

水中氚的分析方法

Analytical method of tritium in water

1 主题内容与适用范围

本标准规定了分析水中氚的方法。

本标准适用于测量环境水(江、河、湖水和井水等)中的氚,本方法的探测下限为 0.5 Bq/L。

2 方法提要

向含氚水样中依次加高锰酸钾,进行常压蒸馏,碱式电解浓缩,二氧化碳中和,真空冷凝蒸馏。然后将一定量的蒸馏液与一定量的闪烁液混合,用低本底液体闪烁谱仪测量样品的活性。

3 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。

- 3.1 高锰酸钾, KMnO_4 。
- 3.2 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。
- 3.3 甲苯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 。
- 3.4 1,4-[双-(5-苯基噁唑-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。
- 3.5 氢氧化钠, NaOH 。
- 3.6 TritonX-100(曲吹通 X-100), $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ 。
- 3.7 标准氚水,浓度和待测试样尽量相当,误差 $\pm 3\%$ 。
- 3.8 无氚水,含氚浓度低于 0.1 Bq/L 的水。
- 3.9 二氧化碳。
- 3.10 液氮。

4 仪器和设备

- 4.1 低本底液体闪烁谱仪,计数效率大于 15%本底小于 2 cpm。
- 4.2 分析天平,感量 0.1 mg,量程大于 10 g。
- 4.3 蒸馏瓶,500 mL。
- 4.4 蛇形冷凝管,250 cm。
- 4.5 磨口塞玻璃瓶,500 mL。
- 4.6 容量瓶,1 000 mL。
- 4.7 样品瓶,聚乙烯或聚四氟乙烯,或石英瓶,20 mL。
- 4.8 电解槽,见附录 B(参考件)。
- 4.9 真空冷凝蒸馏收集瓶,见附录 B(参考件)。
- 4.10 井形电炉,见附录 B(参考件)。

4.11 直流电源,电压范围 0~90 V,连续可调,电流 0~60 A。

4.12 真空泵,10 L/min。

4.13 温度控制器,可调范围 0~100 C。

5 分析步骤

5.1 蒸馏

5.1.1 取 300 mL 水样,放入蒸馏瓶(4.3)中,然后向蒸馏瓶中加入 1 g 高锰酸钾(3.1)。盖好磨口玻璃塞子,并装好蛇形冷凝管(4.4),待用。

5.1.2 加热蒸馏,将开始蒸出的几毫升蒸馏液弃去,然后将蒸馏液收集于磨口塞玻璃瓶(4.5)中。密封保存。

5.2 电解浓缩

5.2.1 先要调节阳极位置,使电解后剩下的溶液体积为 8 mL。

5.2.2 将 250 mL 蒸馏液(5.1.2),放入电解槽(4.8)中,并加入 2.5 g 氢氧化钠(3.5)。

5.2.3 将电解槽放入冷却水箱,通自来水冷却。然后连接线路,接通电源,并使起始电解电流为 40~50 A。进行电解。

5.2.4 电解结束后,向电解槽缓慢地通入二氧化碳 20 min。

5.3 真空冷凝蒸馏

5.3.1 把称重过的收集瓶(4.9),放入液氮中冷却 5 min 后,将其与放在井形电炉(4.10)中的电解槽连接。然后打开收集瓶上的阀门,抽真空,并同时给电解槽加热,温度控制在 100 C 以内。冷凝蒸馏 30 min。

5.3.2 再次称重收集瓶,确定其蒸馏液净重。

5.4 制备试样

5.4.1 配制溶剂

以 1 份曲吹通 X-100(3.6)与 2.5 份甲苯(3.3)的比例,配制适量溶剂,摇荡混合均匀后放置待用。

5.4.2 配制闪烁液

将 6.00 g PPO(3.2)和 0.30 g POPOP(3.4),放入 1 000 mL 容量瓶(4.6)中,用溶剂(5.4.1)溶解并稀释至刻度。摇荡混合均匀后放入暗箱保存。

5.4.3 制备本底试样

将无氡水按 5.1 步骤进行蒸馏,取其蒸馏液 6.00 mL 放入 20 mL 聚乙烯样品瓶中,再加入闪烁液(5.4.2)14.0 mL,摇荡混合均匀后密封保存。

