

DB 46

海 南 省 地 方 标 准

DB 46/T××××—2026

海水中钚的测定 萃取色层 低本底 α 谱仪法

Determination of plutonium in seawater—Extraction chromatography

Low-background alpha spectrometer method

(征求意见稿)

2026-××-××发布

2026-××-××实施

海南省市场监督管理局发布

目 次

前 言	IV
1 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	3
9 空白实验	4
10 结果的处理	4
11 准确度	5
11.1 精密度	5
11.2 正确度	5
12 质量保证和质量控制	6
12.1 仪器质控	6
12.2 样品质控	6
13 废物处理	6
附录 A (资料性附录) 树脂交换柱示意图	7
附录 B (资料性附录) 电沉积装置连接示意图	8
附录 C (规范性附录) 分析过程注意事项	9

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。

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。

本文件由海南省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：海南省辐射环境监测站。

本文件主要起草人：周云，毕娟娟，谢东海，余海涛，孙璇，甘立广，李智伟，王鑫。

海水中钷的测定 萃取色层—低本底 α 谱仪法

1 范围

本文件规定了海水中钷的测定 萃取色层—低本底 α 谱仪法。

本文件适用于海南省海域海水中钷的测定。

本文件方法以200 L的样品量进行时，海水中放射性核素钷的活度浓度探测下限可达 1×10^{-6} Bq/L。

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 16141—1995 放射性核素的 α 能谱分析方法

HJ 61—2021 辐射环境监测技术规范

3 方法原理

本方法通过向盐酸酸化的海水样品中加入已知活度的钷-242标准溶液作为示踪剂，先以氢氧化铁共沉淀的方法将海水中的钷载体带入沉淀中，再将沉淀分离、溶解，经还原、氧化将钷的价态调节至正四价，上柱，使用TEVA萃取色层柱分离和纯化钷。纯化后样品中的钷通过电沉积的方式电镀在不锈钢片上，制备成样品源，放置在低本底 α 谱仪中进行测量。

4 试剂和材料

- 4.1 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)：质量浓度30%。
- 4.2 氢氧化钠(NaOH)：含量不低于96.0%。
- 4.3 亚硝酸钠(NaNO_2)：含量不低于99.0%。
- 4.4 氯化铁(FeCl_3)：含量不低于 99.0%。
- 4.5 硝酸(HNO_3)：含量在65%~68.0%。
- 4.6 盐酸(HCl)：含量在36.0%~38.0%。
- 4.7 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)：含量在 25%~28.0%。
- 4.8 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)：含量不低于 99.8%。
- 4.9 硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)：含量不低于 96.0%。

- 4.10 硫酸(H_2SO_4): 含量在 95%~98%。
- 4.11 无水乙醇(C_2H_5OH): 含量不低于 99.5%
- 4.12 盐酸羟胺: $c(NH_2OH \cdot HCl)=0.1 \text{ g/mL}$, 称取100.00 g盐酸羟胺(4.1)溶解在900 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。
- 4.13 氢氧化钠溶液: $c(NaOH)=10 \text{ mol/L}$, 称取400.0 g氢氧化钠(4.2)溶解在500 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。
- 4.14 亚硝酸钠溶液: $c(NaNO_2)=4 \text{ mol/L}$, 称取276.0 g亚硝酸钠(4.3)溶解在500 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。
- 4.15 氯化铁溶液: $c(Fe^{3+})=100 \text{ mg/mL}$, 称取293.110 g氯化铁(4.4)溶解在500 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。
- 4.16 硝酸溶液: $c(HNO_3)=8 \text{ mol/L}$, 量取500.0 mL硝酸(4.5)溶于400 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。
- 4.17 硝酸溶液: $c(HNO_3)=3 \text{ mol/L}$, 量取187.5 mL硝酸(4.5)溶于700 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。
- 4.18 盐酸溶液: $c(HCl)=10 \text{ mol/L}$, 量取833.2 mL盐酸(4.6)溶于100 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。
- 4.19 氨水溶液: $c(NH_3 \cdot H_2O)=3 \text{ mol/L}$, 量取202.7 mL氨水(4.7)溶于700 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。
- 4.20 0.025 mol/L草酸-0.150 mol/L硝酸溶液: 称取0.7875 g草酸(4.8)溶解在100 mL去离子水中, 加2.5 mL硝酸(4.5), 再加去离子水稀释到250 mL。
- 4.21 硫酸铵+硫酸溶液配置(pH=2~2.5):
- 称取 27.8 g 硫酸铵(4.9), 溶解在 940 mL 去离子水中, 加 0.45 g 硫酸(4.10), 再加去离子水稀释到 1 L。
- 4.22 有标准物质证书的钪-242标准溶液, 3.1 mol/L硝酸体系。
- 4.23 有标准物质证书的含钪平面电镀源。
- 4.24 TEVA树脂: 活性成分为三烷基甲基氯化铵的萃取色层粉, 活性成分分子式: $CH_3N(C_nH_{2n+1})_3Cl$ ($n=8\sim 10$), 粒径为100~150 μm 。

