

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB 37/T 3457—2018

环境空气 氟化水蒸气的测定 液体闪烁计数法

Ambient air—Determination of tritiated water vapor—Liquid scintillation counting method

2018 - 12 - 29 发布

2019 - 01 - 29 实施

山东省市场监督管理局 发 布

目 次

前言..... III

引言..... IV

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 方法原理..... 2

5 试剂和材料..... 2

6 仪器和设备..... 2

7 样品采集..... 3

 7.1 冷凝采样..... 3

 7.2 干燥剂吸附采样..... 3

8 分析步骤..... 3

 8.1 样品分析..... 3

 8.2 仪器刻度..... 3

9 结果计算..... 4

 9.1 冷凝采样..... 4

 9.2 干燥剂吸附采样..... 4

 9.3 探测下限..... 5

10 精密度和准确度..... 5

11 质量保证与质量控制..... 5

 11.1 仪器设备..... 5

 11.2 样品分析..... 5

12 不确定度..... 5

 12.1 计数不确定度..... 5

 12.2 扩展不确定度..... 6

13 废物处理..... 6

附 录 A （规范性附录） 不同温度水蒸气饱和密度..... 7

附 录 B （规范性附录） 干燥剂吸附采样（含冷冻解吸过程）效率的测试方法..... 9

附 录 C （资料性附录） 关于标准实施的有关说明..... 11

附 录 D （资料性附录） 方法的精密度和准确度..... 12

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省生态环境厅提出并监督实施。

本标准由山东省环保标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省核与辐射安全监测中心。

本标准主要起草人：程丰民、丁洪深、吕蕴海、夏冰、刘文娜、赵新景、王荣锁。

引 言

参加本标准方法的验证单位：山东省核与辐射安全监测中心、江苏省核与辐射安全监督管理局、福建省辐射环境监督站、辽宁省核与辐射监测中心、国家海洋局北海环境监测中心、山东核电有限公司。

环境空气 氚化水蒸气的测定 液体闪烁计数法

警告：高锰酸钾具有强氧化性，甲苯具有易燃性、低毒性，氚标准溶液具有放射性，使用时应按规定佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤。

1 范围

本标准规定了测定环境空气中氚化水蒸气的液体闪烁计数法。

本标准适用于环境空气中氚化水蒸气的测定。

本方法的探测下限取决于：环境温度、相对湿度、采样效率、仪器计数效率、仪器本底计数率、测量时间等。典型条件下，冷凝采样的探测下限可达 15 mBq/m^3 ；干燥剂吸附采样的探测下限可达 4 mBq/m^3 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 12375 水中氚的分析方法

HJ/T 61 辐射环境监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

液体闪烁计数法 liquid scintillation counting method

放射性核素在由溶剂和闪烁体组成的闪烁液中衰变，吸收衰变能受激的溶剂分子随后将能量传递给闪烁体，闪烁体在退激时发射的可见光光子被光电倍增管探测，转变成电子流后放大为电流脉冲，从而被探测的技术。

