

《海水中钪的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》
(征求意见稿) 编制说明

标准编制组

2026年5月

目 录

一、项目简况	- 1 -
(一) 标准名称	- 1 -
(二) 任务来源	- 1 -
(三) 起草单位	- 1 -
(四) 单位地址	- 1 -
(五) 标准起草人	- 1 -
(六) 参与起草单位	- 2 -
二、编制情况	- 2 -
(一) 编制标准的必要性和意义及背景	- 2 -
1. 放射性核素钷的危害	- 2 -
1.1 钷的基本性质	- 2 -
1.2 钷的毒性	- 3 -
1.3 钷的来源	- 4 -
2. 国内外相关分析方法研究	- 4 -
2.1 钷的测量技术	- 4 -
2.2 钷的分离纯化方法研究	- 5 -
2.3 钷的样品源的制备	- 7 -
3. 相关生态环境标准和生态环境监测需求	- 8 -
(二) 编制过程简介	- 9 -
1. 成立标准编制组	- 9 -
2. 标准起草情况	- 9 -
3. 开展实验, 确定方法的主要研究内容和技术路线	- 9 -
4. 开展实验室内、实验室间验证实验	- 9 -
5. 编写标准文本和编制说明	- 12 -
6. 公开征求意见	- 12 -
7. 组织专家召开专家审查会	- 13 -
(三) 制定标准的原则和依据, 与现行法律法规、标准的关系	- 25 -
1. 标准制定的原则	- 25 -
1.1 科学性	- 25 -
1.2 统一性	- 25 -
1.3 协调性	- 25 -
1.4 适用性	- 25 -
1.5 一致性	- 25 -
1.6 规范性	- 25 -
2. 与现行法律法规、标准的关系	- 25 -
2.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	- 25 -
2.2 国内海水中钷-239,240 的分析方法	- 26 -
(四) 主要条款的说明, 主要技术指标、参数、试验验证的论述	- 27 -
1. 主要条款	- 27 -
2. 主要技术指标、参数	- 27 -
2.1 适用范围	- 27 -

2.2	方法原理	- 27 -
2.3	试剂和材料	- 28 -
2.4	仪器和设备	- 30 -
2.5	样品采集和保存	- 31 -
2.6	样品的前处理	- 31 -
2.7	分析步骤	- 31 -
2.8	空白试验	- 32 -
2.9	仪器刻度	- 32 -
2.10	结果处理	- 32 -
2.11	结果的不确定度评定	- 33 -
2.12	结果的衰变校正	- 33 -
2.13	质量控制	- 33 -
3.	方法研究过程	- 34 -
3.1	海水样品中铀的价态的调节	- 34 -
3.2	树脂的选择	- 35 -
3.3	萃取树脂条件实验	- 37 -
3.4	干扰与消除	- 40 -
3.5	实际样品的分离效果	- 41 -
3.6	不同体积水样中铀的分析	- 42 -
3.7	实验室内特性指标确认	- 43 -
4.	方法验证过程	- 45 -
4.1	方法验证的具体要求	- 46 -
4.2	方法验证分析结论	- 49 -
(五)	标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明	- 49 -
(六)	采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况	- 49 -
(七)	重大分歧意见的处理依据和结果	- 50 -
(八)	贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法、实施日期等）	- 50 -
(九)	预期效果	- 50 -
(十)	其他应予说明的事项	- 50 -
	参考文献	- 51 -
	附件 1	- 55 -
1	原始测试数据	- 56 -
1.1	实验室基本情况	- 56 -
1.2	方法探测下限测试数据	- 58 -
1.3	方法验证数据	- 64 -
2	方法验证数据汇总	- 71 -
2.1	方法探测下限数据汇总	- 71 -
2.2	方法精密度数据汇总	- 71 -
2.3	方法正确度数据汇总	- 72 -
3	方法验证结论	- 73 -
	附件 2	- 74 -
	各相关单位征求意见汇总处理统计表	- 74 -

《海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》 (征求意见稿) 编制说明

一、项目简况

(一) **标准名称:** 海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法

(二) **任务来源(项目计划号):** 2024-Z047

2024年9月,海南省辐射环境监测站申请的地方标准《海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》在《海南省市场监督管理局关于下达海南省2024年第三批地方标准制修订项目计划的通知》中正式立项。

根据《地方标准制修订工作规范》(DB46/T 74-2021)的要求,海南省辐射环境监测站通过对现有监测方法进行系统调研,提出海水介质中人工放射性核素钷的分析技术、测量程序及数据处理方法等,开展广泛样品实验,验证监测方法的适用范围、分析程序、数据处理方法、不确定度评定等技术内容。经广泛征求意见后进一步修改,形成适合海南省情、科学实用、符合海南省生态环境监测技术要求的新标准,根据标准研制进度,推动《海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》由验证到发布的全过程。

(三) **起草单位:** 海南省辐射环境监测站

(四) **单位地址:** 海口市美兰区白驹大道106号

(五) **标准起草人:**

表1 标准起草人

序号	姓名	单位	职务	职称	任务分工	联系方式
1	周云	海南省辐射环境监测站	分析测试室主任	高级工程师	项目负责人,负责整个项目的设计、文本及编制说明编写等内容	18976340626
2	毕娟娟	海南省辐射环境监测站	专业技术人员	工程师	方法开发、条件优化、数据整理、组织方法验证	15008971301
3	谢东海	海南省辐射环	海南省辐射	正高级	技术负责	18976095950

		境监测站	环境监测站 站长	工程师		
4	余海涛	海南省辐射环 境监测站	专业技术人 员	助理工 程师	采样、文本编制 说明编写	13518059310
5	孙璇	海南省辐射环 境监测站	专业技术人 员	/	方法开发、条件 优化、数据文本 整理	15873860296
6	甘立广	海南省辐射环 境监测站	专业技术人 员	/	条件优化、数据 文本整理	15799031765
7	李智伟	海南省辐射环 境监测站	专业技术人 员	助理工 程师	数据文本整理	18289372865
8	王鑫	海南省辐射环 境监测站	海南省辐射 环境监测站 副站长	正高级 工程师	技术指导	13876893621

(六) 参与起草单位：无

二、编制情况

(一) 编制标准的必要性和意义及背景

1. 放射性核素钚的危害

1.1 钚的基本性质

钚 (Pu) 原子序数为 94，有 20 种同位素，质量数在 228 到 247 这个区间。在这些同位素里，除了 ^{244}Pu 和 ^{239}Pu 有少量天然存在，其它全由人类核活动产生。近现代以来，在人类大规模的核活动影响下，环境中累积了大量的钚同位素，因为各同位素半衰期长短不一，目前在环境中普遍存在的都是半衰期较长的钚同位素，最常见的是 ^{238}Pu (半衰期 87.7 年)、 ^{239}Pu (半衰期 24110 年)、 ^{240}Pu (半衰期 6561 年) 和 ^{241}Pu (半衰期 14.35 年)，其中除 ^{241}Pu 发生 β 放射性衰变外， ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 均发生 α 放射性衰变。因此这些长半衰期的钚同位素也是在放射性环境相关研究里特别受关注的核素。钚的衰变链见图 1。

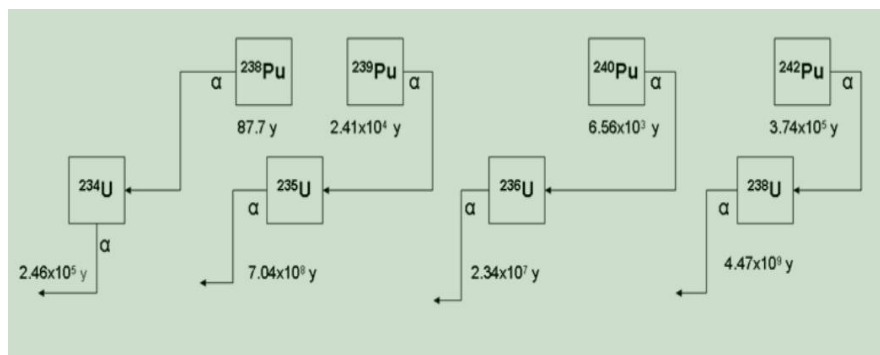


图 1 钚的主要同位素的衰变链

钚的临界质量小、裂变产能高，常用于核武器制造及核反应堆燃料。它能形成可溶性和难溶性化合物，在水溶液中有五种氧化还原态，以 Pu(IV)最稳定，溶液中的钚离子通常以 Pu(III)、Pu(IV)、Pu(V)和 Pu(VI)四种氧化态存在，在适当条件下均可制备并保持稳定。钚的化学性质随氧化态变化而显著不同：低氧化态离子（III 和 IV 价）在酸性环境中更稳定，而 Pu(VI)则在碱性介质中更为稳定。其中 Pu(IV)是研究最深入且最稳定的氧化态，其次是 Pu(III)和 Pu(VI)。在非络合性强酸环境（如高氯酸或三氟甲磺酸溶液）中，Pu(III)和 Pu(IV)均以简单水合离子形式存在（ $\text{Pu}^{3+}(\text{aq})$ 或 $\text{Pu}^{4+}(\text{aq})$ ）。而 Pu(V)和 Pu(VI)阳离子因电荷密度过高，在水溶液中会立即水解形成双氧阳离子（ PuO^{2+} 和 PuO_2^{2+} ），通常称为钚酰离子。

在海洋环境中钚主要以 Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 、 PuO_2^+ 、 PuO_2^{2+} 存在，不同形态性质差异大，其氧化态受 pH、Eh 和有机悬浮物含量影响，还能形成多种络合物。

钚离子的配位化学是一种特殊的"硬"路易斯酸。弱路易斯碱，如硫化氢，与钚生成弱络合物，强路易斯碱，如碳酸盐、氟化物和正磷酸盐形成非常稳定的络合物。钚离子具有较大的离子半径，因此形成了具有高配位数(8-14)的配合物。对于给定的配体，配合物的强度和离子水解的易感性随着有效电荷的减小而减小：



1.2 钚的毒性

大部分钚的同位素（如 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 等）在放射性同位素毒性分组中属于极毒组核素。大多数形式的钚都会释放出 α 粒子，这些颗粒在体外危害不大，但吸入后会造成很大的破坏。当钚颗粒被吸入时，它们会滞留在肺组织中。 α 颗

粒可以杀死肺细胞，从而导致肺部疤痕，导致进一步的肺部疾病和癌症。钚可通过肺部进入血液并转移至肾脏，导致血液与肾脏暴露于 α 粒子。一旦钚进入体内循环，便会在骨骼、肝脏和脾脏中富集，使这些器官持续受到 α 粒子的照射。

1.3 钚的来源

根据联合国原子辐射效应科学委员会（UNSCEAR）提交的报告及科学附件中的数据显示，核活动释放到环境中的钚总量远超预期，其中大气核试验总沉降量估算为 ^{238}Pu $3.3\times 10^{14}\text{Bq}$ 、 ^{239}Pu $7.4\times 10^{15}\text{Bq}$ 、 ^{240}Pu $5.2\times 10^{15}\text{Bq}$ 、 ^{241}Pu $1.7\times 10^{18}\text{Bq}$ 和 ^{242}Pu $1.6\times 10^{13}\text{Bq}$ 。

当前环境中钚的主要来源分为两个方面，一是全球性来源，在1945年至1980年间，全球共进行了543次大气核武器试验（总当量为440百万吨），其中最密集的时期是1952年至1958年和1961年至1962年核武器试验释放。二是本地性来源，主要为核事故(如1979年的三里岛；1986年的切尔诺贝利；2011年的福岛等)和核后处理设施/核电厂的排放。据报道，已经有超过 10^{16}Bq 的 $^{239+240}\text{Pu}$ 被释放到环境中。

自1945年首次大气核武器试验以来，钚在海洋环境中已经普遍存在。受海洋过程如洋流、沉积、再悬浮和生物吸收等影响，海洋环境中的钚浓度不断发生变化。在海洋环境中研究最频繁的钚同位素是 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Pu 和 ^{242}Pu ，其中 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 在海洋环境中最为丰富。

2. 国内外相关分析方法研究

2.1 钚的测量技术

在痕量钚的测定方面，存在多种适用于不同样品类型的分析方法，但由于各技术原理和适用范围存在差异，直接进行方法间的比较具有一定难度。 α 能谱法能够提供完整的钚 α 射线同位素信息，包括 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 。此外，常用的放射性示踪剂如 ^{242}Pu 和 ^{236}Pu 也可在同一能谱中被直接识别和测定。尽管 ^{241}Pu 的 β 射线无法通过 α 能谱法直接检测，但通过液闪谱仪(liquid scintillation counting, LSC)对样品进行简单处理后即可实现测定。然而，标准 α 能谱技术目前尚无法有效区分 ^{239}Pu 与 ^{240}Pu 之间的谱峰重叠问题。

作为一种放射性测量技术， α 能谱法特别适用于高比活度钚核素的测定，尤其对 ^{238}Pu 具有较高的检测灵敏度。鉴于其高灵敏度、良好的选择性以及适用于多通道仪器进行高通量常规分析的成本优势，该方法已成为钚同位素常规分析的

首选手段。

虽然 γ 能谱的方法操作简单易行，不需要复杂的放射化学分析程序。但是 ^{239}Pu 发射的 γ 射线（ $E=12.975\text{keV}$ ，发射几率 $P=0.0341\%$ ）能量低且发射几率很低，因此该方法并不广泛采用。

当需要更高分辨率或灵敏度时，质谱技术则展现出一定的优势。近年来，电感耦合等离子体质谱（inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS）已发展成为测定钚同位素及其 $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ 同位素比值的重要技术。过去十年中，多项研究对 α 能谱法与 ICP-MS 进行了对比评估。典型四极杆 ICP-MS 对 ^{240}Pu 的检测限为 10–100 fg/mL，其灵敏度范围与 α 能谱法相当（当 1 mL 样品溶液中浓缩 0.1–1 mBqPu 时）。这表明标准 ICP-MS 仅在测定半衰期超过 1000–10000 年的核素时具有更高的灵敏度。总体而言，四极杆 ICP-MS 对 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的灵敏度通常并不优于 α 能谱法，其主要优势在于能够准确测定 $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ 比值。此外，短寿命的 ^{238}Pu 只能通过 α 能谱法测定，说明两种技术在应用上具有互补性而非替代性。

近年来，ICP-MS 因其检出限低，测量时间和操作简单等优点已成为快速测定钚浓度和同位素比值的最常用的手段。然而，基质效应已成为一个难以解决的问题，同时因为该仪器昂贵，检测成本高，尚未普及。

液体闪烁计数(LSC)由于其能量分辨率较差，无法与 α 谱仪相抗衡。如今，随着 LSC 探测器的改进， ^{238}Pu 和 $^{239+240}\text{Pu}$ 的区分是可行的。与 α 谱仪相反，LSC 已被证明可用于 ^{241}Pu 的测定。但也存在一些问题，如用 Pu 电镀一些污染物(即 Fe、Pt)，会产生猝灭效应，降低检测效率，引起 α 和 β 谱线的偏移和 α/β 甄别错误。此外，LSC 结果取决于 α 谱仪给出的化学回收率且仪器效率确定更为复杂。

目前普遍采用的是 α 能谱法，即经过对钚的浓集、分离、纯化等步骤后，制定钚的 α 源，在 α 谱仪中测量钚的 α 射线的发射率，测得钚的活度浓度，因 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的 α 粒子能量比较接近，在 α 谱仪测量中难以区分开，测得的最终结果为 $^{239+240}\text{Pu}$ 的活度浓度。

2.2 钚的分离纯化方法研究

在对钚进行测量之前，通常需要一个前处理的过程，以便从基质中将钚分离出来以满足钚的测量要求。目前常用的前处理手段有共沉淀法、液液萃取法、离子交换法、萃取色谱法等。萃取色谱法（extraction chromatography, EC），又称为固态萃取与反相分配色谱法。其基本原理为：将液态萃取剂吸附于惰性固体

支撑材料的表面。与溶剂萃取和离子交换相比，EC 技术具有以下几方面显著优势：

高效传质：萃取过程主要发生在表层薄膜区域，相较于离子交换剂，能够实现试剂的充分接触，具备快速的传质动力学特性。

高分离效率：基于色谱技术的特性，其分离效率明显高于传统批处理的液液萃取工艺。

低试剂消耗：在试剂与化学品的消耗量方面，低于离子交换或液液色谱技术。

环境友好：产生的危险废弃物数量更少。

在过去几十年里，由于萃取色谱法具有短的样品处理时间、小的酸试剂用量、高选择性和高回收率，因此在铀的放射化学分离和纯化中引起了广泛关注。

样品溶液中的铀呈现多种价态，即 Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 、 PuO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 和 PuO_3^{5-} 。铀（IV）与 NO_3^- 或 Cl^- 容易形成稳定的阴离子复合物，这是在阴离子交换树脂或萃取色谱法上分离铀的基础。因此，在加载柱之前需要将铀调整为铀（IV）。最常用的方法是使用氧化剂（如 NaNO_2 、 IO_3^- 等）进行一步价态调整。值得注意的是，由于环境样品中铀的超痕量，常规实验条件下铀（VI）可能不会完全还原为铀（IV），未转化的铀（VI）部分将在分离过程中丢失。因此，最合适的方法是用还原剂（如 I^- 和 Fe^{2+} ）将铀还原为铀（III），然后使用氧化剂将生成的铀（III）氧化为铀（IV）。