注: 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。

5 仪器和设备

- 5.1 低本底 α 谱仪: 低本底 α 谱仪在钪- (239+240) 相应道址本底应不大于0.2 cph; 能量分辨率小于 30 keV。
- 5.2 分析天平: 感量0.1 mg。

- 5.3 电动搅拌器：转速不低于400 r/min。
- 5.4 电热板。
- 5.5 蠕动泵。
- 5.6 pH计。
- 5.7 离心机：转速不低于 3000 r/min。
- 5.8 聚乙烯塑料桶：容量>250 L。
- 5.9 水浴锅：0~100 °C，精度±0.2 °C。
- 5.10 移液枪：1 mL、5 mL。
- 5.11 高温喷枪。
- 5.12 树脂交换柱（见附录A）：直径10 mm，柱高60~80 mm。
- 5.13 电沉积仪或电沉积装置（见附录B）。
- 5.14 不锈钢片：使用前须将不锈钢片一面撕去保护膜，并在乙醇中浸泡半个小时去除表面有机物，清水冲洗干净后待用。
- 5.15 TEVA树脂装柱：称取750 mg TEVA树脂，干法装柱。
- 5.16 TEVA树脂的再生：依次用 10 mL 0.025 mol/L 草酸-0.150 mol/L 硝酸溶液（4.20），20 mL 去离子水，20 mL 硝酸（4.16）以 2 mL/min 流速通过色层柱，备用。
- 5.17 一般实验室常用仪器和设备。

6 仪器的刻度

低本底 α 谱仪的能量和效率刻度按照 GB/T 16141—1995 中 4.2 与 4.3 规定执行。

7 样品

7.1 采集和保存

海水样品的采集按照 HJ 61—2021 中6.2.3.3 规定执行，样品的保存按照 HJ 61—2021 中 6.3.3 规定执行。

8 分析步骤

8.1 样品的前处理

8.1.1 取 200 L 海水置于塑料桶中，使用移液枪加入 1.00 mL 钪-242 标准溶液（4.22），缓慢加入 200mL 盐酸羟胺溶液（4.12）搅拌 10 min，加入 20 mL 氯化铁溶液（4.15）搅拌 30 min，再加入氢氧化钠溶液（4.13）调节溶液 pH 为 8.8~9.0，继续搅拌 30 min 以上。静置 12 h 以上。

8.1.2 弃掉上层清液，将剩下的少量上层清液和沉淀一起转入 250 mL 离心管中，离心 1~3 min（转速为 3000 r/min）弃去上层清液，再用 300~400 mL 去离子水洗涤塑料桶，溶液合并离心管中，并将其搅拌均匀后再离心 3 min（转速 3000 r/min），弃去上清液。

8.1.3 用 20 mL 硝酸（4.5）溶解离心管中的沉淀，将溶解后的溶液过滤，并用 10 mL 硝酸（4.16）洗涤残渣，收集过滤液，按 8.2 步骤分离纯化。

8.2 分离纯化

8.2.1 （8.1.3）中收集的过滤液每 100 mL 加入 0.5 mL 亚硝酸钠溶液（4.14），进行氧化，放置 5~10 min，然后在电炉上加热，沸腾 1 min 使过量的亚硝酸钠完全分解，冷却至室温。

