



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 813—2016

代替 GB 12376—90

水中钋-210 的分析方法

Analysis of Polonium-210 in water

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、《水和土壤样品中钍的放射化学分析方法》（HJ 814—2016）；
- 三、《水和生物样品灰中铈-90 的放射化学分析方法》（HJ 815—2016）；
- 四、《水和生物样品灰中铈-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、《水中钍的分析方法》（GB 11225—89）；
- 三、《土壤中钍的测定 萃取色层法》（GB 11219.1—89）；
- 四、《土壤中钍的测定 离子交换法》（GB 11219.2—89）；
- 五、《水中铈-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、《水中铈-90 的放射化学分析方法 发烟硝酸沉淀法》（GB 6764—86）；
- 七、《水中铈-90 的放射化学分析方法 离子交换法》（GB 6765—86）；
- 八、《生物样品灰中铈-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、《水中铈-137 放射化学分析方法》（GB 6767—86）；
- 十、《生物样品灰中铈-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 样品采集..... 2

8 分析程序..... 2

9 空白实验..... 3

10 结果计算..... 3

11 质量控制..... 3

12 不确定度评定..... 3

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。

本标准规定了水中钋-210的分析方法。

本标准是对《水中钋-210的分析方法 电镀制样法》(GB 12376—90)修订，所采用的分析方法原理与原标准基本一致，主要技术内容有更新变化。

《水中钋-210的分析方法 电镀制样法》(GB 12376—90)首次发布于1990年，原标准起草单位为核工业总公司北京铀矿选冶研究所。本标准修订的主要技术内容如下：

- 删除了“电镀制样法”等不规范文字表述；
- 修订了方法原理；
- 引入了钋-209示踪剂；
- 对分析程序作了部分修订；
- 自沉积材料由银代替了原标准的紫铜；
- 测量仪器由 α 能谱仪代替了原标准的低本底 α 、 β 正比计数器；
- 修订了结果计算公式；
- 增加了对结果的不确定度评定；
- 对空白实验及质量控制提出了明确要求。

本标准自实施之日起，原国家环境保护局1990年6月9日批准并发布的国家标准《水中钋-210的分析方法 电镀制样法》(GB 12376—90)废止。

本标准的附录为资料性附录。

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。

水中钋-210 的分析方法

1 适用范围

本标准规定了测定水中钋-210 的分析方法。

本标准适用于地表水、海水、地下水及核工业排放废水。

本方法的测量范围为：活度浓度大于 1×10^{-3} Bq/L。

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范

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范

HJ/T 61 辐射环境监测技术规范

3 方法原理

水样中加入已知 ^{209}Po 示踪剂，以氢氧化铁为载体，吸附载带水中 ^{210}Po 与 ^{209}Po 。盐酸溶解沉淀后，加入抗坏血酸及盐酸羟胺还原三价铁。在盐酸体系中使 ^{210}Po 与 ^{209}Po 自沉积到纯银片上。在 α 能谱仪上测量，根据 ^{210}Po 与 ^{209}Po 计数，计算出水中 ^{210}Po 活度浓度。

当每个样品中含有 25 μg 金、25 μg 铂、25 μg 碲、50 μg 汞、100 μg 钒，会使 ^{210}Po 结果偏低。

4 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化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