3.2

氚化水蒸气 tritiated water vapor

环境空气中含氚的水蒸气，存在形式为HTO。

3.3

冷凝采样 condensation sampling

通过冷凝装置将气态水蒸气冷凝为液态水的采样方法。

3.4

干燥剂吸附采样 desiccant adsorption sampling

利用干燥剂吸附空气中的水蒸气，再将干燥剂中的吸附水真空冷冻解吸并收集的采样方法。

4 方法原理

冷凝或干燥剂吸附-解吸空气中的水蒸气为液态水样品，经蒸馏得到的馏出液用低本底液体闪烁计数器测量氡的活度浓度，再计算为空气中氡化水蒸气的活度浓度。

5 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试剂和蒸馏水。

- 5.1 高锰酸钾 (KMnO_4)。
- 5.2 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。
- 5.3 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)：质量浓度 $\geq 99.5\%$ 。
- 5.4 甲苯 (C_7H_8)。
- 5.5 2,5-二苯基噁唑 ($\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NCH}=\text{CC}_6\text{H}_5$)：简称 PPO，闪烁纯。
- 5.6 1,4-[双-(5-苯基噁唑基-2)]苯 ($[\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHN}=\text{C}]_2\text{C}_6\text{H}_4$)：简称 POPOP，闪烁纯。
- 5.7 Triton X-100 ($\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$)，化学纯。
- 5.8 闪烁液：按照 GB 12375 中的相应规定，称取 6.00 g PPO 和 0.30 g POPOP，置于 1 000 ml 容量瓶中，用甲苯与 Triton X-100 体积比为 5:2 的混合溶剂溶解定容，混匀后避光保存。也可使用市售已配好的商品闪烁液，用户应检验替代的商品闪烁液的性能与最佳使用条件，以保证可接受性。
- 5.9 本底水：氡计数率尽量低的深井水、冰川水。
- 5.10 氡标准溶液：氡活度浓度范围为 10 Bq/L~100 Bq/L；电导率 $\leq 5.0\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。
- 5.11 3 A 分子筛：粒径约 3 mm。
- 5.12 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 5.13 沸石。

6 仪器和设备

- 6.1 低本底液体闪烁计数器：本底 $\leq 1.0\ \text{min}^{-1}$ ；计数效率 $\geq 20\%$ 。
- 6.2 冷凝装置（除湿机）：除湿量 50 L/d~100 L/d (30 °C, RH 80 %)；水箱容量 $\geq 1\ \text{L}$ 。
- 6.3 干燥剂吸附采样装置：吸收瓶内径 100 mm，高 120 mm；流速 1.0 L/min~5.0 L/min 可调。
- 6.4 冷冻干燥机：冷阱温度 $\leq -70\ ^\circ\text{C}$ 。
- 6.5 马弗炉：最高温 $\geq 600\ ^\circ\text{C}$ 。
- 6.6 蒸馏装置：由 500 ml 或 100 ml 圆底烧瓶、蛇形冷凝管和导管等组成。
- 6.7 温湿度计：温度精度 0.1 °C；相对湿度精度 0.1 %。
- 6.8 电导率仪：测量范围至少包含 1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ~1.0 mS/cm。
- 6.9 分析天平，感量 0.01 g。
- 6.10 聚乙烯计数瓶：20 ml。
- 6.11 坩埚：1 L。
- 6.12 玻璃瓶：100 ml、1 L。
- 6.13 振荡器。
- 6.14 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品采集

环境温度为0℃~40℃时使用冷凝采样，环境温度为-15℃~5℃时使用干燥剂吸附采样。

7.1 冷凝采样

将冷凝装置（除湿机）置于距地面高1.5 m的位置采样。采样过程中至少每隔10 min记录一次环境温度和相对湿度，当采集液态水量大于0.5 L后，停止采样。收集液体水样于磨口玻璃瓶内，密封保存并尽快分析。

7.2 干燥剂吸附采样

取约1.5 kg 3 A分子筛于坩埚中，放入马弗炉内500℃高温灼烧6 h，在干燥器中冷却到室温，然后将3 A分子筛装入2个吸收瓶中。根据空气中氟化水蒸气干燥剂吸附采样装置示意图组装采样装置（见图1）。采样装置进气口置于距地面高1.5 m的位置，调节流量调节阀，使流速稳定在2.5 L/min左右，采集20 m³~50 m³样品后停止采样（若硅胶指示瓶中硅胶变色，应立即停止采样），并记录累积流量V₀为采样体积。