8.2.2 使用 20 mL 硝酸（4.16）平衡 TEVA 色层柱的酸度，以 2 mL/min 的流速通过 TEVA 树脂。

8.2.3 将上述（8.2.2）处理后溶液的 pH 值使用氨水（4.19）调至 6~8，并以 2 mL/min 的流速通过平衡好的 TEVA 树脂。用 10 mL 硝酸（4.16）分 2~3 次洗涤原烧杯，洗涤液以 2 mL/min 的流速通过色层柱。

8.2.4 依次用 30 mL 硝酸（4.16）、20 mL 盐酸（4.18）、30 mL 硝酸（4.17）以 2 mL/min 的流速洗涤 TEVA 树脂，最后用 2 mL 去离子水以 1 mL/min 的流速通过色层柱，弃去洗脱液。

8.2.5 用 10 mL 0.025 mol/L 草酸-0.150 mol/L 硝酸溶液（4.20）以 1 mL/min 的流速解析杯，将解析液收集到 50 mL 试管中，80 °C 水浴中蒸发浓缩至 1 mL 左右，加入 8 mL 硫酸铵+硫酸溶液（4.21），用氨水（4.19）调节电沉积槽中的解吸液的 pH 值为 2.0~2.5。

8.3 电沉积制源和测量

8.3.1 将上述电沉积槽中的解析液（8.2.5）置于流动的冷水浴中，电极间距离 4~5 mm，以 1.0 A 电流通电 60 min 后加入 1~2 mL 氨水溶液（4.19），继续电沉积 1~3 min，断开电源，弃去电沉积液，取出不锈钢片依次用去离子水和无水乙醇（4.11）洗涤电镀片，晾干后（发现有水印可再用无水乙醇冲洗）用高温喷枪分 3 次灼烧，每次 3 s，底部贴好样品标识。

8.3.2 将电镀片（8.3.1）置于低本底 α 谱仪（5.1）上测量。

9 空白实验

需定期进行空白实验。在更换试剂时，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：

- a) 分别取去离子水，用盐酸调节 pH<2，静置；
- b) 不加入钚-242 示踪剂，按 8.1~8.3 条规定的程序完成实验，在低本底 α 谱仪上测量空白样的总计数；
- c) 计算空白试样计数率平均值和标准偏差，检验其计数率与仪器本底计数率在 95% 置信水平下是否有显著性差异。

10 结果的处理

10.1 结果的计算

海水样品中钷-（239+240）活度浓度按照下式（1）计算：

$$AC_a = C_{242Pu} \times V_{242Pu} \times \frac{N_{s,a} - N_{b,a}}{(N_{242Pu} - N_{b(242Pu)}) \times V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

AC_a ——样品中钷-（239+240）或钷-238 的活度浓度，单位为贝克每升（Bq/L）；

C_{242Pu} ——加入示踪剂钷-242 的活度浓度，单位为贝克每毫升（Bq/mL）；

V_{242Pu} ——加入示踪剂钷-242 的体积，单位为毫升（mL）；

$N_{s,a}$ ——钷-（239+240）或钷-238 峰位对应感兴趣区内的计数；

$N_{b,a}$ ——钷-（239+240）或钷-238 峰位对应感兴趣区内的本底计数；

N_{242Pu} ——钷-242 峰位对应感兴趣区内的样品计数；

$N_{b(242Pu)}$ ——钷-242 峰位对应感兴趣区内的本底计数；

V ——分析样品所用的体积，单位为升（L）。

10.2 方法探测下限

样品测量时间与本底测量时间一致时，方法探测下限MDC可近似表示为式（2）：

$$MDC = \frac{5.41 + 4.65\sqrt{R_{b,a} \times t_b}}{V \times Y \times \epsilon \times t_b} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

MDC ——钷-（239+240）或钷-238 的探测下限，单位为贝克每升（Bq/L）；

$R_{b,a}$ ——钷-（239+240）或钷-238 峰位对应感兴趣区内的本底计数率，单位为计数每秒（cps）；

t_b ——本底测量时间，单位为秒（s）；

V ——分析样品所用的体积，单位为升（L）；

Y ——全程放化回收率；

ϵ ——低本底 α 谱仪对钷-（239+240）或钷-238 的探测效率。

10.3 结果表示

海水样品中钷的活度浓度测量结果小于探测下限时，结果用“<MDC”表示，探测下限保留 1~2 位有效数字；海水样品中钷的活度浓度测量结果不小于探测下限时，测量结果一般保留 2~3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6 家实验室对钷-（239+240）活度浓度分别为 5.38×10^{-4} Bq/L、 2.69×10^{-3} Bq/L、 5.38×10^{-3} Bq/L 的海水加标样品进行了 6 次重复测定。

