



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 5750.13—XXXX  
代替 GB/T 5750.13—2006

## 生活饮用水标准检验方法 第13部分：放射性指标

Standard examination methods for drinking water—  
Part 13: Radiological indices

(报批稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

## 目 次

前言 .....	II
引言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 总 $\alpha$ 放射性 .....	1
5 总 $\beta$ 放射性 .....	10
6 生活饮用水中的铀 .....	15
7 生活饮用水中的镭-226 .....	18

## 前 言

本文件按照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。

本文件是GB/T 5750《生活饮用水标准检验方法》的第13部分。GB/T 5750已经发布了以下部分：

- 第1部分：总则；
- 第2部分：水样的采集与保存；
- 第3部分：水质分析质量控制；
- 第4部分：感官性状和物理指标；
- 第5部分：无机非金属指标；
- 第6部分：金属和类金属指标；
- 第7部分：有机物综合指标；
- 第8部分：有机物指标；
- 第9部分：农药指标；
- 第10部分：消毒副产物指标；
- 第11部分：消毒剂指标；
- 第12部分：微生物指标；
- 第13部分：放射性指标。

本文件代替GB/T 5750.13—2006《生活饮用水标准检验方法 放射性指标》，与GB/T 5750.13—2006相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了“引言”；
- b) 增加了“范围”（见第1章）；
- c) 增加了“规范性引用文件”（见第2章）；
- d) 增加了“术语和定义”（见第3章）；
- e) 删除了附录A（2006年版），相关内容并入第4章；
- f) 修改了2个检验方法（见4.1, 5.1, 2006年版1.1, 2.1）；
- g) 增加了4个检验方法（见6.1, 6.2, 7.1, 7.2）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中华人民共和国国家卫生健康委员会提出并归口。

本文件起草单位：中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所、中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所。

本文件主要起草人：施小明、姚孝元、张岚、吉艳琴、尹亮亮、孔祥银、谢雨晗、邵宪章、钱宇欣。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 1985年首次发布为GB 5750—1985，2006年第一次修订；
- 本次为第二次修订。

## 引 言

本文件作为生活饮用水检验技术的推荐性国家标准，与 GB 5749《生活饮用水卫生标准》配套，是《生活饮用水卫生标准》的重要技术支撑，为贯彻实施《生活饮用水卫生标准》、开展生活饮用水卫生安全性评价提供检验方法。本文件对放射性指标的检验方法进行了修改和完善，删除了检验方法标准偏差，增加了不确定度评定及探测下限的计算；新增了生活饮用水中的铀的分析方法，分别为紫外荧光法、ICP-MS 方法；新增了生活饮用水中的镭-226 的分析方法，分别为射气法、液体闪烁计数法。

本文件由13个部分构成。

- 第1部分：总则。目的在于提供水质检验的基本原则和要求；
- 第2部分：水样的采集与保存。目的在于提供水样采集、保存、管理、运输和采样质量控制的基本原则、措施和要求；
- 第3部分：水质分析质量控制。目的在于提供水质检验检测实验室质量控制要求与方法；
- 第4部分：感官性状和物理指标。目的在于提供感官性状和物理指标的相应检验方法；
- 第5部分：无机非金属指标。目的在于提供无机非金属指标的相应检验方法；
- 第6部分：金属和类金属指标。目的在于提供金属和类金属指标的相应检验方法；
- 第7部分：有机物综合指标。目的在于提供有机物综合指标的相应检验方法；
- 第8部分：有机物指标。目的在于提供有机物指标的相应检验方法；
- 第9部分：农药指标。目的在于提供农药指标的相应检验方法；
- 第10部分：消毒副产物指标。目的在于提供消毒副产物指标的相应检验方法；
- 第11部分：消毒剂指标。目的在于提供消毒剂指标的相应检验方法；
- 第12部分：微生物指标。目的在于提供微生物指标的相应检验方法；
- 第13部分：放射性指标。目的在于提供放射性指标的相应检验方法。

# 生活饮用水标准检验方法

## 第13部分：放射性指标

### 1 范围

本文件规定了生活饮用水和/或水源水中总 $\alpha$ 放射性的活度浓度、总 $\beta$ 放射性的活度浓度、铀的质量浓度、镭-226的活度浓度测定方法。

本文件适用于测定生活饮用水和/或水源水中 $\alpha$ 放射性核素（不包括在本文件规定条件下具有挥发性的核素）的总 $\alpha$ 放射性活度浓度、 $\beta$ 放射性核素（不包括在本文件规定条件下具有挥发性的核素）的总 $\beta$ 放射性活度浓度、铀的质量浓度和镭-226的活度浓度。测定含盐水和矿化水的总 $\alpha$ 放射性、总 $\beta$ 放射性、铀和镭-226参照使用。

### 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文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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/T 5750.1 生活饮用水标准检验方法 第1部分：总则
- GB/T 5750.2 生活饮用水标准检验方法 第2部分：水样的采集与保存
- GB/T 5750.3 生活饮用水标准检验方法 第3部分：水质分析质量控制
- GB/T 5750.6 生活饮用水标准检验方法 第6部分：金属和类金属指标
- GB/T 11682 低本底 $\alpha$ 和/或 $\beta$ 测量仪

### 3 术语和定义

GB/T 5750.1、GB/T 5750.2、GB/T 5750.3 界定的术语和定义适用于本文件。

### 4 总 $\alpha$ 放射性

#### 4.1 低本底总 $\alpha$ 检测法

##### 4.1.1 方法原理

将水样酸化，蒸发浓缩，转化为硫酸盐，蒸发至硫酸冒烟完毕，于350℃灼烧。残渣转移至样品盘中制成样品源后，立即进行 $\alpha$ 计数测量。通过测量 $\alpha$ 标准源校准计算水中总 $\alpha$ 放射性的活度浓度，本方法共有三种测量方法可供选择：有效厚度法、比较法和厚源法，详见4.1.8.1、4.1.8.2和4.1.8.3。

本方法的探测下限取决于水样所含无机盐量、仪器的计数效率、本底计数率、计数时间等多种因素，约为0.02 Bq/L。

##### 4.1.2 试剂

除非另有说明，均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为去离子水或蒸馏水。所有试剂的放射性本底计数与仪器的本底计数比较，不应有显著差异。

4.1.2.1 硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）： $\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$ ， $[\omega(\text{HNO}_3)=65\%]$ 。

4.1.2.2 硝酸溶液：量取 100 mL 硝酸，稀释至 200 mL。

4.1.2.3 硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）： $\rho_{20}=1.84\text{ g/mL}$ 。

4.1.2.4 丙酮（ $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ）。

4.1.2.5 硫酸钙（ $\text{CaSO}_4$ ）：优级纯。有些钙盐可能含有痕量  $^{226}\text{Ra}$  和/或  $^{210}\text{Pb}$ ，应核实钙盐中未含有  $\alpha$  放射性核素。

#### 4.1.3 标准源

##### 4.1.3.1 电镀源

电镀源活性区面积与样品源面积相同，表面  $\alpha$  粒子发射率为 2 粒子数/s ~ 20 粒子数/s（ $2\pi$  方向）。此源用于测定仪器的计数效率和监督测量仪器的稳定性。

##### 4.1.3.2 $\alpha$ 标准溶液

使用  $^{241}\text{Am}$  标准溶液（或  $^{239}\text{Pu}$  或天然铀标准溶液），将标准溶液的活度浓度稀释至 5 Bq/mL~10 Bq/mL。

##### 4.1.3.3 $\alpha$ 标准物质粉末

$^{241}\text{Am}$  粉末或天然铀标准物质粉末的基质应与水蒸发残渣具有相同或相近的化学成分及物理状态。

#### 4.1.4 仪器设备与材料

4.1.4.1 低本底  $\alpha$ 、 $\beta$  测量仪器：应符合 GB/T 11682 的规定。

4.1.4.2 样品盘：应是有盘沿的不锈钢盘，质量厚度不小于  $250\text{ mg/cm}^2$ 。样品盘的直径应与探测器灵敏区直径及仪器内放置测量源的托架相匹配。

4.1.4.3 压样器：应与样品盘尺寸相匹配。

4.1.4.4 分析天平：精度 0.1 mg。

4.1.4.5 马弗炉： $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  可调，能在  $350\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  下控温加热。

4.1.4.6 电热板（或沙浴）：1 000 W，可调温。

4.1.4.7 红外线干燥灯：250 W。

4.1.4.8 瓷蒸发皿：150 mL。

4.1.4.9 聚乙烯桶：5 L，带密封盖。

#### 4.1.5 水样的采集与保存

采集样品的代表性、取样方法及水样的保存方法，应符合 GB/T 5750.2 的规定。

在现场采集水样，装入聚乙烯桶，尽快加入  $\text{HNO}_3$  酸化（按每 1 L 水样加 20 mL 硝酸的比例），记录采样信息；如果条件允许尽量保存在暗处，并尽快分析。

#### 4.1.6 水样处理

##### 4.1.6.1 水样蒸发

4.1.6.1.1 取 1 L 水，加入到 2 000 mL 烧杯中，在可调温电热板（或沙浴）上加热，微沸蒸发，直至全部水样浓缩至大约 50 mL。水样的无机盐含量可通过预实验测定。如果水中无机盐含量很低，可以在水中添加适量  $\text{CaSO}_4$  以增加残渣量。

注：预实验步骤同水样处理过程一致。

4.1.6.1.2 将浓缩液转入已预先在  $350\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  下恒重的瓷蒸发皿，用少量去离子水分次仔细洗涤烧杯，洗涤液并入瓷蒸发皿。

#### 4.1.6.2 硫酸盐化

将 1 mL 硫酸沿器壁缓慢加入瓷蒸发皿，与浓缩液充分混合后，置于沙浴上或红外线干燥灯下缓慢加热、蒸干（防止溅出！温度不高于  $350\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ ），直至将烟雾赶尽。若根据预实验测定结果固体残渣量超过 1 g，应相应增加硫酸用量。

#### 4.1.6.3 灼烧

将瓷蒸发皿连同残渣放入马弗炉，在  $350\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  下灼烧 1 h，取出，置于干燥器中冷却至室温。记录从马弗炉取出样品的日期和时间。