将采集水蒸气后的3 A分子筛用冷冻干燥机真空冷冻至恒重（约48 h），收集冷阱中融化后的液态水，称重后密封保存并尽快分析。

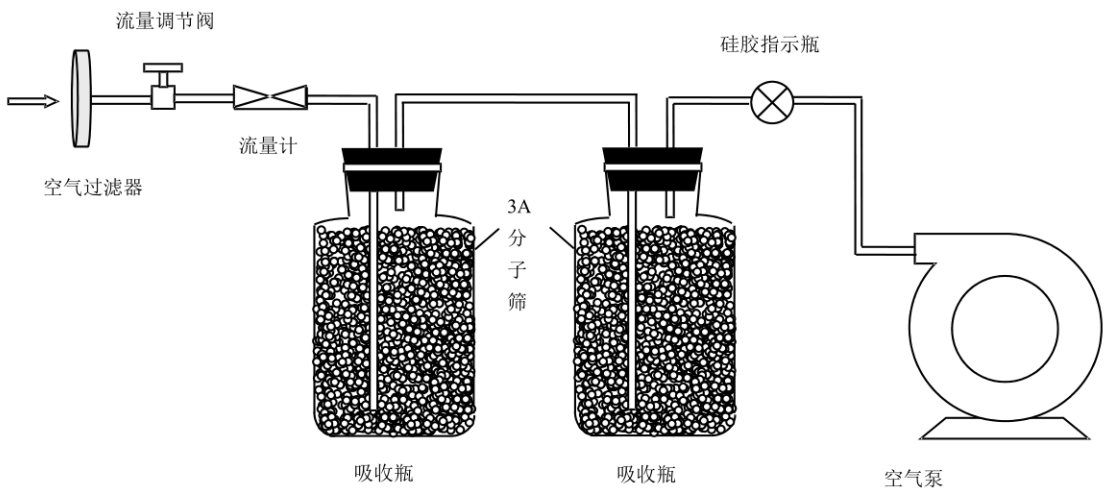


图1 空气中氟化水蒸气干燥剂吸附采样装置示意图

8 分析步骤

8.1 样品分析

取50 ml~300 ml液态水样品置于圆底烧瓶，按照每50 ml样品0.05 g高锰酸钾、0.1 g无水碳酸钠的比例加入上述试剂，加入少量沸石，蒸馏并收集中段且电导率≤5 μS/cm的馏出液。准确称取6.00 g馏出液于聚乙烯计数瓶中，加入14.0 ml闪烁液，震荡摇匀，用酒精棉球擦拭外壁后，置于低本底液体闪烁计数器中，避光12 h后测量1 000 min。

8.2 仪器刻度

分别称取6.00 g的氚标准溶液和6.00 g本底水于2个聚乙烯计数瓶内，分别加入14.0 ml闪烁液，震荡摇匀，用酒精棉球擦拭聚乙烯计数瓶外壁并避光12 h后，用低本底液体闪烁计数器测量标准试样和本底试样计数率。按公式（1）计算仪器的计数效率。

$$E = \frac{N_B - N_0}{60 \times A_0 \times 6.00} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- E ——仪器的计数效率，%；
 N_B ——标准试样计数率， min^{-1} ；
 N_0 ——本底试样计数率， min^{-1} ；
 60 ——秒分转换系数， s/min ；
 A_0 ——测量时氚标准溶液活度浓度， Bq/g ；
 6.00 ——氚标准溶液质量， g 。

9 结果计算

9.1 冷凝采样

按公式（2）计算空气中氟化水蒸气活度浓度。

$$A = \frac{(N_1 - N_0) \times \rho_{\text{饱和}} \times RH}{60 \times E \times 6.00} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- A ——空气中氟化水蒸气活度浓度， Bq/m^3 ；
 N_1 ——试样计数率， min^{-1} ；
 N_0 ——本底试样计数率， min^{-1} ；
 $\rho_{\text{饱和}}$ ——采样期间气温平均值的空气水蒸气饱和密度（见附录A）， g/m^3 ；
 RH ——采样期间空气相对湿度平均值，%；
 60 ——秒分转换系数， s/min ；
 E ——仪器的计数效率，%；
 6.00 ——测量试样的质量， g 。

9.2 干燥剂吸附采样

按公式（3）计算空气中氟化水蒸气活度浓度。

$$A = \frac{(N_1 - N_0) \times m_0}{60 \times E \times 6.00 \times e \times V_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- A ——空气中氟化水蒸气活度浓度， Bq/m^3 ；
 N_1 ——试样计数率， min^{-1} ；
 N_0 ——本底试样计数率， min^{-1} ；
 m_0 ——采集液态水质量， g ；
 60 ——秒分转换系数， s/min ；

- E ——仪器的计数效率, %;
- 6.00 ——测量试样的质量, g;
- e ——干燥剂吸附采样(含冷冻解吸过程)效率(见附录B), %;
- V_0 ——采集空气的体积, m^3 。