5.4.4 制备待测试样

取 6.00 mL 蒸馏液(5.3.2)和 14.0 mL 闪烁液(5.4.2),放入 20 mL 聚乙烯样品瓶中,摇荡混合均匀后密封保存。

5.4.5 制备标准试样

取 6.00 mL 标准氡水(3.7)和 14.0 mL 闪烁液(5.4.2),放入到 20 mL 聚乙烯样品瓶中,摇荡混合均匀后密封保存。

6 测量

把制备好的试样(包括本底试样(5.4.3),待测试样(5.4.4)和标准试样(5.4.5)),同时放入低本底液体闪烁谱仪的样品室中,避光 12 h。

6.1 仪器准备

调试仪器使之达到正常工作状态。

6.2 测定本底计数率

选定一定的计数时间间隔进行计数。

6.3 测定仪器效率

选用一确定计数时间间隔,对标准试样进行计数,求出标准试样的计数率,然后用下式计算仪器的计数效率:

$$E = \frac{Nd - Nb}{D} \dots\dots\dots(1)$$

式中: E —— 仪器的计数效率, (计数/分)/(衰变/分);
 Nd —— 标准试样计数率, 计数/分;
 Nb —— 本底试样计数率, 计数/分;
 D —— 加入到标准试样中氡的衰变数, 衰变/分。

6.4 测量样品

选用一确定的计数时间间隔,对待测样品进行计数。

7 分析结果的计算

计算水中氡的放射性浓度公式为

$$A = \frac{V_1(N_g - N_b)}{K V_1 V_m R_e E} \dots\dots\dots(2)$$

式中: A —— 水中氡的放射性浓度, Bq/L;
 V_1 —— 电解浓缩前水样的体积, mL;
 V_2 —— 电解浓缩后水样的体积, mL;
 V_m —— 测量时所用体积的体积, mL;
 E —— 仪器对氡的计数效率, (计数/分)/(衰变/分);
 N_g —— 待测试样的总计数率, 计数/分;
 K —— 单位换算系数, 6.00×10^{-2} (1 衰变/分)/(Bq mL);
 R_e —— 电解浓缩回收率;
 N_b —— 本底试样的计数率, 计数/分。

注: 用标准氡水,按电解浓缩步骤进行电解,然后进行制样测量,用 $R_e = D_2/D_1$ 算出 R_e 值,式中 D_1 是电解前水样中氡的衰变数; D_2 是经电解浓缩后水中氡的衰变数。

8 精密度

方法的重复性和再现性。

| 水平值 (Bq/L) | 重 复 性 | | 再 现 性 | |
|---------------|-------|------|-------|------|
| | S_R | r | S_r | R |
| 0.63 | 0.062 | 0.17 | 0.24 | 0.68 |
| 2.84 | 0.31 | 0.87 | 0.56 | 1.58 |
| 5.42 | 0.33 | 0.93 | 0.70 | 1.97 |

本方法在正常和正确操作情况下,由同一操作人员,在同一实验室内,使用同一仪器,并在短期内,对相同试样所作两个单次测试,结果之间的差值超过重复性,平均来说 20 次中不多于 1 次。

本方法在正常和正确操作情况下,由两名操作人员,在不同实验室内,对相同试样所作两个单次测试,结果之间差值,超过再现性,平均来说 20 次中不多于 1 次。

如果两个单次测试结果之间的差值超过了相应的重复性和再现性数值,则认为这两个结果是可疑的。

注: 本精密度数据是在 1987 年和 1988 年由 7 个实验室对 3 个水平的试样所作的试验中确定的。

9 误差

分析结果的相对标准误差由下式确定:

$$\sigma_m = \left[\frac{1}{N_s^2} \left(\frac{N_b + N_s}{t_s} + \frac{N_b}{t_b} + \sigma_{re}^2 + \sigma_e^2 \right) \right]^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

式中： σ_m ——分析方法的相对标准偏差；

N_s ——待测试样的净计数率，计数/分；

N_b ——本底试样的计数率，计数/分；

t_s ——待测试样的计数时间，min；

t_b ——本底试样的计数时间，min；

σ_{re} ——电解浓缩回收率的标准偏差；

σ_e ——仪器对氚的计数效率的标准偏差。

附录 A
正确使用标准的说明
(参考件)

A1 如果待测试样中氚的浓度较高,或仪器的灵敏度足够高,用仪器直接测量,能得到满意的结果时,可以省去电解浓缩一步,样品经常压蒸馏,制样后,直接用仪器测量即可。

A2 电解浓缩时,应首先调节好阳极位置,正确的调节方法是,先在电解槽中,加入 8 mL 含 1% (m/V) 氢氧化钠溶液,然后将阳极插入电解槽中,边上、下调节阳极位置,边用万用表测量阴阳极间的电阻,当获得一个突然变小或变大的电阻值时,再仔细调节一下,在突然变化的那个位置上,用阳极上的两个螺母,把阳极管固定在法兰盘上,阳极位置便可调节好了。