准确称量瓷蒸发皿连同固体残渣的质量，减去瓷蒸发皿质量，计算得出残渣质量（mg）。

#### 4.1.7 样品源制备

用不锈钢样品勺将灼烧后称量过的固体残渣刮下，在瓷蒸发皿内用玻璃杵研细、混匀。取  $10A\text{ mg}$ （ $A$  为样品盘面积， $\text{cm}^2$ ）的固体残渣放入已称量的样品盘，滴加丙酮或借助压样器将固体粉末铺设均匀、平整。在红外线干燥灯下烘干，置于干燥器中冷却至室温，准确称量。按照 4.1.8 的方法，进行  $\alpha$  计数测量。

#### 4.1.8 测量

##### 4.1.8.1 有效厚度法

有效厚度法是用  $\alpha$  电镀源测量仪器的计数效率，再用实验测量样品源有效厚度（或称饱和层厚度），计算水样中总  $\alpha$  放射性活度浓度的方法。使用有效厚度测量法，样品源厚度应等于或大于有效厚度。

##### 4.1.8.1.1 仪器计数效率测定

在 4.1.4.1 仪器上测量已知表面发射率的  $\alpha$  电镀源的计数率，按式（1）计算仪器计数效率。

$$\eta = \frac{n_x - n_0}{q_{2\pi}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\eta$  ——  $\alpha$  电镀源在仪器  $2\pi$  方向的  $\alpha$  计数效率；

$n_x$  ——  $\alpha$  电镀源的计数率，单位为计数每秒（ $\text{s}^{-1}$ ）；

$n_0$  —— 仪器的  $\alpha$  本底计数率，单位为计数每秒（ $\text{s}^{-1}$ ）；

$q_{2\pi}$  ——  $\alpha$  电镀源在  $2\pi$  方向的  $\alpha$  粒子表面发射率，单位为粒子数每秒（ $\text{s}^{-1}$ ）。

##### 4.1.8.1.2 样品源有效厚度 $\delta$ 测定

根据灼烧后至少可产生 30A mg 固体残渣量来取水样体积（L），使之分次加入 2 000 mL 烧杯（水

样体积不得超过烧杯容积的一半)。准确加入已知量(5 Bq~10 Bq)的 $\alpha$ 标准溶液(见4.1.3.2),注入同一烧杯,按4.1.6~4.1.7操作。

分别称取0.5A mg、1A mg、2A mg、3A mg、4A mg、5A mg、7A mg、10A mg、20A mg、30A mg的固体残渣粉末制备成一系列厚度不等的样品源,在仪器(见4.1.4.1)及与4.1.8.1.1相同的几何条件下,分别测量这一系列样品源的 $\alpha$ 净计数率。以 $\alpha$ 净计数率对样品源的质量厚度( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )作图,绘制 $\alpha$ 自吸收曲线。分别延长自吸收曲线的斜线段和水平线段,其交会点所对应的样品源的质量厚度即为由同一水样制备的样品源的有效厚度 $\delta$  ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )。

由于样品源的有效厚度与组成它的物质的性质有关,因此当水样性质发生变化时,其样品源的有效厚度须重新测定。

若使用上述实验方法测定 $\delta$ 值有困难,可直接引用经验值,即 $\delta=4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

#### 4.1.8.1.3 本底测量

将清洁的空白样品盘置于仪器中测量 $\alpha$ 本底计数率 $n_0$  ( $\text{s}^{-1}$ )。测量时间应足够长(一般1 000 min),以保证测定结果具有足够的精确度。

#### 4.1.8.1.4 样品源测量

将被测水样残渣制成的样品源在与4.1.8.1.1相同的几何条件下进行 $\alpha$ 计数测量,测量时间按照水样测量时间控制的要求(见4.1.9.5)确定。在每测量2个~3个样品源后,应间隔进行本底测量,以确认仪器本底计数率稳定。记录测量的起、止日期和时间。

#### 4.1.8.1.5 计算

按式(2)计算水中总 $\alpha$ 放射性活度浓度。

$$A_{\alpha} = \frac{4W(n_x - n_0) \times 1.02}{F\eta V\delta S} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$A_{\alpha}$  ——水中总 $\alpha$ 放射性活度浓度,单位为贝可每升(Bq/L);

$W$  ——水样残渣的总质量,单位为毫克(mg);

$n_x$  ——样品源的 $\alpha$ 计数率,单位为计数每秒( $\text{s}^{-1}$ );

$n_0$  ——仪器的 $\alpha$ 本底计数率,单位为计数每秒( $\text{s}^{-1}$ );

$F$  —— $\alpha$ 放射性回收率;

$\eta$  —— $\alpha$ 电镀源在仪器 $2\pi$ 方向的计数效率;

$V$  ——水样的体积,单位为升(L);

$\delta$  ——样品源的有效厚度,单位为毫克每平方厘米( $\text{mg}/\text{cm}^2$ );

$S$  ——样品盘面积,既样品源的活性区面积,单位为平方厘米( $\text{cm}^2$ );

1.02 ——每1 L水样加入20 mL硝酸的体积修正系数;

4 ——样品源 $2\pi$ 方向表面逸出的 $\alpha$ 粒子数等于有效厚度层内 $\alpha$ 衰变数的1/4的校正系数。

#### 4.1.8.1.6 回收率的测定

取同体积的2份水样,其中1份加入2 Bq~3 Bq的 $\alpha$ 标准溶液(见4.1.3.2),另1份为原水样,按



4.1.6~4.1.7 操作，将 2 份样品源按照 4.1.8.1.4 描述的方法进行测量。

按式 (3) 计算回收率。

$$F = \frac{A_1 - A_2}{A_s} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$F$  —— $\alpha$  放射性回收率；

$A_1$  ——加标水样的放射性活度浓度（代入公式 (2) 计算，忽略  $F$ ），单位为贝可每升 (Bq/L)；

$A_2$  ——原水样的放射性活度浓度（代入公式 (2) 计算，忽略  $F$ ），单位为贝可每升 (Bq/L)；

$A_s$  ——加标水样中  $\alpha$  标准溶液的活度浓度，单位为贝可每升 (Bq/L)。

#### 4.1.8.2 比较法

比较法是指水样与含有  $\alpha$  标准溶液（见 4.1.3.2）的水样按相同步骤浓集，分别制成样品源和  $\alpha$  标准源，按相同的几何条件进行比较测量，并计算水样中总  $\alpha$  放射性活度浓度的方法。由于使用比较测量法计算公式的前提是样品源和  $\alpha$  标准源的质量厚度应相同，因此要求制备标准源所用的水样应与制备样品源所用水样相同。

##### 4.1.8.2.1 $\alpha$ 标准源制备

准确吸取 5 Bq ~10 Bq 的  $\alpha$  标准溶液（见 4.1.3.2）注入 2 000 mL 烧杯中，加入与制备样品源相同体积的酸化水样，按 4.1.6~4.1.7 操作，制成标准源。

##### 4.1.8.2.2 $\alpha$ 标准源的测量

将制备好的  $\alpha$  标准源置于仪器（见 4.1.4.1），进行  $\alpha$  计数测量。测量时间参照水样测量时间控制（见 4.1.9.5）确定。记录测量起、止日期和时间。

##### 4.1.8.2.3 本底测量

见 4.1.8.1.3。

##### 4.1.8.2.4 样品源测量

见 4.1.8.1.4。

##### 4.1.8.2.5 计算

水样中总  $\alpha$  放射性活度浓度按式 (4) 计算。

$$A_\alpha = \frac{A_s V_s W (n_x - n_0)}{V W_s (n_s - n_x)} \times 1.02 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$A_\alpha$  ——水样总  $\alpha$  放射性活度浓度，单位为贝可每升 (Bq/L)；

$A_s$  —— $\alpha$  标准溶液活度浓度，单位为贝可每毫升 (Bq/mL)；

$V_s$  —— $\alpha$  标准溶液体积，单位为毫升 (mL)；

- $W$  ——水样固体残渣的总质量，单位为毫克（mg）；  
 $n_x$  ——样品源的  $\alpha$  计数率，单位为计数每秒（ $s^{-1}$ ）；  
 $n_0$  ——仪器的  $\alpha$  本底计数率，单位为计数每秒（ $s^{-1}$ ）；  
 $V$  ——水样的体积，单位为升（L）；  
 $W_s$  ——由含  $\alpha$  标准溶液的水样制得的固体残渣质量，单位为毫克（mg）；  
 $n_s$  ——标准源的  $\alpha$  计数率，单位为计数每秒（ $s^{-1}$ ）；  
 1.02 ——每 1 L 水样加入 20 mL 硝酸的体积修正系数。

#### 4.1.8.3 厚源法

厚源法是直接用  $\alpha$  标准物质粉末，或者以硫酸钙为载体在其中加入适量的  $\alpha$  标准溶液，然后将其制备成与样品源质量厚度一致的标准源，测量标准源获得仪器计数效率，从而计算出水样中总  $\alpha$  放射性活度浓度的方法。

##### 4.1.8.3.1 $\alpha$ 标准物质粉末制备标准源

取一定量  $\alpha$  标准物质粉末（见 4.1.3.3），烘干后在研钵中研细，于 105°C 恒重后，准确称取 10A mg 置于测量盘中，按照 4.1.7 制备步骤，制成  $\alpha$  标准源。

##### 4.1.8.3.2 硫酸钙加标制备标准源

准确称取 2.5 g 硫酸钙于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸溶液，搅拌后加入 100 mL 的热水（80 °C 以上），在电热板上小心加热使固态盐全部溶解。把所有溶液转到已恒重的瓷蒸发皿中，准确加入已知量（5 Bq~10 Bq）的  $\alpha$  标准溶液（见 4.1.3.2）。置于沙浴上或红外线干燥灯下缓慢加热至蒸干，再置于马弗炉中 350 °C  $\pm$  10 °C 下灼烧 1 h，取出置于干燥器内冷却至室温后称重，得到硫酸钙标准粉末。将硫酸钙标准粉末研细，准确称取 10A mg 于测量盘中，按照 4.1.7 制备步骤，制成硫酸钙标准源。

