

ICS

CCS 点击此处添加 CCS 号

T/

团体标准

T/XXXXXXXX—XXXX

# 海水中锶—90 的放射化学分析方法 萃取色层法

Radiochemical analysis of strontium-90 in seawater  
Extraction chromatography

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

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 仪器和设备.....	1
5 试剂和耗材.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算.....	3
9 质量控制.....	4
10 注意事项.....	5
附录 A（资料性）不确定度评定 .....	6

## 前 言

为贯彻《上海市环境保护条例》和《上海市放射性污染防治若干规定》保护环境，保障人体健康，规范环境监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定海水中锶-90的放射化学分析方法（萃取色层法的快速法）。

本标准为首次发布。

本标准附录A资料性附录。

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。

本标准由上海市辐射环境安全技术中心提出。

本标准由上海市环境保护产业协会归口。

本标准起草单位：上海市辐射环境安全技术中心。

本文件主要起草人：刘锋、张磊、金峰、朱毅、徐兴腾。

首批承诺执行本文件的单位：上海市辐射环境安全技术中心、江苏省核与辐射安全监督管理中心、广西壮族自治区辐射环境监督管理站、上海市计量测试技术研究院有限公司、复旦大学放射医学研究所、上海市疾病预防控制中心。

# 海水中锶-90的放射化学分析方法 萃取色层法

## 1 适用范围

本文件规定了萃取色层法(快速法)测定海水中锶-90的分析方法。

本文件适用于海水中锶-90的测定。

方法探测下限取决于海水样取样量、测量仪器的探测效率、本底计数率、测量时间等,典型条件下,本方法探测下限可达0.2mBq/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 8999	电离辐射监测质量保证通用要求
EJ/T 1035	土壤中锶-90的分析方法
HJ 815	水和生物样品灰中锶-90的放射化学分析方法
HJ 61	辐射环境监测技术规范

## 3 方法原理

试样中锶-90的含量是根据与其处于放射性平衡的子体钇-90的 $\beta$ 活度确定的。

通过涂有二-(2-乙基己基)磷酸酯(简称HDEHP)的聚三氟氯乙烯(简称kel-F)色层柱定量吸附钇,使钇与锶、铯等低价离子分离,再以盐酸溶液和硝酸溶液依次淋洗色层柱,消除铈、钷等稀土离子,最终以6.0mol/L硝酸解吸钇。以草酸钇沉淀形式进行 $\beta$ 计数,实现锶-90的快速测定。

## 4 仪器和设备

- 4.1 低本底 $\beta$ 计数器。
- 4.2 电子天平,感量0.1mg、0.1g。
- 4.3 水浴,带搅拌设备。
- 4.4 电加热板。
- 4.5 真空泵。
- 4.6 烘箱。
- 4.7 离心机,可离心至少400mL样品,最大转速不小于4000rpm。
- 4.8 密度计。
- 4.9 马福炉。
- 4.10 pH计。
- 4.11 可拆卸式漏斗:容量100mL,内径50mm。
- 4.12 G4玻璃砂芯漏斗。
- 4.13 抽滤瓶。
- 4.14 移液装置。
- 4.15容量瓶。
- 4.16烧杯。
- 4.17 慢速定量滤纸。
- 4.18 色层柱,内径不少于10mm,装柱高度不小于250mm。
- 4.19 坩埚。

