

《海水中锶—90 的放射化学分析方法 萃取色层法》编制说明

上海市辐射环境安全技术中心

二〇二五年十月

目录

1 项目背景.....	- 1 -
1.1 任务来源.....	- 1 -
1.2 工作过程.....	- 1 -
2 分析方法编制的必要性分析.....	- 2 -
2.1 ^{90}Sr 放射性的环境危害.....	- 2 -
2.1.1 ^{90}Sr 的基本理化性质.....	- 2 -
2.1.2 ^{90}Sr 的环境危害.....	- 2 -
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	- 2 -
3 国内外研究和相关标准情况.....	- 3 -
3.1 研究现状.....	- 4 -
4 分析方法编制的基本原则和技术路线.....	- 6 -
4.1 基本原则.....	- 6 -
4.2 海水中 ^{90}Sr 分析方法研究技术路线.....	- 6 -
4.3 本方法分析方法的思路.....	- 7 -
5 分析方法主要技术内容.....	- 8 -
5.1 适用范围的确定.....	- 8 -
5.2 探测下限的确定.....	- 8 -
5.3 标准引用文件.....	- 9 -
5.4 方法原理.....	- 9 -
5.5 仪器、设备.....	- 10 -
5.6 试剂、消耗材料.....	- 10 -
5.7 分析程序.....	- 10 -
5.8 结果计算.....	- 10 -
5.9 质量控制.....	- 10 -
5.9.1 仪器稳定性.....	- 10 -
5.9.1.1 仪器泊松分布检验.....	- 10 -
5.9.1.2 仪器本底计数、计数效率质量控制.....	- 11 -
5.10 实验室内方法指标和正确度测量结果.....	- 12 -
5.11 不确定度分析.....	- 14 -
5.12 废物处理.....	- 15 -
5.13 注意事项.....	- 15 -
附件 1: 海水中 ^{90}Sr 分析不确定度评定.....	- 16 -

1 项目背景

1.1 任务来源

随着全国核设施的大规模发展,为了能及时发现违规排放及泄露等异常情况,对核设施周边及正常环境样品中的裂变产物的监测具有越发重要的现实意义。针对日本福岛核电站核污水排放,2021年生态环境部开始开展我国管辖海域海洋辐射环境专项监测。为了统一海洋辐射环境监测项目分析方法,确保监测结果的一致性、可比性和真实性,有关部门也在提倡进行各项分析方法、技术规范的编制工作。目前海水 ^{90}Sr 分析没有直接的分析方法标准,相关监测工作的开展缺少技术,制订该分析方法标准具有必要性。本中心据此申请制订《海水中锶—90的放射化学分析方法 萃取色层法》,报上海市环境保护产业协会立项。

1.2 工作过程

接到团体标准制订任务后,上海辐安中心成立了工作小组,由具备 ^{90}Sr 分析能力的技术骨干和具有样品采集、前处理以及放射化学分析经验的人员承担方法的研究和编制工作。

工作小组充分调研了国内外海水中 ^{90}Sr 的环境质量标准、排放标准、前处理方法、测量仪器、方法原理、测量水平、探测下限等研究现状,论证了编制海水中 ^{90}Sr 分析方法标准的必要性,对国内相关单位开展 ^{90}Sr 测量过程中存在的问题、困难和实际需求进行了收集和分析,确定了海水中 ^{90}Sr 分析方法研究的技术路线。

在此基础上,工作组于2024年11月份编制了标准文本初稿和编制说明。

根据团体标准编制工作流程,按照上海市环境保护产业协会安排,于2024年12月份通过标准立项评审。

根据全国辐射环境监测和海洋辐射监测要求,参照核工业系统、海洋监测系统及卫生部门开展水中 ^{90}Sr 的测量情况,结合海洋监测实际工作,编制组采集不同地区海水,开展了实验室内海水中 ^{90}Sr 分析方法研究工作,分析了方法的重复性和准确性,编制了分析方法技术规范,确定了方法的适用范围、典型探测下限和分析原理,给出了方法所需的试剂与耗材和仪器与设备,规范了方法的分析流