##### 4.1.8.3.3 标准源的测量

将制备好的标准源（见 4.1.8.3.1 或 4.1.8.3.2）置于仪器（见 4.1.4.1）进行  $\alpha$  计数测量，并按式（5）计算标准源在仪器上的计数效率。

$$\epsilon_{\alpha} = \frac{n_s - n_0}{A} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- $\epsilon_{\alpha}$  ——仪器测量标准源的  $\alpha$  计数效率，单位为计数每秒每贝可（ $s^{-1} \text{ Bq}^{-1}$ ）；  
 $n_s$  ——标准源的  $\alpha$  计数率，单位为计数每秒（ $s^{-1}$ ）；  
 $n_0$  ——仪器的  $\alpha$  本底计数率，单位为计数每秒（ $s^{-1}$ ）；  
 $A$  ——样品盘中标准物质粉末或硫酸钙标准粉末的  $\alpha$  放射性活度（由  $\alpha$  标准物质的比活度与样品盘中标准物质粉末的质量相乘给出），单位为贝可（Bq）。

##### 4.1.8.3.4 本底测量

见 4.1.8.1.3。

##### 4.1.8.3.5 样品源测量

见4.1.8.1.4。

#### 4.1.8.3.6 计算

按式(6)计算水样中总 $\alpha$ 放射性活度浓度。

$$A_{\alpha} = \frac{W(n_x - n_0) \times 1.02}{\varepsilon_{\alpha} F m V} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- $A_{\alpha}$  ——水样总 $\alpha$ 放射性活度浓度,单位为贝可每升(Bq/L);
- $W$  ——水样残渣的总量,单位为毫克(mg);
- $n_x$  ——样品源的 $\alpha$ 计数率,单位为计数每秒( $s^{-1}$ );
- $n_0$  ——仪器的 $\alpha$ 本底计数率,单位为计数每秒( $s^{-1}$ );
- $\varepsilon_{\alpha}$  ——仪器测量标准源的 $\alpha$ 计数效率,单位为计数每秒每贝可( $s^{-1} \text{ Bq}^{-1}$ );
- $F$  —— $\alpha$ 放射性回收率(如果采用硫酸钙标准源,则忽略此因素);
- $m$  ——制备样品源的水样残渣的质量,单位为毫克(mg);
- $V$  ——水样体积,单位为升(L);
- 1.02 ——每1L水样加入20mL硝酸的体积修正系数。

注: $\alpha$ 放射性回收率通过公式(3)计算, $A_1$ 、 $A_2$ 由公式(6)忽略 $F$ 计算得出。

#### 4.1.9 不确定度评定

##### 4.1.9.1 合成标准不确定度

合成标准不确定度用式(7)计算。

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

- $u_C$  ——合成标准不确定度;
- $u_A$  ——测量不确定度A类评定;
- $u_{B,i}$  —— $i$ 种影响因素引入的测量不确定度B类评定。

##### 4.1.9.2 扩展不确定度 $U$

扩展不确定度用式(8)计算。

$$U = k u_C = k \sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

- $U$  ——总 $\alpha$ 放射性活度浓度测量结果的扩展不确定度;
- $k$  ——包含因子,一般取2,相应置信水平约为95%。

##### 4.1.9.3 总 $\alpha$ 放射性活度浓度的不确定度A类评定

水样中总 $\alpha$ 放射性活度浓度的A类不确定度主要贡献是计数率统计误差,总 $\alpha$ 计数率的A类不确定度 $u_A$ 用式(9)计算。

$$u_A = s = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} / (n_x - n_0) \dots\dots\dots (9)$$

式中：

- $u_A$  ——总  $\alpha$  放射性活度浓度计数率的不确定度；
- $s$  ——样品测量结果的相对标准偏差；
- $n_x$  ——水样计数率，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；
- $t_x$  ——水样测量时间，单位为秒 (s)；
- $n_0$  ——本底计数率，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；
- $t_0$  ——本底测量时间，单位为秒 (s)。

#### 4.1.9.4 总 $\alpha$ 放射性活度浓度的不确定度 B 类评定

第  $i$  种影响因素对不确定度 B 类评定的贡献按式 (10) 计算。

$$u_{B,i} = \frac{a_i}{\sqrt{3}} \dots\dots\dots (10)$$

式中：

- $a_i$  ——第  $i$  种影响因素可能值区间的半宽度。

不确定度 B 类评定总的结果用式 (11) 计算。

$$u_B = \sqrt{\sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (11)$$

水中总  $\alpha$  放射性活度浓度测量有三种方法，它们的测量结果计算模型各不相同，因此影响测量结果的因素（测量结果计算公式右边的相关因素）也不一样，除在 A 类不确定度计算已考虑的  $n_0$ 、 $n_x$  和  $n_s$  三个影响因素外，其它均为影响不确定度 B 类评定的因素，因此应基于三种方法各自的测量结果计算公式中的影响因素，分别进行不确定度 B 类评定，再用公式 (11) 进行总的不确定度 B 类评定。

对于有效厚度法，不确定度 B 类评定的主要影响因素包括：残渣的总质量 ( $W$ )、 $\alpha$  放射性回收率 ( $F$ )、 $\alpha$  电镀源在仪器  $2\pi$  方向的计数效率 ( $\eta$ )、水样的体积 ( $V$ )、水样的有效厚度 ( $\delta$ ) 和样品盘面积 ( $S$ )。

对于比较法，不确定度 B 类评定的主要影响因素包括： $\alpha$  标准溶液的活度浓度 ( $A_s$ )、 $\alpha$  标准溶液体积 ( $V_s$ )、由含  $\alpha$  标准溶液的水样制得的固体残渣质量 ( $W_s$ )、水样残渣的质量 ( $W$ ) 和水样的体积 ( $V$ )。

对于厚源法，不确定度 B 类评定的主要影响因素包括：水样残渣的总质量 ( $W$ )、放射性回收率 ( $F$ )、仪器测量标准粉末源的计数效率 ( $\epsilon_\alpha$ )、制备样品源所称取的水残渣质量 ( $m$ ) 和水样的体积 ( $V$ )。

#### 4.1.9.5 水样测量时间控制

若已知水样的计数率  $n_x$  和本底计数率  $n_0$ ，及要求控制的相对标准偏差  $s$ ，水样的测量时间按式 (12) 控制。

$$t_x = (n_x + \sqrt{n_x n_0}) / [(n_x - n_0)^2 s^2] \dots\dots\dots (12)$$

式中：

- $t_x$  ——水样的测量时间，单位为秒 (s)；

$s$  ——水样测量结果的相对标准偏差，一般不大于 15%。

#### 4.1.10 探测下限

当样品源与本底的测量时间相近时，采用泊松分布标准差，若统计置信水平为 95%时，最小可探测样品净计数率  $LLD_n$  可用式 (13) 计算。

$$LLD_n = 4.65\sqrt{n_0/t_0} \dots\dots\dots (13)$$

式中：

$n_0$  —— $\alpha$  本底平均计数率，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；

$t_0$  ——本底的测量时间，单位为秒 (s)。

在样品的总  $\alpha$  放射性测量中，将公式 (13) 代替样品净计数率代入总  $\alpha$  放射性计算公式求得样品的探测下限  $L_D$ 。

#### 4.1.11 结果报告

结果报告应包括以下内容：

——使用方法所依据的标准；

——所用电镀源的核素种类及其表面发射率；

——使用放射性标准溶液或标准物质粉末的核素种类、配制方法、基质、活度浓度或比活度；

——水样采集日期，样品源测量的起、止日期和时间；

——水样的总  $\alpha$  放射性活度浓度，以测量结果  $\pm$  扩展不确定度的形式表示。对于低于探测下限的活度浓度以“小于  $L_D$ ”表示。例如：

$$A_\alpha = x \pm U \dots\dots\dots (14)$$

式中：

$x$  ——样品测量结果，单位为贝可每升 (Bq/L)；

$U$  ——样品测量结果的扩展不确定度，单位为贝可每升 (Bq/L)。

#### 4.1.12 污染检查

此项检查不作为常规检测项目。当水样检测结果异常并怀疑由试剂或试验器皿污染所致时，此项可作为污染检查方法使用。

##### 4.1.12.1 试剂污染检查

分别蒸干与本文件使用量相等的各种试剂，放在清洁的样品盘中，测量  $\alpha$  计数率。所有试剂的  $\alpha$  计数率与仪器的  $\alpha$  本底计数率相比，均不应有显著性差异，否则应更换试剂。

##### 4.1.12.2 全程污染检查

取 1L 蒸馏水用 20 mL 硝酸酸化后，加入 20A mg 的色谱纯硅胶，溶解后按 4.1.6 ~4.1.7 步骤操作，制成样品源；另取一份 10A mg 已磨成粉末的色谱纯硅胶，按样品源制备方法（见 4.1.7）制成样品源，将两者在仪器上测量  $\alpha$  计数率，两者的计数率比较不应有显著性差异。否则应考虑更换化学器皿以及在操作过程中采取防止引入放射性污染物的措施。

## 5 总 $\beta$ 放射性

### 5.1 低本底总 $\beta$ 检测法

#### 5.1.1 方法原理

将水样酸化，蒸发浓缩，转化为硫酸盐，蒸发至硫酸冒烟完毕，于 350 °C 灼烧。残渣转移至样品盘中制成样品源后，进行  $\beta$  计数测量。

用已知  $\beta$  比活度的标准物质粉末，制备成一系列不同质量厚度的标准源，测量给出标准源的计数效率与质量厚度关系，绘制  $\beta$  计数效率曲线。由水样残渣制成的样品源在相同几何条件下作相对测量，由样品源的质量厚度在计数效率曲线上查出对应的计数效率值，计算水样的总  $\beta$  放射性活度浓度。

本方法的探测下限取决于水样所含无机盐量、存在的放射性核素种类、仪器的计数效率、本底计数率、计数时间等多种因素，约为 0.03 Bq/L。

#### 5.1.2 试剂

除非另有说明，均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为去离子水或蒸馏水。所有试剂的放射性本底计数与仪器的本底计数比较，不应有显著性差异。

5.1.2.1 硝酸( $\text{HNO}_3$ ):  $\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$ , [ $\omega(\text{HNO}_3)=65\%$ ]。

5.1.2.2 硝酸溶液: 量取 100 mL 硝酸, 稀释至 200 mL。

5.1.2.3 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\rho_{20}=1.84 \text{ g/mL}$ 。

5.1.2.4 丙酮[ $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ]。

5.1.2.5 硫酸钙( $\text{CaSO}_4$ ): 优级纯。有些钙盐可能含有痕量  $^{226}\text{Ra}$  和/或  $^{210}\text{Pb}$ , 应核实钙盐中未含有  $\alpha$  放射性核素。