## 5 试剂和耗材

所有试剂，除注明者外，均为分析纯试剂，水为蒸馏水或同等纯度的水。

- 5.1 硝酸：65.0%~68.0% (m/m)。
- 5.2 草酸： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量不少于99.8% (m/m)。
- 5.3 氨水： $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含量25.0%~28.0% (m/m)。
- 5.4 过氧化氢： $\text{H}_2\text{O}_2$ 含量不少于30% (m/m)。
- 5.5 无水乙醇： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 含量不少于99.5% (m/m)。
- 5.6 硝酸溶液：0.1mol/L。
- 5.7 硝酸溶液：1.0mol/L。
- 5.8 硝酸溶液：1.3mol/L。
- 5.9 硝酸溶液：6.0mol/L。
- 5.10 盐酸：36.0%~38.0% (m/m)。
- 5.11 盐酸溶液：1.0mol/L。
- 5.12 盐酸溶液：6.0mol/L。
- 5.13 饱和草酸溶液。
- 5.14 草酸溶液：1% (m/m)。
- 5.15 氢氧化钠溶液：10mol/L。
- 5.16 硫化钠溶液：0.3mol/L。
- 5.17 锶载体溶液：(约50mgSr/mL)。  
配制：称取153g氯化锶( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )溶解于0.1mol/L的硝酸溶液(5.6)中，移入1000mL容量瓶中，用0.1mol/L硝酸溶液(5.6)定容至1000mL。
- 5.18 钇载体溶液(约20mgY/mL)。  
5.18.1配制：称取86.2g硝酸钇[ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]加热溶解于100mL硝酸溶液(5.9)中，转入1000mL容量瓶内，用水定容至1000mL。  
5.18.2标定：取四份2.00mL钇载体溶液(5.18.1)分别置于烧杯中，加入30mL水和5mL饱和草酸(5.13)溶液，用氨水(5.3)调节溶液pH至1.5，在水浴中加热使沉淀凝聚，冷却至室温。沉淀过滤在置有慢速定量滤纸的三角漏斗中，依次用水、无水乙醇各10mL洗涤沉淀，取下滤纸置于瓷坩埚中，在电炉上烘干并炭化后置于900℃马福炉中灼烧30min，在干燥器中冷却称至恒重。
- 5.19 铋载体溶液(约10mgBi/mL)。  
配制：称取23.20g硝酸铋[ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]溶解于盐酸溶液(5.12)中，并用盐酸溶液(5.12)定容至1000mL。
- 5.20 锶-90-钇-90标准溶液。
- 5.21 P204萃淋树脂：涂有二-(2-乙基己基)磷酸酯(简称HDEHP)50%的聚三氟氯乙烯(简称kel-F)，40-80目。
- 5.22 二水合柠檬酸三钠： $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量不少于99.0% (m/m)。
- 5.23 碳酸铵。
- 5.24 碳酸铵溶液：1% (m/m)。
- 5.25 硝酸溶液：pH=0.1。
- 5.26 锶-90-钇-90平面参考源，直径50mm。

## 6 样品

6.1 海水样品的代表性、采样方法和保存方法应符合HJ 61-2021《辐射环境监测技术规范》第6.2.3.3条的规定。

6.2 采样前将采样设备清洗干净，并用待采海水样冲洗聚乙烯采样桶3遍，海水样采集后，立即向样品中加入浓盐酸(5.10)，调节pH小于2.0。海水样应尽快分析测定，保存期一般不超过2个月。

## 7 分析步骤

## 7.1 样品预处理

7.1.1 分析用海水样应为澄清样品，可以选择过滤或者静置后抽取上清的方法获取。取海水样30~50L，加2.00mL铈载体溶液(5.17)和1.00mL钇载体溶液(5.18)，加热至50℃左右，用氨水调节pH至8~9，不断搅拌，每升水样加入8g碳酸铵(5.24)。继续加热至将近沸腾，使沉淀凝聚，取下冷却，静置10h以上。用虹吸法吸去上清液，将余下部分离心或抽滤，用碳酸铵溶液(5.25)50~100mL洗涤沉淀，再次离心或抽滤弃去清液，逐滴加入6mol/L盐酸(5.12)至沉淀完全溶解，滤去不溶物。

7.1.2 向溶液中加入30g草酸和10g二水合柠檬酸三钠，加热溶解，加入适量氢氧化钠溶液(5.15)，调节溶液pH至3左右（若无白色沉淀出现再加适量草酸）；然后在沸水浴中加热，不断搅拌使红褐色的氢氧化铁沉淀完全消失，得到带有白色沉淀的亮绿色溶液，继续加热15min，冷却至室温。

7.1.3 用慢速定量滤纸过滤沉淀，用草酸溶液(5.14)洗涤沉淀2次，每次20mL，弃去滤液(如果沉淀颜色未洗至纯白应适当增加洗涤次数)；将沉淀连同滤纸移入瓷坩埚中，烘干、炭化后，放置于马福炉内，700℃灼烧1h。

7.1.4 坩埚冷却后，将残渣转入150mL烧杯中，先用少量硝酸溶液(5.9)润湿残渣，再用浓硝酸(5.1)将其完全溶解，然后加入1mL过氧化氢(5.4)脱色，将其在电加热板上加热至微沸，得到无色或浅黄色透明溶液，冷却至室温；如溶液颜色始终较深，应再加适量过氧化氢继续脱色。低温加热至无小气泡冒出，体积控制约80mL，冷却。将溶液pH调至0.10后过滤，滤去不溶物。

