



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 816—2016

代替 GB 6767—86, GB 11221—89

水和生物样品灰中铯-137 的 放射化学分析方法

Radiochemical analysis of Caesium-137 in water and ash of
biological samples



2016-10-12 发布

2016-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2016 年 第 62 号

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，规范辐射环境监测工作，现批准《水中钋-210 的分析方法》等四项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水中钋-210 的分析方法》(HJ 813—2016)；
- 二、《水和土壤样品中钋的放射化学分析方法》(HJ 814—2016)；
- 三、《水和生物样品灰中锶-90 的放射化学分析方法》(HJ 815—2016)；
- 四、《水和生物样品灰中铯-137 的放射化学分析方法》(HJ 816—2016)。

以上标准自 2016 年 11 月 1 日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站(kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/)查询。

自以上标准实施之日起，下列国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、《水中钋-210 的分析方法 电镀制样法》(GB 12376—90)；
- 二、《水中钋的分析方法》(GB 11225—89)；
- 三、《土壤中钋的测定 萃取色层法》(GB 11219.1—89)；
- 四、《土壤中钋的测定 离子交换法》(GB 11219.2—89)；
- 五、《水中锶-90 的放射化学分析方法 二-(2-乙基己基)磷酸萃取色层法》(GB 6766—86)；
- 六、《水中锶-90 的放射化学分析方法 发烟硝酸沉淀法》(GB 6764—86)；
- 七、《水中锶-90 的放射化学分析方法 离子交换法》(GB 6765—86)；
- 八、《生物样品灰中锶-90 的放射化学分析方法 二-(2-乙基己基)磷酸酯萃取色层法》(GB 11222.1—89)；
- 九、《水中铯-137 放射化学分析方法》(GB 6767—86)；
- 十、《生物样品灰中铯-137 放射化学分析方法》(GB 11221—89)。

特此公告。

环境保护部
2016 年 10 月 12 日

目 次

前 言.....	iv
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 仪器刻度.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 空白实验.....	4
10 结果计算.....	4
11 精密度.....	4
附录 A（资料性附录） 关于实施标准的补充说明	6

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。

本标准规定了测定水和生物样品灰中铯-137 的放射化学分析方法。

本标准是对《水中铯-137 放射化学分析方法》(GB 6767—86)和《生物样品灰中铯-137 放射化学分析方法》(GB 11221—89)的整合修订，所采用的分析方法原理与原标准基本一致。

《水中铯-137 放射化学分析方法》(GB 6767—86)首次发布于 1986 年，原标准起草单位为中国辐射防护研究院；《生物样品灰中铯-137 放射化学分析方法》(GB 11221—89)首次发布于 1989 年，原标准起草单位为中国辐射防护研究院、国营八二一厂。本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

- 对两项原标准进行了整合，合并为一项标准；
- 优化了铯-137 探测效率刻度方法；
- 对空白实验提出了明确要求；
- 对标准方法中磷钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 的配制等实验方法进行了修改；
- 对标准方法中部分内容表述进行了修订。

本标准自实施之日起，原国家环境保护局 1986 年 9 月 4 日批准、发布的国家标准《水中铯-137 放射化学分析方法》(GB 6767—86)和原国家环境保护局 1989 年 3 月 16 日批准、发布的国家标准《生物样品灰中铯-137 放射化学分析方法》(GB 11221—89)废止。

本标准的附录 A 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 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水和生物样品灰中铯-137 的放射化学分析方法

1 适用范围

本标准规定了测定水和生物样品灰中铯-137 的放射化学分析方法。

本标准适用于水和生物样品灰中铯-137 的测定。

本方法的测量范围为：水样 $10^{-2} \sim 10$ Bq/L，生物样品灰 $10^{-1} \sim 10$ Bq。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

HJ 495 水质 采样方案设计技术规定

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 方法原理

在酸性介质中，用无机离子交换剂——磷钼酸铵选择性的定量吸附铯，以使铯浓集并去除干扰。然后用氢氧化钠溶液溶解吸附铯后的磷钼酸铵，并转化为柠檬酸和乙酸体系，形成碘铯酸铯沉淀。干燥至恒重，以低本底 β 射线测量仪进行测量然后计算铯-137 的放射性活度浓度。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 硝酸：质量分数为 65.0%~68.0%。