程、结果计算公式、效率刻度、质控措施，列举了方法不确定度评定实例，为海水中⁹⁰Sr的分析工作提供参考与依据。

2025年1~12月，工作组组织多次内部讨论，不断完善标准初稿；组织多家环境监测机构进行水样分析比对；邀请行业内相关专家对初稿进行函审，形成公式稿。

2 分析方法编制的必要性分析

2.1 ⁹⁰Sr放射性的环境危害

2.1.1 ⁹⁰Sr的基本理化性质

⁹⁰Sr属于人工放射性核素，自然界中⁹⁰Sr通过核爆炸落下灰、核事故释放和核燃料循环后段设施共3种途径产生，现有的⁹⁰Sr含量主要源于之前大气层核实验的贡献，其次来自于反应堆运行。

锶共有26种同位素，自然界中天然存在的稳定同位素锶包括⁸⁴Sr、⁸⁶Sr、⁸⁷Sr和⁸⁸Sr四种，相对丰度分别为0.56%，9.86%，7.02%，82.58%，其余均为人工放射性同位素，并且大多数半衰期较短，其中⁹⁰Sr是比较典型的长寿命核素，原子序数为38，质量数为90，半衰期为28.79年，比活度为 $5.09 \times 10^6 \text{Bq}/\mu\text{g}$ ，其次是⁸⁹Sr，半衰期50.53天。

2.1.2 ⁹⁰Sr的环境危害

⁹⁰Sr是纯β放射性核素，β射线最大能量为546keV，平均能量为196keV。由于⁹⁰Sr是β放射性核素，因而会产生韧致辐射。在对⁹⁰Sr放射源进行防护时，除了要屏蔽β射线，还要考虑韧致辐射的影响。

⁹⁰Sr主要通过呼吸道、消化道、皮肤或粘膜共3种途径进入人体。锶是典型的亲骨元素，被摄入人体后有一部分会被排出体外，剩下的大部分蓄积于骨骼中，一小部分存在骨髓、牙齿、血液和软组织当中，在人体内的生物半减期约为16年，比较难排出体外。⁹⁰Sr在放射性核素毒性分组中属于高毒组，可以诱发骨骼组织和造血器官的明显变化，破坏正常功能，导致骨折、骨质疏松等现象，远期效应可以致癌，诱发白血病、再生障碍性贫血和骨肉瘤等疾病。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

^{90}Sr 是重要的裂变产物之一，在辐射环境监测中占据重要地位。根据《辐射环境监测技术规范》(HJ 61-2021)要求，大气、饮用水源地水、地表水、海水、土壤和生物等环境介质中 ^{90}Sr 含量分析一直是国家辐射环境监测方案中的主要组成内容之一。2021 年 4 月，日本核污染水排海计划公布后，生态环境部制定海洋辐射环境专项监测方案，要求沿海城市加强海水、海洋生物和沉积物中 ^{90}Sr 监测。各类辐射环境监测工作中对 ^{90}Sr 监测要求见表 1。

表 1 各类辐射环境监测工作中对 ^{90}Sr 的监测要求一览表

序号	辐射监测工作类别	监测对象
1	辐射环境质量监测	空气
		地表水、饮用水、海水
		生物
		土壤
		沉积物
2	核动力厂运行期间辐射环境监测	空气
		地表水、饮用水、海水
		土壤
		沉积物
3	核动力厂放射性流出物监测	生物
		气载流出物
4	中低放射性废物处置场辐射环境监测	空气
		生物
		土壤
		沉积物
5	核燃料后处理设施辐射环境监测	空气
		地表水、地下水、海水
		土壤
		沉积物
6	核燃料后处理设施流出物监测	生物
		气载流出物
7	海洋辐射监测	液态流出物
		海水
		生物
		沉积物

对于 ^{90}Sr 的限值规定，国内也出台了多项排放标准，对 ^{90}Sr 的环境导出浓度或排放限值提出了具体要求。GB 6249 规定核动力厂轻水堆和重水堆含有 ^{90}Sr 的气载放射性流出物控制值为 $5 \times 10^{10} \text{Bq/a}$ ，轻水堆含有 ^{90}Sr 的液态放射性流出物控制值为 $5 \times 10^{10} \text{Bq/a}$ ，重水堆为 $2 \times 10^{11} \text{Bq/a}$ (除氙外)；GB 3097 规定海水中人工放射性核素 ^{90}Sr 限值为 4Bq/L 。