7.1.5 色层柱装填：将P204萃淋树脂(5.21)用硝酸溶液(5.6)充分润湿后，湿法装柱，装柱高度不小于25cm，上部用玻璃棉填充。装柱完成后，用20mL硝酸溶液(5.26)通过色层柱，备用。

7.1.6 将溶液以2.0mL/min的流速通过色层柱，记下开始过柱到过柱完毕的中间时刻，作为铈-90与钇-90的分离时刻；用50mL盐酸溶液(5.11)和40mL硝酸溶液(5.8)以相同的流速洗涤柱子，弃去流出液。

7.1.7 用50mL硝酸溶液(5.9)以0.5mL/min的流速解吸钇。解吸液收集于150mL烧杯中，加入1mL钇载体(5.19)，用氨水(5.3)调节pH至1.0，并滴加0.5mL硫化钠溶液(5.16)，生成黑色的硫化钇沉淀，加热或静置使沉淀充分凝聚后，通过过滤滤去不溶物，滤液煮沸去除过量硫离子，冷去后将滤液体积控制在约50~60mL。

## 7.2 试样制备与测量

7.2.1 滤液加入5mL饱和草酸溶液(5.13)，用氨水(5.3)调节溶液pH至1.5~2.0，将烧杯置于水浴中煮沸30min。

7.2.2 沉淀转移到已铺有恒重慢速定量滤纸的可拆卸漏斗，抽吸过滤。依次用草酸溶液(5.14)、无水乙醇(5.5)各5mL洗涤沉淀(无水乙醇用量视沉淀量可适当增加)。将沉淀连同滤纸固定在测量盘上，在45~50℃烘干1h，冷却后称重。

7.2.3 测量低本底β计数器的本底计数，记为 $N_b$ ；测量时间记为 $t_b$ ，一般可取1000min。

7.2.4 将沉淀连同滤纸置于测量盘内，在低本底β计数器上计数，记为 $N_s$ ；测量1000min，记为 $t_s$ 。

## 8 结果计算

### 8.1 化学回收率计算

以 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ 形式计算钇的化学回收率 $Y_Y$ 。

$$Y_Y = \frac{(m_1 - m_0) \times 2 \times M_Y}{C_{\text{载}} \times V_{\text{载}} \times M_{Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $m_1$ ——测量盘、滤纸及九水合草酸钇沉淀质量，g；

$m_0$ ——测量盘及滤纸质量，g；

$C_{\text{载}}$ ——钇载体溶液浓度，mgCs/mL；

$V_{\text{载}}$ ——钇载体溶液体积，mL；

$M_Y$ ——钇原子量，89；

$M_{Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O}$ ——九水合草酸钇分子量，604。

### 8.2 探测效率刻度

钇-90探测效率的测定按下述方法进行：向四只烧杯中分别加入30mL水，1.00mL锶载体溶液(5.17)、1.00mL钇载体溶液(5.18)和2.00mL锶-90-钇-90标准溶液(5.20)。调节pH=1.0。按7.1.5~7.1.7所述的方法进行钇-90的分离，7.2.1~7.2.2所述的方法制备探测效率用源。在和样品源相同的条件下测得的计数率与经过化学回收率校正后的钇-90活度之比值即为钇-90的探测效率。

按下式计算仪器对钇-90的效率

$$E_f = \frac{n_Y}{D \cdot Y_Y e^{-\lambda(t_3-t_2)}} \quad (2)$$

式中： $E_f$ ——钇-90的仪器效率，%；

$n_Y$ ——钇-90标准源的净计数率，cps；

$D$ ——锶-90-钇-90标准溶液的活度，Bq；

$Y_Y$ ——钇的化学回收率；

$e^{-\lambda(t_3-t_2)}$ ——钇-90的衰变因子。 $t_2$ 为锶、钇分离时刻(分离开始时刻 $t_0$ 和分离结束时刻 $t_1$ 的中间时刻)，h；

$t_3$ 为钇-90测量进行到一半的时刻，h；

$\lambda=0.693/T$ ， $T$ 为钇-90的半衰期，64.2h。

### 8.3 分析结果计算

海水样品快速测定锶-90的计算公式如下：

$$A_v = \frac{1000 \cdot \left( \frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \cdot \rho}{E_f \cdot m \cdot Y_Y \cdot e^{-\lambda(t_3-t_2)}} \quad (3)$$