#### 5.1.3 标准源

##### 5.1.3.1 检验源

检验源可以是任何一种半衰期足够长的  $\beta$  放射性核素电镀源。其活性区面积不大于探测器灵敏区,  $2\pi$  方向  $\beta$  粒子表面发射率为 5 粒子数/s ~ 50 粒子数/s。

##### 5.1.3.2 $^{40}\text{K}$ 标准物质

优级纯氯化钾 ( $\text{KCl}$ ), 已准确标定  $^{40}\text{K}$  的活度浓度。

#### 5.1.4 仪器设备与材料

5.1.4.1 低本底  $\alpha$ 、 $\beta$  测量仪器: 应符合 GB/T 11682 的规定。

5.1.4.2 样品盘: 应是有盘沿的不锈钢盘, 质量厚度不小于  $250 \text{ mg/cm}^2$ 。样品盘的直径应与探测器灵敏区直径及仪器内放置待测源的托架相配合。

5.1.4.3 压样器: 应与样品盘尺寸相匹配。

5.1.4.4 分析天平: 精度 0.1 mg。

5.1.4.5 马弗炉: 0 °C ~ 500 °C 可调, 能在  $350 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$  下控温加热。

5.1.4.6 电热板 (或沙浴): 1 000 W, 可调温。

5.1.4.7 红外线干燥灯: 250 W。

5.1.4.8 瓷蒸发皿: 150 mL。

5.1.4.9 聚乙烯桶：5 L，带密封盖。

### 5.1.5 水样的采集与保存

采集样品的代表性、取样方法及水样的保存方法，应符合 GB/T 5750.2 的规定。

在现场采集水样，装入聚乙烯桶，尽快加入HNO<sub>3</sub>酸化（按每1 L水样加20 mL硝酸的比例），记录采样信息；如果条件允许尽量保存在暗处，并尽快分析。

### 5.1.6 水样处理

#### 5.1.6.1 水样蒸发

5.1.6.1.1 取 1 L 水，加入到 2 000 mL 烧杯中，在可调温电热板（或沙浴）上加热，微沸蒸发，直至全部水样浓缩至大约 50 mL。水样的无机盐含量可通过预实验测定。如果水中无机盐含量很低，可以在水中添加适量 CaSO<sub>4</sub> 以增加残渣量。

注：预实验步骤同水样处理过程一致。

5.1.6.1.2 将浓缩液转入已预先在 350 °C ± 10 °C 下恒重的瓷蒸发皿，用少量去离子水分次仔细洗涤烧杯，洗涤液并入瓷蒸发皿。

#### 5.1.6.2 硫酸盐化

将 1 mL 硫酸沿器壁缓慢加入瓷蒸发皿，与浓缩液充分混合后，置于沙浴上或红外线干燥灯下缓慢加热、蒸干（防止溅出！温度不高于 350 °C ± 10 °C），直至将烟雾赶尽。若根据预实验测定结果固体残渣量超过 1 g，应相应增加硫酸用量。

#### 5.1.6.3 灼烧

将蒸发皿连同残渣放入马弗炉，在 350 °C ± 10 °C 下灼烧 1 h，取出，置于干燥器中冷却至室温。记录从马弗炉取出样品的日期和时间。

准确称量蒸发皿连同固体残渣的质量，减去蒸发皿质量，计算得出残渣质量（mg）。

### 5.1.7 样品源制备

用不锈钢样品勺将灼烧后已称量的固体残渣刮下，在瓷蒸发皿中用玻璃杵研细、混匀。取 10A mg ~ 20A mg（A 为样品盘面积，cm<sup>2</sup>）的固体残渣放入已称量的样品盘，滴加丙酮或借助压样器将固体粉末铺设均匀、平整。在红外线干燥灯下烘干，置于干燥器中冷却至室温，准确称量。按照 5.1.8 描述的方法，进行 β 计数测量。

注：铺样量为 10 A mg 时，总 α、总 β 可以同时测量，并考虑仪器的窜道干扰。

### 5.1.8 测量

#### 5.1.8.1 计数效率曲线的测定

取一定量 KCl（<sup>40</sup>K）标准物质，在烘干后的研钵中研细，于 105 °C 恒重，粉末保存在干燥器中。

准确称取质量分别为 5A mg、10A mg、15A mg、20A mg、25A mg、30A mg、40A mg、50A mg 的 <sup>40</sup>K 标准物质粉末，置于样品盘中，按 5.1.7 操作方法，分别制备成一系列标准源，并由各标准源的质量计算其所含 <sup>40</sup>K 的放射性活度。

将制备好的一系列标准源分别置于仪器（见 5.1.4.1）进行 β 计数测量，并按式（15）计算标准源的

计数效率。

$$\varepsilon_{\beta} = \frac{n_s - n_0}{A} \dots\dots\dots (15)$$

式中：

$\varepsilon_{\beta}$  ——标准源在仪器上的  $\beta$  计数效率，单位为计数每秒每贝可 ( $s^{-1} Bq^{-1}$ )；

$n_s$  ——标准源的  $\beta$  计数率，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；

$n_0$  ——仪器的  $\beta$  本底计数率，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；

$A$  ——样品盘中标准物质的  $\beta$  放射性活度（由 5.1.3.2 已知  $^{40}K$  的比活度与样品盘中标准源的质量相乘给出），单位为贝可 (Bq)。

由标准源的计数效率  $\varepsilon_{\beta}$  (纵坐标) 与对应的标准源的质量厚度  $D$  ( $mg/cm^2$ ) (横坐标) 作图，绘制出仪器的  $\beta$  计数效率曲线（也可用计算机处理给出相应的经验公式）。

测定计数效率曲线时，应测定检验源的计数率，以检验仪器的稳定性。

#### 5.1.8.2 样品源测量

将被测水样残渣制成的样品源在与 5.1.8.1 相同的几何条件下进行  $\beta$  计数测量，测量时间按照水样测量时间控制（见 5.1.9.5）确定。记录测量的起、止日期和时间。

#### 5.1.8.3 本底测量

清洁的空白样品盘置于仪器中，测量  $\beta$  本底计数率  $n_0$  ( $s^{-1}$ )。测量时间应足够长（一般 1 000 min），以保证测定结果具有足够的精确度。

#### 5.1.8.4 回收率

取相同体积的 2 份水样，其中 1 份加入约 2 Bq ~ 3 Bq 的  $^{40}K$  标准物质溶解，另 1 份为原水样，按 5.1.6 ~ 5.1.7 操作，取相同质量残渣制备样品源，将 2 份样品源按照 5.1.8.2 描述的方法进行测量。按式 (16) 计算回收率。

$$F = \frac{n}{A\varepsilon_{\beta}} \times 100\% \dots\dots\dots (16)$$

式中：

$F$  —— $\beta$  放射性回收率；

$n$  ——加标水样与原水样的  $\beta$  计数率之差，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；

$A$  ——样品源中加入的  $^{40}K$  标准物质的活度，单位为贝可 (Bq)；

$\varepsilon_{\beta}$  ——与样品源质量厚度相对应的仪器  $\beta$  计数效率（由计数效率曲线查出或由经验公式计算给出），单位为计数每秒每贝可 ( $s^{-1} Bq^{-1}$ )。

#### 5.1.8.5 计算

水中总  $\beta$  放射性活度浓度按式 (17) 计算。

$$A_{\beta} = \frac{W(n_x - n_0) \times 1.02}{\varepsilon_{\beta} F m V} \dots\dots\dots (17)$$



式中：

- $A_{\beta}$  ——水中总  $\beta$  放射性活度浓度，单位为贝可每升 (Bq/L)；  
 $W$  ——水样残渣的总质量，单位为毫克 (mg)；  
 $n_x$  ——样品源的  $\beta$  计数率，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；  
 $n_0$  ——仪器的  $\beta$  本底计数率，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；  
 $\epsilon_{\beta}$  ——与样品源质量厚度相对应的仪器  $\beta$  计数效率(由计数效率曲线查出或由经验公式计算给出)，单位为计数每秒每贝可 ( $s^{-1} Bq^{-1}$ )；  
 $F$  —— $\beta$  放射性回收率；  
 $m$  ——制备样品源的水样残渣的质量，单位为毫克 (mg)；  
 $V$  ——水样体积，单位为升 (L)；  
 1.02 ——每 1 L 水样加入 20 mL 硝酸的体积修正系数。

### 5.1.9 不确定度评定

#### 5.1.9.1 合成标准不确定度

合成标准不确定度用式 (18) 计算。

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (18)$$

式中：

- $u_C$  ——合成标准不确定度；  
 $u_A$  ——测量不确定度A类评定；  
 $u_{B,i}$  —— $i$ 种影响因素引入的测量不确定度B类评定。

#### 5.1.9.2 扩展不确定度 $U$

扩展不确定度用式 (19) 计算。

$$U = k u_C = k \sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (19)$$

式中：

- $U$  ——总  $\beta$  放射性活度浓度测量结果的扩展不确定度；  
 $k$  ——包含因子，一般取 2，相应置信水平约为 95%。

#### 5.1.9.3 总 $\beta$ 放射性活度浓度的不确定度 A 类评定

水样中总 $\beta$ 放射性活度浓度的A类不确定度主要贡献是计数率统计误差，总 $\beta$ 放射性活度浓度计数率的A类不确定度  $u_A$  通过式 (20) 计算。

$$u_A = s = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} / (n_x - n_0) \dots\dots\dots (20)$$

式中：

- $u_A$  ——总  $\beta$  放射性活度浓度计数率的不确定度；  
 $s$  ——样品测量结果的相对标准偏差；

- $n_x$  ——水样计数率，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；  
 $t_x$  ——水样测量时间，单位为秒 (s)；  
 $n_0$  ——本底计数率，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；  
 $t_0$  ——本底测量时间，单位为秒 (s)。