4.2 硝酸溶液： $c=1.0$ mol/L。

4.3 硝酸溶液：(1+9)。

4.4 盐酸：质量分数为 35.0%~38.0%。

4.5 硝酸铵。

4.6 冰乙酸 (CH_3COOH)：质量分数不低于 98%。

4.7 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)：质量分数为 99.5%。

4.8 磷钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$

将 8 g 磷酸氢二铵溶解于 250 ml 水中，此溶液与 50 ml 溶解有 10 g 硝酸铵和 30 ml 浓硝酸的溶液相混合，加热至 50℃ 左右，搅拌下缓慢加入 500 ml 内含 70 g 钼酸铵的溶液。冷却至室温。倾去上层清液，用布氏漏斗抽吸过滤。依次用 100 ml 5% 的硝酸溶液和 50 ml 无水乙醇洗涤，室温避光下风干，保存于棕色瓶中。

4.9 过氧化氢：质量分数为 30%。

4.10 柠檬酸溶液：质量分数为 30%。

4.11 氢氧化钠溶液： $c=2\text{ mol/L}$ 。

4.12 饱和硝酸铵溶液。

4.13 铯载体溶液（约 20 mg/ml ）。

4.13.1 配制方法：称取 12.7 g 在 110°C 下烘干的氯化铯（ CsCl ）溶于 100 ml 水中，再加入 7.5 ml 硝酸（4.1），移入 500 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4.13.2 标定方法：分别移取 4 份 5.00 ml 铯载体溶液（4.13.1）分别放入锥形瓶中，加入 1 ml 硝酸（4.1）和 5 ml 高氯酸（ HClO_4 ）。加热蒸发至冒出浓白烟，冷却至室温，加入 15 ml 乙醇（4.7），搅拌，置于冰水浴中冷却 10 min 。将高氯酸铯沉淀抽滤于已恒重的 G4 型玻璃砂芯漏斗中，用 10 ml 乙醇（4.7）洗涤沉淀。于 105°C 烘箱中干燥至恒重。

4.14 碘铋酸钠溶液。

将 20 g 碘化铋（ BiI_3 ）溶于 48 ml 水中，加入 20 g 碘化钠（ NaI ）和 2 ml 冰乙酸（4.6），搅拌。不溶物用快速滤纸滤出。滤液保存于棕色瓶中。

4.15 硝酸-硝酸铵洗涤液。

称取 8.0 g 硝酸铵（4.5），溶于 100 ml 水中，再加入 67 ml 硝酸（4.1），移入 $1\,000\text{ ml}$ 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4.16 铯-137 标准溶液（约 15 Bq/ml ）。

5 仪器和设备

5.1 低本底 β 测量仪，本底小于 1 计数/min 。

5.2 电动搅拌器。

5.3 可拆卸式漏斗。

5.4 G4 玻璃砂芯漏斗。

5.5 分析天平，可读性 0.1 mg 。

5.6 烘箱。

5.7 马弗炉。

5.8 一般实验室常用仪器。

6 仪器刻度

6.1 用于测量铯-137 活度的计数器应进行刻度，即确定测量装置对已知活度的铯-137 的响应，它可用探测效率来表示。其方法是：

6.1.1 铯-137 探测效率-质量曲线的绘制：取五个 50 ml 烧杯，分别加入 0.40 ml 、 0.60 ml 、 0.80 ml 、 1.00 ml 、 1.20 ml 铯载体溶液（4.13），各加入 1.00 ml 已知活度的铯-137 标准溶液（4.16），置于冰水浴中，各加入 2 ml 冰乙酸（4.6）和 2.5 ml 碘铋酸钠溶液（4.14）。以下操作按 8.4~8.6 进行。所制标准源应与样品源面积大小相同。将五个标准源所得计数率分别除以经过铯的化学回收率校正后的铯-137 的衰变率，即得探测效率。