式中： $A_v$ ——海水中锶-90的活度浓度，Bq/L；

$N_b$ ——样品计数；

$t_b$ ——样品测量时间，s；

$N_s$ ——本底计数；

$t_s$ ——本底测量时间，s；

$m$ ——分析海水样的质量，g；

$\rho$ ——分析海水样的密度，g/mL；

$Y_Y$ ——钇的化学回收率，%；

$e^{-\lambda(t_3-t_2)}$ ——钇-90的衰变因子。 $t_2$ 为锶、钇分离时刻，h；

$t_3$ 为钇-90测量开始和结束的中间时刻，h； $\lambda=0.693/T$ ， $T$ 为钇-90的半衰期，64.2h；

$E_f$ ——仪器的探测效率。

### 8.4 探测下限(95%置信度)

$$LLD = \frac{1000 \cdot 2 \cdot 1.645 \cdot \sqrt{2 \cdot N_b \cdot \rho}}{t_b \cdot E_f \cdot m \cdot Y_Y \cdot e^{-\lambda(t_3-t_2)}} \quad (4)$$

式中符号同式(3)。

## 9 质量控制

### 9.1 仪器稳定性

#### 9.1.1 仪器泊松分布检验

低本底 $\beta$ 计数器的计数须满足泊松分布，应定期进行泊松分布检验。泊松分布检验方法参照GB 8999-2021中的附录A“低本底测量装置的泊松分布检验方法”执行。

#### 9.1.2 仪器本底计数、计数效率质量控制

使用质量控制图检验仪器的本底计数和计数效率的稳定性，以保证日常工作的一致性。

参照HJ 61，在相同测量条件，收集20个以上的本底的计数率和参考源效率数据（如每月收集1~2个数据，大约一年时间），计算这些数据的平均值和标准差，建立本底和效率质控图。

## 9.2 样品质控

### 9.2.1 平行双样测定

每批次随机抽取10%~20%的样品进行平行双样测定，样品数量少于10个时，应至少测定1个平行样。平行双样测定结果的相对偏差 $\leq 20\%$ 。

### 9.2.2 空白样测定

每六个月至少制备并测定一次空白样品（一般为实验室空白）。此外，新购置或维修后的测量仪器启用前、更换试剂或滤膜等材料时应至少制备并测定一个空白样品，发现异常及时查找原因。

### 9.2.3 加标回收率测定

每批样品抽取10%分析加标回收率，加标量一般为样品活度的0.5~3倍，加标回收率控制在80%~120%。

## 10 注意事项

10.1 本方法适用于铯-90-钇-90处于平衡状态且不含 $^{91}\text{Y}$ 的海水样品。

10.2 本方法使用铯载体溶液(5.17)及钇载体溶液(5.18)，可以使用市售有证书溶液。

10.3 测量时间一般取1000min，或累积总计数不小于10000。

10.4 分析步骤7.1.1，如沉淀量过少时，可以加入适量氯化钙增加碳酸盐沉淀量；如沉淀量过大时，可以加入适量氯化铵以减少碳酸镁等沉淀的产生。若实验条件不允许加热，则应增加搅拌反应及沉淀静置时间，保证沉淀充分凝聚。

10.5 分析步骤7.1.6铯钇分离及7.1.7除铯的顺序可以视实际情况交换，但必须保证在除铯完成后24小时内完成样品源制备及测量。

10.6 本方法应用到浓硝酸、浓盐酸，实验过程中涉及大体积海水样品加热并会产生硫化氢等剧毒气体，为避免强酸腐蚀和毒性损害，建议做好个人防护，在通风橱内操作，并确保通风橱工作正常。

附录 A  
(资料性)  
不确定度评定

A.1 使用的标准物质、量具和仪器

A.1.1 锶-90-钇-90 标准溶液；

A.1.2 钇载体溶液；

A.1.3 分析天平；

A.1.4 移液管或移液器；

A.1.5 容量瓶；

A.1.6 密度计；

A.1.7 低本底  $\beta$  计数器。

A.2 建立数学模型

根据 8.3，样品活度计算公式为

$$A_v = \frac{1000 \cdot \left( \frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right) \cdot \rho}{E_f \cdot m \cdot Y_Y \cdot e^{-\lambda(t_3 - t_2)}}$$