国内外已经开发出多种萃取色层树脂，如 TEVA、UTEVA 等，具有较大的负载能力和良好的质量传递性能，在样品分离过程中广泛应用。TEVA 树脂是一种季铵盐，固定相为三烷基甲基氯化铵，其结构式为 $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{Cl}$ ($n=8-10$)，通常用于 Np 和 Pu 的分离，最佳吸附体系为 $2\sim 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸。使用 TEVA 树脂在真空箱中预浓缩 Pu，铀的去污因子（DF）可达到超过 1×10^4 ，钍和镅的 DF 则超过 1×10^3 。

TEVA 树脂对 Pu(IV) 具有卓越的色谱保留性能：在 6M HNO_3 体系中，与分配系数直接相关的树脂容量因子 (k_0) 超过 10^4 ，明显优于其他锕系元素。自 1995 年 Horwitz 首次报道以来，TEVA 树脂在铀分析领域得到了广泛应用。Jernström 采用 2M 硫氰酸铵/0.1M 甲酸混合溶液进行上样与淋洗，实现了 TEVA 树脂对 Pu(III) 与 Am(III) 的定量吸附（吸附率达 98.5 - 99.1%），随后使用 0.25M 盐酸完成对 Pu(III) 的定量洗脱；Am(III) 在相同体系中呈现出同等的吸附效率，也可通

过 0.25M 盐酸进行洗脱。Varga 等将 CaF_2 共沉淀与 TEVA 树脂联用，处理 1 - 5g 环境样品，通过 NaNO_3 调节 Pu(IV)的氧化态，以 3M HNO_3 上样、6M HCl 淋洗、0.1M HNO_3 /0.1M HF 反萃，整个过程中 α 源制备的回收率达到 72 - 93%，铀去污因子 $\geq 10^5$ ，满足 ICP - MS 检测需求。Chamizo 团队采用 TEVA 色谱直接测定环境样品中的钚（无需预富集），以 3M HNO_3 / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 上样、6M HCl 淋洗、0.5M HCl 反萃，虽然钚回收率（ $\geq 60\%$ ）与铀去污因子（ ≥ 100 ）略低于前一种方法（可能是由于缺乏选择性预富集），但仍具有一定的实用价值。

阴离子交换树脂由于购买成本低，也是一种吸引人的方法，并且与萃取树脂相比，它们对基质元素具有较强的耐受性，因此广泛应用于钚的分离。常用的阴离子交换树脂有 AG-1 \times 8、Dowex-1 \times 8 等，最佳吸附系统为 8 mol·L⁻¹ 硝酸。季等人建立了一种使用 TOA 树脂分离钚的过程，并将其与阴离子交换树脂 (Dowex-1 \times 8)进行了比较，发现其去污效果稍差。

本标准主要采用 TEVA 树脂进行分离纯化钚。

2.3 钚的样品源的制备

为确保 α 放射性核素的准确测定，需将待测核素制备为厚度均匀、表面平整的薄层源（理论上为无限薄，实际厚度通常约为 10 微米）。在进行源制备之前，必须通过化学方法将钚（Pu）从样品基质中有效分离。目前， α 能谱分析中常用的源制备方法主要包括以下三种：蒸发法、稀土氟化物微共沉淀法以及电沉积法。

蒸发法要求将溶液滴加至不锈钢或铂盘表面，并通过蒸发过程形成均匀覆盖层（可添加润湿剂以改善铺展性）。然而，该方法所制备的 α 源常存在附着不牢固、分布不均等问题。另一种方法是采用稀土氟化物（如 NdF_3 ）对锕系元素进行微共沉淀，随后通过孔径为 0.1–0.2 微米的光滑滤膜进行过滤，从而获得高质量的 α 源。

电沉积法是通过电化学手段，将锕系元素从电解质溶液中定量沉积至抛光金属阴极（如不锈钢或铂）表面。阳极通常采用铂丝或铂网，并常通过旋转装置搅拌电解液以提高沉积效率。电解质种类多样，常见的包括硫酸盐、草酸盐及醋酸盐缓冲液等。沉积过程主要受电解电位或偏压控制，但该方法本身不具备选择性。典型的操作条件为恒定电流密度（0.5–1 A/cm²）和低电压（<10 V），持续时间约为两小时。

在实际 α 能谱分析中，后两种方法（微共沉淀法与电沉积法）通常为首选技术。本标准采用电沉积法制备 α 样品源。

3. 相关生态环境标准和生态环境监测需求

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国放射性污染防治法》和《中华人民共和国核安全法》，开展生态环境质量监测尤其是放射性核素监测，并不断完善和规范环境样品中放射性核素的监测方法，是生态环境管理与决策重要组成部分。

我国生态环境部门十分重视核设施排放进入环境中的放射性核素钚的监测，在 2021 年发布的《辐射环境监测技术规范》（HJ 61-2021）中已明确将 $^{239+240}\text{Pu}$ 纳入核动力厂、中低放射性废物处置场、核燃料后处理设施等核设施的监督性监测方案中。

此外，为应对突发的核事件，及时开展核应急工作，特别是对于海南这种海洋面积大省，海洋核应急下的海水中 $^{239+240}\text{Pu}$ 的监测十分必要，如日本福岛核事故后，其排放入海洋环境的核污染水中含有 64 种放射性核素，备受关注的核素包括：氚、碳-14、钴-60、铯-134、铯-137、锶-125、钇-106、碘-129、锔-90 以及铀和超铀的同位素，包括 Np、Pu、Am 和 Cm 的同位素等核素。基于以上原因，为加强环境质量管理，监测核试验、核电站及其它核设施对环境可能造成的污染，积极应对突发核事件，不断提高海水样品中钚的测量水平对开展环境监测工作和核事故应急监测工作具有十分重要的意义。

海南省位于中国最南端，北以琼州海峡与广东省划界，西隔北部湾与越南相对，东面和南面在南海与菲律宾、文莱、印度尼西亚和马来西亚为邻。

海南省的行政区域包括海南岛、西沙群岛、中沙群岛、南沙群岛的岛礁及其海域，是全国面积最大的省。其中陆地(主要包括海南岛和西沙、中沙、南沙群岛)总面积 3.54 万平方千米，海洋面积约 200 万平方千米。

海南岛周边海域海水中的 $^{239+240}\text{Pu}$ 的范围大约为 $1.59 \times 10^{-6} \sim 1.57 \times 10^{-5} \text{Bq/L}$ ，但是我国生态环境部门没有海水中钚的监测数据，仅有少量研究文献中能查到相关数据，核电厂周边等公众比较关注的地区也没有历史数据。目前全国没有海水中钚的地方标准。海南省也缺乏海水中钚的地方标准。

因此，开展海水中钚的监测方法研究十分必要。编制本监测方法，可更有针对性对复杂的海水体系中的钚进行监测，提高生态环境质量监测技术水平，提升环境趋势研判能力，监测放射性核素钚在海水中的水平及其变化规律。

（二）编制过程简介

1. 成立标准编制组

2024年9月，海南省辐射环境监测站在接到《海南省市场监督管理局关于下达海南2024年第三批地方标准制修订项目计划的通知》中《海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》（项目计划号：2024-Z047）的海南省地方标准立项通知后，立即成立标准编制组，成员由海南省辐射环境监测站的2名正高级工程师、1名高级工程师等从事辐射环境监测和检验检测工作相关的：周云、毕娟娟、谢东海、余海涛、王鑫、孙璇、甘立广、李智伟8位起草人组成，为保质保量顺利完成标准编写创造了条件。

2. 标准起草情况

经资料收集，文献调研、编制组制定了标准实施方案，并对起草组相关人员进行了分工，任务落实到人。按《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）、《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）有关要求，开展分析方法研究工作。

3. 开展实验，确定方法的主要研究内容和技术路线

2024年10月-2025年3月，开展了海水中铀分析的条件实验，选出合适的分离方法和测量方式，采集我省海域的海水，依据标准草案对海水中的铀的分析测定，对方法进行了适用性验证，确定了样品分析量。

4. 开展实验室内、实验室间验证实验

2025年4月-2025年8月，采集了我省海域的实际样品，组织六家实验室，针对方法的特性指标进行了方法验证工作，编写了方法验证方案，依据方案开展验证实验，最后编制《海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》方法验证报告，开展方法验证采样、实验室内验证实验、实验室间验证实验见图2-1~图2-8，方法验证报告见附件1。



图 2-1. 2025 年上半年海水采集现场



图 2-2. 2025 年下半年海水采集现场



图 2-3. 甘肃省核与辐射安全中心实验人员在
 进行海水中钷的前处理实验



图 2-4. 福建省辐射环境监督站实验人员在进
 行海水中钷的前处理实验

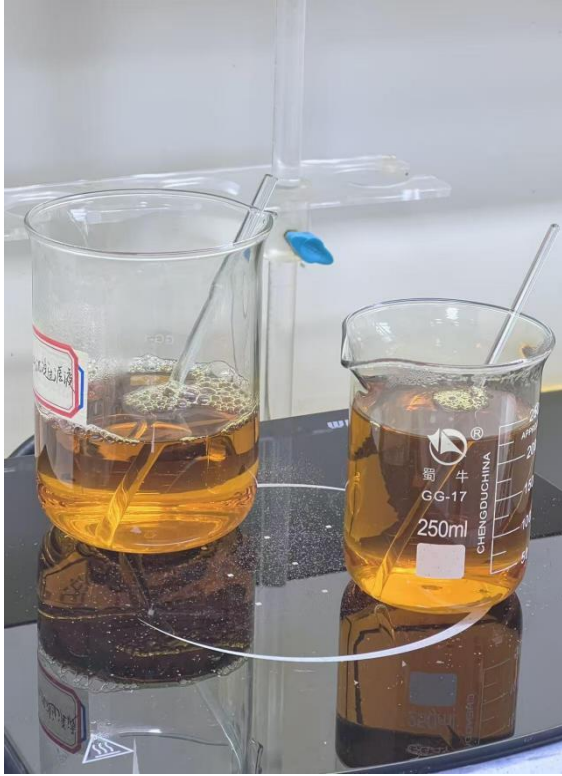


图 2-5. 沉淀溶解后的含钷样品溶液

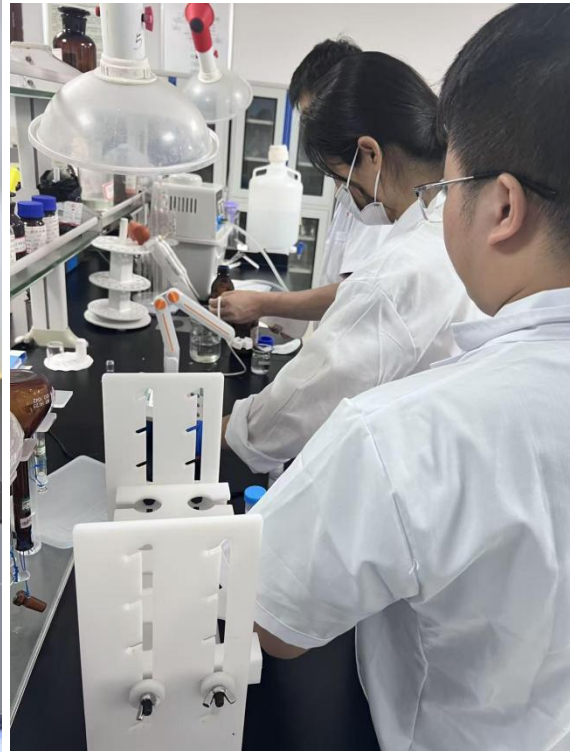


图 2-6. 广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心实验人员在进行电沉积前准备工作



图 2-7. 上海市辐射环境安全技术中心实验人员将制备好的含钷电镀源放入 α 能谱仪中进行测量



图 2-8. 重庆市辐射环境监督站实验人员进行最终样品结果的分析计算

5. 编写标准文本和编制说明

2025 年 8 月，在前期工作的基础上，完成了《海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法（征求意见稿）》标准文本的编制，并编写《海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法（征求意见稿）》编制说明。

6. 公开征求意见

征求意见情况：2025 年 9 月，由起草单位牵头负责通过发函、召开专家评审会议等方式公开征求意见。

2025 年 9 月 9 日，海南省辐射环境监测站发布关于公开征求《海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》（征求意见稿）地方标准意见的函，向生态环境部辐射环境监测技术中心、国家海洋环境监测中心、生态环境部核与辐射安全中心、海南省疾病预防控制中心、海南核电有限公司、华能海南昌江核电有限公司、昌江黎族自治县核应急管理中心、儋州市核应急管理中心、海口市生态环境监测站、三亚市生态环境监测站、海南省生态环境地质调查院、海南省地质测试研究中心、海南大学、海南师范大学、海口海关技术中心、中国人民解放军 91869

部队、中国人民解放军 91515 部队等有关部门征求意见。征求意见截止日期为 2025 年 9 月 15 日。

2025 年 9 月，编制组收到回函后对回复意见进行了汇总，对重要的技术性修改建议或意见进行了认真考虑和修改，部分意见予以采纳，未采纳意见在征求意见汇总表（见附件 2）中给予了说明和解释。编制组共收到征求意见数目：9 条；采纳 9 条，占 100%。

海南省辐射环境监测站

海南省辐射环境监测站 关于征求海南省地方标准 《海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪 法（征求意见稿）》意见的函

各有关单位：

根据《海南省市场监督管理局关于下达海南省 2024 年第三批地方标准制修订项目计划的通知》，为进一步规范我省辐射环境监测工作，我站编制了海南省地方标准《海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法（征求意见稿）》，现公开征求意见。

各科研院所、大专院校、检测机构、企事业单位和个人均可提出意见和建议。有关意见请书面反馈我站，电子版材料请同时发至联系人邮箱。征求意见截止时间 2025 年 9 月 15 日。

联系人：海南省辐射环境监测站 周云
地 址：海口市美兰区白驹大道 106 号
邮 编：571126
邮 箱：zhouyun1@hainan.gov.cn
电 话：（0898）65221387

附件：1. 征求意见单位名单

2. 海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法（征求意见稿）
3. 海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法（征求意见稿）编制说明
4. 征求意见反馈单



海南省辐射环境监测站办公室 2025 年 9 月 9 日印发

- 1 -

- 2 -

7. 组织专家召开专家审查会

2025 年 9 月 13 日，海南省辐射环境监测站组织召开了本项目的征求意见稿审查会。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，并提出一下修改意见和建议：

海南省辐射环境监测站

海南省辐射环境监测站 关于召开海南地方标准《海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 能谱法》征求意见稿 专家审查会议的通知

各位专家：

为做好海南地方标准《海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 能谱法》编制工作，根据海南省地方标准制定工作规范要求，我站定于2025年9月13日召开海南省地方标准《海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 能谱法》专家审查会议，请各位专家届时参会。具体事项安排如下：

一、会议时间

2025年9月13日上午9:00-12:00。

二、会议地点

远程视频会议（腾讯视频会议）

三、邀请专家

赵永明 高工 生态环境部
廖燕庆 教高 广西壮族自治区辐射环境监督站
周睿东 正高 广东省环境辐射监测与应急响应技术中心
张瑜 高工 生态环境部辐射环境技术中心

向元益 教高 生态环境部辐射环境技术中心
王利华 高工 江苏省核与辐射安全监督管理中心
王家玥 高工 广东省环境辐射监测与应急响应技术中心
张华云 高工 原海南省质量技术监督标准与信息所