#### 5.1.9.4 总 $\beta$ 放射性活度浓度的不确定度 B 类评定

第  $i$  种影响因素对不确定度 B 类评定的贡献按式 (21) 计算。

$$u_{B,i} = \frac{a_i}{\sqrt{3}} \dots\dots\dots (21)$$

式中：

$a_i$  ——第  $i$  种影响因素可能值区间的半宽度。

注：不确定度 B 类评定总的结果用式 (22) 计算。

$$u_B = \sqrt{\sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (22)$$

对于水中总  $\beta$  放射性活度浓度测量，从公式 (17) 可以看出，应进行不确定度 B 类评定的主要影响因素有：水样残渣的质量 ( $W$ )、与水样质量厚度相对应的仪器  $\beta$  计数效率 ( $\epsilon_\beta$ )、 $\beta$  放射性回收率 ( $F$ )、制备水样的水残渣的质量 ( $m$ ) 和水样体积 ( $V$ )。

#### 5.1.9.5 水样测量时间控制

若已知水样的计数率  $n_x$  和本底计数率  $n_0$ ，及要求控制的相对标准偏差  $s$ ，水样的测量时间按式 (23) 控制。

$$t_x = (n_x + \sqrt{n_x n_0}) / [(n_x - n_0)^2 s^2] \dots\dots\dots (23)$$

式中：

$t_x$  ——水样的测量时间，单位为秒 (s)；

$s$  ——水样测量结果的相对标准偏差，一般不大于 15%。

#### 5.1.10 探测下限

当水样与本底的测量时间相近时，采用泊松分布标准差，若统计置信水平为 95% 时，最小可探测样品净计数率  $LLD_n$  可用式 (24) 计算。

$$LLD_n = 4.65\sqrt{n_0/t_0} \dots\dots\dots (24)$$

式中：

$n_0$  —— $\beta$  本底平均计数率，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；

$t_0$  ——本底的测量时间，单位为秒 (s)。

在样品总  $\beta$  测量中，将公式 (24) 代替样品净计数率代入  $\beta$  放射性计算公式求得样品的探测下限  $L_D$ 。

### 5.1.11 结果报告

结果报告应包括以下内容：

- 使用方法所依据的标准；
- 所用检验源的核素种类及其表面发射率；
- 使用放射性标准溶液或标准物质粉末的核素种类、配制方法、基质、活度浓度或比活度；
- 水样采集日期，样品源测量的起、止日期和时间；
- 水样的总  $\beta$  放射性活度浓度，以测量结果  $\pm$  扩展不确定度的形式表达。对于低于探测下限的活度浓度以“小于  $L_D$ ”表示。例如：

$$A_{\beta} = x \pm U \dots\dots\dots(25)$$

式中：

- $x$  ——样品测量结果，单位为贝可每升（Bq/L）；
- $U$  ——样品测量结果的扩展不确定度，单位为贝可每升（Bq/L）。

### 5.1.12 污染检查

此项检查不作为常规检测项目。当水样检测结果异常并怀疑由试剂或试验器皿污染所致时，此项可作为污染检查方法使用。

#### 5.1.12.1 试剂污染检查

分别蒸干与本文件使用量相等的试剂，放在清洁的样品盘中，测量  $\beta$  计数率，所有试剂的  $\beta$  计数率与仪器的本底计数率比较，不应有显著性差异，否则应更换试剂。

#### 5.1.12.2 全程污染检查

取 1 L 蒸馏水用 20 mL 硝酸酸化后，加入 20A mg 的色谱纯硅胶，溶解后按 5.1.6 ~5.1.7 步骤操作，制成测量源；另取一份 20A mg 已研磨成粉末的色谱纯硅胶，按样品源制备操作方法（见 5.1.7）制成样品源。将两者在仪器上测量  $\beta$  计数率，两者计数率比较不应有显著性差异。否则应考虑更换化学器皿以及在操作过程中采取防止引入放射性污染物的措施。

## 6 生活饮用水中的铀

### 6.1 紫外荧光法

#### 6.1.1 方法原理

水样中加入铀荧光增强剂，其与水样中铀酰离子形成稳定的络合物，在紫外荧光光源照射下，可被激发产生荧光，其荧光强度在一定范围内与铀质量浓度成正比，通过测量水样和加入铀标准溶液后水样的荧光强度，计算获得水样中铀的质量浓度。

本方法的探测下限取决于水样所含铁离子浓度、锰离子浓度、仪器检出限等多种因素。本方法的测量范围为 0.03  $\mu\text{g/L}$  ~ 20  $\mu\text{g/L}$ ，探测下限约为 0.03  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 6.1.2 试剂

除非另有说明，均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为去离子水或蒸馏水。

- 6.1.2.1 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) :  $\rho_{20}=1.42 \text{ g/mL}$ , [ $\omega(\text{HNO}_3)=65\%$ ].
- 6.1.2.2 铀荧光增强剂: 荧光增强倍数不小于 100 倍。
- 6.1.2.3 铀标准储备液:  $\rho_{(\text{U})}=100 \mu\text{g/mL}$ 。
- 6.1.2.4 铀标准溶液 A:  $\rho_{(\text{U})}=1 \mu\text{g/mL}$ , 移液器移取 1.00 mL 铀标准储备液于容量瓶中, 用 pH=2 的硝酸溶液定容至 100 mL。
- 6.1.2.5 铀标准溶液 B:  $\rho_{(\text{U})}=0.1 \mu\text{g/mL}$ , 移液器移取 10.00 mL 铀标准溶液 A 于容量瓶中, 用 pH=2 硝酸定容至 100 mL。
- 6.1.2.6 铀标准溶液 C:  $\rho_{(\text{U})}=0.025 \mu\text{g/mL}$ , 移液器移取 2.50 mL 铀标准溶液 A 于容量瓶中, 用 pH=2 硝酸定容至 100 mL。

### 6.1.3 仪器设备与材料

- 6.1.3.1 微量铀分析仪, 量程范围:  $0.03 \mu\text{g/L} \sim 20 \mu\text{g/L}$ ; 仪器线性: 相关系数 $\geq 0.995$ 。
- 6.1.3.2 移液器:  $10 \mu\text{L} \sim 100 \mu\text{L}$ ,  $100 \mu\text{L} \sim 1 \text{ mL}$ ,  $1 \text{ mL} \sim 5 \text{ mL}$ 。
- 6.1.3.3 石英比色皿:  $(1 \times 2 \times 4) \text{ cm}$ 。
- 6.1.3.4 聚乙烯瓶: 100 mL, 带密封盖。

### 6.1.4 水样的采集与保存

采集样品的代表性、取样方法及水样的保存方法, 应符合 GB/T 5750.2 的规定。

### 6.1.5 试验步骤

#### 6.1.5.1 水样的预处理

将水样静置后取上清液, 如水样有悬浮物, 需用孔径  $0.45 \mu\text{m}$  的过滤器过滤, 待测水样 pH 为 3~8。

#### 6.1.5.2 线性范围的确定

开启仪器至仪器稳定。用移液器移取 5.00 mL 去离子水, 加入石英比色皿中, 加入 0.50 mL 荧光增强剂, 充分混匀。依次累积加入  $10 \mu\text{L}$   $0.025 \mu\text{g/mL}$ 、 $10 \mu\text{L}$   $0.025 \mu\text{g/mL}$ 、 $20 \mu\text{L}$   $0.1 \mu\text{g/mL}$ 、 $25 \mu\text{L}$   $0.1 \mu\text{g/mL}$ 、 $50 \mu\text{L}$   $0.1 \mu\text{g/mL}$ 、 $15 \mu\text{L}$   $1 \mu\text{g/mL}$ 、 $25 \mu\text{L}$   $1 \mu\text{g/mL}$ 、 $50 \mu\text{L}$   $1 \mu\text{g/mL}$  铀标准溶液, 并分别测定此标准系列 ( $0.05 \mu\text{g/L}$ 、 $0.1 \mu\text{g/L}$ 、 $0.5 \mu\text{g/L}$ 、 $1 \mu\text{g/L}$ 、 $2 \mu\text{g/L}$ 、 $5 \mu\text{g/L}$ 、 $10 \mu\text{g/L}$ 、 $20 \mu\text{g/L}$ ) 的荧光强度。以荧光强度为纵坐标, 铀质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 确定荧光强度-铀质量浓度的线性范围, 要求线性范围内, 线性相关系数大于 0.995。

实际水样采用标准加入法进行测量, 应在线性范围内进行。

本方法可根据实际情况从标准系列中选取 5 个连续的质量浓度测定, 获得标准曲线。本方法不要求每次测定时都重新确定线性范围, 若仪器灵敏度调整或者铀荧光增强剂等试剂更换, 以及荧光强度测定值在原确定的线性范围边界时, 应重新确定线性范围。

#### 6.1.5.3 水样测定

- 6.1.5.3.1 按照仪器操作规程开机至仪器稳定, 并确定仪器使用状态正常。
- 6.1.5.3.2 移取 5.00 mL 待测水样于石英比色皿中, 置于微量铀分析仪测量室内, 测定并记录读数  $N_0$ 。
- 6.1.5.3.3 向水样内加入 0.50 mL 铀荧光增强剂, 充分混匀, 测定记录荧光强度  $N_1$ 。如产生沉淀, 则该水样作废。应将被测水样稀释或进行其它方法处理, 直至无沉淀产生, 方可进入测量步骤。
- 6.1.5.3.4 再向水样 (见 6.1.5.3.3) 内加入  $50 \mu\text{L}$  铀标准溶液 B (铀含量较高时, 加入  $50 \mu\text{L}$  铀标准溶

液 A)，充分混匀，测定记录荧光强度  $N_2$ 。

6.1.5.3.5 检查  $N_2$  应处于标准曲线线性范围内，如超出线性范围，应将水样稀释后重新测定。

### 6.1.6 质量浓度计算

水样中铀质量浓度按式 (26) 计算。

$$\rho_{(U)} = \frac{(N_1 - N_0) \times \rho_1 V_1 J}{(N_2 - N_1) \times V_0} \times 1000 \quad (26)$$

式中：

- $\rho_{(U)}$  ——水样中的铀质量浓度，单位为微克每升 ( $\mu\text{g/L}$ )；
- $N_1$  ——加入荧光增强剂后测得的荧光强度；
- $N_0$  ——未加入荧光增强剂前测得的荧光强度；
- $\rho_1$  ——加入铀标准溶液的浓度，单位为微克每毫升 ( $\mu\text{g/mL}$ )；
- $V_1$  ——加入铀标准溶液的体积，单位为毫升 ( $\text{mL}$ )；
- $J$  ——水样稀释倍数；
- $N_2$  ——加入铀标准溶液后测得的荧光强度；
- $V_0$  ——分析用水样的体积，单位为毫升 ( $\text{mL}$ )；
- 1000 ——体积转换系数。