6.1.2 探测效率，按照式（1）进行计算。

$$E_f = \frac{N_s}{DY} \quad (1)$$

式中： E_f ——铯-137 的探测效率， $\text{s}^{-1}\cdot\text{Bq}^{-1}$ ；

N_s ——铯-137 标准源的净计数率， s^{-1} ；

D —— 1.00 ml 铯-137 标准溶液（4.16）的活度， Bq ；

Y ——铈的化学回收率。

6.1.3 绘制探测效率-质量曲线，供分析时查用。

6.2 在测量盘内均匀滴入一定量的铈-137 标准溶液（4.16），在红外灯下烘干，制成与样品源相同面积大小的检查源。在刻度仪器效率时，同时测定铈-137 检查源的计数率。在常规分析中应当用铈-137 检查源来检查仪器状态是否正常。也可使用状态和表面发射率稳定（不会随时间变化出现子体污染，半衰期长）的平面源（如电镀源）作为检查源。

7 样品

7.1 采集和保存

按照 HJ 495、HJ 494 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

7.2.1 水样

7.2.1.1 取 1~100 L 水样，以硝酸（4.1）调节至 $\text{pH} < 3$ ，加入 1.00 ml 铈载体溶液（4.13）。

7.2.1.2 按每 5 L 水样 1 g 的比例加入磷钼酸铵（4.8），搅拌 30 min，放置澄清 12 h 以上。

7.2.1.3 虹吸弃去上清液，剩余溶液转入 G4 玻璃砂芯漏斗（5.4）抽滤，用硝酸溶液（4.2）洗涤容器，将全部沉淀转入漏斗，弃去滤液。

7.2.1.4 用氢氧化钠溶液（4.11）（按 1 g 磷钼酸铵约 10 ml 之比）溶解沉淀，抽滤，滤液转入 400 ml 烧杯。用水稀释至约 300 ml。加入与 7.2.1.2 中所加磷钼酸铵等量的固体柠檬酸，搅拌溶解后加入 10 ml 硝酸（4.1）。

7.2.2 生物样

7.2.2.1 称取在 450℃ 以下预处理后完全灰化的样品 5~20 g，准确到 0.01 g，置于 150 ml 瓷蒸发皿内。加入少许水润湿。加入 1.00 ml 铈载体溶液（4.13），再慢慢地加入 10 ml 硝酸（4.1）和 3 ml 过氧化氢（4.9）。搅拌均匀，盖上玻璃表面皿，在砂浴上蒸干。置于低温电炉上加热至赶尽黄烟后，放入马弗炉（5.7），在 450℃ 下灰化 1~2 h，冷却。若灰化不完全，可用饱和硝酸铵溶液（4.12）润湿，置于电炉上蒸干并使硝酸铵分解。试样要灰化至无炭粒为止。

7.2.2.2 用硝酸溶液（4.3）分几次浸取灰样。加热并趁热过滤或离心，弃去残渣，合并清液。使浸出液的体积控制在 250 ml 左右。

8 分析步骤

8.1 在前处理完后的样品溶液中加入 0.8 g 磷钼酸铵（4.8），搅拌 30 min。用 G4 玻璃砂芯漏斗（5.4）抽滤，用硝酸—硝酸铵洗涤液（4.15）洗涤容器。弃去滤液，保留沉淀。

8.2 用 10 ml 氢氧化钠溶液（4.11）溶解漏斗中的磷钼酸铵、抽滤。用 10 ml 水洗涤漏斗，滤液与洗涤液收集于抽滤瓶内 25 ml 试管中。将收集液转入 50 ml 烧杯，加入 5 ml 柠檬酸溶液（4.10）。

8.3 在电炉上小心蒸发溶液至 5~8 ml。冷却后置于冰水浴中，加入 2 ml 冰乙酸（4.6）和 2.5 ml 碘铋酸钠溶液（4.14）。玻璃棒擦壁搅拌至碘铋酸铈沉淀生成，在冰水浴中放置 10 min。

8.4 将沉淀转入垫有已恒重滤纸的可拆卸式漏斗（5.3）中抽滤。用冰乙酸（4.6）洗至滤液无色，再用 10 ml 乙醇（4.7）洗涤一次，弃去滤液。

8.5 将碘铋酸铈沉淀连同滤纸在 110℃ 烘干，称重，直至恒重。以碘铋酸铈（ $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ）形式计算铈的化学回收率。