海南省辐射环境监测站办公室

2025年9月12日印发

- 1 -

- 2 -

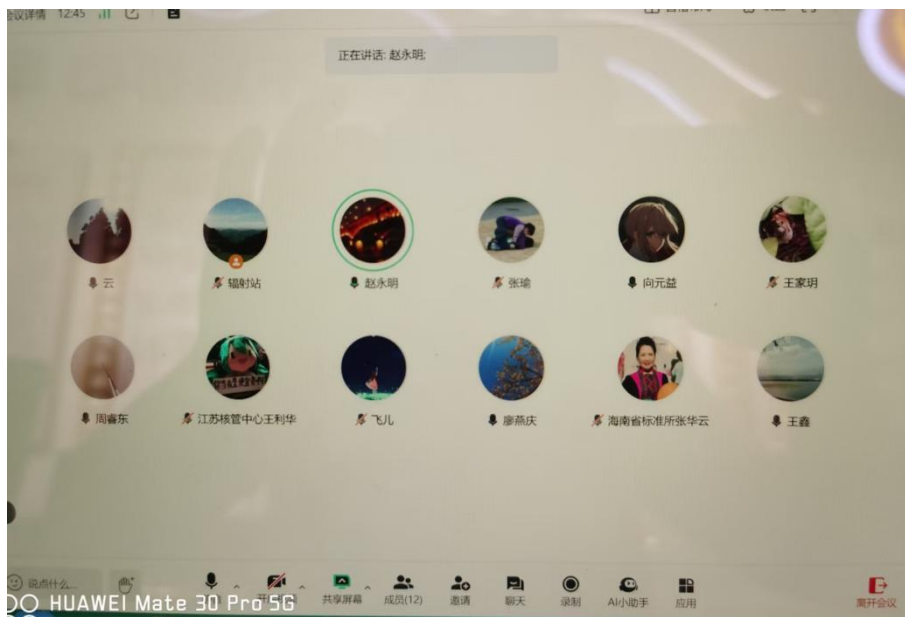


图 2-9. 组织专家线上召开征求意见稿审查会

表2 海南省地方标准技术审查《海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》意见汇总处理表

序号	标准章条编号	原文	建议修改意见内容	提出单位及专家	处理意见
1	编制说明	《海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》（征求意见稿）编制说明	《海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》（送审稿）编制说明	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳，已修改
2	（一）标准名称	（一）标准名称：《海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》	（一）标准名称：海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳，已修改
3	编制情况 （一）编制标准的必要性和意义及背景	缺乏省内外海水中铀的基本情况、背景和地方标准现状等	应补充省内外海洋分布情况、规模等，特别是海南海洋的海水中铀的基本情况、背景和地方标准制定的必要性和意义等内容，如最后强调目前缺乏《海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》海南省地方标准，因此，开展海水中铀的监测方法研究并制定海南省地方标准具有十分重要性和必要性等。	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳，已补充
4	编制过程简介	2024年，海南省辐射环境监测站收到《海水中铀的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法》研究任务后，立即成立标准编制组，成员有：周云、毕娟娟、谢东海、余海涛、王鑫、孙璇、甘立广、李智伟。 标准起草情况： 经资料收集，文献调研、编制组制	2024年9月，海南省辐射环境监测站在接到《海南省市场监督管理局关于下达海南2024年第三批地方标准制修订项目计划的通知》中《海水中铀的测定萃取色层-低本底 α 谱仪法》(项目计划号：2024-Z047)的海南省地方标准立项通知后，立即成立标准编制组，成员由海南省辐射环境监测站的2名正高级工程师、1名高级工程师等从事辐射环境监测和检验检测等相关的：周云、毕娟娟、谢东海、余海涛、王鑫、	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳，已修改

		定了标准实施方案.....	孙璇、甘立广、李智伟 8 位起草人组成，为保质保量顺利完成标准编写创造了条件。 标准起草情况： 经资料收集，文献调研、编制组制定了标准实施方案，并对起草组相关人员进行了分工，任务落实到人。		
5		缺乏： 2024 年 10 月-2025 年月期间开展海水中钷分析的条件实验；采集我省海域的实际样品，组织六家实验室，针对方法的特性指标进行了方法验证工作等的地点、照片和佐证材料等。	补充： 1、2024 年 10 月-2025 年月期间开展海水中钷分析的条件实验地点、照片和佐证材料等； 2、采集我省海域的实际样品，组织六家实验室，针对方法的特性指标进行了方法验证工作等的地点、照片和佐证材料等。	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳，已补充
6		征求意见情况：2025 年 9 月，由起草单位牵头负责通过发函、召开专家评审会议等方式公开征求意见。	根据《地方标准制修订工作规范》（DB46/T 74-2021）第 7 章征求意见和《海南省地方标准管理办法》等要求，应通过网络、函件和会议等形式开展征求意见工作，但是在编制说明中没有看到相关描述时间、地点、专家的照片和佐证材料等，召开征求意见会议文件函件资料、参加会议专家的人员名单及时间地点等的照片和佐证材料。	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳，已补充
7		缺乏：《地方标准征求意见汇总处理表》	补充：《地方标准征求意见汇总处理表》（见《地方标准制修订工作规范》(DB46/T 74-2021)附录 E，表 E.2）	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳，已补充

8	(三)制定标准的原则和依据,与现行法律法规、标准的关系	2. 适用范围和主要技术内容与(三)制定标准的原则和依据,与现行法律法规、标准的关系不符,建议调整。	将”2. 适用范围和主要技术内容”调整到(四)主要条款的说明,主要技术指标、参数、试验验证的论述	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	已调整至(四)主要条款的说明,主要技术指标、参数、试验验证的论述中
9		补充:制定标准的原则和依据	补充完善: 制定标准的原则(1)科学性原则(2)可操作性原则(3)适用性原则(4)系统性原则(5)参与性(6)可评估性(7)可持续性,并予以描述。	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳,已补充
10		调整“3. 技术路线”	将“3. 技术路线”调整到“3. 方法研究过程”并与其融合	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳,已整合
11	(四)主要条款的说明,主要技术指标、参数、试验验证的论述	海南省海域海水中成分,有没有做分析。	查找相关资料,进行论述	广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心 周睿东	采纳,查找了海南省海域海水中的主要的元素含量,进行了相关的论述
12	ICS 国际标准分类号 CCS 中国标准分类号	ICS 13.060.30 Z60	ICS13.020 Z 10 ICS 07.060 Z 10	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳,已归07.060并在标准文本中修改

			(如果标准侧重检测技术方法就归到 07.060, 如果是侧重污水排放控制就不用改)		
13		本标准包括了前言、适用范围、规范性引用文件、方法原理、试剂和耗材、仪器和设备、仪器的刻度、样品采集、分析程序、空白实验、结果的处理、质量控制和标准附录。	本文件规定了海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法的方法原理、试剂和材料、仪器和设备、仪器的刻度、样品、分析步骤、空白实验、结果的处理、准确度、质量保证和质量控制、废物处理和注意事项等技术内容。本文件适用于海水中钷的测定萃取色层-低本底 α 谱仪法的测定。	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳, 已在标准文本中修改
14		海水中钷的测定 萃取色层 低本底 α 谱仪法	海水中钷的测定 萃取色层 低本底 α 谱仪法送审稿	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳, 已在标准文本修改
15	适用范围	适用范围需修改	适用范围表述修改	生态环境部辐射环境监测技术中心 向元益 广西壮族自治区辐射环境监督管理中心 廖燕庆	采纳, 已对范围进行修改, 定义了对钷的 α 核素进行测量。
16	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。 本标准规定了海水中放射性核素钷-(239+240)的监测方法。	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、广	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳, 已修改

	<p>本标准主要技术内容如下： ——引入钷-242 示踪剂全程校正钷-(239+240) 化学回收率； ——确定对钷选择性最高的不锈钢片为电镀材料； ——采用α能谱仪对钷不同能谱计数测量； ——采用共沉淀, 萃取色层法样品前处理方式； ——对空白实验及质量控制提出了明确要求； ——多项附录详细阐述了监测技术要点。本标准按照 GB/T 1.1-2020 给出的规则起草。</p> <p>本标准由海南省生态环境厅提出并归口。</p> <p>本标准起草单位: 海南省辐射环境监测站。</p> <p>本标准主要起草人: 周云, 毕娟娟, 谢东海, 余海涛, 孙璇, 甘立广, 李智伟, 王鑫。</p>	<p>东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心、广西壮族自治区辐射环境监督站、重庆市辐射环境监督站、福建省辐射环境监督站、上海市辐射环境安全技术中心、甘肃省核与辐射安全中心。</p> <p>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。</p>		
--	---	--	--	--

17	1 范围	<p>本标准规定了海水中放射性核素钷-(239+240)的监测方法。</p> <p>本标准适用于海水介质。</p> <p>本标准方法以 200 L 的样品量进行时,海水中放射性核素钷-(239+240)活度浓度探测下限可达 1×10^{-7} Bq/L。</p>	<p>本文件规定了海水中钷的测定萃取色层-低本底α谱仪法的方法原理、试剂和材料、仪器和设备、仪器的刻度、样品采集、分析程序、空白实验、结果的处理、准确度、质量保证和质量控制、废物处理和注意事项等方法和要求。</p> <p>本文件适用于海水中钷的测定萃取色层-低本底α谱仪法的方法。</p> <p>本文件方法以 200 L 的样品量进行时,海水中放射性核素钷-(239+240)活度浓度探测下限可达 1×10^{-7} Bq/L。</p>	<p>海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云 生态环境部辐射环境监测技术中心 向元益 生态环境部 赵永明</p>	<p>采纳,已在标准文本进行修改</p>
18	2 规范性引用文件	<p>下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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。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。</p> <p>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</p> <p>HY/T 235-2018 海洋环境放射性核素监测技术规程</p> <p>HJ/T 814-2016 水和土壤样品中钷的放射化学分析方法</p>	<p>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。</p> <p>GB 8999 电离辐射监测质量保证通用要求(文本中引用该标准,所以要补充)</p> <p>GB/T 16141 放射性核素的α能谱分析方法</p> <p>HJ 61 辐射环境监测技术规范</p> <p>注:文本中没有引用下列标准,所以要删除,增加到参考文献中。</p> <p>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</p> <p>HJ 814-2016 水和土壤样品中钷的放射化学分析方法</p>	<p>生态环境部辐射环境监测技术中心 张瑜</p> <p>海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云</p> <p>江苏省核与辐射安全监督中心 王利华</p>	<p>采纳,已在标准文本进行修改</p>

		HJ 61 辐射环境监测技术规范 GB/T 16141 放射性核素的 α 能谱分析方法	HY/T 235-2018 海洋环境放射性核素监测技术规程		
19	3 方法原理	方法原理过于简单口语化	建议重新编写	广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心 王家玥 生态环境部辐射环境监测技术中心 张瑜 广西壮族自治区辐射环境监督管理中心 廖燕庆 江苏省核与辐射安全监督中心 王利华	采纳，已在标准文本进行修改
20	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 氢氧化钠:含量不低于 99.0%。 4.25 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: $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{Cl}$ ($n=8-10$), 粒径为 $100\sim 150\ \mu\text{m}$ 。 4.2 钷 -242 (钷-236) 有歧义	4.1 氢氧化钠: 含量不低于 99.0%。 4.25 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: $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{Cl}$ ($n=8-10$), 粒径为 $100\sim 150\ \mu\text{m}$ 。 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。 补充详细的不是市售的试剂的配置方法。	生态环境部辐射环境监测技术中心 张瑜 广西壮族自治区辐射环境监督管理中心 廖燕庆 海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳, 已在标准文本进行补充
		标准物质不要对不确定度进行限制, 可能会涉及不公平竞争。	删除不确定度要求	江苏省核与辐射安全监督中心 王利华 广西壮族自治区辐射环境监督管理中心 廖燕庆	采纳, 已在标准文本进行修改

		不锈钢片规格建议放到仪器设备部分	不锈钢片放到仪器设备中	江苏省核与辐射安全监督中心 王利华	采纳，已在标准文本进行修改
21	5 仪器和设备	仪器满足要求即可，不能用最高转速去限制仪器设备的性能	5.3 电动搅拌器：25 W~60 W，最高转速 2000 r/min。 5.7 离心机：最高转速 4000r/min，容量 250ml*4	江苏省核与辐射安全监督中心 王利华 海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳，已在标准文本进行修改
22	6 仪器的刻度	低本底 α 能谱仪能量及效率刻度方法，按照 GB/T 16141 中的规定。	低本底 α 能谱仪能量及效率刻度方法，按照 GB/T 16141 中的规定执行。	生态环境部辐射环境监测技术中心 张瑜	采纳，已在标准文本进行修改
23	7.1 采集和保存	按照 HJ 61 中相关规定进行样品的采集和保存。	按照 HJ 61 中相关规定进行样品的采集和保存。		采纳，已在标准文本进行修改
24	7.2 样品的前处理	7.2.1 取 200 L 海水置于塑料桶中，加入 1 mL 钷-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。7.2.2 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	样品的前处理按照以下方法进行： ——取 200 L 海水置于塑料桶中，加入 1 mL 钷-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； ——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	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳，已修改，为是整个文本的列项号保持一致，用 a) 这个类型的列项号进行了修改。

		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。7.2.3 用 20 mL 浓硝酸 (4.2) 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 8.1 步骤分离纯化。	(转速 3000 r/min), 弃去上清液; ——用 20 mL 浓硝酸 (4.2) 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 8.1 步骤分离纯化。		
25	7.2 样品前处理和分离步骤	样品前处理和分离步骤均为分析步骤, 建议整合。	建议将样品前处理和分离步骤整合在分析步骤中	生态环境部辐射环境监测技术中心 向元益	采纳, 已修改
26	附录 A、附录 B、附录 C、附录 D	标准文本中未按顺序提及	标准文本中应按照顺序提及	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云	采纳, 已按文本提及顺序在标准文本中修改
27	参考文献	补充: 参考文献	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] HJ 814-2016 水和土壤样品中钷的放射化学分析方法 [3] HY/T 235-2018 海洋环境放射性核素监测技术规程 引用文献有的正文里没提到, 如海洋 HY 标准	海南省综合标准化技术委员会委员、省农业标准化技术委员会 张华云 江苏省核与辐射安全监督管理中心 王利华	采纳, 已将其放置在标准文本参考文献中

28	探测下限	探测下限在编制说明中不要放在参考文献中	建议放在验证报告的空白样品实验中进行说明。	广西壮族自治区辐射环境监督站 廖燕庆 江苏省核与辐射安全监督管理中心 王利华 生态环境部 赵永明 生态环境部辐射环境监测技术中心 向元益 生态环境部辐射环境监测技术中心 张瑜	采纳，已修改
29	不确定评定	建议删除正文和附录中涉及该部分的内容	删除正文和附录中涉及该部分的内容	广西壮族自治区辐射环境监督站 廖燕庆 江苏省核与辐射安全监督管理中心 王利华	采纳，已修改

（三）制定标准的原则和依据，与现行法律法规、标准的关系

1. 标准制定的原则

1.1 科学性

本标准参考借鉴国内外常用的前处理和仪器测量方法，针对海水样品处理过程中铀的价态调节，树脂的选择，萃取树脂条件实验，干扰与消除，不同体积水样活度浓度影响等分析测定条件逐一进行验证和调整，建立了一套海水中铀的分析方法。通过实验验证，得到样品采集、保存和分析条件，确定精密度、正确度、探测限等技术特性指标，完善质量保证和质量控制内容。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。

1.2 统一性

本标准做到标准结构、文体、术语、形式的统一。

1.3 协调性

本标准内容符合国家法律、法规，与现行相关标准相协调。

1.4 适用性

建立一套既适应当前环境保护工作需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法，具有科学合理、易于操作、可操作性强，便于实施的特点。

1.5 一致性

本标准中技术指标均来自实验室验证，并结合现行有关标准的要求确定，技术指标提出后经实践验证。

1.6 规范性

本标准严格按照 GB/T1.1《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则和 DB46/T74《地方标准制修订工作规范》进行起草，文本格式规范。

2. 与现行法律法规、标准的关系

2.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

（1）国际标准化组织 ISO 的《Water quality — Plutonium, americium, curium and neptunium — Test method using alpha spectrometry》（ISO 13167-2015），该标准采用 CMPO/TBP 树脂分离纯化铀，而后通过共沉淀或电沉积制备 α 样品源在 α 谱仪上测定。

(2) 英国和国际标准化组织共同使用的标准《Water quality — Plutonium and neptunium— Test method using ICP-MS》（BS ISO 20899:2018），采用 ICP-MS 进行钚的同位素的测量。

(3) 国际原子能组织 IAEA 标准《A Procedure for the Rapid Determination of Pu Isotopes and Am-241 in Soil and Sediment Samples by Alpha Spectrometry》，基于阴离子交换色谱法分离钚。

(4) 美国环保署标准《Rapid Radiochemical Method for Plutonium-238 and Plutonium-239/240 in Water for Environmental Remediation Following Homeland Security Events》（EPA 402- R-10-001b），该方法适用于饮用水和其他水态样品。是基于连续使用两种色谱萃取树脂，通过去除干扰性放射性核素以及基质中的其他成分来分离和纯化钚，从而为 α 光谱测定法计数准备钚的测量源。该方法利用真空辅助流动来提高分离速度。在使用萃取树脂之前，根据需要过滤水样以去除任何不溶部分，用 ^{242}Pu 示踪剂平衡，通过蒸发或 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 共沉淀浓缩。样品测试源通过 NdF_3 微沉淀制备后在 α 谱仪上进行测量。

(5) 美国测试材料协会 ASTM《Standard Test Method for Plutonium in Water》（D3865-09(2015)D3865 - 09）该方法将钚与铁作为氢氧化铁进行共沉淀，将共沉淀的钚溶解，在强酸性环境下进行阴离子交换分离，然后制备成 α 样品源在 α 谱仪上进行测量。

(6) 日本文部科学省的标准《放射能测定钚的分析方法》，该方法适用于陆地水和海水等，在水中加入铁载体后共沉淀钚，而后采用离子交换或 TOA-二甲苯萃取分离纯化钚，纯化后的钚通过电沉积方式制成 α 电镀源，在 α 谱仪上进行分析测量。

2.2 国内海水中钚-239, 240 的分析方法

国内目前海水中钚的分析方法为《海洋环境放射性核素监测技术规程》（HY235-2018）中第 7 条 海水和沉积物中钚-239,240 的测定- α 能谱法采用的是强碱性阴离子交换树脂对钚进行分离纯化，采用的电沉积制源后在 α 谱仪上测量。