A.3 不确定度来源分析

根据数学模型，海水中锶-90 分析测定的相对不确定度来源如下：

A.3.1 样品计数率的不确定度  $u_{1rel}$ ；

A.3.2 样品取样体积的不确定度  $u_{2rel}$ ；

A.3.3 化学回收率的不确定度  $u_{3rel}$ ；

A.3.4 仪器探测效率的不确定度  $u_{4rel}$ 。

A.4 不确定度评定

A.4.1 样品计数率的不确定度  $u_{1rel}$

$$u_{1rel} = \frac{\sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}}}{\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b}}$$

A.4.2 样品取样体积的不确定度  $u_{2rel}$

样品体积不确定度来源于质量和密度两方面；

A.4.2.1 质量的不确定度：

$$m_{rel} = \sqrt{\frac{\left( \frac{MPE_{ms}}{k_{ms}} \right)^2 + \left( \frac{MPE_{me}}{k_{me}} \right)^2}{(m_s - m_e)^2}}$$

A.4.2.2 密度的不确定度：

$$\rho_{rel} = \frac{u_\rho}{k_\rho \cdot \rho}$$

A.4.2.3 样品取样体积的不确定度：

$$u_{2rel} = \sqrt{m_{rel}^2 + \rho_{rel}^2}$$

A.4.3 化学回收率的不确定度  $u_{3rel}$

根据化学回收率的公式， $u_{3rel}$  包括载体溶液浓度  $C_{载rel}$ 、载体体积  $V_{载rel}$  和样品沉淀质量  $m_{沉rel}$ 。

$$C_{\text{载rel}} = \frac{U_c}{k_C \cdot c}$$

$$V_{\text{载rel}}^2 = \frac{\Delta\left(\frac{MPE_{v1}}{k_{v1}}\right)^2 + \Delta\left(\frac{MPE_{v2}}{k_{v2}}\right)^2 + \Delta\left(\frac{MPE_{v3}}{k_{v3}}\right)^2 + \Delta\left(\frac{MPE_{v4}}{k_{v4}}\right)^2}{(v_1 + v_2 + v_3 + v_4)^2}$$

$$m_{\text{载rel}}^2 = \frac{\left(\frac{MPE_{m1}}{k_{m1}}\right)^2 + \left(\frac{MPE_{m2}}{k_{m2}}\right)^2}{(m_1 - m_0)^2}$$

$$u_{2rel} = \sqrt{C_{\text{载rel}}^2 + V_{\text{载rel}}^2 + m_{\text{载rel}}^2}$$

#### A.4.4 仪器探测效率的不确定度 $u_{4rel}$

仪器探测效率的不确定度  $u_{4rel}$  包括：仪器测量标准物质的计数不确定度  $u_{41}$ ，标准溶液的不确定度  $u_{42}$ 、标准样品化学回收率的不确定度  $u_{43}$ 。

##### A.4.4.1 仪器测量标准物质的计数不确定度 $u_{41}$

$$u_{41} = \frac{\sqrt{\frac{N_{sE}}{t_{sE}^2} + \frac{N_{bE}}{t_{bE}^2}}}{\frac{N_{sE}}{t_{sE}} - \frac{N_{bE}}{t_{bE}}}$$

同 A.4.1,

##### A.4.4.2 标准溶液的不确定度 $u_{42}$

$u_{42}$  包括标准溶液活度浓度和体积两方面，则标准物质的相对不确定度按下式计算：

$$u_{42} = \sqrt{\left(\frac{U_{rel}}{k_E}\right)^2 + \left(\frac{MPE_{VE}}{k_{VE} \cdot V_E}\right)^2}$$

##### A.4.4.3 标准样品化学回收率的不确定度 $u_{43}$

同 A.4.3

##### A.4.4.4 仪器探测效率的不确定度：

$$u_{4rel} = \sqrt{u_{41}^2 + u_{42}^2 + u_{43}^2}$$

#### A.5 合成不确定度

合成标准不确定度  $u_{rel}$  可以由下式给出：

$$u_{rel} = \sqrt{u_{1rel}^2 + u_{2rel}^2 + u_{3rel}^2 + u_{4rel}^2}$$

扩展相对不确定度  $U_{rel}$  可由下式给出：

$$U_{rel} = u_{rel} \times 2 (k = 2)$$

#### A.6 报告测量结果和不确定度

测量结果  $A_V$ ，扩展不确定度  $U_{rel}$ ， $k=2$ 。