



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

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-10-12 发布

2016-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....II

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 仪器的刻度..... 3

7 样品..... 3

8 分析步骤..... 4

9 空白实验..... 5

10 结果计算..... 5

11 分析误差..... 6

附录 A（资料性附录）关于实施标准的补充说明..... 7

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、发布的国家环境保护标准《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、发布的国家环境保护标准《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 01 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} ~10 Bq/L，生物样品灰 10^{-1} ~10Bq。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 12997	水质采样方案设计技术规范
GB 12998	水质采样技术指导
HJ 493	水质采样样品的保存和管理技术规范

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 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 %。

HJ 816-2016

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℃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℃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1000 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 cpm。

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 马福炉。

5.8 一般实验室常用仪器。

6 仪器的刻度

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、0.60、0.80、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 碘铊酸钠溶液（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，按照公式（1）进行计算。

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

式中：

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

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 ——铯的化学回收率。

6.1.3 绘制探测效率—质量曲线，供分析时查用。

6.1.4 在测量盘内均匀滴入一定量的铯-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，同时测定铯-137 检查源的计数率。在常规分析中应当用铯-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 GB 12997、GB 12998 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

HJ 816-2016

7.2.1 水样

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

7.2.1.2 按每5 L水样1g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1g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铯载体溶液（4.13），再慢慢地加入10 mL硝酸（4.1）和3mL过氧化氢（4.9）。搅拌均匀，盖上玻璃表皿，在砂浴上蒸干。置于低温电炉上加热至赶尽黄烟后，放入马福炉（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铯沉淀生成，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 将碘铋酸铯沉淀连同滤纸在110℃烘干，称重，直至恒重。以碘铋酸铯（ $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ）形式计算铯的化学回收率。

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。

9.1.3 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 按照公式（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 按照公式（3）计算生物样品灰中铯-137 的放射性活度浓度 A 。

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

式中：

A ——生物样品灰中铯-137 的放射性活度浓度，Bq/g；

m ——称取的灰样量，g；

其它符号及代号——见公式（1）和公式（2）。

注：如果需要表示为生物试样中铯-137的活度浓度，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 mL ~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℃ 的马福炉内灰化制得。

A.6 如果从采样到测量的时间超过 1 a，在 10.1 条的公式 (2) 和 10.2 条的公式 (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 按公式 (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。