目前，国内与钚的放射性化学分析相关的方法有《水和土壤样品中钚的放射化学分析方法》（HJ814—2016）和《海洋环境放射性核素监测技术规程》（HY235-2018）两项标准。现有《水和土壤样品中钚的放射化学分析方法》（HJ814—2016）前处理采用 TOA-聚三氟氯乙烯色层法吸附分离纯化钚，在 α 谱仪上进行测量。但该标准主要用于地下水、地表水和土壤中的钚的测量，不适用

于海水。经查阅相关资料，未发现该标准用海水基质进行铀的精密度和正确度验证；同时，因商业原因，该标准方法中前处理使用的树脂很难买到，且使用不同批次辐照过的 TOA-聚三氟氯乙烯树脂，质量不稳定，会影响实验过程和重复性。经实验，使用该标准方法进行海水中铀的监测化学回收率低，全程化学回收率约 20%左右，正确度和精密度差，无法实现对海水中铀的准确定量分析。

现有的《海洋环境放射性核素监测技术规程》（HY235-2018）中第 7 条 海水和沉积物中铀-239,240 的测定- α 能谱法采用的是强碱性阴离子交换树脂对铀进行分离纯化，采用的电沉积条件操作复杂。

（四）主要条款的说明，主要技术指标、参数、试验验证的论述

1. 主要条款

本标准包括了前言、适用范围、规范性引用文件、方法原理、试剂和耗材、仪器和设备、仪器的刻度、样品采集、分析程序、空白实验、结果的处理、质量控制和标准附录。其中“方法原理、分析程序”是本标准的主要技术内容。主要技术内容包括：用铀-242 示踪剂全程校正铀-239，铀-240 的化学回收率、确定对铀选择性高的 TEVA 树脂作为分离纯化材料、选用适当的氧化还原体系进行铀的分离纯化，采用 α 能谱仪对铀不同能谱计数测量、对空白实验及质量控制提出了明确要求、多项附录详细阐述了分析技术要点。

2. 主要技术指标、参数

2.1 适用范围

本标准适用于使用萃取色层树脂分离 α 谱仪测定海南省海域的海水中铀的活度浓度。

本标准采用铀-242 标准溶液作为示踪剂。

本标准分析方法的探测限取决于样品的体积、全程回收率、测量仪器的探测效率、本底计数率、测量时间等，典型条件下，探测限可达 10^{-7} Bq/L。

2.2 方法原理

本方法主要采用 α 能谱仪加铀-242 示踪剂的监测方法。

采用铀-242 同位素示踪法主要原理为：一是铀-242 属人工放射性核素，自然界几乎不存在，水体中没有它的踪迹，为绝对零状态；二是铀-242 半衰期长，不易衰变，使用寿期长，无需频繁采购；三是铀-242 发射 4.90MeV 的 α 粒子，与

钚-239, 240 发射 5.16MeV 的 α 粒子能量间隔大, 干扰小, 在 α 能谱上易分开, 不重叠。钚-242 示踪剂最大的优点在于能有效示踪钚-(239+240) 的全程损失。由于钚-242 与钚-239, 钚-240 为同位素, 化学行为相似, 在酸性条件下, 钚-242 与钚-239, 钚-240 很快同位素交换完全, 形成相对均匀溶液。 α 能谱上能同步探测到钚-242 与钚-239, 钚-240, 形成可分辨的两个不重叠 α 能谱峰。通过事先加入已知钚-242 活度, 经谱仪解谱, 分析及数据处理, 可精准推算出钚-239, 钚-240 实验过程中全程回收率, 提高结果准确性, 降低了分析不确定度。

采用 α 能谱仪测量钚核素的主要原理为: 钚的同位素 ^{238}Pu (5.50, 5.46 MeV) ^{242}Pu (4.90, 4.86 MeV) 和 ^{239}Pu (5.16, 5.14 MeV) 和 ^{240}Pu (5.17, 5.12 MeV), 可形成三个单一能峰, 即 $^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{238}Pu 和 ^{242}Pu 。 ^{242}Pu 与 ^{239}Pu , ^{240}Pu 能量相差 260KeV, 不易重叠。 α 能谱仪能同步识别出 ^{242}Pu 与 $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu 核素, 可实现对 $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu 的定性定量分析, 提高了分析结果精度, 降低了探测下限, 减少了其它干扰形成的不确定度。

基于以上原因, 本方法在通过向盐酸酸化的海水样品中加入已知活度的 ^{242}Pu 标准溶液作为示踪剂后, 先以氢氧化铁共沉淀的方法将海水中的钚载带入沉淀中, 将沉淀简单处理后, 再使用 TEVA 萃取色层柱分离和纯化钚。最后再将纯化后样品中的钚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。通过读取 α 能谱仪上 ^{242}Pu 的计数, 计算出钚的化学回收率。再通过化学回收率与 α 能谱仪上 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 的计数, 计算出海水样品中 $^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{238}Pu 的活度浓度。

2.3 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。

2.3.1 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) : 质量浓度30%。

2.3.2 氢氧化钠 (NaOH) : 含量不低于96.0%。

2.3.3 亚硝酸钠 (NaNO_2) : 含量不低于99.0%。

2.3.4 氯化铁 (FeCl_3) : 含量不低于 99.0%。

2.3.5 硝酸 (HNO_3) : 含量在65%~68.0%。

2.3.6 盐酸 (HCl) : 含量在36.0%~38.0%。

2.3.7 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) : 含量在 25%~28.0%。

2.3.8 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%。

2.3.9 硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) : 含量不低于 96.0%。

2.3.10 硫酸 (H_2SO_4) : 含量在95%~98%。

2.3.11 氯化铁 (FeCl_3) : 含量不低于99.0%。

2.3.12 盐酸羟胺: $c(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = 0.1 \text{ g/mL}$, 称取100.00 g盐酸羟胺 (2.3.1) 溶解在900 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。

2.3.13 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/L}$, 称取400.0 g氢氧化钠 (2.3.2) 溶解在500 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。

2.3.14 亚硝酸钠溶液: $c(\text{NaNO}_2) = 4 \text{ mol/L}$, 称取276.0 g亚硝酸钠 (2.3.3) 溶解在500 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。

2.3.15 氯化铁溶液: $c(\text{FeCl}_3) = 100 \text{ mg/L}$, 称取482.0 g 氯化铁 (2.3.4) 溶解在500 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。

2.3.16 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3) = 8 \text{ mol/L}$, 量取500.0 mL 硝酸 (2.3.5) 溶于400 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。

2.3.17 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3) = 3 \text{ mol/L}$, 量取187.5 mL 硝酸 (2.3.5) 溶于700 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。

2.3.18 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 10 \text{ mol/L}$, 量取833.2 mL盐酸 (2.3.6) 溶于100 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。

2.3.19 氨水溶液: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 3 \text{ mol/L}$, 量取833.2 mL氨水 (2.3.7) 溶于100 mL去离子水中, 再加去离子水稀释到1 L。

2.3.20 0.025 mol/L草酸-0.150 mol/L硝酸溶液: 称取称取0.788 g草酸 (2.3.8) 溶解在100 mL离子水中, 加2.34 mL 硝酸 (2.3.5), 再加去离子水稀释到250 mL。

2.3.21 硫酸铵+硫酸溶液配置 ($\text{pH} = 2 \sim 2.5$) :

称取 27.8 g 硫酸铵 (2.3.9)，溶解在 940 mL 去离子水中，加 0.45 g 硫酸 (2.3.10)，再加去离子水稀释到 1 L。

2.3.22 有标准物质证书的铯-242标准溶液，3.1 mol/L硝酸体系。

2.3.23 有标准物质证书的含铯平面电镀源。

2.3.24 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： $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{Cl}$ ($n=8-10$)，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。

2.4 仪器和设备

2.4.1 低本底 α 能谱仪： α 谱仪在铯- (239+240) 相应道址本底应不大于0.2 cph；能量分辨率小于30 keV。

2.4.2 分析天平，感量0.1 mg。

2.4.3 电动搅拌器：转速不低于400 r/min。

2.4.4 电热板。

2.4.5 蠕动泵。

2.4.6 pH计。

2.4.7 离心机：转速不低于 3000 r/min。

2.4.8 聚乙烯塑料桶：容量 >250 L。

2.4.9 水浴锅：0-100 $^{\circ}\text{C}$ ，精度 ± 0.2 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.4.10 移液枪

2.4.11 高温喷枪

2.4.12 树脂交换柱：直径10 mm，柱高60~80 mm。

2.4.13 电沉积仪或电沉积装置。

2.4.14 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。

2.4.15 TEVA树脂装柱：称取750 mg TEVA树脂，干法装柱。

2.4.16 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（2.3.20），20 mL去离子水，20 mL硝酸（2.3.16）以2 mL/min流速通过色层柱，备用。

2.4.17 一般实验室常用仪器和设备。

2.5 样品采集和保存

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

2.6 样品的前处理

2.6.1 取200 L海水置于塑料桶中，加入1.00 mL钪-242标准溶液（2.3.22），缓慢加入200 mL盐酸羟胺溶液（2.3.12）搅拌10 min，加入20 mL氯化铁溶液（2.3.15）搅拌30 min，再加入氢氧化钠溶液（2.3.13）调节溶液pH为8.8-9.0，继续搅拌30 min以上。静置12 h以上。

2.6.2 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。

2.7 分析步骤

2.7.1 分离纯化

2.7.1.1 按每100 mL 2.6.2中收集的过滤液加入0.5 mL亚硝酸钠溶液（2.3.14），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。

2.7.1.2 使用20 mL硝酸（2.3.16）平衡TEVA色层柱的酸度，以2 mL/min的流速通过TEVA树脂。

2.7.1.3 将上述溶液(2.7.1)的酸度使用氨水(2.3.19)调至6~8 mol/L,并以2 mL/min的流速通过平衡好的TEVA树脂。用10 mL硝酸(2.3.5)分2~3次洗涤原烧杯,洗涤液以2 mL/min的流速通过色层柱。

2.7.1.4 依次用30 mL硝酸(2.3.16)、20 mL盐酸(2.3.18)、30 mL硝酸(2.3.17)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。

2.7.1.5 用10 mL 0.025 mol/L草酸-0.150 mol/L硝酸溶液(2.3.20)以1 mL/min的流速解吸,将解吸液收集到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(2.3.21),用氨水(2.3.19)调节电沉积槽中的解吸液的pH值为2.0~2.5。

2.7.2 电沉积制源和测量

2.7.2.1 将上述电沉积槽(2.7.1.5)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(2.3.19),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乙醇(2.3.6)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。

2.8 空白试验

样品空白实验:取实验室去离子水作为样品空白,按照以上分析程序2.6-2.7进行分析测量,制成试剂空白样品源,在低本底 α 谱仪上测量得到试剂空白的 α 计数率。

2.9 仪器刻度

低本底 α 能谱仪能量及效率刻度方法,按照GB/T 16141中的规定执行。

2.10 结果处理

2.10.1 结果计算

$^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{238}Pu 分析采用的是同位素示踪法,即通过已知的 ^{242}Pu ,全程跟踪校正 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 的化学回收率。利用 α 能谱仪能区别 ^{242}Pu 与 $^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{238}Pu 核

素特性，在仪器上呈现不同的能量峰，分别计算。海水样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu、²³⁸Pu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 ——样品中钚-(239+240)或钚-238的活度浓度，单位为贝克每升（Bq/L）；

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

V_{242Pu} ——加入示踪剂钚-242的体积，单位为毫升（mL）；

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

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

N_{242Pu} ——钚-242峰位对应感兴趣区内的样品计数；

$N_{b(242Pu)}$ ——钚-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）。

2.10.2 全程放化回收率

钚的全程放化回收率按公式（2）计算：

$$Y = \frac{A_I}{A_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

A_I ——测量电镀片中钚-242的活度，Bq；

A_0 ——样品中加入的钚-242标准溶液的活度，Bq。

2.11 结果的不确定度评定

根据有关规定，监测结果都要给出不确定度。结果的不确定度评定，是比较复杂的工作，要考虑的因素比较多。一般是根据数学模型，确定不确定度分量，每个分量单独评定，再合成总的不确定度。

2.12 结果的衰变校正

对于²³⁹⁺²⁴⁰Pu、²³⁸Pu的测量而言，因其半衰期较长，²³⁹Pu（半衰期24110年）、²⁴⁰Pu（半衰期6561年）、²³⁸Pu（半衰期87.7年）。测量结果通常可不进行衰变修正。

2.13 质量控制

2.13.1 仪器质控

2.13.1.1 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。

2.13.1.2 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。

2.13.2 样品质控

2.13.2.1 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。

2.13.2.2 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。

2.13.2.3 空白样的测定

定期进行空白试验，每当更换试剂时，应进行空白试验，计算空白样品计数率的平均值和标准偏差，并检验其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。

3. 方法研究过程

3.1 海水样品中钚的价态的调节

海水中的钚主要以 Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 、 PuO^{2+} 、 PuO_2^{2+} 等形式存在，不同海域的不同粒子占比不同，存在复杂的氧化还原关系。三价、四价的钚在酸性溶液中能保持稳定的状态，而六价的 Pu 在碱性溶液中处于最稳定的状态。稳定态的排序为六价钚、三价钚和四价钚。从三价到五价钚、六价到三价钚、五价到四价钚以及六价到四价钚的氧化还原作用是不可逆的，因为这些过程中包含了形成或者破坏 $\text{Pu} - \text{O}$ 键（ $\text{Pu} = \text{O}$ ）的过程。相反，有些 Pu 的氧化还原却不包含形成或者破坏 $\text{Pu} - \text{O}$ 键（ $\text{Pu} = \text{O}$ ）的过程，如四价到三价钚、六价到五价钚、七价到六价钚，这些氧化还原过程是相互可逆的。实际上，有很多化合物用于氧化或者还原 Pu ，转化 Pu 的化合价态，如表 3-1 所示。

表 3-1 Pu 的化合价调整过程中使用的化学试剂

反应过程	化学试剂	状态		反应速度
		溶液条件	温度条件	
三价至四价	亚硝酸(HNO ₂)	中等酸浓度	室温	快
四价至三价	双氧水(H ₂ O ₂)	多样化	室温	取决于前提条件
	硝酸盐(NO ₃ ⁻)	稀释酸	室温	非常缓慢
	亚硝酸钠(NaNO ₂)	0.5mol/L 盐酸	100°C	少于 1min
	对苯二酚 (hydroquinone)	稀释的硝酸	室温	快
四价至三价	抗坏血酸	中等浓度硝酸(4.75 mol/L)	室温	加入硫酸非常快
	羟胺(NH ₂ OH)	0.2mol/L 氯盐	室温	5min 之内完成
	联氨(N ₂ H ₄)	0.02 mol/L 硫酸盐	室温	34%在 5min 之内完成
五价至四价	碘化物(I ⁻)	0.1mol/L、0.4mol/L 盐 酸	室温	快
	铁(Fe ²⁺)	稀释酸	室温	快
	钛的化合物(Ti ³⁺)	盐酸	室温	快
	铁(Fe ²⁺)	盐酸	室温	快
	亚硝酸(HNO ₂)	0.5mol/L 硝酸	室温	非常缓慢
	双氧水(H ₂ O ₂)	多样化	室温	取决于前提条件
	钛的化合物(Ti ³⁺)	高氯酸	室温	快

本标准中选用盐酸羟胺将海水中的铀调节至正三价，再加入三价铁载体，调节 pH 值，用氢氧化铁形式将铀共沉淀，之后溶解，再用亚硝酸钠调节铀至正四价，上柱。

3.2 树脂的选择

由于离子交换和离子萃取树脂之间的不同性质，分离提取铀的效果也会有一定的差异。同时，基于不同的铀溶液选择使用不同的氧化还原剂。铀的分离一般

是在树脂上进行的，钚从树脂中洗脱出来的试剂的选择会影响其分离提取的速度和效果，以上处理步骤都会影响整个钚的回收率。表 3-2 为使用不同树脂、氧化还原剂、洗脱试剂和回收率的比较。

表 3-2 不同的离子交换和离子萃取树脂分离 Pu 方法的比较

树脂	Pu 化合价调整方法	样品试剂	洗脱试剂	回收率/%	参考文献
RioRad AG1-X8	亚硝酸钠 Pu(IV)	8mol/L 硝酸	0.1mol/L 碘化铵 +9mol/L 盐酸 Pu(III)	62~92	Lee et al., 2005
RioRad AG1-X8	亚硝酸钠 Pu(IV)	8mol/L 盐酸	0.36mol/L 盐酸 +0.01mol/L 氢氟酸 Pu(III)	>75	Lee et al., 2005
RioRad AG1-X8	亚硝酸钠 Pu(IV)	8mol/L 硝酸	0.1%HEDPA Pu(IV)	37	Nygren et al., 2003
Dowex1×8	1mL 过氧化氢	—	(体积分数 29%)碘化铵+(质量分数 5%)盐酸		NIRS, 1990
Dowex1×8	亚硝酸钠	8mol/L 硝酸	0.1mol/L 碘化钾 +9mol/L 盐酸	61	Tovcar et al., 2005
TEVA	氨基磺酸	3mol/L 硝酸	0.1mol/L 盐酸 +0.05mol/L 氢氟酸 +0.03mol/L 氯化钛	95~100	Maxwell and Culligan, 2006
TEVA	0.5mL 25%亚硝酸钠	3mol/L 硝酸	0.1mol/L 硝酸 +0.1mol/L 氢氟酸	85~90	Varga et al., 2007
TEVA	亚硝酸钠 70°C	8mol/L 硝酸	0.1mol/L 碘化氢 +9mol/L 盐酸	83	Luisier et al., 2009
TEVA	亚硫酸钾-亚硝酸钠	1mol/L 硝酸	0.1mol/L 盐酸羟氨 +2mol/L 盐酸	95~100	Qiao et al., 2009a, 2009b
TEVA	亚硝酸钠, 过氧化氢, 盐酸羟氨	3mol/L 硝酸	0.1mol/L 对苯二酚 +9mol/L 盐酸	55	Muramatsu et al., 1999
UTEVA+TRU	2mol/L 硝酸	2mol/L 硝酸	0.1mol/L 草酸氢铵	80~90	Toribio et al.,

