots (F.1)$$

式中：
 u ——合成相对标准不确定度；
 u_1 ——仪器测量的不确定度；
 u_2 ——示踪剂活度的不确定度；
 u_3 ——样品取样的不确定度；
 u_4 ——仪器的不确定度。

F.3 仪器测量的不确定度

仪器测量的不确定度 u_1 计算方法如下：

$$u_1 = \sqrt{u_{11}^2 + u_{12}^2} \dots\dots\dots (F.2)$$

式中：
 u_{11} ——仪器本底计数不确定度分量；
 u_{12} ——样品计数不确定度分量。

F.4 钋-210 净计数率的不确定度

钋-210净计数率 N_0 的不确定度 u_{11} 计算方法如下：

$$u_{11} = \frac{\sqrt{\frac{n_0}{t_0} + \frac{n_b}{t_b}}}{n_0 - n_b} \dots\dots\dots (F.3)$$

式中：
 t_0 ——样品源测量时间，s；
 t_b ——本底测量时间，s；
 n_0 ——样品源中钋-210峰位对应感兴趣区内的总计数率，s⁻¹；

n_b ——样品源中钋-210峰位对应感兴趣区内的本底计数率， s^{-1} 。

F.5 钋-209 净计数率的不确定度

钋-209净计数率的不确定度 u_{12} 计算方法如下：

$$u_{12} = \frac{\sqrt{\frac{n_1}{t_1} + \frac{n_b}{t_b}}}{n_1 - n_b} \dots\dots\dots (F.4)$$

式中：

- t_1 ——标准源测量时间，s；
- t_b ——本底测量时间，s；
- n_1 ——标准源中钋-209峰位对应的感兴趣区下的总计数率，计数/s；
- n_b ——标准源中钋-209峰位对应的感兴趣区内的本底计数率，计数/s。

F.6 示踪剂钋-209 放射性活度的不确定度

示踪剂钋-209活度浓度的不确定度 u_2 由刻度证书给出，计算方法如下：

$$u_2 = \frac{U_s}{k} \dots\dots\dots (F.5)$$

式中：

- U_s ——扩展不确定度；
- k ——包含因子， $k=2$ 。

F.7 样品取样质量的不确定度

生物样品是通过天平称量的，一般采用减差法，即空的烧杯先称重一次，烧杯及样品再称重一次，两次差值即为样品的质量。样品取样质量的不确定度 u_3 计算方法如下：

$$u_3 = \sqrt{u_{31}^2 + u_{32}^2} \dots\dots\dots (F.6)$$

式中：

- u_{31} ——单次称量的不确定度；
- u_{32} ——单次称量的不确定度。

F.8 仪器不确定度

仪器定期检定，根据法定检定单位给出的不确定度 $U_{\text{仪}}$ ， $k=2$ ， u_4 计算方法如下：

$$u_4 = \frac{U_{\text{仪}}}{k} \dots\dots\dots (F.7)$$

式中：

- $U_{\text{仪}}$ ——根据法定检定单位给出的不确定度；

k ——包含因子， $k=2$ 。

F.9 不确定度计算

F.9.1 由F.3~F.8可知，合成相对标准不确定度 u 可由下式给出：

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

..... (F.8)

- 式中：
- u ——合成相对标准不确定度；
 - u_1 ——仪器测量的不确定度；
 - u_2 ——示踪剂活度的不确定度；
 - u_3 ——样品取样的不确定度；
 - u_4 ——仪器的不确定度。

F.9.2 扩展不确定度 U 可由下式给出：

$$U = u \times k$$

..... (F.9)

- 式中：
- u ——标准不确定度；
 - k ——包含因子， $k=2$ 。

附 录 G
(资料性)
结果的衰变校正

样品中铅-210与钋-210是否处于平衡通常是未知的，从样品采集到实验室分析并给出结果，一般会间隔一段时间，应对样品中钋-210分析结果，衰变校正到采样时刻。因铋-210半衰期短，一般从样品采集到分析时已达成完全平衡，在计算钋-210衰变校正时可不考虑铋-210影响。已知开始时刻铅-210 活度浓度情况下，钋-210分析结果衰变校正到样品采集时刻，其计算方法如下：

铅-210的衰变校正公式为：

$$A_{Pb}(t) = A_{Pb}^0 e^{-\lambda t} \dots\dots\dots (G. 1)$$

式中：

$A_{Pb}(t)$ ——铅-210分析日期时刻的活度（Bq）；

A_{Pb}^0 ——铅-210采样时刻的活度（Bq）；

λ ——铅-210的衰变常数， $8.51 \times 10^{-5} \text{d}^{-1}$ 。

钋-210的衰变校正公式为：

$$A_{Po}(t) = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_{Pb}^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + A_{Po}^0 e^{-\lambda_2 t} \dots\dots\dots (G. 2)$$

式中：

$A_{Po}(t)$ ——钋-210分析日期时刻的活度（Bq）；

A_{Pb}^0 ——铅-210给定校正日期时刻的活度（Bq）；

A_{Po}^0 ——钋-210给定校正日期时刻的活度（Bq）；

λ_1 （Pb）——铅-210衰变常数， $8.51 \times 10^{-5} \text{d}^{-1}$ ；

λ_2 （Po）——钋-210衰变常数， $5.01 \times 10^{-3} \text{d}^{-1}$ 。