4.2 高锰酸钾 (KMnO_4) 溶液：质量浓度 2%。

4.3 浓盐酸 (HCl)：质量分数 36.0%~38.0%。

4.4 盐酸：1 mol/L。

4.5 盐酸：0.5 mol/L。

4.6 盐酸：0.1 mol/L。

4.7 三氯化铁 (FeCl_3) 溶液：20 mg/ml，0.1 mol/L 盐酸体系。

4.8 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)：质量分数 25%~28%。

4.9 过氧化氢 (H_2O_2)：质量分数 30%。

4.10 盐酸羟胺 (NH_2HClOH)：质量分数 25%

4.11 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)：含量不少于 99.5% (m/m)。

4.12 钋-209 标准溶液：0.1 Bq/ml，1 mol/L 盐酸体系。

HJ 813—2016

4.13 pH 试纸: pH=0.5~5.5 及 pH=5.5~9.0。

4.14 银片: 厚度 0.5 mm, 直径 21 mm。使用前须将银片一面涂上油漆, 另一面用水砂纸抛光, 清水冲洗干净后晾干待用。

5 仪器和设备

5.1 α 能谱仪, 本底小于 1 计数/h。

5.2 分析天平, 感量 0.1 mg。

5.3 磁力加热电动搅拌器。

5.4 电热板。

5.5 恒温干燥箱。

6 仪器刻度

6.1 能量刻度 使用混合电镀 α 面源对 α 能谱仪进行能量刻度, 结果保存。

6.2 效率刻度 使用混合电镀 α 面源对 α 能谱仪进行效率刻度, 取平均值作为仪器效率值。

7 样品采集

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

样品采集后加入浓盐酸酸化, pH<2, 静置, 过滤, 待用。

8 分析程序

8.1 准确量取 5L 已过滤水样, 加入 1 ml ^{209}Po 标准溶液 (4.12), 边搅拌边滴加 2~3 滴高锰酸钾溶液 (4.2), 直至水样呈稳定淡紫色, 静置 30 min。

8.2 加入 5.0 ml 三氯化铁溶液 (4.7), 不断搅拌直至溶液均匀, 电热板上加热至 60℃, 取下。

8.3 边搅拌边缓慢滴加氨水 (4.8), 直至 pH=9.2 (用精密 pH 试纸测定), 每隔半小时搅拌一次, 直至无上浮悬物, 静置过夜。

8.4 倾倒 (或虹吸) 上清液, 过滤。用去离子水清洗烧杯和滤纸 3 次, 弃去滤液。

8.5 用 6~8 ml 盐酸 (4.4) 溶解沉淀, 滤液收集于 100 ml 烧杯中。依次用 10 ml 盐酸 (4.6) 和 5 ml 去离子水清洗滤纸, 清洗液合并入烧杯。

8.6 往烧杯中滴加 2~3 滴过氧化氢 (4.9), 在电热板上煮沸 3 min。

8.7 待溶液稍冷后, 加入 2~3 g 抗坏血酸 (4.1) 和 0.5 ml 盐酸羟胺 (4.10), 加 30~40 ml 盐酸 (4.6), 控制酸度为 0.2~0.5 mol/L, 总体积约为 70 ml。

8.8 烧杯中置入搅拌磁石、支架、表面皿及银片 (4.14)。整个烧杯置入结晶皿中, 加满水, 开启加热与搅拌功能, 自沉积 1~2 h。

8.9 取出银片, 先用去离子水冲洗, 再浸入无水乙醇 (4.11) 中浸泡约 20 min。取出, 用去离子水冲洗, 自然晾干。在涂有油漆面贴上样品标签, 置入 110℃ 恒温干燥箱中干燥 1 h, 取出, 冷却, 待用。

8.10 银片置入α能谱仪上连续计数 48 h。

9 空白实验

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 分别取四个 5 L 去离子水，用盐酸调节 pH<2，静置。