树脂	Pu 化合价调整方法	样品试剂	洗脱试剂	回收率/%	参考文献
	+0.1mol/L 亚硝酸钠	酸			2001
TRU	2mol/L 硝酸	2mol/L 硝酸	4mol/L 盐酸	85	Vajda et al., 2009
	+0.1mol/L 亚硝酸钠	酸	+0.1mol/L 氯化钛		
UTEVA+TRU	Fe(II)氨基磺酸+维生素 C	3mol/L 硝酸	0.1%HEDPA Pu(III)/0.1mol/L 草酸 铵	96/71	Nygren et al., 2003

从上表可知，TEVA 树脂具有更好的对铀的选择性，本标准选择 TEVA 萃取色层树脂作为分离铀的树脂。

3.3 萃取树脂条件实验

本标准方法目标是测定核素是铀-（239+240），海水中含有一定的碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土金属。因此需充分考虑海水中(Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Cs, Ba, La-Eu(轻稀土)，Hg, Th, Np 及 U)等元素对 Pu 干扰。为确定动态柱实验条件，需预先考察不同介质酸度、不同洗脱体积下铀与其它主要干扰核素在 TEVA 树脂上的静态吸附的吸附情况。根据文献在硝酸浓度 ≥ 0.5 M 时，Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Cs, Ba, La-Eu(轻稀土)，Hg, Th, Np 及 U 存在时，四价锕系离子（如 Pu（IV）、Np（IV）、Th（IV））的 K'值显著高于其他价态（如 Am（III）、Np（V）、U（VI））。这表明 TEVA 树脂能优先吸附四价锕系元素，而 Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Cs, Ba, La-Eu(轻稀土)，Hg 等基本不被吸附，为后续分离其他价态元素提供了基础。在硝酸和盐酸介质中不同价态的元素在 TEVA 树脂的吸附性能见图 3-1，镎在 TEVA 树脂上的分配系数见 3-2，铀（VI）在 TEVA 树脂上洗脱曲线见图 3-3。

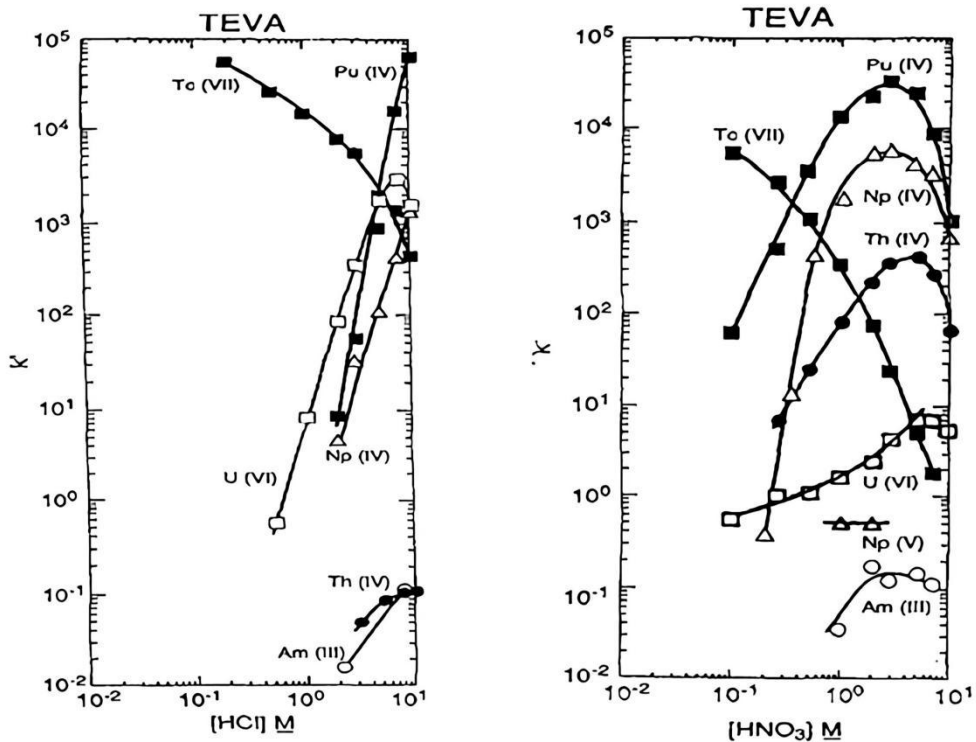


图 3-1 TEVA 树脂在硝酸和盐酸体系中 Pu (IV) 的分配系数

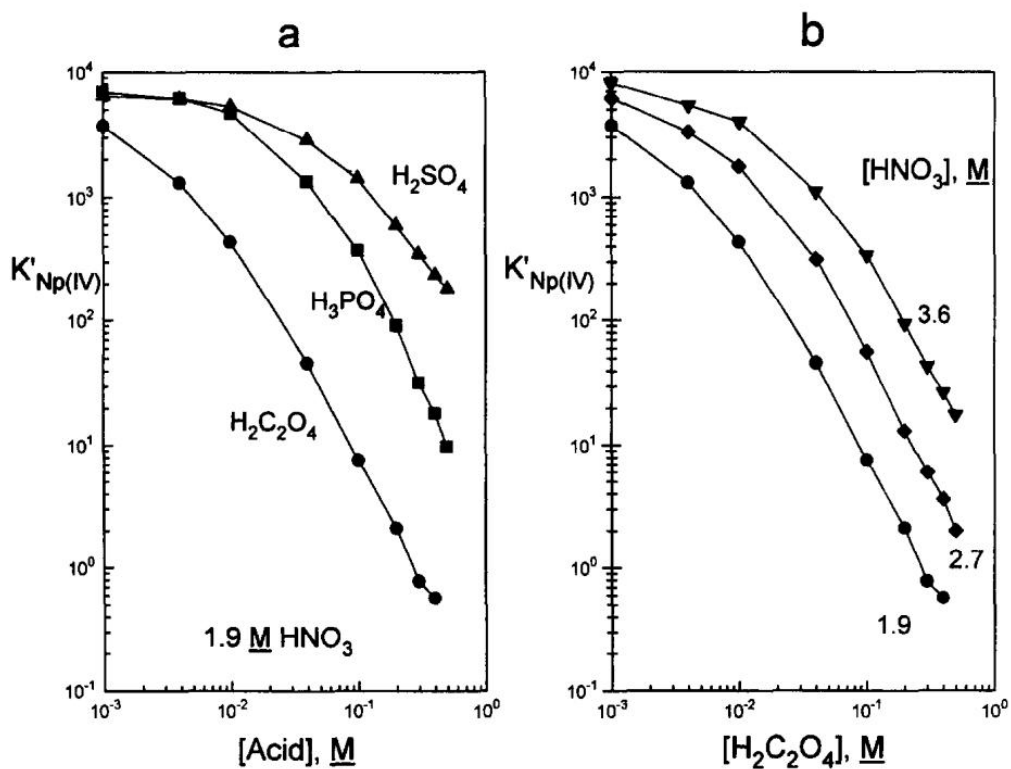
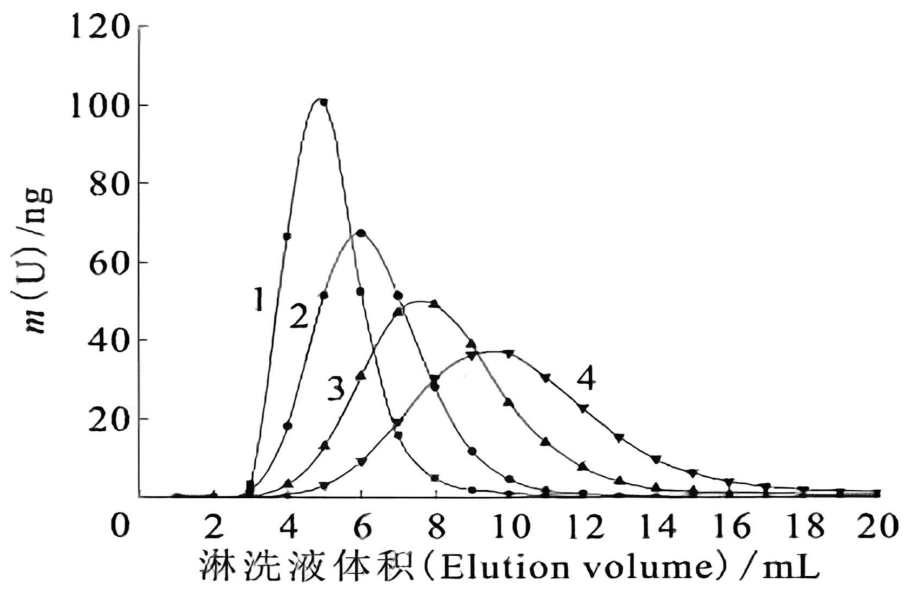


图 3-2 TEVA 树脂上铈的分配系数 (Horwitz et al., 1995)



$c(\text{HNO}_3)$, mol/L: 1——1.0, 2——2.0, 3——3.0, 4——4.0

图 3-3 TEVA 树脂上铀 (VI) 的洗脱曲线

本标准将大体积海水样品经过氧化还原浓缩等操作后将溶液中钚价态调节至四价后，用 TEVA 的萃取色谱分离纯化海水中的 Pu。由图 3-1 可知，溶液用硝酸调至酸度为 6~8M 时，Pu (IV)、Th (IV) 和 Np (IV) 吸附在树脂上，然后依次用 8M HNO₃ (除钋-210)、10M HCl (除钍) 和 3 M HNO₃ (除铀、镅) 连续淋洗色层柱。Pu 用 0.025 M 草酸-0.150 M 硝酸溶液洗脱钚。0.025 M 草酸可将镎吸附在色层柱上，该方法在最后的检测步骤中消除了 Th、Am、U、Pb 和 Bi 的最终干扰。具体见洗脱效果见图 3-4。

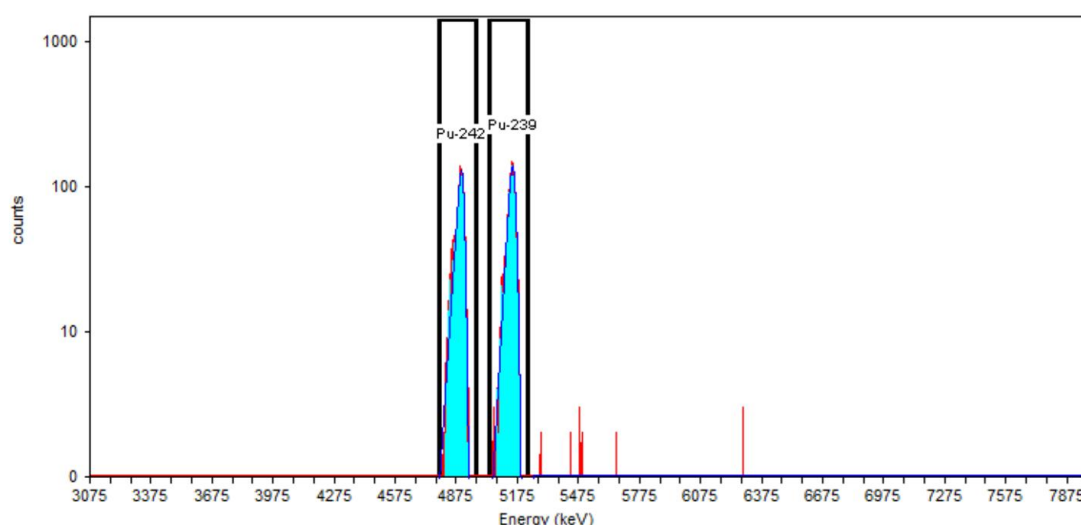


图 3-4 本标准方法制得的钚在 α 谱仪上的谱图

3.4 干扰与消除

在大多数环境样品里，U 和 Th 这两种天然核素普遍大量存在。当对样品进行分析时，天然核素 ²²⁹Th、²³⁰Th 以及 ²³⁴U 的存在，会对 ²⁴²Pu 的探测造成干扰。 α 能谱分析 Pu 的基本光谱干扰是 ²⁴¹Am 与 ²³⁸Pu 和 ²¹⁰Po 完全重叠，²²⁸Th 与 ²³⁸Pu 峰部分重叠。偶尔也会有其他干扰，如：²²⁴Ra、²²⁹Th、²³¹Pa、²³²U、²⁴³Am 可以在谱图中识别出来。如果化学分离效果不好，痕量的 U、Th 和 Np 会污染 Pu 源。

基于此，我们开展了针对 2 mL TEVA 树脂柱的去污实验，实验对象为两种可能产生干扰的核素。去污因子是指在去污过程中，处理前后放射性物质浓度的比值。它反映了去污方法或技术对特定放射性物质的去除能力。去污因子可以用来评估本实验对干扰核素的去除效果。

特定树脂容量下的去污因子：具体操作为以下：在三份样品中分别添加了 U 和 Th 标准溶液的 15 mL 8 M HNO₃，依照实验分析步骤使其通过 TEVA 树脂柱。

随后，把每份收集到的 15 mL 洗脱液都各自均分成三份，再分别对这三份洗脱液中 U 和 Th 的含量进行测量，去污因子 3.35×10^2 和 4.16×10^3 。

表 3.3 U 和 Th 的去污分析数据

核素	加入的量 mg	测得的量 mg	去污因子	去污因子均值
U	0.9976	2.943×10^{-3}	3.39×10^2	
U	0.9768	3.124×10^{-3}	3.13×10^2	3.35×10^2
U	0.9676	2.738×10^{-3}	3.53×10^2	
Th	3.5456	1.233×10^{-3}	2.88×10^2	
Th	4.5630	0.995×10^{-3}	4.58×10^2	4.16×10^3
Th	4.5818	0.914×10^{-3}	5.01×10^2	

样品干扰实验：

在 185 L 海水样加入 $0.15 \text{ Bq}^{242}\text{Pu}$ 、 $0.96 \text{ Bq}^{241}\text{Am}$ 、 0.35 BqU 、 0.21 BqTh 后开始实验步骤。

表 3.4 干扰元素的分析数据

核素	本底计数	去污因子
^{241}Am	16	2.330×10^3
U	57	1.935×10^3
Th	10	1.839×10^3

实验可得，Am、U、Th 的去污因子分别为 2.33×10^3 、 1.935×10^3 、 1.893×10^3 。经查阅文献，海水中铀、钍的含量稍高，铀约为 $3.3 \mu\text{g/L}$ ，钍通常低于 $0.05 \mu\text{g/L}$ ，镅的含量低于 10^{-18}g/L ，200L 海水中的总含量约为 0.66mg 、 $3 \mu\text{g}$ 、 $2 \times 10^{-16}\text{g}$ ，根据表 3-3、3-4 结果，本采用本标准，海水中的 Am、U、Th 的已被去除，表明实验方法可行。

3.5 实际样品的分离效果

采集海南岛周边海域的海水，按本方法的分析步骤分离纯化钷，电沉积制源后使用 α 谱仪测量，根据 ^{242}Pu 的含量计算回收率，判断树脂的适用性，具体测量结果见表 3.5。

表 3.5 实际海水中钚的监测结果

地点	体积 (L)	放化回收率	活度浓度 (Bq/L)	探测限 (Bq/L)
文昌	170	87.60%	3.29×10^{-6}	2.76×10^{-6}
儋州	100	99.22%	3.34×10^{-6}	4.09×10^{-6}
海口	170	91.2%	3.89×10^{-6}	2.62×10^{-6}
昌江	175	87.33%	2.20×10^{-6}	1.70×10^{-6}
昌江	200	92.18%	6.77×10^{-6}	2.20×10^{-6}