实验室内相对标准偏差分别为：3.0%~12%、1.4%~7.3%和 2.3%~7.6%。

实验室间相对标准偏差分别为：2.9%、2.5%和 2.7%。

重复性限分别为 1.0×10^{-4} Bq/L、 3.6×10^{-4} Bq/L 和 6.1×10^{-4} Bq/L。

再现性限分别为 1.0×10^{-4} Bq/L、 3.8×10^{-4} Bq/L 和 7.0×10^{-4} Bq/L。

11.2 正确度

6家实验室对钷-（239+240）活度浓度分别为 5.38×10^{-4} Bq/L、 2.69×10^{-3} Bq/L、 5.38×10^{-3} Bq/L 的海水加标样品进行了6次重复测定。

相对误差分别为 0.00%~5.9%、0.74%~3.3%和 0.56%~4.3%。

相对误差最终值分别为 $(2.0 \pm 4.3)\%$ 、 $(2.2 \pm 2.1)\%$ 和 $(2.2 \pm 2.7)\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 仪器质控

12.1.1 仪器泊松分布检验

仪器计数应满足泊松分布。每年使用电镀源至少进行1次泊松分布检验。新购置或维修后的仪器启用前也需进行泊松分布检验。检验方法按照 HJ 61—2021 中的附录 E “对低本底测量装置进行泊松分布的检验方法” 执行。

12.1.2 仪器长期可靠性检验

收集正常工作条件下一定时间内（如一年）等时间间隔测量的20个以上效率测量值，计算平均值和标准差，绘制效率质控图。长期可靠性检验按照 HJ 61—2021 中 9.9.3.2 规定的要求执行。

12.2 样品质控

12.2.1 平行双样的测定

随机抽取 10%~20% 的样品进行平行双样测定，同批样品数量较少时，应适当增加双样测定率。

12.2.2 加标回收率的测定

随机抽取 10%~20% 的样品，进行加标回收率测定，加标回收率应控制在 80%~120% 之间。

12.2.3 空白样的测定

需定期进行空白试验。在更换试剂时，应进行空白试验；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%。计算空白样品计数率的平均值和标准偏差，并检验其计数率与仪器的本底计数率在 95% 的置信水平下是否有显著性差异，若存在显著性差异，则采用空白本底代替仪器本底。