9.2 按 8.2~8.10 条规定的程序完成实验，在α能谱仪上测量空白样的总计数。

9.3 计算空白试样计数平均值和标准偏差，并检验其与仪器本底计数在 95%置信水平下是否有显著性差异。

10 结果计算

在计算钋峰位对应感兴趣区内净计数时，应先减去对应感兴趣区内的本底计数。水样中 ^{210}Po 活度浓度可以按照下式计算：

$$A_0 = A_1 \frac{N_0}{N_1 V}$$

式中： A_0 ——水样中 ^{210}Po 活度浓度，Bq/L；

A_1 ——示踪剂 ^{209}Po 活度，Bq；

N_0 —— ^{210}Po 峰位对应感兴趣区内净计数；

N_1 —— ^{209}Po 峰位对应感兴趣区内净计数；

V ——水样体积，L。

11 质量控制

11.1 仪器在检定的有效周期内使用。

11.2 刻度用标准混合电镀面源每年自检 1 次。

11.3 ^{209}Po 示踪剂标准溶液每年核查 1 次。

11.4 定期进行空白试验，每当更换试剂时必须进行空白试验。

12 不确定度评定

数学模型的建立

水中 ^{210}Po 活度浓度的计算公式如下。

$$A_0 = A_1 \frac{N_0}{N_1 V}$$

式中： A_0 ——水样中 ^{210}Po 活度浓度，Bq/L；

A_1 ——示踪剂 ^{209}Po 活度，Bq；

N_0 —— ^{210}Po 峰位对应感兴趣区内净计数；

N_1 —— ^{209}Po 峰位对应感兴趣区内净计数；

V ——水样体积，L。

不确定度分量的确定

根据数学模型，总不确定度由以下四部分组成：分别是钋计数的不确定度 u_1 ，示踪剂活度的不确

定度 u_2 ，样品取样的不确定度 u_3 ，以及 α 能谱仪的不确定度 u_4 。即：

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

12.1 钋计数的不确定度 u_1

$$u_1 = \sqrt{u_{11}^2 + u_{12}^2}$$

12.1.1 ^{210}Po 净计数 N_0 的不确定度 u_{11}

$$u_{11} = \frac{1}{\sqrt{N_0}}$$

式中： N_0 ——样品源中 ^{210}Po 峰位对应的感兴趣区内净计数。

12.1.2 ^{209}Po 净计数 N_1 的不确定度 u_{12}

$$u_{12} = \frac{1}{\sqrt{N_1}}$$

式中： N_1 ——样品源中 ^{209}Po 峰位对应的感兴趣区内净计数。

12.2 示踪剂 ^{209}Po 放射性活度的不确定度 u_2

u_2 由配制 ^{209}Po 标准溶液时评定的不确定度给定。

12.3 样品取样体积的不确定度 u_3

取样体积为 5 L，需用 1 000 ml 量筒取 5 次。取样体积的不确定度包括量筒取样的不确定度、取样时温度效应、取样的重复性，可以按照下式计算：

$$u_3 = \sqrt{u_{31}^2 + u_{32}^2}$$

式中： u_{31} ——量筒取样的不确定度；

u_{32} ——温度对量筒校正的不确定度。

12.3.1 量筒取样的不确定度 u_{31}

量筒检定的扩展不确定度为 U_L ，扩展系数 k ，取样 5 次，则量筒取样的不确定度可以按照下式计算：

$$u_{31} = \sqrt{5} \times \frac{U_L}{k \times 1000}$$

12.3.2 温度对量筒校正不确定度 u_{32}

实验室室温的变化范围在 20~24℃ 之间，由于膨胀作用可引起液体体积变化，水的体胀系数为 $2.1 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。假定温度变化分布为矩形分布，则温度对量筒校正的不确定度 u_{32} 可以按照下式计算：

$$u_{32} = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}} = 4.9 \times 10^{-4}$$

12.4 仪器不确定度 u_4

仪器定期检定，根据法定检定单位给出的不确定度 $U_{\text{仪}}$

$$u_4 = U_{\text{仪}}/k, \quad k=2$$

12.5 不确定度计算

由 12.1~12.4 可知，合成不确定度 u 可以由下式给出：

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

扩展不确定度 U ，可由下式给出：

$$U = u \times k, \quad k=2$$

附 录 A
(资料性附录)
关于实施标准的补充说明

- A.1 自沉积时若溶液变黑，可加入去离子水，并减少自沉积时间。
- A.2 自沉积时若发现溶液上方出现大量泡沫，可用玻璃棒或滤纸清理。
- A.3 氢氧化铁沉淀过滤完全后应尽快溶解，过夜后溶解难度加大。
- A.4 若水样中 ^{210}Po 含量大于 0.2 Bq/L 时，可直接取 50 ml 样品，用盐酸调节酸度为 0.2~0.5 mol/L，加入示踪剂后，按 8.7~8.10 程序完成实验。
- A.5 若 α 能谱仪上 ^{210}Po 峰面积较大，对 ^{209}Po 有重叠干扰，可对样品稀释或减少取样量，再重新分析一次，可有效降低 ^{210}Po 峰对 ^{209}Po 峰干扰。
- A.6 若出现银片发黑，说明自沉积不理想，应重新分析。
- A.7 若银片起翘等导致表面不平整，将会加大 α 离子散射，影响拖尾。
- A.8 按下列公式计算试样的计数时间。

$$t_c = \frac{N_c + \sqrt{N_c N_b}}{N^2 E^2}$$

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。