A3 电解浓缩时,如果采用比附录 B 中的电解槽的阴极面积大或者小的阴极时,则电解的起始电流,可按阴极电流密度控制在 0.1~0.2 A/cm² 范围值,计算出新采用的电解槽的起始电流范围。

A4 在操作过程中,例如制备试样、蒸馏等每一可能引起样品间交叉污染的步骤中,要注意避免交叉污染。操作要按先低水平,后高水平顺序进行等。

A5 电解浓缩回收率 R_c 与电解槽的电极材料,电解质,冷却水温度,电流密度,体积浓缩倍数以及电解方式等有关。采用减容电解方式(即本标准采用的方式)则 $R_c = (\frac{V_t}{V_i})^{1/\beta}$, 式中的 β 是氚的电解分离系数。如果上述条件有任何一个发生了改变,则原来的 R_c 和 β 值不能再使用,这时应该用标准氚水,按电解步骤进行电解,重新确定新的参数 R_c 和 β 值。如果只是冷却水温度发生了变化,可按每升高 1°C, β 降低 1.3%, 对 β 进行修正,再由 β 算出 R_c , 一般可以不必重作实验。冷却水温度变化多少度,就该修正 β 和 R_c 值,这要根据测量误差的要求而定。

A6 如果标准氚水比待测试样中的氚放射性浓度高出几个数量级,例如 2.21×10^6 dpm/g 误差 $\pm 3\%$ 的标准氚水,应将标准氚水进行稀释后,方可使用。稀释方法是用分析天平(4.2)精确地称取一定量标准氚水,一般是 0.1 g 左右,加入到一定容积(如 1 000 mL 的)容量瓶中,然后再用无氚的蒸馏水稀释至刻度,摇荡混合均匀,按下式算出稀释后标准氚水的比放射性活度:

$$C = \frac{D_s}{V_s} \dots\dots\dots (A1)$$

式中: C —— 比放射性活度, (衰变/分)/mL;

D_s —— 加入到容量瓶中的标准氚水绝对活度, 衰变/分;

V_s —— 容量瓶的容积, mL。

附录 B
仪器设备图
(参考件)