上表结果表明, TEVA 树脂对钚的分离效果很好, 全程化学回收率可达 80% 以上。

3.6 不同体积水样中钚的分析

取用同一地点同一批次采集的海水, 研究不同体积使用该方法的准确度。具体步骤为: 取不同体积的海水 (25L-200L), 酸化至 $\text{pH} < 2$, 加入 1mL 的示踪剂 ^{242}Pu (0.02 Bq/mL), 按每升海水加入 1 mL 0.1 g/mL 盐酸羟胺溶液搅拌 10 分钟, 再按每升海水加入 0.375 mL 25 mg/mL 氯化铁溶液搅拌 30 分钟, 随后缓慢加入 10 mol/L 氢氧化钠溶液, 将 pH 调至 8.8-9.0, 充分搅拌半小时后, 将水样静置过夜。采用虹吸法, 将上清液排出。沉淀放入离心机中以 3500 r/min 的转速离心 3 min 进行分离。倒掉离心管中的上清液, 得到吸附有钚的氢氧化铁沉淀。使用浓硝酸溶解含钚沉淀, 随后用慢速滤纸进行过滤, 收集滤液。而后将收集的滤液以每 100 mL 滤液加入 0.5 mL 4 mol/L 亚硝酸钠将钚的价态调节为 +4 价, 搅拌等待 30 分钟。煮沸冷却后, 将滤液 pH 调至 -0.79 至 -0.9 之间。使用 TEVA 树脂进行分离纯化, 电沉积制源后使用 α 谱仪测量, 根据 ^{242}Pu 的含量计算回收率。具体测量结果见表 3.6。

表 3.6 不同体积海水钚的测量结果表

地点	编号	体积 (L)	放化回收率	活度浓度 (Bq/L)	探测下限 (Bq/L)
海口	1	25	84.02%	2.92×10^{-5}	2.30×10^{-5}
	2	50	92.40%	2.75×10^{-5}	5.64×10^{-6}
	3	75	72.50%	2.31×10^{-5}	7.58×10^{-6}
	4	170	91.2%	3.89×10^{-6}	2.62×10^{-6}
昌江	5	120	82.01%	1.70×10^{-5}	5.16×10^{-6}
	9	175	87.33%	2.20×10^{-6}	1.70×10^{-6}

地点	编号	体积 (L)	放化回收率	活度浓度 (Bq/L)	探测下限(Bq/L)
	10	185	89.99%	1.09×10^{-6}	1.56×10^{-6}
	11	200	92.18%	6.77×10^{-6}	2.20×10^{-6}

当样品体积过小时，钷的活度浓度较 ICP-MS/AMS 测量值偏大，不确定度也偏高，因此必须要有足够的样品量。但样品量过大，会给实验带来很大的麻烦，必须综合考虑，既能满足实验准确度要求又不至于造成操作不方便。

当样品体积达到 200 L 时，钷的活度浓度结果较为准确，之后随样品量增加变化不大，与文献中对南海海域海水采用 ICP-MS、 α 谱仪测量结果处于同一水平。标准中我们选择大部分文献中选用的 200 L 的体积作为海水中钷的测量的样品取样量。

3.7 实验室内特性指标确认

3.7.1 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 (3)：

$$MDC = \frac{5.41 + 4.65 \sqrt{R_{b,a} \times t_b}}{V \times Y \times \epsilon \times t_b} \dots \dots \dots (3)$$

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。

以探测器面积 450mm² 为例，测量时间 72h，取样量 200L (回收率 85%)，实际样品探测下限见表 3.7，取均值作为典型探测下限。满足《辐射环境监测技术规范》(HJ 61-2021) 表 15 中推荐的典型探测下限 10⁻⁵ Bq/L (采样量 50 L) 要求。

表 3.7 实验室内验证探测下限

名称	取样量 (L)	本底测 量时间	本底计数 (count)	探测效 率 (%)	探测下限 (Bq/L)	探测下限范围(Bq/L)
1	200	4320	1	13.07	1.7×10^{-6}	
2	200	4320	0	11.95	1.0×10^{-6}	
3	200	4320	1	14.47	1.6×10^{-6}	
4	200	4320	1	14.81	1.5×10^{-6}	$8.3 \times 10^{-7} \sim 1.7 \times 10^{-6}$
5	200	4320	0	11.95	1.0×10^{-6}	
6	200	4320	0	14.47	8.5×10^{-7}	
7	200	4320	0	14.81	8.3×10^{-7}	

3.7.2 方法精密度

对 $^{239+240}\text{Pu}$ 活度浓度为 5.38×10^{-4} Bq/L、 2.69×10^{-3} Bq/L、 5.38×10^{-3} Bq/L 的 3 种海水样品，每种活度浓度的样品平行测定 6 次，分别计算各活度浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数，见表 3.8。实验室内相对标准偏差分别为 3.3%、2.35%、3.4%。

表 3.8 方法精密度测试数据

平行号	试样			
	A1	A2	A3	
测量结果 (Bq/L)	1	5.62×10^{-4}	2.66×10^{-3}	5.24×10^{-3}
	2	5.35×10^{-4}	2.66×10^{-3}	5.14×10^{-3}
	3	5.20×10^{-4}	2.56×10^{-3}	5.67×10^{-3}
	4	5.56×10^{-4}	2.71×10^{-3}	5.25×10^{-3}
	5	5.60×10^{-4}	2.59×10^{-3}	5.39×10^{-3}
	6	5.27×10^{-4}	2.71×10^{-3}	5.33×10^{-3}
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)	5.43×10^{-4}	2.65×10^{-3}	5.34×10^{-3}	
标准偏差 S_i (Bq/L)	1.8×10^{-5}	6.2×10^{-5}	1.8×10^{-4}	
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$	3.3	2.3	3.4	

3.7.3 方法正确度

对 $^{239+240}\text{Pu}$ 活度浓度为 5.38×10^{-4} Bq/L、 2.69×10^{-3} Bq/L、 5.38×10^{-3} Bq/L 的

3种海水样品，每种活度浓度的样品平行测定6次，分别计算各活度浓度样品测量值与参考值的相对误差，见表3.9。实验室内相对误差分别为0.93%、1.5%、0.75%。

表 3.9 方法正确度测试数据

平行号	标准样品			
	A1	A2	A3	
测量结果 (Bq/L)	1	5.62×10^{-4}	2.66×10^{-3}	5.24×10^{-3}
	2	5.35×10^{-4}	2.66×10^{-3}	5.14×10^{-3}
	3	5.20×10^{-4}	2.56×10^{-3}	5.67×10^{-3}
	4	5.56×10^{-4}	2.71×10^{-3}	5.25×10^{-3}
	5	5.60×10^{-4}	2.59×10^{-3}	5.39×10^{-3}
	6	5.27×10^{-4}	2.71×10^{-3}	5.33×10^{-3}
平均值 \bar{x}_i (Bq/L)	5.43×10^{-4}	2.65×10^{-3}	5.34×10^{-3}	
有证标准物质/标准样品活度浓度 μ^a (Bq/L)	5.38×10^{-4}	2.69×10^{-3}	5.38×10^{-3}	
相对误差 RE_i (%)	0.93	1.5	0.74	

4. 方法验证过程

2025年3月-2025年8月，采用²⁴²Pu标准溶液，经稀释后使用同一个点位采集的海水配置成3个不同浓度的验证样品，编号分别为Pu-1、Pu-2、Pu-3。将以上样品分别分发给参加方法验证的六家单位，按标准草案的要求进行钚的分析和测量。对方法验证样品开展分析测量时，由参加方法验证的实验室按照方法验证作业指导书进行分析测量。

参加验证的人员情况见表4.1，使用仪器情况见表4.2。

表 4.1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	单位
郭杰	女	35	高级工程师	放射化学	13年	广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心
何高鹏	男	31	助理级	现代分析与测试技术	4年	广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心
许泽钺	男	33	高级工程师	化学	11年	广西壮族自治区辐射环境监督站
郭凯行	男	33	工程师	化学	9年	广西壮族自治区辐射环境监督站
赵雪	女	38	一级主管	应用化学	15年	重庆市辐射环境监督站
段骆	女	33	三级主管	环境工程	4年	重庆市辐射环境监督站

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	单位
曲蕾	女	27	助理工程师	有机化学	1年	福建省辐射环境监督站
赵洁菱	女	28	助理工程师	辐射防护与核安全	2年	福建省辐射环境监督站
曹娟	女	38	工程师	环境科学	16年	上海市辐射环境安全技术中心
郝建国	男	36	工程师	核化工与核燃料工程	14年	甘肃省核与辐射安全中心
吴金梦	女	27	助理工程师	应用化学	2年	甘肃省核与辐射安全中心

表 4.2 使用仪器情况登记表

单位	仪器名称	型号规格	仪器出厂编号	性能状况
广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心	α 谱仪	ALPHA-ENSEMBLE-4	14140967	仪器性能正常
广西壮族自治区辐射环境监督站	α 谱仪	ALPHA-ENSEMBLE-7	15014929	仪器性能正常
	α 谱仪	ALPHA-ENSEMBLE-4	14128265	仪器性能正常
重庆市辐射环境监督站	α 能谱	ALPHA-ENSEMBLE-3D-1M	21299513	仪器性能正常
福建省辐射环境监督站	α 谱仪	ALPHA-ENSEMBLE-4	25013975	仪器性能正常
上海市辐射环境安全技术中心	α 谱仪	ALPHA-ENSEMBLE-4	15023302	仪器性能正常
甘肃省核与辐射安全中心	α 谱仪	ALPHA-ENSEMBLE-4	18305233	仪器性能正常

4.1 方法验证的具体要求

4.1.1 精密度的验证

验证实验对 Pu-1、Pu-2、Pu-3 三个含量水平的样品，采用 2.6、2.7 的测量方法，每个样品平行测定 6 次，分别计算 Pu-1、Pu-2、Pu-3 三个含量水平样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。基本信息见表 4.3。

表 4.3 方法验证样品基本信息

序号	样品编号	活度浓度范围 (10^{-4}Bq/L)
1	Pu-1	2~8
2	Pu-2	20~35
3	Pu-3	40~55

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析, 计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 。

(1) 实验室内相对标准偏差

对某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定, 实验室内相对标准偏差按照公式 (4) ~ (6) 进行计算:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \dots\dots\dots(4)$$

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x}_i)^2}{n-1}} \dots\dots\dots(5)$$

$$\dots\dots\dots(6)$$

$$RSD_i = \frac{s_i}{\bar{x}_i} \times 100\%$$

式中: x_k —第 i 个实验室对某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果;

\bar{x}_i —第 i 实验室对某一浓度水平样品测试的平均值;

s_i —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差;

RSD_i —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

(2) 实验室间相对标准偏差

对某一水平浓度的样品在参加验证的实验室进行测定, 实验室间相对标准偏差按照公式 (7) ~ (9) 式进行计算:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^I \bar{x}_i}{I} \dots\dots\dots(7)$$

$$s' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{I-1}} \dots\dots\dots(8)$$

$$RSD' = \frac{s'}{\bar{\bar{x}}} \times 100\% \dots\dots\dots(9)$$

式中: \bar{x}_i —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值;

$\bar{\bar{x}}$ — I 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值;

s' —实验室间标准偏差;

RSD' —实验室间相对标准偏差。

(3) 重复性限 r 和再现性限 R

对某一水平浓度的样品进行实验室间的验证实验, 每个实验室平均测定 n 次, 重复性限 r 和再现性限 R 按照公式 (10) ~ (14) 进行计算:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l S_i^2}{l}} \dots\dots\dots(10)$$

$$S_L = \sqrt{\frac{l \sum_{i=1}^l \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^l \bar{x}_i)^2}{l(l-1)} - \frac{S_r^2}{n}} \dots\dots\dots(11)$$

$$S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2} \dots\dots\dots(12)$$

$$r = 2.8\sqrt{S_r^2} \dots\dots\dots(13)$$

$$R = 2.8\sqrt{S_R^2} \dots\dots\dots(14)$$

式中： \bar{x}_i —第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i —第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

S_r —重复性限标准差；

S_R —再现性限标准差；

S_L —实验室间标准差；

l —参加验证实验的实验室总数；

n —每个实验室对某一浓度水平样品进行平行测定的次数；

r —重复性限；

R —再现性限。

4.1.2 正确度的验证

相对误差按照公式（15）~（17）进行计算：

$$RE_i = \frac{|\bar{x}_i - \mu|}{\mu} \times 100\% \dots\dots\dots(15)$$

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^l RE_i}{l} \dots\dots\dots(16)$$

$$S_{RE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (RE_i - \overline{RE})^2}{l-1}} \dots\dots\dots(17)$$

相对误差最终值： $\overline{RE} \pm 2S_{RE}$

式中： \bar{x}_i —第*i*个实验室对某一浓度或含量水平有证标准物质标样测试的平均值；

μ —有证标准物质标样的浓度或含量；

RE_i —第 i 个实验室对某一浓度或含量水平有证标准物质标样测试的相对误差；

\overline{RE} — l 个验证实验室的相对误差均值；

S_{RE} — l 个验证实验室的相对误差的标准偏差。

4.2 方法验证分析结论

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），本方法开展了精密度、准确度验证分析。

（1）通过实验验证，200L 海水样品中 $^{239+240}\text{Pu}$ 分析方法的探测下限在 $1.3 \times 10^{-6} \sim 7.9 \times 10^{-6}$ 之间，满足 HJ61 的标准要求。

（2）6 家实验室对钚-（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 的同一样品进行了测定：

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。

（3）6 家实验室对钚-（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 的同一样品进行了测定：

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 $(2.0 \pm 2.7)\%$ 。

《海水中钚的测定 萃取色层低本底 α 谱仪法》方法验证报告见附件 1。

（五）标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

无。

（六）采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况

详见“（三）制定标准的原则和依据，与现行法律法规、标准的关系”相关

内容。

(七) 重大分歧意见的处理依据和结果

无。

(八) 贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡办法、实施日期等）

为了保证本标准的实施，海南生态环境厅组织核电、地质、海关等相关部门加强协作，共同推进标准的实施。并且加大标准的宣传和培训，扩大标准的影响力，促进标准在科研、司法实践以及其他领域的应用。通过以上建议的落实，确保海南省对海水中钷的监测工作更加科学、规范和有效，为保护和评价海南省的海水环境质量提供有力技术保障。建议标准编制印发后一年内正式实施。

(九) 预期效果

《海水中钷的测定 萃取色层低本底 α 谱仪法》标准为测定海水中的钷提供了一种准确的方法，适用于海南省海域钷的活度浓度测定。为海水介质中钷的 α 谱仪的检测提供技术支撑。

(十) 其他应予说明的事项

无。

参考文献

- [1] 罗茂益,胡骥,邢闪,等.水样中 Pu、Np、Am 和 Cm 的联合快速分析方法[J].核化学与放射化学,2019,41(05):464-473.
- [2] 古梅,吕开,熊亮萍,等.环境放射性样品中锕系核素组合分离方法研究进展[J].材料导报,2024,38(24):80-87.
- [3] 刘尧,王均利,郭啸云,等钚的化学分离研究进展[J].核化学与放射化学,2025,47(04):363-379.
- [4] Lee S H , Povinec P P , Wyse E ,et al. Distribution and inventories of ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{241}Am and Pu isotopes in sediments of the Northwest Pacific Ocean[J].Marine Geology, 2005, 216(4): 249-263.
- [5] Luisier F ,José Antonio Corcho Alvarado, Steinmann P ,et al. A new method for the determination of plutonium and americium using high pressure microwave digestion and alpha-spectrometry or ICP-SMS [J].Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2009, 281(3):425-432.
- [6] Iii S L M , Culligan B K .Rapid column extraction method for actinides in soil[J].Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2006, 270(3):699-704.
- [7] Muramatsu Y , Hamilton T , Uchida S ,et al.Measurement of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratios in soils from the Marshall Islands using ICP-MS [J].Science of the Total Environment, 2001, 278(1-3):151-159.
- [8] NIRS.1990.Method of consecutively analyzing plutonium and americium.Chiba:Japan Chemical Analysis Center.
- [9] Nygren U , Rodushkin I , Nilsson C ,et al.Separation of plutonium from soil and sediment prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry [J].Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18(12):1426-1434.
- [10] Qiao J , Hou X ,Manuel Miró,et al.Determination of plutonium isotopes in waters and environmental solids: A review [J].Analytica Chimica Acta, 2009, 652(1-2):66-84.
- [11] Qiao J , Hou X , Roos P ,et al.Rapid determination of plutonium isotopes in environmental samples using sequential injection extraction chromatography and detection by inductively coupled plasma mass spectrometry.[J].Analytical chemistry, 2009, 81 19:, 8185-92.
- [12] Qiao J , Hou X , Roos P ,et al.Rapid and Simultaneous Determination of Neptunium and Plutonium in Environmental Samples Using Anion Exchange Chromatographic and Sequential Injection Setup Combined with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. 2010.
- [13] Maxwell S L , Culligan B A , Jones V D ,et al.Rapid determination of ^{237}Np and Pu isotopes in water by inductively-coupled plasma mass spectrometry and alpha spectrometry [J].Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2011, 287(1):223-230.
- [14] Toribio M , Garca J F , Rauret G ,et al. Plutonium determination in mineral soils and sediments by a procedure involving microwave digestion and extraction chromatography [J].Analytica Chimica Acta, 2001, 447(1-2):179-189.
- [15] P. Tavčar,R. Jakopič, Benedik L .Sequential determination of ^{241}Am , ^{237}Np , Pu radioisotopes and ^{90}Sr in soil and sediment samples[J].Acta Chimica Slovenica, 2005, 52(1):60-66.
- [16] UNSCEAR.2000.Sources and Effects of Ionizing Radiation:United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Exposures to the Public from Man-made Sources of Radiation.New York: United Nations.
- [17] Nóra Vajda, Kim C K .Determination of Pu isotopes by alpha spectrometry: a review of