8.6 将沉淀连同滤纸置于测量盘上,在低本底 β 测量仪(5.1)上计数。

8.7 测量铯-137 参考源。

9 空白实验

9.1 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:

9.1.1 向 500 ml 烧杯中加入 250 ml 硝酸(水样 4.2、生物样 4.3),再加入 1.00 ml 铯载体溶液(4.13)。

9.1.2 按 8.1~8.6 条规定的方法操作,在和试样相同的条件下测量空白试样的计数率。

9.2 计算空白试样计数率的平均值和标准偏差,并检验其与仪器本底计数率在 95%的置信水平下是否有显著性的差异。

10 结果计算

10.1 按照式(2)计算水样中铯-137 的放射性活度浓度 A 。

$$A = \frac{NJ_0}{E_f V Y J} \quad (2)$$

式中: A ——水中铯-137 的放射性活度浓度, Bq/L;

N ——样品源净计数率, s^{-1} ;

J_0 ——刻度测量仪器的探测效率时测得的铯-137 参考源的净计数率, s^{-1} ;

E_f ——仪器探测效率, $s^{-1} \cdot Bq^{-1}$, 由铯-137 探测效率-质量曲线中查出;

V ——水样体积, L;

Y ——铯的化学回收率;

J ——样品测量时铯-137 参考源的净计数率, s^{-1} 。

10.2 按照式(3)计算生物样品灰中铯-137 的放射性质量活度 A 。

$$A = \frac{NJ_0}{m Y J E_f} \quad (3)$$

式中: A ——生物样品灰中铯-137 的放射性质量活度, Bq/g;

m ——称取的灰样量, g;

其他符号及代号见式(1)和式(2)。

注:如果需要表示为生物试样中铯-137 的质量活度,可将最后结果乘以样品的灰鲜比(g/kg)。

11 精密度

当水样铯-137 的活度浓度为 1 Bq/L 时,最大误差和同一实验相对标准差应达到表 1 所列要求。

表 1 方法的误差和相对标准偏差

铯-137 的活度浓度/(Bq/L)	误差/%	相对标准差/%
1	≤ 10	≤ 10

生物灰样重复性和再现性应达到表 2 所列的要求。

表 2 方法的重复性和再现性

铯-137 的总活度/Bq	重复性/%	再现性/%
<1.0	25	40
1.0~10	15	30
>10	10	15

附录 A

(资料性附录)

关于实施标准的补充说明

- A.1 样品中如有铯-134、铯-136、铯-138 存在时,应用低本底 γ 谱仪进行铯-137 的测定。
- A.2 当水样中存在放射性碘时,除可用低本底 γ 谱仪测量铯-137 的计数外,尚可在操作步骤 7.2.1.4 之后向溶液中加入 20 mg 碘载体,将溶液加热至近沸,加入 3~5 ml 10% 的硝酸银溶液,煮沸使碘化银凝聚,当上层清液澄清透明后,停止加热。冷却至室温,滤去沉淀。滤液按 8.1 继续分析。
- A.3 加入磷钼酸铵搅拌下吸附铯时,如发现磷钼酸铵由黄变为蓝绿色时,可加入几滴饱和高锰酸钾溶液,使磷钼酸铵保持黄色。
- A.4 若水样体积小于 5 L,可省去步骤 7.2.1.2~7.2.1.4。
- A.5 本标准所分析的试样灰,应在低于 450℃ 的马弗炉内灰化制得。
- A.6 如果从采样到测量的时间超过 1 a,在 10.1 的式 (2) 和 10.2 的式 (3) 中分母应当乘以铯-137 的衰变校正因子,它等于 $e^{-0.693t/T}$ 。其中 t 为从采样到测量经过的时间 (a); T 为铯-137 的半衰期,30.17 a。
- A.7 按式 (A.1) 计算试样计数的时间。

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

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, 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。

中华人民共和国国家环境保护标准
水和生物样品灰中铯-137 的放射化学分析方法
HJ 816—2016

*

中国环境出版社出版发行
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67113412

010-67125803

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2016 年 12 月第 1 版 开本 880×1230 1/16

2016 年 12 月第 1 次印刷 印张 1

字数 30 千字

统一书号: 135111·501

定价: 16.00 元

*



135111501