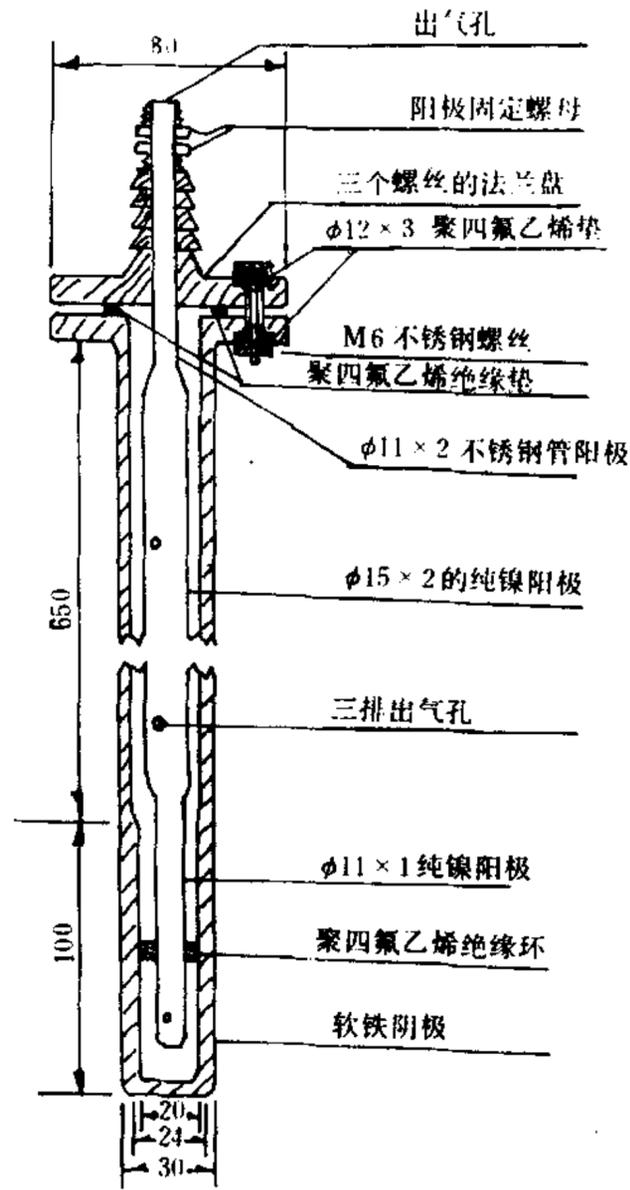


图 B1 电解槽

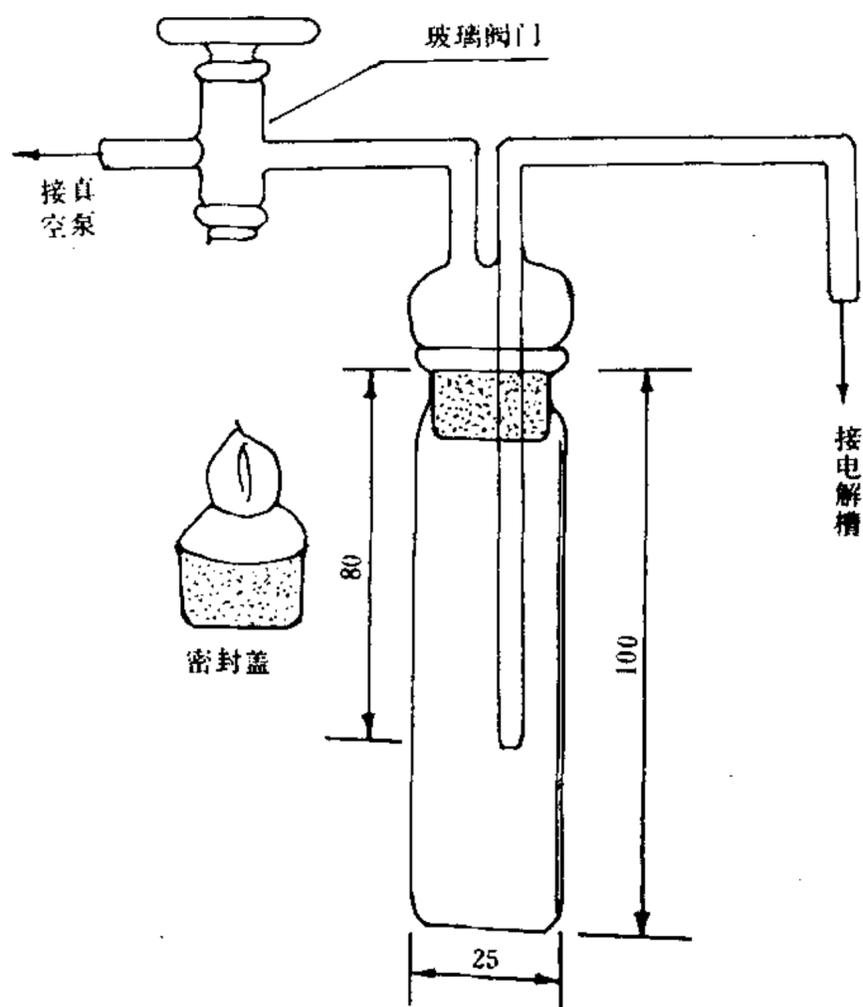


图 B2 真空蒸馏收集瓶

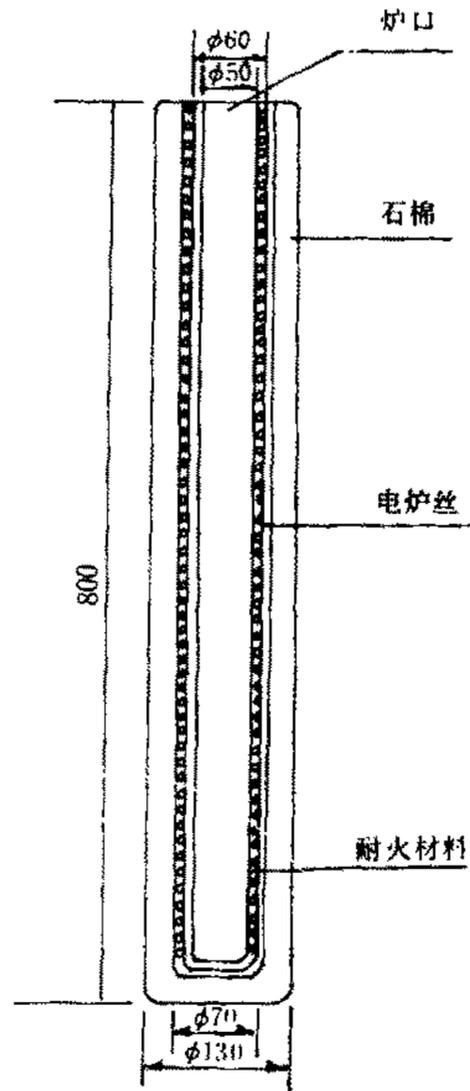


图 B3 井形电炉

附加说明:

本标准由国家环保局和中国核工业总公司提出。

本标准由中国原子能科学研究院负责起草。

本标准主要起草人孔繁信。