- analytical methodology [J].Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2010, 283(1): 203-223.
- [18] Varga Z ,G. Surányi, Vajda N ,et al. Improved sample preparation method for environmental plutonium analysis by ICP-SFMS and alpha-spectrometry[J].Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2007, 274(1):87-94.
- [19] Li D , Kaplan D I .Sorption coefficients and molecular mechanisms of Pu, U, Np, Am and Tc to Fe (hydr)oxides: A review[J].Journal of Hazardous Materials, 2012, 243(DEC.):1-18.
- [20] Lloyd R D , Taylor G N , Miller S C ,et al. Review of ²³⁹Pu and ²²⁶Ra effects in beagles [J]. Health Physics, 2001, 81(6):691.
- [21] Garten C T .A review of parameter values used to assess the transport of plutonium, uranium, and thorium in terrestrial food chains[J].Environmental Research, 1978, 17(3):437-452.
- [22] Wang R , Liu Z .Distribution and source of Pu in the sediments of the seas and estuaries of China—a review[J].Anthropocene Coasts, 2020.
- [23] Cao L , Bu W , Zheng J ,et al.Plutonium determination in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry: A review[J].Talanta, 2016.
- [24] Kersting, A. B .Plutonium transport in the environment[J].Inorganic Chemistry: A Research Journal that Includes Bioinorganic, Catalytic, Organometallic, Solid-State, and Synthetic Chemistry and Reaction Dynamics, 2013.
- [25] Neck V , Altmaier M , Seibert A ,et al.Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of PuO_x²⁺[J].Radiochimica Acta, 2007, 95(4):193-207.
- [26] Isotopes; Study Results from Research Institute Update Understanding of Isotopes (Distributions of Pu isotopes in seawater and bottom sediments in the coast of the Japanese archipelago before and soon after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station) [J].Energy Weekly News,2015
- [27] Oikawa S ,Watabe T ,Inatomi N , et al.Plutonium isotopes concentration in seawater and bottom sediment off the Pacific coast of Aomori sea area during 1991-2005[J].Journal of Environmental Radioactivity,2010,102(3):302-310.
- [28] Oikawa S ,Watabe T ,Takata H .Distributions of Pu isotopes in seawater and bottom sediments in the coast of the Japanese archipelago before and soon after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Station accident[J].Journal of Environmental Radioactivity,2015,142113-123.
- [29] Bu W ,Zheng J ,Aono T , et al.Pu Distribution in Seawater in the Near Coastal Area off Fukushima after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident[J].Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences,2015,15(1):1_1-1_6.
- [30] Bu W ,Zheng J ,Aono T , et al. Pu Distribution in Seawater in the Near Coastal Area off Fukushima after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident[J].Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences,2015,15(1):1_1-1_6.
- [31] Lindahl P ,Keith-Roach M ,Worsfold P , et al.Ultra-trace determination of plutonium in marine samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J].Analytica Chimica Acta,2010,671(1-2):61-69.
- [32] Jixin Q ,Xiaolin H ,Peter S , et al.Sequential injection method for rapid and simultaneous determination of ²³⁶U, ²³⁷Np, and Pu isotopes in seawater.[J].Analytical chemistry, 2013, 85(22): 11026-33.
- [33] Bu W ,Zheng J ,Guo Q , et al.Ultra-trace plutonium determination in small volume seawater by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry with application to Fukushima

- seawater samples[J].Journal of Chromatography A,2014,1337171-178.
- [34] Maxwell L S ,Culligan K B ,Hutchison B J , et al.Rapid determination of actinides in seawater samples[J].Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2014,300(3):1175-1189.
- [35] L.León Vintó, Mitchell P I , Condren O M ,et al.Vertical and horizontal fluxes of plutonium and americium in the western Mediterranean and the Strait of Gibraltar[J].Science of the Total Environment, 1999, s 237-238(4):77-91.
- [36] Hirose K ,Miyao T ,Aoyama M , et al. Plutonium isotopes in the Sea of Japan[J].Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2002,252(2):293-299.
- [37] Bu W ,Zheng J ,Guo Q , et al.Ultra-trace plutonium determination in small volume seawater by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry with application to Fukushima seawater samples[J].Journal of Chromatography A,2014,1337171-178.
- [38] Lee H S ,Gastaud J ,Rosa L J J , et al.Analysis of plutonium isotopes in marine samples by radiometric, ICP-MS and AMS techniques[J].Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2001,248(3):757-764.
- [39] Norisuye K , Okamura K , Sohrin Y ,et al.Large volume preconcentration and purification for determining the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio and $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ alpha-activity ratio in seawater [J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2005, 267(1):183-193.
- [40] Buessler K O , Halverson J E .The mass spectrometric determination of fallout Pu and ^{240}Pu in marine samples[J].Journal of Environmental Radioactivity, 1987, 5(6):425-444.
- [41] NELSON M D ,LOVETT B M .Oxidation state of plutonium in the Irish Sea [J].Nature, 1978,276(5688):599.
- [42] L.León Vintó, Mitchell P I , Condren O M ,et al.Vertical and horizontal fluxes of plutonium and americium in the western Mediterranean and the Strait of Gibraltar[J].Science of the Total Environment, 1999, s 237 - 238(4):77-91.
- [43] Jixin Q ,Xiaolin H ,Peter S , et al.Sequential injection method for rapid and simultaneous determination of ^{236}U , ^{237}Np , and Pu isotopes in seawater.[J].Analytical chemistry, 2013, 85(22):11026-33.
- [44] Chen Q ,Dahlgaard H ,Nielsen P S , et al. ^{242}Pu as tracer for simultaneous determination of ^{237}Np and $^{239,240}\text{Pu}$ in environmental samples [J].Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2002,253(3):451-458.
- [45] ZHENG J ,YAMADA M .Precise Determination of Pu Isotopes in a Seawater Reference Material Using ID-SF-ICP-MS Combined with Two-stage Anion-Exchange Chromatography; Notes [J]. Analytical Sciences,2007,23(5):611-615.
- [46] Sidhu S R .A robust procedure for the determination of plutonium and americium in seawater[J].Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2003,256(3):501-504.
- [47] Levy I ,Povinec P ,Aoyama M , et al. Marine anthropogenic radiotracers in the Southern Hemisphere: New sampling and analytical strategies[J].Progress in Oceanography, 2010, 89(1): 120-133.
- [48] Zheng J ,Yamada M ,Wu F , et al. Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in soils of Gansu in northwestern China [J].Journal of Environmental Radioactivity, 2008,100(1):71-75.
- [49] E.Philip Horwitz, Dietz M L , Chiarizia R ,et al. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions[J].Analytica Chimica Acta, 1995.

[50] Hrnccek E ,Steier P ,Wallner A .Determination of plutonium in environmental samples by AMS and alpha spectrometry[J].Applied Radiation and Isotopes,2005,63(5-6):633-638.

附件 1

方法验证报告

方法名称：海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法

项目主编单位：海南省辐射环境监测站

验证单位：广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心

广西壮族自治区辐射环境监督站

重庆市辐射环境监督站

福建省辐射环境监督站

上海市辐射环境安全技术中心

甘肃省核与辐射安全中心

项目负责人及职称：周云（高级工程师）

通讯地址：海南省海口市白驹大道 106 号 电话：089865221387

报告编写人及职称：周云（高级工程师） 毕娟娟（工程师）

报告日期：2025 年 9 月 5 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本标准的验证单位共 6 家, 分别为广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心、广西壮族自治区辐射环境监督站、重庆市辐射环境监督站、福建省辐射环境监督站、上海市辐射环境安全技术中心、甘肃省核与辐射安全中心, 参加验证的人员情况见表 1-1, 使用仪器情况见表 1-2、使用化学试剂及溶剂情况见表 1-3。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关 分析工作 年限	单位
郭杰	女	35	高级工程师	放射化学	13年	广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心
何高鹏	男	31	助理级	现代分析与测试技术	4年	广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心
许泽钺	男	33	高级工程师	化学	11年	广西壮族自治区辐射环境监督站
郭凯行	男	33	工程师	化学	9年	广西壮族自治区辐射环境监督站
赵雪	女	38	一级主管	应用化学	15年	重庆市辐射环境监督站
段骆	女	33	三级主管	环境工程	4年	重庆市辐射环境监督站
曲蕾	女	27	助理工程师	有机化学	1年	福建省辐射环境监督站
赵洁菱	女	28	助理工程师	辐射防护与核安全	2年	福建省辐射环境监督站
曹娟	女	38	工程师	环境科学	16年	上海市辐射环境安全技术中心
郝建国	男	36	工程师	核化工与核燃料工程	14年	甘肃省核与辐射安全中心
吴金梦	女	27	助理工程师	应用化学	2年	甘肃省核与辐射安全中心

表 1-2 使用仪器情况登记表

单位	仪器名称	型号规格	仪器出厂编号	性能状况
广东省环境 辐射监测与 应急响应技 术支持中心	α谱仪	ALPHA-ENSEMBLE-4	14140967	仪器性能正常
广西壮族自 治区辐射环 境监督站	α谱仪	ALPHA-ENSEMBLE-7	15014929	仪器性能正常
重庆市辐射 环境监督站	α谱仪	ALPHA-ENSEMBLE-4	14128265	仪器性能正常
福建省辐射 环境监督站	α能谱	ALPHA-ENSEMBLE-3D-1M	21299513	仪器性能正常
上海市辐射 环境安全技 术中心	α谱仪	ALPHA-ENSEMBLE-4	25013975	仪器性能正常
甘肃省核与 辐射安全中 心	α谱仪	ALPHA-ENSEMBLE-4	15023302	仪器性能正常
甘肃省核与 辐射安全中 心	α谱仪	ALPHA-ANALYST (7200-04)	13000238 (0104DF)	仪器性能正常

表 1-3 使用化学试剂及溶剂登记表

单位	名称	生产厂家、规格	纯度	备注
广东省环境辐射 监测与应急响应 技术支持中心、 广西壮族自治区 辐射环境监督 站、重庆市辐射 环境监督站、福 建省辐射环境监 督站、上海市辐 射环境安全技术 中心、甘肃省核 与辐射安全中心	氢氧化钠	广东广试试剂科技有 限公司, 500mL	AR	/
	硝酸	广东广试试剂科技有 限公司, 500mL	AR	/
	盐酸	广东广试试剂科技有 限公司, 500mL	AR	/
	草酸	广东广试试剂科技有 限公司, 500g	AR	/
	硫酸	广东广试试剂科技有 限公司, 500mL	AR	/
	盐酸羟胺	广东广试试剂科技有 限公司, 500g	AR	/
	乙醇	广东广试试剂科技有 限公司, 500mL	AR	/
	硫酸铵	上海阿拉丁生化科技 股份有限公司, 500g	AR	/
	亚硝酸钠	广东广试试剂科技有 限公司, 500g	AR	/
	氢氧化铵	广东广试试剂科技有 限公司, 500mL	AR	/
	氯化铁	广州化学试剂厂, 500g	AR	/
	钷-242 标准 物质	NIST,0.2212 Bq/ml	/	/
	钷-239 标准 物质	Eckert&Ziegler, 0.5Bq/ml、4Bq/mL	/	/

1.2 方法探测下限测试数据

测量 7 次仪器 α 本底计数率, 以化学回收率 85%, 样品量 200L 为例, 计算

结果的探测下限，各验证实验室的探测下限结果见表 1-4 至表 1-9。

表 1-4 方法探测下限测试数据表

验证单位：广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心

测试日期：2025 年 6 月-2025 年 8 月

平行号	本底计数	本底测量时间 (min)	仪器探测效率 (%)	化学回收率 (%)	样品量 (L)	衰变校正因子	探测下限 (Bq/L)	
测定结果	1	1	1440	25.4	85	200	1.00	2.7×10^{-6}
	2	0	1440	25.6	85	200	1.00	1.4×10^{-7}
	3	2	1440	26.1	85	200	1.00	3.1×10^{-6}
	4	2	1440	25.5	85	200	1.00	3.2×10^{-6}
	5	1	1440	25.4	85	200	1.00	2.7×10^{-6}
	6	3	1440	25.6	85	200	1.00	3.6×10^{-6}
	7	0	1440	25.5	85	200	1.00	1.4×10^{-6}
平均值 $\bar{\chi}_l$ (Bq/L)	2.6×10^{-6}							
标准偏差 S_l (Bq/L)	8.5×10^{-7}							

注： $\bar{\chi}_l$ 、 S_l 下标为实验室编号，下同。

表 1-5 方法探测下限测试数据表

验证单位：广西壮族自治区辐射环境监督站

测试日期：2025 年 6 月-2025 年 8 月

平行号	本底计数	本底测量时间 (min)	仪器探测效率 (%)	化学回收率 (%)	样品量 (L)	衰变校正因子	探测下限 (Bq/L)	
测定结果	1	8	2880	22.32	85	200	1.00	2.8×10^{-6}
	2	11	2880	22.32	85	200	1.00	3.2×10^{-6}
	3	7	2880	22.32	85	200	1.00	2.7×10^{-6}
	4	5	2880	22.32	85	200	1.00	2.4×10^{-6}
	5	8	2880	22.32	85	200	1.00	2.8×10^{-6}
	6	8	2880	22.32	85	200	1.00	2.8×10^{-6}
	7	12	2880	22.32	85	200	1.00	3.3×10^{-6}
平均值 \bar{x}_2 (Bq/L)	2.9×10^{-6}							
标准偏差 S_2 (Bq/L)	2.9×10^{-7}							

表 1-6 方法探测下限测试数据表

验证单位：重庆市辐射环境监督站

测试日期：2025 年 6 月-2025 年 8 月

平行号	本底计数	本底测量时间 (min)	仪器探测效率 (%)	化学回收率 (%)	样品量 (L)	衰变校正因子	探测下限 (Bq/L)	
测定结果	1	0	2880	13.86	85	200	1.00	1.3×10^{-6}
	2	0	2880	13.36	85	200	1.00	1.4×10^{-6}
	3	0	2880	13.62	85	200	1.00	1.4×10^{-6}
	4	1	2880	14.29	85	200	1.00	2.4×10^{-6}
	5	1	2880	13.26	85	200	1.00	2.6×10^{-6}
	6	2	2880	13.23	85	200	1.00	3.1×10^{-6}
	7	1	2880	31.71	85	200	1.00	1.1×10^{-6}
平均值 \bar{x}_3 (Bq/L)	1.9×10^{-6}							
标准偏差 S_3 (Bq/L)	7.8×10^{-7}							

表 1-7 方法探测下限测试数据表

验证单位：福建省辐射环境监督站

测试日期：2025 年 8 月

平行号	本底计数	本底测量时间 (min)	仪器探测效率 (%)	化学回收率 (%)	样品量 (L)	衰变校正因子	探测下限 (Bq/L)	
测定结果	1	0	2880	19.49	85	200	1.00	9.4×10^{-7}
	2	0	2880	19.49	85	200	1.00	9.4×10^{-7}
	3	0	2880	19.81	85	200	1.00	9.3×10^{-7}
	4	0	2880	19.81	85	200	1.00	9.3×10^{-7}
	5	1	2880	19.26	85	200	1.00	1.8×10^{-6}
	6	1	2880	19.26	85	200	1.00	1.8×10^{-6}
	7	1	2880	19.53	85	200	1.00	1.8×10^{-6}
平均值 \bar{x}_4 (Bq/L)	1.3×10^{-6}							
标准偏差 S_4 (Bq/L)	4.5×10^{-7}							

表 1-8 方法探测下限测试数据表

验证单位：上海市辐射环境安全技术中心

测试日期：2025 年 6 月-2025 年 9 月

行号	本底计数	本底测量时间 (min)	仪器探测效率 (%)	化学回收率 (%)	样品量 (L)	衰变校正因子	探测下限 (Bq/L)	
测定结果	1	3	1440	10.3	85	200	1.00	8.9×10^{-6}
	2	1	1440	9.90	85	200	1.00	6.9×10^{-6}
	3	2	1440	10.4	85	200	1.00	7.8×10^{-6}
	4	1	1440	10.1	85	200	1.00	6.8×10^{-6}
	5	2	1440	10.3	85	200	1.00	7.9×10^{-6}
	6	2	1440	9.90	85	200	1.00	8.2×10^{-6}
	7	3	1440	10.4	85	200	1.00	8.8×10^{-6}
平均值 \bar{x}_5 (Bq/L)	7.9×10^{-6}							
标准偏差 S_5 (Bq/L)	8.3×10^{-7}							

表 1-9 方法探测下限测试数据表

验证单位：甘肃省核与辐射安全中心

测试日期：2025 年 6 月-2025 年 9 月

平行号	本底计数	本底测量时间 (min)	仪器探测效率 (%)	化学回收率 (%)	样品量 (L)	衰变校正因子	探测下限 (Bq/L)	
测定结果	1	0	1000	6.6	85%	200	1.00	8.0E-06
	2	0	1000	7.2	85%	200	1.00	7.4E-06
	3	0	1000	7.1	85%	200	1.00	7.5E-06
	4	0	1000	7.0	85%	200	1.00	7.6E-06
	5	0	1000	6.6	85%	200	1.00	8.0E-06
	6	0	1000	7.2	85%	200	1.00	7.4E-06
	7	0	1000	7.1	85%	200	1.00	7.5E-06
平均值 \bar{x}_6 (Bq/L)		7.6E-06						
标准偏差 S_6 (Bq/L)		2.9E-07						