9.3 探测下限

按公式(4)计算最小可探测样品净计数率。

$$LLD = 4.65 \times \sqrt{N_0/t_0} \dots\dots\dots (4)$$

- 式中:
- LLD ——最小可探测样品净计数率, min^{-1} ;
- N_0 ——本底试样计数率, min^{-1} ;
- t_0 ——本底试样测量时间(与测试试样时间相同), min。
- LLD对应的样品放射性活度浓度为探测下限。

10 精密度和准确度

精密度和准确度按HJ 168等相关要求和计算方法进行测定, 测定示例见附录D。

11 质量保证与质量控制

11.1 仪器设备

根据HJ/T 61中的相关规定, 温湿度计、流量计、低本底液体闪烁计数器、分析天平等仪器设备均应定期在国家计量部门或其授权的计量站进行检定, 低本底液体闪烁计数器的性能检验还要包括长期可靠性检验和泊松分布检验。

11.2 样品分析

根据HJ/T 61中的相关规定, 样品分析过程的质量控制通过质量控制样品实施, 质量控制样品包括平行样、加标样和空白样。

12 不确定度

12.1 计数不确定度

在放射性测量中, 计数不确定度是分析结果总不确定度的主要来源。样品的计数不确定度(即计数标准差)按公式(5)计算。

$$u = \frac{\sqrt{N_1/t_1 + N_0/t_0}}{N_1 - N_0} \dots\dots\dots (5)$$

- 式中:
- u ——样品计数不确定度;
- N_1 ——试样计数率, min^{-1} ;
- t_1 ——试样测量时间, min;

N_0 ——本底试样计数率， min^{-1} ；
 t_0 ——本底试样测量时间， min 。

12.2 扩展不确定度

测量结果的扩展不确定度按公式（6）计算。

$$U = k\sqrt{u_A^2 + u_B^2} \dots\dots\dots (6)$$

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 %；
 u_A ——A类不确定度；
 u_B ——B类不确定度。

A类不确定度是用对观测列进行统计分析的方法来评定的标准不确定度，如由统计计数引入的不确定度等。B类不确定度是用不同于对观测列进行统计分析的方法来评定的标准不确定度，如因计数效率、采样体积等引入的不确定度。对于测量结果，当有数项不确定度来源时，需对各类不确定度进行合成，并在报告中予以说明。

13 废物处理

测量后的试样不得随意丢弃，应贮存在专用废物桶内，并定期委托有资质的单位处置。

附 录 A
(规范性附录)
不同温度水蒸气饱和密度

A.1 不同温度水蒸气饱和密度表

采样期间气温平均值的空气水蒸气饱和密度见表A.1。

表 A.1 不同温度水蒸气饱和密度表

气温 T (℃)	饱和密度 $\rho_{\text{饱和}}$ (g/m ³)	气温 T (℃)	饱和密度 $\rho_{\text{饱和}}$ (g/m ³)
0.0	4.86	20.5	18.0
0.5	4.97	21.0	18.39
1.0	5.18	21.5	18.96
1.5	5.37	22.0	19.4
2.0	5.57	22.5	19.84
2.5	5.78	23.0	20.6
3.0	5.96	23.5	21.26
3.5	6.16	24.0	21.9
4.0	6.36	24.5	22.55
4.5	6.57	25.0	23.05
5.0	6.76	25.5	23.8
5.5	7.07	26.0	24.35
6.0	7.25	26.5	25.1
6.5	7.47	27.0	25.83
7.0	7.74	27.5	26.6
7.5	8.04	28.0	27.28
8.0	8.23	28.5	28.1
8.5	8.53	29.0	28.85
9.0	8.82	29.5	29.75
9.5	9.11	30.0	30.53
10.0	9.4	30.5	31.23
10.5	9.7	31.0	32.13
11.0	9.97	31.5	33.05
11.5	10.35	32.0	33.95