### 6.1.7 不确定度评定

#### 6.1.7.1 合成标准不确定度

合成标准不确定度用式 (27) 计算。

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \quad (27)$$

式中：

- $u_C$  ——合成标准不确定度；
- $u_A$  ——测量不确定度A类评定；
- $u_{B,i}$  —— $i$ 种影响因素引入的测量不确定度B类评定。

#### 6.1.7.2 扩展不确定度 $U$

扩展不确定度用式 (28) 计算。

$$U = k u_C = k \sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \quad (28)$$

式中：

- $U$  ——水样中铀的质量浓度测量结果的扩展不确定度；
- $k$  ——包含因子，一般取 2，相应置信水平约为 95%。

#### 6.1.7.3 铀质量浓度测量结果的不确定度 A 类评定

A 类不确定度  $u_A$  按式 (29) 计算。

$$u_A = s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots (29)$$

式中:

- $u_A$  ——铀质量浓度测量结果的 A 类不确定度, 单位为微克每升 ( $\mu\text{g/L}$ );
- $s(\bar{x})$  ——铀质量浓度  $n$  次测量平均值的标准差 (也称为标准误差), 单位为微克每升 ( $\mu\text{g/L}$ );
- $\bar{x}$  ——铀质量浓度  $n$  次测量结果的平均值;
- $s(x)$  ——铀质量浓度  $n$  次测量序列 ( $x_1 \dots x_i \dots x_n$ ) 的标准差, 单位为微克每升 ( $\mu\text{g/L}$ ), 其值用公式 (30) 计算;
- $x$  ——铀质量浓度  $n$  次测量序列 ( $x_1 \dots x_i \dots x_n$ );
- $n$  ——铀质量浓度测量总次数。

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (30)$$

#### 6.1.7.4 铀质量浓度测量结果的不确定度 B 类评定

B类不确定度 $u_B$ 按式 (31) 计算。

$$u_B = \sqrt{u_{B,s}^2 + u_{B,v}^2 + u_{B,\omega}^2} \dots\dots\dots (31)$$

式中:

- $u_{B,s}$  ——标准物质引入的标准不确定度;
- $u_{B,v}$  ——被测样品体积的标准不确定度;
- $u_{B,\omega}$  ——标准溶液配置的标准不确定度。

#### 6.1.8 结果报告

结果报告应包括以下内容:

- 使用方法所依据的标准;
- 水样采集日期, 样品分析的起、止日期和时间;
- 水样中铀的质量浓度, 以测量结果 $\pm$ 扩展不确定度的形式表示。对于低于探测下限的质量浓度以“小于  $L_D$ ”表示。例如:

$$\rho_{(U)} = x \pm U \dots\dots\dots (32)$$

式中:

- $x$  ——样品测量结果, 单位为微克每升 ( $\mu\text{g/L}$ );
- $U$  ——样品测量结果的扩展不确定度, 单位为微克每升 ( $\mu\text{g/L}$ )。

## 6.2 ICP-MS 方法

按GB/T 5750.6中2.5描述的方法进行。

## 7 生活饮用水中的镭-226

## 7.1 射气法

### 7.1.1 方法原理

当<sup>226</sup>Ra与其子体核素<sup>222</sup>Rn达到平衡时，两者放射性活度相等。<sup>222</sup>Rn的放射性活度可用射气闪烁法测定，从而间接测定水中<sup>226</sup>Ra的活度浓度。本方法以硫酸钡作载体，共沉淀水样中的镭，以碱性EDTA-2Na溶解沉淀，封闭于扩散器中积累<sup>222</sup>Rn。达到放射性平衡后，将<sup>222</sup>Rn转入闪烁室。闪烁室内壁涂有硫化锌荧光体，其原子受<sup>222</sup>Rn及其子体核素产生的射线激发产生闪烁荧光，经光电倍增管转换，形成电脉冲输出。单位时间内产生的脉冲数与<sup>222</sup>Rn的放射性活度成正比。

本方法的探测下限取决于仪器的计数效率、本底计数率、计数时间等多种因素。本方法的探测下限约为0.003 Bq/L。

### 7.1.2 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为去离子水或蒸馏水。

7.1.2.1 <sup>226</sup>Ra 标准溶液：活度浓度不低于 10 Bq/mL。

7.1.2.2 氯化钡溶液： $\rho=100$  mg/mL，称取氯化钡（BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O）11.73 g，用水溶解后稀释至 100 mL。

7.1.2.3 碱性乙二胺四乙酸二钠（碱性 EDTA-2Na）溶液： $\rho=150$  mg/mL，称取 75.00 g 乙二胺四乙酸二钠（C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O）和 22.50 g 氢氧化钠（NaOH）于烧杯中，用水溶解并稀释至 500 mL。

7.1.2.4 硫酸溶液： $c=9$  mol/L，将 250 mL 硫酸（ $\rho_{20}=1.84$  g/mL）在不断搅拌下缓慢倒入 250 mL 水中，冷却。

### 7.1.3 仪器设备与材料

7.1.3.1 闪烁室测氦仪：灵敏度 $\geq 3$  Bq/m<sup>3</sup>。

7.1.3.2 真空泵：30 L/min。

7.1.3.3 扩散器：100 mL。

7.1.3.4 干燥管：30 mL~40 mL，内装氯化钙。

7.1.3.5 分析天平：精度 0.1 mg。

7.1.3.6 聚乙烯桶：5 L，带密封盖。

### 7.1.4 水样的采集与保存

采集样品的代表性、取样方法及水样的保存方法，应符合GB/T 5750.2的规定。

### 7.1.5 分析步骤

#### 7.1.5.1 检查仪器

检查仪器处于正常状态，保证探测器与闪烁室连接部位不得漏光和闪烁室及其进气系统不得漏气。

#### 7.1.5.2 测定闪烁室本底值

在选定的工作条件下，分别测量各待用的闪烁室的本底计数率（见7.1.5.7），取多次测量的平均值。

#### 7.1.5.3 测定闪烁室校正因子

7.1.5.3.1 将装有<sup>226</sup>Ra标准溶液的扩散器，用真空泵抽真空 10 min，驱尽其内部的氦气（<sup>222</sup>Rn），旋紧其两口的螺旋夹，积累<sup>222</sup>Rn。记录镭标准溶液的放射性活度和封闭时间。积累时间依<sup>226</sup>Ra放射性活度

而定, 大于 20 Bq, 积累 1 d ~ 2 d; 1 Bq ~ 20 Bq, 积累 3 d ~ 8 d; 小于 1 Bq, 积累 10 d ~ 15 d。

7.1.5.3.2 将积累的氦气送入已知本底的闪烁室内 (见 7.1.5.6), 测量计数率。

7.1.5.3.3 闪烁室的校正因子 ( $K$ ) 用式 (33) 计算。

$$K = \frac{A (1 - e^{-\lambda t})}{\bar{n} - \bar{n}_0} \dots\dots\dots (33)$$

式中:

$K$  ——闪烁室的校正因子, 单位为贝可秒 (Bq s);

$A$  —— $^{226}\text{Ra}$  标准溶液的放射性活度, 单位为贝可 (Bq);

$1 - e^{-\lambda t}$  ——氦的积累函数;

$e$  ——自然对数的底。

$\lambda$  ——氦的衰变常数, 单位为每小时 ( $\text{h}^{-1}$ ), 其值为 0.007 54/h;

$t$  ——氦的积累时间, 单位为小时 (h);

$\bar{n}$  ——测得的  $^{226}\text{Ra}$  标准溶液的平均计数率, 单位为计数每秒 ( $\text{s}^{-1}$ );

$\bar{n}_0$  ——闪烁室本底平均计数率, 单位为计数每秒 ( $\text{s}^{-1}$ )。

#### 7.1.5.4 样品的预处理

取 1 L ~ 5 L 澄清水样于烧杯中, 加热近沸, 加入 1.00 mL ~ 1.50 mL 氯化钡溶液, 在不断搅拌下, 滴加 5.00 mL 硫酸溶液, 放置过夜。虹吸去上层清液。沿烧杯壁加入 30 mL 碱性 EDTA-2Na 溶液, 加热溶解沉淀物, 使之成为透明液体。蒸发浓缩至 30 mL 左右, 冷却至室温。

#### 7.1.5.5 封样

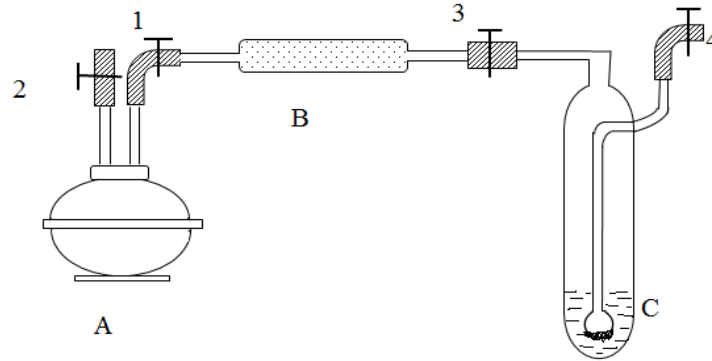
将浓缩液通过小漏斗转入扩散器中, 用少量去离子水洗涤烧杯和小漏斗 3 次, 洗涤液并入同一扩散器。控制溶液体积为扩散器的三分之一左右。将扩散器的一端通入氮气或抽真空 (控制速度, 不可使溶液溢出) 15 min ~ 20 min, 用氮气或空气洗带法清除扩散器中原有的氦气。之后将扩散器两端封闭, 积累氦 20 d ~ 30 d, 记录封闭时间和扩散器编号。

#### 7.1.5.6 送气

用真空泵将闪烁室 A 和干燥管 B 抽真空 10 min, 旋紧螺丝夹 1, 2 和 3, 按图 1 所示与已封闭好的装有样品的扩散器 C 连接, 向闪烁室送气。首先打开螺丝夹 1 和 3, 使扩散器中所积累的氦及其子体进入闪烁室。然后打开螺丝夹 4, 使进气速度为每分钟 100 个 ~ 120 个气泡。进气 5 min ~ 10 min 后, 加快进气速度, 在 15 min 内全部进气完毕。旋紧螺丝夹 1 和 3, 记录进气时间和闪烁室编号。