13 废物处理

取用浓硝酸前，需要根据方法确定用量。如取出但未使用过的浓硝酸，则需要转移到专用的废物收集桶中，及时转移到废物室，集中处理。

用于样品硝化的浓硝酸，因加热分解耗尽为气体，随通风系统排入废气吸附塔中经过滤排出。

实验中产生的废物（包括含钷的废弃物）应分类收集，并委托有资质的单位集中处理。

附录 A
(资料性)
树脂交换柱示意图

单位为毫米

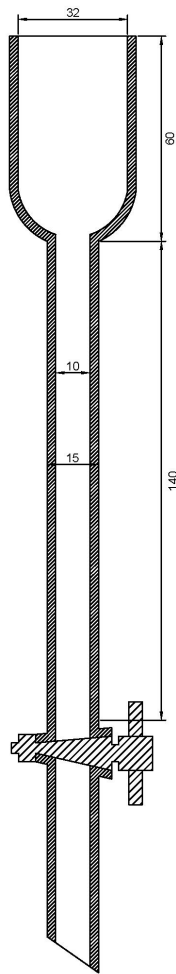


图 A.1 树脂交换柱示意图

附录 B
(资料性)
电沉积装置连接示意图

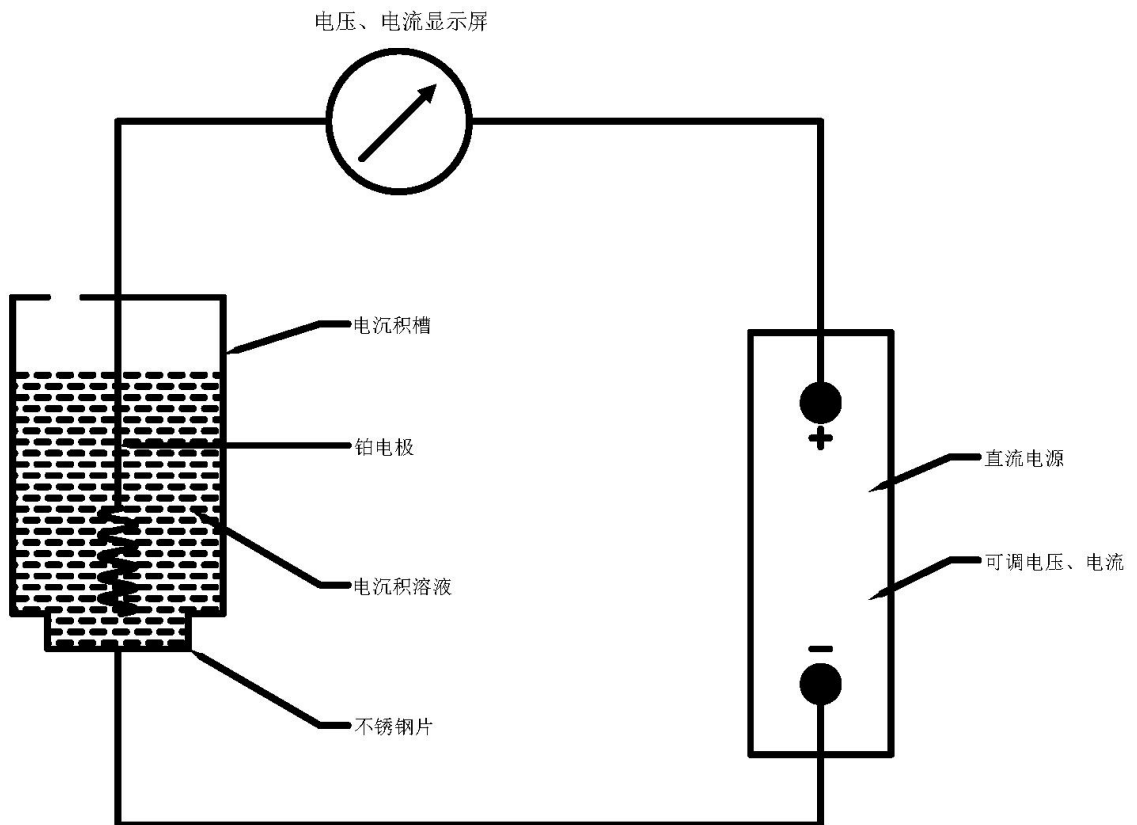


图 B.1 电沉积装置连接示意图

附录 C
(规范性)
分析过程注意事项

C.1 按下列公式计算样品的计数时间：

$$t_c = \frac{N_c + \sqrt{N_c N_b}}{N^2 E^2} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中：

- t_c ——试样计数的时间，单位为分钟（min）；
- N_c ——试样源加本底的总计数率，单位为每分钟（ min^{-1} ）；
- N_b ——本底计数率，单位为每分钟（ min^{-1} ）；
- N ——试样净计数率，单位为每分钟（ min^{-1} ）；
- E ——预定的相对标准误差。

C.2 无法取得钷-242时，可以用钷-236替代作为示踪剂。

C.3 使用浓硝酸、浓盐酸等强酸时要注意安全，取用时应佩戴好手套等防护用品，防止倾翻腐蚀台面。实验过程须全程开启通风系统，挥发的高浓度强酸，应及时通过管道从实验室中排出，防止聚集在实验室内。

C.4 钷为极毒组 α 放射性核素，实验期间注意做好个人辐射安全防护。

参 考 文 献

- [1] GB 14883.8 食品安全国家标准 食品中放射性物质钷-239、钷-240 的测定
 - [2] GB 8999—2021 电离辐射监测质量保证通用要求
 - [3] HJ/T 814—2016 水和土壤样品中钷的放射化学分析方法
 - [4] HY/T 235—2018 海洋环境放射性核素监测技术规程
-