表 A.1 不同温度水蒸气饱和密度表（续）

气温 T（℃）	饱和密度 ρ _{饱和} （g/m ³ ）	气温 T（℃）	饱和密度 ρ _{饱和} （g/m ³ ）
12.0	10.63	32.5	34.05
12.5	11.02	33.0	35.65
13.0	11.41	33.5	36.73
13.5	11.70	34.0	37.75
14.0	12.08	34.5	38.75
14.5	12.45	35.0	39.7
15.0	12.84	35.5	40.75
15.5	13.22	36.0	41.75
16.0	13.69	36.5	42.9
16.5	14.07	37.0	44.0
17.0	14.55	37.5	45.2
17.5	14.92	38.0	46.25
18.0	15.41	38.5	47.5
18.5	15.89	39.0	48.7
19.0	16.33	39.5	50.0
19.5	16.79	40.0	51.2
20.0	17.35	40.5	52.7

A.2 计算公式

采样期间气温平均值的空气水蒸气饱和密度 ρ_{饱和} 可以从表A.1中查找获取，或按公式A.1计算。

$$\rho_{\text{饱和}} = \frac{(T - T_1) \times (\rho_{\text{饱和}2} - \rho_{\text{饱和}1})}{0.5} + \rho_{\text{饱和}1} \dots\dots\dots (A.1)$$

- 式中：
- ρ_{饱和} ——采样期间气温平均值的空气水蒸气饱和密度，g/m³；
 - T ——采样期间气温平均值，℃；
 - T₁ ——表A.1中比T小且与T最接近的气温，℃；
 - ρ_{饱和2} ——表A.1中比T大且与T最接近气温对应的水蒸气饱和密度，g/m³；
 - ρ_{饱和1} ——T₁对应的水蒸气饱和密度，g/m³。

附 录 B
(规范性附录)
干燥剂吸附采样（含冷冻解吸过程）效率的测试方法

B.1 模拟低温气体的制备

如图B.1组装模拟低温气体制备装置，向三口圆底烧瓶中加入200 g蒸馏水，启动装有冷冻循环液（V水：V酒精=5：1）的冷冻循环装置；当插入三口圆底烧瓶中的温度计温度为0℃时，打开高纯氮气气源，调节流量调节阀，使流速约为2.5 L/min；通过调节冷冻循环装置的循环液温度和速度，保持三口圆底烧瓶中气体温度为0℃~2℃。