扩散器中  $^{222}\text{Rn}$  的积累时间为封闭时起至进气结束时止的时间间隔。





标引序号说明：  
 1~4——螺丝夹  
 A——闪烁室  
 B——干燥管  
 C——扩散器

图1 进气系统连接图

7.1.5.7 测量

进气完毕后，放置 3 h 进行测量。测量时取 5 次读数。根据  $^{226}\text{Ra}$  的放射性活度确定每次计数的持续时间，一般为 5 min ~ 10 min。单次测量值（计数率） $n_i$  应符合  $n_i \leq \bar{n} \pm 2/\sqrt{\bar{n}}$ ，否则将其视为离群值舍去。弃去离群值后取其平均值。

7.1.6  $^{226}\text{Ra}$  活度浓度计算

水样中  $^{226}\text{Ra}$  的放射性活度浓度用式（34）计算。

$$A_{\text{Ra}} = \frac{K(\bar{n} - \bar{n}_0)}{F(1 - e^{-\lambda t})V} \dots\dots\dots (34)$$

式中：

- $A_{\text{Ra}}$  ——水样中  $^{226}\text{Ra}$  的放射性活度浓度，单位为贝可每升（Bq/L）；
- $K$  ——闪烁室的校正因子，单位为贝可秒（Bq s）；
- $\bar{n}$  ——水样的平均计数率，单位为计数每秒（ $\text{s}^{-1}$ ）；
- $\bar{n}_0$  ——闪烁室本底平均计数率，单位为计数每秒（ $\text{s}^{-1}$ ）；
- $F$  —— $^{226}\text{Ra}$  的回收率；
- $1 - e^{-\lambda t}$  ——氡的积累函数；
- $\lambda$  ——氡的衰变常数，单位为每小时（ $\text{h}^{-1}$ ），其值为 0.007 54/h；
- $t$  ——氡的积累时间，单位为小时（h）；
- $V$  ——水样的体积，单位为升（L）。

## 7.1.7 探测下限

生活饮用水中的镭-226 射气法的探测下限可通过式 (35) 计算。

$$L_D = 4.65 \times \sqrt{\frac{n_b}{t_b}} \times \frac{K}{FV(1-e^{-\lambda t})} \dots\dots\dots (35)$$

式中：

- $L_D$  ——方法探测下限，单位为贝可每升 (Bq/L)；
- $n_b$  ——本底计数率，单位为计数每秒 ( $s^{-1}$ )；
- $t_b$  ——本底计数时间，单位为秒 (s)；
- $K$  ——闪烁室的校正因子，单位为贝可 秒 (Bq s)；
- $F$  —— $^{226}\text{Ra}$  的回收率；
- $V$  ——水样的体积，单位为升 (L)；
- $1-e^{-\lambda t}$  ——氡的积累函数；
- $\lambda$  ——氡的衰变常数，单位为每小时 ( $h^{-1}$ )，其值为 0.007 54/h；
- $t$  ——氡的积累时间，单位为小时 (h)。

## 7.1.8 不确定度评定

## 7.1.8.1 合成标准不确定度

合成标准不确定度用式 (36) 计算。

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (36)$$

式中：

- $u_C$  ——合成标准不确定度；
- $u_A$  ——测量不确定度A类评定；
- $u_{B,i}$  —— $i$ 种影响因素引入的测量不确定度B类评定。

7.1.8.2 扩展不确定度  $U$ 

扩展不确定度用式 (37) 计算。

$$U = ku_C = k \sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (37)$$

式中：

- $U$  —— $^{226}\text{Ra}$  放射性活度浓度测量结果的扩展不确定度；
- $k$  ——包含因子，一般取 2，相应置信水平约为 95%。

7.1.8.3  $^{226}\text{Ra}$  放射性活度浓度不确定度的 A 类评定

$^{226}\text{Ra}$ 放射性活度浓度的A类不确定度主要贡献是计数率统计误差， $^{226}\text{Ra}$ 计数率的A类不确定度  $u_A$  通过式 (38) 计算。

$$u_A = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} / (n_x - n_0) \dots\dots\dots (38)$$

式中:

- $u_A$  —— $^{226}\text{Ra}$  放射性活度浓度计数率的不确定度;
- $n_x$  ——水样计数率, 单位为计数每秒 ( $\text{s}^{-1}$ );
- $n_0$  ——本底计数率, 单位为计数每秒 ( $\text{s}^{-1}$ );
- $t_x$  ——水样测量时间, 单位为秒 (s);
- $t_0$  ——本底测量时间, 单位为秒 (s)。

#### 7.1.8.4 $^{226}\text{Ra}$ 放射性活度浓度不确定度的 B 类评定

第  $i$  种影响因素对不确定度 B 类评定的贡献按式 (39) 计算。

$$u_{B,i} = \frac{a_i}{\sqrt{3}} \dots\dots\dots (39)$$

式中:

- $a_i$  ——第  $i$  种影响因素可能值区间的半宽度。

注: 不确定度 B 类评定总的结果用式 (40) 计算。

$$u_B = \sqrt{\sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (40)$$

对于生活饮用水中的镭-226 射气法, 从公式 (34) 可以看出, 应进行不确定度 B 类评定的主要影响因素有: 闪烁室的校正因子 ( $K$ )、 $^{226}\text{Ra}$  的回收率 ( $F$ ) 和水样的体积 ( $V$ )。

#### 7.1.9 结果报告

结果报告应包括以下内容:

- 使用方法所依据的标准;
- 水样采集日期, 样品分析的起、止日期和时间;
- 水样中镭-226 的放射性活度浓度, 以测量结果  $\pm$  扩展不确定度的形式表达。对于低于探测下限的活度浓度以“小于  $L_D$ ”表示。例如:

$$A_{\text{Ra}} = x \pm U \dots\dots\dots (41)$$

式中:

- $x$  ——样品测量结果, 单位为贝可每升 (Bq/L);
- $U$  ——样品测量结果的扩展不确定度, 单位为贝可每升 (Bq/L)。

### 7.2 液体闪烁计数法

#### 7.2.1 方法原理

以硫酸钡作载体, 共沉淀水样中的镭。纯化沉淀后, EDTA-2Na 溶液与硫酸钡镭沉淀形成稳定悬浮液体系, 加入闪烁液后, 悬浮液中的镭-226 射线能量激发闪烁液, 发出一定能量范围的荧光光子, 通过

液体闪烁谱仪中的光电倍增管转换，形成电脉冲输出。单位时间内产生的脉冲数与<sup>226</sup>Ra的放射性活度成正比，测量计算获得水样中<sup>226</sup>Ra的活度浓度。

本方法的探测下限取决于水样体积、方法的全程回收率、本底计数率、计数时间等多种因素。本方法的探测下限约为0.01 Bq/L。

## 7.2.2 试剂

除非另有说明，本方法均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为去离子水或蒸馏水。所有试剂的放射性本底计数与仪器的本底计数比较，不应有显著性差异。

- 7.2.2.1 硝酸（HNO<sub>3</sub>）： $\rho_{20}=1.42$  g/mL， $[\omega(\text{HNO}_3)=65\%]$ 。
- 7.2.2.2 铅载体溶液： $\rho=15$  mg/mL，称取硝酸铅[Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 2.40 g，用水溶解后稀释至 100 mL。
- 7.2.2.3 钡载体溶液： $\rho=15$  mg/mL，称取氯化钡（BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O）2.67 g，用水溶解后稀释至 100 mL。
- 7.2.2.4 硫酸铵固体[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]。
- 7.2.2.5 硫酸铵溶液： $\rho=100$  mg/mL，称取 10.00 g 硫酸铵固体[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]于烧杯中，用水溶解后稀释至 100 mL。
- 7.2.2.6 氨水（NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O）： $\omega=25\%$ 。
- 7.2.2.7 冰醋酸（CH<sub>3</sub>COOH）。
- 7.2.2.8 无水乙醇（C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH）。
- 7.2.2.9 硫酸溶液： $c=9$  mol/L，将 250 mL 硫酸（ $\rho_{20}=1.84$  g/mL）在不断搅拌下缓慢倒入 250 mL 水中，冷却。
- 7.2.2.10 乙二胺四乙酸二钠（EDTA-2Na）溶液： $c=0.25$  mol/L，称取 46.53 g 乙二胺四乙酸二钠（C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O）于烧杯中，用水溶解并稀释至 500 mL。
- 7.2.2.11 闪烁液：适用于水相的测量。
- 7.2.2.12 <sup>226</sup>Ra 标准溶液：活度浓度不低于 10 Bq/mL。
- 7.2.2.13  $\alpha$  标准溶液（<sup>241</sup>Am、<sup>238</sup>U、<sup>210</sup>Po、<sup>239</sup>Pu 其中之一均可）。
- 7.2.2.14  $\beta$  标准溶液（<sup>40</sup>K、<sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y、<sup>137</sup>Cs 其中之一均可）。

## 7.2.3 仪器设备与材料

- 7.2.3.1 低本底液体闪烁谱仪：带有  $\alpha/\beta$  甄别测量模式，本底计数率小于 3 计数/min。
- 7.2.3.2 低钾玻璃瓶：20 mL，使用前应置于暗处保存，不宜直接暴露于阳光或日光灯下。如需重复使用，则应有效清洗。
- 7.2.3.3 离心管：50 mL，应保证清洁，确保离心时无渗漏。
- 7.2.3.4 移液器：1 mL ~ 5 mL。
- 7.2.3.5 离心机：转速不低于 3 500 r/min。
- 7.2.3.6 pH 计：pH 示值误差 $\leq 0.01$ 。
- 7.2.3.7 分析天平：精度为 0.1 mg。
- 7.2.3.8 恒温水浴振荡器：振荡频率 200 r/min，可调。
- 7.2.3.9 聚乙烯瓶：1L，带密封盖。

## 7.2.4 水样的采集与保存

采集样品的代表性、取样方法及水样的保存方法，应符合GB/T 5750.2的规定。

## 7.2.5 分析步骤

### 7.2.5.1 水样制备

7.2.5.1.1 取 0.5 L 澄清水样至烧杯中(对于钡含量超过 50 mg 的样品,则需减小样品体积进行分析),加入 2.00 mL 铅载体溶液和 2.00 mL 钡载体溶液,再依次加入 5 g 硫酸铵固体和 4.00 mL 硫酸溶液后,搅拌至固体全部溶解,静置过夜。