1.3 方法验证数据

制备了 3 个不同含量水平的验证样品，含量有低到高的编号分别为 Pu-1、Pu-2、Pu-3。将上述及 ^{242}Pu 标准溶液分别分发给参加方法验证的六家单位，按标准草案的要求对样品进行 $^{239+240}\text{Pu}$ 分析和测量。各验证实验室的方法验证数据见表 1-10 至表 1-15。

表 1-10 方法验证数据表

验证单位：广东省环境辐射监测与应急响应技术支持中心

测试日期：2025 年 6 月-2025 年 8 月

平行号		试样		
		Pu-1	Pu-2	Pu-3
测量结果 (Bq/L)	1	4.83×10^{-4}	2.62×10^{-3}	5.14×10^{-3}
	2	5.10×10^{-4}	2.50×10^{-3}	5.21×10^{-3}
	3	5.53×10^{-4}	2.84×10^{-3}	5.36×10^{-3}
	4	5.63×10^{-4}	2.67×10^{-3}	5.24×10^{-3}
	5	5.55×10^{-4}	2.55×10^{-3}	5.00×10^{-3}
	6	5.61×10^{-4}	2.70×10^{-3}	5.27×10^{-3}
平均值 \bar{x}_1 (Bq/L)		5.38×10^{-4}	2.65×10^{-3}	5.20×10^{-3}
标准偏差 S_f (Bq/L)		3.3×10^{-5}	1.2×10^{-4}	1.2×10^{-4}
相对标准偏差 RSD_1 (%)		6.2	4.5	2.3

表 1-11 方法验证数据表

验证单位：广西壮族自治区辐射环境监督站

测试日期：2025 年 8 月-2025 年 9 月

平行号		试样		
		Pu-1	Pu-2	Pu-3
测量结果 (Bq/L)	1	5.20×10^{-4}	2.67×10^{-3}	5.45×10^{-3}
	2	5.41×10^{-4}	2.82×10^{-3}	5.61×10^{-3}
	3	6.38×10^{-4}	2.80×10^{-3}	5.66×10^{-3}
	4	6.17×10^{-4}	2.76×10^{-3}	5.56×10^{-3}
	5	5.42×10^{-4}	2.73×10^{-3}	5.45×10^{-3}
	6	5.59×10^{-4}	2.85×10^{-3}	5.95×10^{-3}
平均值 \bar{x}_2 (Bq/L)		5.70×10^{-4}	2.77×10^{-3}	5.61×10^{-3}
标准偏差 S_2 (Bq/L)		4.7E-05	6.6E-05	1.9×10^{-4}
相对标准偏差 RSD_2 (%)		8.2	2.4	3.4

表 1-12 方法验证数据表

验证单位：重庆市辐射环境监督站

测试日期：2025 年 6 月-2025 年 9 月

平行号		试样		
		Pu-1	Pu-2	Pu-3
测量结果 (Bq/L)	1	5.34×10^{-4}	2.23×10^{-3}	5.49×10^{-3}
	2	5.67×10^{-4}	2.68×10^{-3}	5.03×10^{-3}
	3	5.48×10^{-4}	2.64×10^{-3}	5.36×10^{-3}
	4	5.37×10^{-4}	2.60×10^{-3}	5.30×10^{-3}
	5	5.20×10^{-4}	2.70×10^{-3}	5.66×10^{-3}
	6	5.32×10^{-4}	2.76×10^{-3}	5.28×10^{-3}
平均值 \bar{x}_3 (Bq/L)		5.40×10^{-4}	2.60×10^{-3}	5.35×10^{-3}
标准偏差 S_3 (Bq/L)		1.6×10^{-5}	1.9×10^{-4}	2.1×10^{-4}
相对标准偏差 RSD_3 (%)		3.0	7.3	3.9

表 1-13 方法验证数据表

验证单位：福建省辐射环境监督站

测试日期：2025 年 6 月-2025 年 8 月

平行号		试样		
		Pu-1	Pu-2	Pu-3
测量结果 (Bq/L)	1	5.42×10^{-4}	2.45×10^{-3}	5.38×10^{-3}
	2	5.42×10^{-4}	2.71×10^{-3}	5.35×10^{-3}
	3	5.31×10^{-4}	2.73×10^{-3}	5.36×10^{-3}
	4	5.68×10^{-4}	2.74×10^{-3}	5.41×10^{-3}
	5	5.41×10^{-4}	2.66×10^{-3}	5.49×10^{-3}
	6	5.14×10^{-4}	2.66×10^{-3}	5.69×10^{-3}
平均值 $\bar{\chi}_4$ (Bq/L)		5.40×10^{-4}	2.66×10^{-3}	5.45×10^{-3}
标准偏差 S_4 (Bq/L)		1.8E-05	1.1E-04	1.3E-04
相对标准偏差 RSD_4 (%)		3.3	4.1	2.4

表 1-14 方法验证数据表

验证单位：上海市辐射环境安全技术中心

测试日期：2025 年 6 月-2025 年 9 月

平行号		试样		
		Pu-1	Pu-2	Pu-3
测量结果 (Bq/L)	1	5.70×10^{-4}	2.74×10^{-3}	5.40×10^{-3}
	2	5.21×10^{-4}	2.64×10^{-3}	5.11×10^{-3}
	3	5.72×10^{-4}	2.75×10^{-3}	5.35×10^{-3}
	4	5.62×10^{-4}	2.72×10^{-3}	5.30×10^{-3}
	5	5.26×10^{-4}	2.71×10^{-3}	5.49×10^{-3}
	6	5.72×10^{-4}	2.70×10^{-3}	5.22×10^{-3}
平均值 \bar{x}_5 (Bq/L)		5.54×10^{-4}	2.71×10^{-3}	5.31×10^{-3}
标准偏差 S_5 (Bq/L)		2.4×10^{-5}	3.9×10^{-5}	1.3×10^{-4}
相对标准偏差 RSD (%)		4.3	1.4	2.4

表 1-15 方法验证数据表

验证单位：甘肃省核与辐射安全中心

测试日期：2025 年 6 月-2025 年 9 月

平行号		试样		
		Pu-1	Pu-2	Pu-3
测量结果 (Bq/L)	1	5.98×10^{-4}	2.71×10^{-3}	5.48×10^{-3}
	2	5.24×10^{-4}	2.73×10^{-3}	5.74×10^{-3}
	3	5.35×10^{-4}	2.69×10^{-3}	5.04×10^{-3}
	4	5.84×10^{-4}	2.29×10^{-3}	4.59×10^{-3}
	5	4.51×10^{-4}	2.48×10^{-3}	5.44×10^{-3}
	6	4.57×10^{-4}	2.72×10^{-3}	5.25×10^{-3}
平均值 \bar{x}_6 (Bq/L)		5.24×10^{-4}	2.60×10^{-3}	5.26×10^{-3}
标准偏差 S_6 (Bq/L)		6.2×10^{-5}	1.8×10^{-4}	4.0×10^{-4}
相对标准偏差 RSD (%)		12	6.9	7.6

2 方法验证数据汇总

2.1 方法探测下限数据汇总

表 2-1 方法探测下限数据汇总表

实验室号	(200L 样品, 化学回收率 85%) 探测下限 $\bar{\chi}_i$ (Bq/L)
1	2.6×10^{-6}
2	2.9×10^{-6}
3	1.9×10^{-6}
4	1.3×10^{-6}
5	7.9×10^{-6}
6	7.6×10^{-6}

结论：参加验证的 6 家实验室，方法探测下限在 $1.3 \times 10^{-6} \sim 7.9 \times 10^{-6}$ 之间，满足 HJ61 的标准要求。

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-2 精密度测试数据汇总表

实验室号	Pu-1			Pu-2			Pu-3		
	$\bar{\chi}_i$ (Bq/L)	S_i (Bq/L)	RSD_i (%)	$\bar{\chi}_i$ (Bq/L)	S_i (Bq/L)	RSD_i (%)	$\bar{\chi}_i$ (Bq/L)	S_i (Bq/L)	RSD_i (%)
1	5.38×10^{-4}	3.3×10^{-5}	6.2	2.65×10^{-3}	1.2×10^{-4}	4.5	5.20×10^{-3}	1.2×10^{-4}	2.3
2	5.70×10^{-4}	4.7×10^{-5}	8.2	2.77×10^{-3}	6.6×10^{-5}	2.4	5.61×10^{-3}	1.9×10^{-4}	3.4
3	5.40×10^{-4}	1.6×10^{-5}	3.0	2.60×10^{-3}	1.9×10^{-4}	7.3	5.35×10^{-3}	2.1×10^{-4}	3.9
4	5.40×10^{-4}	1.8×10^{-5}	3.3	2.66×10^{-3}	1.1×10^{-4}	4.1	5.45×10^{-3}	1.33×10^{-4}	2.4
5	5.54×10^{-4}	2.4×10^{-5}	4.3	2.71×10^{-3}	3.9×10^{-5}	1.4	5.31×10^{-3}	1.3×10^{-4}	2.4
6	5.24×10^{-4}	6.2×10^{-5}	12	2.60×10^{-3}	1.8×10^{-4}	6.9	5.26×10^{-3}	4.0×10^{-4}	7.6
1	6	6	6	6	6	6	6	6	6
$\bar{\chi}$ (Bq/L)	5.44×10^{-4}	/	/	2.67×10^{-3}	/	/	5.36×10^{-3}	/	/
S' (Bq/L)	1.6×10^{-5}	/	/	6.6×10^{-5}	/	/	1.5×10^{-4}	/	/

实验室号	Pu-1			Pu-2			Pu-3		
	$\bar{\chi}_i$ (Bq/L)	S _i (Bq/L)	RSD _i (%)	$\bar{\chi}_i$ (Bq/L)	S _i (Bq/L)	RSD _i (%)	$\bar{\chi}_i$ (Bq/L)	S _i (Bq/L)	RSD _i (%)
RSD' (%)	2.9	/	/	2.5	/	/	2.7	/	/
重复性限 r(Bq/L)	1.0×10 ⁻⁴	/	/	3.6×10 ⁻⁴	/	/	6.1×10 ⁻⁴	/	/
再现性限 R(Bq/L)	1.0×10 ⁻⁴	/	/	3.8×10 ⁻⁴	/	/	7.0×10 ⁻⁴	/	/

结论：6家实验室对3个不同含量水平的标准验证样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为3.0%~12%，1.4%~7.3%，2.3~7.6%；实验室间相对标准偏差分别为2.9%，2.5%，2.7%；重复性限分别为1.0×10⁻⁴ Bq/L、3.6×10⁻⁴ Bq/L、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、7.0×10⁻⁴ Bq/L。

2.3 方法正确度数据汇总

表 2-3 正确度测试数据汇总表

实验室号	Pu-1		Pu-2		Pu-3	
	$\bar{\chi}_i$ (Bq/L)	RE _i (%)	$\bar{\chi}_i$ (Bq/L)	RE _i (%)	$\bar{\chi}_i$ (Bq/L)	RE _i (%)
1	5.38×10 ⁻⁴	0.0	2.65×10 ⁻³	1.5	5.20×10 ⁻³	3.3
2	5.70×10 ⁻⁴	5.9	2.77×10 ⁻³	3.0	5.61×10 ⁻³	4.3
3	5.40×10 ⁻⁴	0.37	2.60×10 ⁻³	3.3	5.35×10 ⁻³	0.56
4	5.40×10 ⁻⁴	0.37	2.66×10 ⁻³	1.1	5.45×10 ⁻³	1.3
5	5.54×10 ⁻⁴	3.0	2.71×10 ⁻³	0.74	5.31×10 ⁻³	1.3
6	5.24×10 ⁻⁴	2.6	2.60×10 ⁻³	3.3	5.26×10 ⁻³	2.2
1	6	6	6	6	6	6
$\overline{RE}(\%)$	/	2.0	/	2.2	/	2.2
$S\overline{RE}(\%)$	/	2.1	/	1.1	/	1.4
$2S\overline{RE}(\%)$	/	4.3	/	2.1	/	2.7

结论：6家实验室对3个不同含量水平的标准验证样品各进行了6次重复测

量，活度浓度参考值分别为 $5.38 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ 、 $2.69 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ 、 $5.38 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ 。相对误差分别为 0.0%~5.9%、0.74%~3.3%，0.56%~4.3%，相对误差最终值分别为： $2.0\% \pm 4.3\%$ ， $2.2\% \pm 2.1\%$ ， $2.2\% \pm 2.7\%$ 。

3 方法验证结论

通过实验验证，200L 海水样品中 $^{239+240}\text{Pu}$ 分析方法的探测下限在 $1.3 \times 10^{-6} \sim 7.9 \times 10^{-6}$ 之间，满足 HJ61 的标准要求。

六家实验室对 3 个不同含量水平的标准验证样品进行精密度测定。实验室内相对标准偏差分别为 3.0%~12%，1.4%~7.3%，2.3~7.6%；实验室间相对标准偏差分别为 2.9%，2.5%，2.7%；重复性限分别为 $1.0 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ 、 $3.6 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ 、 $6.1 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ ；再现性限分别为 $1.0 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ 、 $3.8 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ 、 $7.0 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ 。

六家实验室对 3 个不同含量水平的标准验证样品各进行了 6 次重复测量，活度浓度参考值分别为 $5.38 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ 、 $2.69 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ 、 $5.38 \times 10^{-4} \text{Bq/L}$ 。相对误差分别为 0.0%~5.9%、0.74%~3.3%，0.56%~4.3%，相对误差最终值分别为： $2.0\% \pm 4.3\%$ ， $2.2\% \pm 2.1\%$ ， $2.2\% \pm 2.7\%$ 。

上述实验数据表明，“海水中钚的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法”的探测下限、精密度、正确度等各项特性指标得到了较好的验证，达到了预期要求。

附件 2

各相关单位征求意见汇总处理统计表

标准名称		海水中钷的测定 萃取色层-低本底 α 谱仪法			
标准主编单位		海南省辐射环境监测站			
一、地方有关部门、科研机构、高等院校、有关企业及其他单位的意见					
序号	章条编号	修改意见	理由或依据	提出单位	处理意见
1	标准 4.22	标准溶液体系与编制说明中的不一致		海南核电有限公司	采纳并修改
2	标准 10.3	U 表示的是结果的扩展不确定度		海南核电有限公司	采纳并修改。
3	标准全文	建议全文的英文字母字体统一用“Time New Roman”或“宋体”，现在不统一。	字体不统一	海南师范大学	部分采纳, 标准文本按规定格式修改。
4	编制说明 2.1	电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、液体闪烁计数 (LSC)、萃取色谱法 (EC) 等, 建议第一次出现的英文简写补充全名。	一般第一次出现的英文简写补充全名	海南师范大学	采纳。已修改添加。
5	编制说明 3	“说清楚放射性核素”, 建议修改为“阐释清楚放射性核素”。	表达更书面化	海南师范大学	采纳。
6	编制说明参考文献	(1) 注意文字前面的标点符号空格问题。 (2) 有些文献有 DOI, 有些, 没有, 建议统一格式。	文献引用格式问题	海南师范大学	采纳。已修改

7	标准附录 A	公式 B.2、B.3、B.9 中的 μ 请核实是 u 吗?	字母应用准确性问题	海南师范大学	采纳。已修改。
8	标准 5.3	电动搅拌器 60w 功率是否适用于 200L 水样	对搅拌器功率可不作规定	中国人民解放军 91515 部队	已采纳。
9	标准 8.1.2	建议高温喷枪列入仪器和设备	高温喷枪建议列入仪器和设备	中国人民解放军 91515 部队	采纳。已修改添加。

二、征求意见单位名单及返回意见情况：

序号	发送征求意见稿单位名称	是否复函	是否提出书面意见	备注
1	生态环境部辐射环境监测技术中心	否	否	
2	国家海洋环境监测中心	否	否	
3	生态环境部核与辐射安全中心	否	否	已有专家在审查会提出修改意见
4	海南省疾病预防控制中心	是	否	无意见
5	海南核电有限公司	是	是	采纳并修改
6	华能海南昌江核电有限公司	是	是	无意见
7	昌江黎族自治县核应急管理中心	是	否	无意见
8	儋州市核应急管理中心	是	否	无意见
9	海口市生态环境监测站	否	否	
10	三亚市生态环境监测站	否	否	
11	海南省生态环境地质调查院	是	否	无意见
12	海南省地质测试研究中心	是	否	无意见
13	海南大学	否	否	
14	海南师范大学	是	是	采纳并已修改

15	海口海关技术中心	否	否	
16	中国人民解放军 91869 部队	是	是	无意见
17	中国人民解放军 91515 部队	是	是	采纳并已修改
18	文昌市环境监测站	是	是	无意见
19	万宁市生态环境监测站	是	是	无意见
20	琼海市生态环境监测站	是	是	无意见
三、附加说明				
征求意见单位数量：20 家；征求意见数目：9 条；采纳 9 条，占 100%。				

填写要求：填写的内容应全面、真实地反映征求意见的情况，包括征求意见的范围、各单位提出的修改意见和建议、复函无意见和未复函单位的名称等。