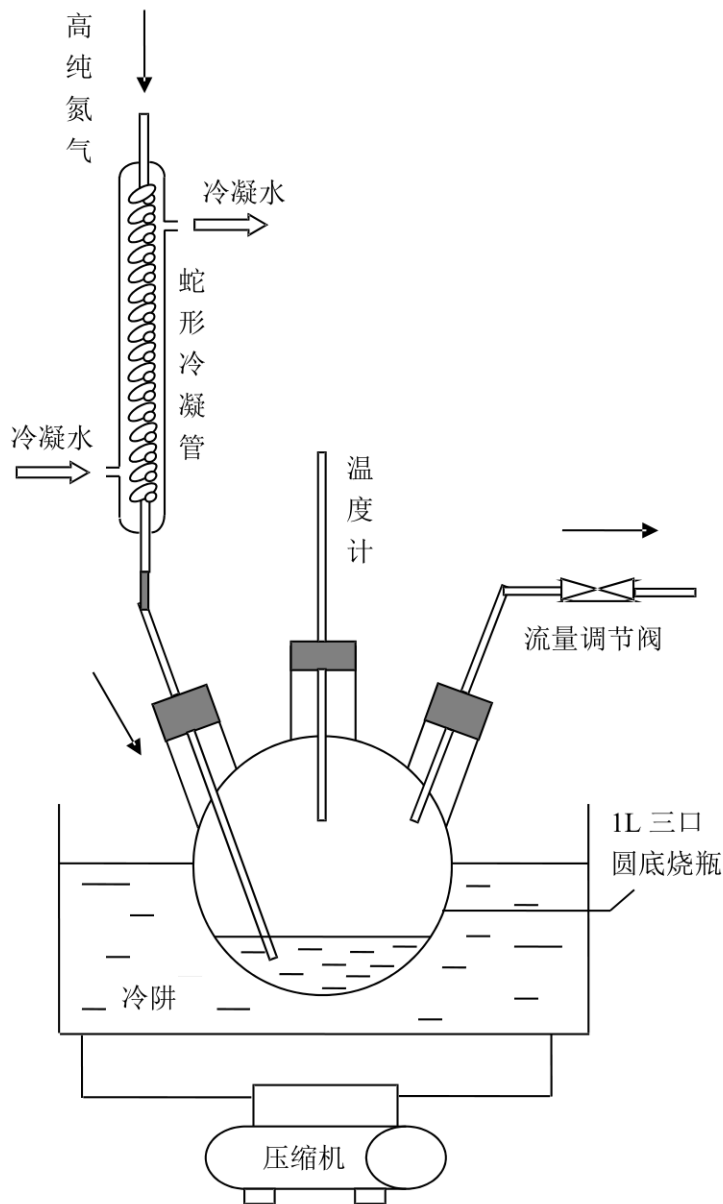


图 B.1 低温气体制备装置示意图

B.2 干燥剂吸附采样（含冷冻解吸过程）效率测试

将制备的低温气体接入干燥剂吸附采样装置采样，控制采样体积在20 m³左右，采样10次。计算收集到液态水M_收与三口圆底烧瓶中损失水M_失的质量百分比，计算结果为e₁、e₂…e₁₀，取平均值e为干燥剂吸附采样（含冷冻解吸过程）的效率，见公式（B.1）、（B.2）。

$$e_i = \frac{M_{收i}}{M_{失i}} \times 100\% (i = 1, 2 \dots 10) \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：
e_i ——第i次测量效率，%；
M_收 ——收集到液态水的质量，g；
M_失 ——三口圆底烧瓶中损失水的质量，g。

$$e = \frac{\sum_{i=1}^{n=10} e_i}{n} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：
e ——干燥剂吸附采样（含冷冻解吸过程）效率测量结果的平均值，%；
e_i ——第i次测量效率，%；
n ——测量次数，10。

附 录 C
(资料性附录)
关于标准实施的有关说明

1. 冷凝采样时应选择功率较大的冷凝装置(除湿机),以尽可能缩短采样时间,减小采样周期内湿度变化所引入的不确定度。
2. 若氟化水蒸气样品量较少,可先蒸馏再将馏出液通过EC20MB混合离子交换树脂吸附除杂,收集电导率 $\leq 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的滤液作为待测样品。
3. 若样品中还原性物质较多,需加大高锰酸钾的加入量,先对样品进行2 h左右的回流后再蒸馏。并且回流和蒸馏过程中,溶液应始终保持红色。
4. 本标准推荐但不限定样品与闪烁液的配比,且本底试样、标准试样、待测试样样品与闪烁液的配比应一致。
5. 根据监测目的不同,可参照《水中氚的分析方法》(GB 12375)增加电解浓集步骤,满足更低探测下限的要求。
6. 必要时测量结果需进行放射性衰变修正。

附 录 D
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

D.1 方法的精密度

D.1.1 冷凝采样

多家验证实验室对氟化水蒸气活度浓度约为 47.1 mBq/m³、317 mBq/m³的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差：4.60 %~23.6 %，4.32 %~5.15 %；实验室间相对标准偏差：24.0 %，12.2 %；重复性限：17.9 mBq/m³，41.7 mBq/m³；再现性限：35.7 mBq/m³，115 mBq/m³。

D.1.2 干燥剂吸附采样

多家验证实验室对氟化水蒸气活度浓度约为316 mBq/m³、787 mBq/m³的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差：2.32 %~12.7 %，0.80 %~5.39 %；实验室间相对标准偏差：5.62 %，6.53 %；重复性限：55.5 mBq/m³，77.6 mBq/m³；再现性限：71.0 mBq/m³，160 mBq/m³。

D.2 方法的准确度

D.2.1 冷凝采样

多家验证实验室对氟化水蒸气活度浓度为305 mBq/m³的已知活度浓度样品进行测定，相对误差：-6.23 %~3.32 %；相对误差最终值：(-0.900±8.18) %。

D.2.2 干燥剂吸附采样

多家验证实验室对氟化水蒸气活度浓度为324 mBq/m³、792 mBq/m³的已知活度浓度样品进行测定，相对误差：-11.1 %~3.70 %，-10.2 %~9.26 %；相对误差最终值：(-2.41±11.0) %，(-0.637±13.0)%。