7.2.5.1.2 小心倒掉上清液,确保剩余浑浊液不少于 30 mL,将其转移至 100 mL 离心管中。用硫酸溶液( $c=0.1 \text{ mol/L}$ )洗涤烧杯,一并转入离心管中。3 500 r/min 离心 6 min 后,弃去上清液。

7.2.5.1.3 在离心管沉淀中加入 10.00 mL EDTA-2Na 热溶液和 3.00 mL 氨水,摇荡至沉淀完全溶解(若不能完全溶解,需水浴加热直至溶液澄清)。加入 5.00 mL 硫酸铵溶液后,用冰醋酸调节 pH 至 4.2~4.5 重新生成沉淀,80°C 水浴加热 2 min,冷却,3 500 r/min 离心 6 min 后,弃去上清液。

7.2.5.1.4 在离心管沉淀中加入 10.00 mL EDTA-2Na 热溶液,摇荡沉淀至无明显肉眼可见的细颗粒物为止,加入 3.00 mL 硫酸铵溶液,摇匀,3 500 r/min 离心 6 min,小心倒掉全部上清液。

7.2.5.1.5 用 20 mL 蒸馏水洗沉淀 2 次,摇匀,3 500 r/min 离心 6 min,弃掉上清液。离心管中加入 4.00 mL EDTA-2Na 热溶液,摇荡使沉淀分散均匀,倒入低钾玻璃瓶中,再用 1.00 mL EDTA-2Na 热溶液清洗离心管,并全部转移到低钾玻璃瓶内。

7.2.5.1.6 将低钾玻璃瓶放置于 40 °C 恒温水浴振荡器中震荡至少 30 min,至无明显可见的颗粒物为止。

7.2.5.1.7 立即加入 15.00 mL 闪烁液,密封,摇荡低钾玻璃瓶,使瓶内物质混合均匀。

7.2.5.1.8 用无水乙醇擦拭低钾玻璃瓶外部以消除静电干扰。设置仪器参数,上机测量,每个样品测量 60 min。

### 7.2.5.2 仪器参数设置

#### 7.2.5.2.1 $\alpha/\beta$ 甄别因子设置的标准样品制备

分别在两个 50 mL 的离心管中依次加入 2.00 mL 钡载体溶液、5 g 硫酸铵固体和 4.00 mL 硫酸溶液,搅拌至离心管内固体全部溶解,静置过夜。按照 7.2.5.1.2~7.2.5.1.5 操作,获得硫酸钡镭沉淀。在两分沉淀中,一份加入 10 Bq~50 Bq 的  $\alpha$  标准溶液,另一份加入 10 Bq~50 Bq 的  $\beta$  标准溶液。按照 7.2.5.1.6~7.2.5.1.7 操作并用无水乙醇擦拭低钾玻璃瓶外部,制备成用于低本底液体闪烁谱仪  $\alpha/\beta$  甄别因子设置的标准样品。

#### 7.2.5.2.2 $\alpha/\beta$ 甄别因子设置

标准样品在一系列的甄别因子设置中单独计数,每个标准样品在所选定范围内的甄别因子下测量 60 min,以甄别因子为横坐标,分别以  $\alpha$  误分到  $\beta$  通道的百分比和  $\beta$  误分到  $\alpha$  通道的百分比为纵坐标作图,选择交叉点对应的甄别因子作为最优甄别因子值。不同型号的仪器,甄别因子有所不同,因此每台仪器都应确定最佳甄别因子。

#### 7.2.5.2.3 $^{226}\text{Ra}$ 关注区的设定

利用全程回收率测定中使用的加标水样设置  $^{226}\text{Ra}$  关注区的道址范围。不同型号的仪器,此关注区的上限和下限有区别,需预先设定此关注区。

### 7.2.5.3 全程回收率的测定

通过分析已知  $^{226}\text{Ra}$  活度(约 0.5 Bq~1 Bq)的加标水样和本底水样,测定  $^{226}\text{Ra}$  的全程回收率。用式(42)计算  $^{226}\text{Ra}$  的全程回收率。

$$\varepsilon_{\text{all}} = \frac{n_s - n_0}{A_s \times 60} \dots\dots\dots (42)$$

式中:

- $\varepsilon_{\text{all}}$  —— $^{226}\text{Ra}$ 的全程回收率, 单位为计数每秒每贝可 ( $\text{s}^{-1} \text{Bq}^{-1}$ );
- $n_s$  ——加标水样对应关注区计数率, 单位为计数每分钟 ( $\text{min}^{-1}$ );
- $n_0$  ——空白水样对应关注区计数率, 单位为计数每分钟 ( $\text{min}^{-1}$ );
- $A_s$  —— $^{226}\text{Ra}$ 标准溶液的活度, 单位为贝可 ( $\text{Bq}$ );
- 60 ——计数/min转化为计数/s的转换系数。

#### 7.2.5.4 $^{226}\text{Ra}$ 活度浓度测定

使用带有 $\alpha/\beta$ 甄别测量模式的液体闪烁谱仪对待测水样进行计数时, 应先检查谱峰是否有合理的 $\alpha$ 峰分辨率和任何可见的猝灭(谱峰在关注区域以外的移动), 如果加标水样与待测水样淬灭指数差值小于50, 则认为淬灭水平相当, 谱峰不会发生明显偏移。为了保证质量, 每个待测水样均应与加标水样和本底水样同时分析。

#### 7.2.6 $^{226}\text{Ra}$ 活度浓度计算

水样中 $^{226}\text{Ra}$ 活度浓度按式(43)计算。

$$A_{\text{Ra}} = \frac{n_x - n_0}{\varepsilon_{\text{all}} V \times 60} \dots\dots\dots (43)$$

式中:

- $A_{\text{Ra}}$  ——水中 $^{226}\text{Ra}$ 活度浓度, 单位为贝可每升 ( $\text{Bq/L}$ );
- $n_x$  ——待测水样计数率, 单位为计数每分钟 ( $\text{min}^{-1}$ );
- $n_0$  ——仪器本底计数率, 单位为计数每分钟 ( $\text{min}^{-1}$ );
- $\varepsilon_{\text{all}}$  —— $^{226}\text{Ra}$ 的全程回收率, 单位为计数每秒每贝可 ( $\text{s}^{-1} \text{Bq}^{-1}$ );
- $V$  ——水样体积, 单位为升 ( $\text{L}$ );
- 60 ——计数/min转化为计数/s的转换系数。

#### 7.2.7 探测下限

方法的探测下限可通过式(44)进行计算。

$$L_D = 4.65 \times \sqrt{\frac{n_0}{t_0}} \times \frac{1}{\varepsilon_{\text{all}} V \times 60} \dots\dots\dots (44)$$

式中:

- $L_D$  ——探测下限, 单位为贝可每升 ( $\text{Bq/L}$ );
- $n_0$  ——本底计数率, 单位为计数每分钟 ( $\text{min}^{-1}$ );
- $t_0$  ——本底计数时间, 单位为分钟 ( $\text{min}$ );
- $\varepsilon_{\text{all}}$  —— $^{226}\text{Ra}$ 的全程回收率, 单位为计数每秒每贝可 ( $\text{s}^{-1} \text{Bq}^{-1}$ );
- $V$  ——水样的体积, 单位为升 ( $\text{L}$ )。

## 7.2.8 不确定度评定

## 7.2.8.1 合成标准不确定度

合成标准不确定度用式(45)计算。

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (45)$$

式中:

$u_C$  ——合成标准不确定度;

$u_A$  ——测量不确定度A类评定;

$u_{B,i}$  —— $i$ 种影响因素引入的测量不确定度B类评定。

7.2.8.2 扩展不确定度  $U$ 

扩展不确定度用式(46)计算。

$$U = ku_C = k \sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (46)$$

式中:

$U$  —— $^{226}\text{Ra}$ 放射性活度浓度测量结果的扩展不确定度;

$k$  ——包含因子,一般取2,相应置信水平约为95%。

7.2.8.3  $^{226}\text{Ra}$ 放射性活度浓度的不确定度 A类评定

$^{226}\text{Ra}$ 放射性活度浓度的A类不确定度主要贡献是计数率统计误差, $^{226}\text{Ra}$ 计数率的A类不确定度 $u_A$ 通过式(47)计算。

$$u_A = \sqrt{\frac{n_x}{t_x} + \frac{n_0}{t_0}} / (n_x - n_0) \dots\dots\dots (47)$$

式中:

$u_A$  —— $^{226}\text{Ra}$ 放射性活度浓度计数率的不确定度;

$n_x$  ——水样计数率,单位为计数每秒( $\text{s}^{-1}$ );

$n_0$  ——本底计数率,单位为计数每秒( $\text{s}^{-1}$ );

$t_x$  ——水样测量时间,单位为秒( $\text{s}$ );

$t_0$  ——本底测量时间,单位为秒( $\text{s}$ )。

7.2.8.4  $^{226}\text{Ra}$ 放射性活度浓度的不确定度 B类评定

第 $i$ 种影响因素对不确定度B类评定的贡献按式(48)计算。

$$u_{B,i} = \frac{a_i}{\sqrt{3}} \dots\dots\dots (48)$$

式中:

$a_i$  ——第 $i$ 种影响因素可能值区间的半宽度。

注：不确定度 B 类评定总的结果用式（49）计算。

$$u_B = \sqrt{\sum_i u_{B,i}^2} \dots\dots\dots (49)$$

对于水样中的镭-226液体闪烁计数法，从公式（43）可以看出，应进行不确定度B类评定的主要影响因素有： $^{226}\text{Ra}$ 的全程回收率（ $\varepsilon_{\text{all}}$ ）和水样的体积（ $V$ ）。

### 7.2.9 结果报告

结果报告应包括以下内容：

- 使用方法所依据的标准；
- 水样采集日期，样品分析的起、止日期和时间；
- 水样中 $^{226}\text{Ra}$ 的放射性活度浓度，以测量结果 $\pm$ 扩展不确定度的形式表达。对于低于探测下限的活度浓度以“小于 $L_D$ ”表示。例如：

$$A_{\text{Ra}} = x \pm U \dots\dots\dots (50)$$

式中：

- $x$  ——样品测量结果，单位为贝可每升（Bq/L）；
- $U$  ——样品测量结果的扩展不确定度，单位为贝可每升（Bq/L）。