3 国内外研究和相关标准情况

3.1 研究现状

现有 ^{90}Sr 分析方法一般采用放射化学分析, 由于含量很低, 直接用仪器测量难以测出结果, 所以先需要通过放射化学手段进行样品前处理将样品浓缩纯化。基本思路是通过共沉淀、离子交换等方式富集锶离子, 然后将锶离子从样品中与其它离子分离, 最后对锶离子的浓度进行测量。从锶的分离方法来看, 锶的标准分析方法主要分为磷酸萃取色层法、发烟硝酸法、离子交换法和冠醚树脂萃取色层法; 从测量方法来看, 可以分为正比计数法、液体闪烁计数法和切伦科夫计数法。

磷酸萃取色层法是利用涂有二-2-乙基己基磷酸(HDEHP)的聚三氟氯乙烯(kel-F)色层柱从样品溶液中定量吸附钇, 使钇与锶、铯等低价离子分离, 再以一定浓度的硝酸淋洗色层柱, 清楚钇以外的其它被吸附的稀土离子, 并以高浓度的硝酸解吸钇, 实现钇的快速测定; 或者将锶钇分离后的流出液放置 14 天后再次通过色层柱, 分离和测定 ^{90}Y , 此为放置法。该快速法相对快速、简单, 是最为普遍、应用最为广泛的方法。

发烟硝酸法是利用锶、钇的硝酸盐在发烟硝酸中溶解度的不同来实现锶与钇的分离, 再利用锶、钇的铬酸盐在乙酸中溶解度的不同分离锶与钇, 同时除去镭、铅等干扰放射性核素, 用氢氧化铁去除稀土元素和钍等裂片放射性核素, 根据锶、钇氢氧化物的溶解度不同分离锶与钇。该方法所得结果稳定、可靠, 能区分 ^{89}Sr 和 ^{90}Sr , 但步骤繁多, 操作时间长, 不适用于快速检测分析, 并且高浓度的硝酸会给实验人员和环境造成一定的危害, 废液也不易处理。

离子交换法是利用乙二胺四乙酸、柠檬酸与钙、镁、钡络合能力的差别, 在阳离子交换树脂柱上相互分离, 在含锶的乙二胺四乙酸流出液中, 用铜置换法使锶以碳酸盐的形式沉淀, 再使用氢氧化铁沉淀分离锶和钇。该方法由于分析周期过长, 影响了该方法在分离过程中的应用。

冠醚树脂色层分离法是使用具备高选择性的冠醚直接萃取锶。将环己基或取代环己基修饰的冠醚(如 DCH18C6、DtBuCH18C6)正丁醇体系负载于惰性支持体上, 制成冠醚树脂, 在高酸度下吸附锶, 从样品的复杂体系中分离锶。该方法在国外已逐渐广泛应用于环境、生物样品中 ^{90}Sr 的检测分析, 但在国内未形成标准方法。国内也有用冠醚萃取色层分离锶的研究工作, 但主要针对高放废液的后处

理。

正比计数法是采用正比计数器作为测量仪器，正比计数器是气体电离辐射探测器的其中一种。国内检测机构基本上均使用正比计数器作为测量仪器，但是其测定的是总 β 计数，不能区分核素，所以对测量样品的纯度要求较高，因而必须对被测核素进行分离。

核辐射和某些物质相互作用时，射线粒子的能量可以使其电离或激发，发出荧光光子，即闪烁探测器的分析原理。该方法样品的自吸收小，透明度高，具有探测效率高、测量快速等优点，在理想状态下，液体闪烁计数法对 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 的探测效率能达到将近 100%，但有一个明显存在的问题就是淬灭。

当带电粒子在透明介质中的运动速度超过光在该介质中的传播速度时，能产生光子，这种现象称为切伦科夫辐射。虽然切伦科夫辐射并不属于闪烁现象，但是可以用液体闪烁计数器去探测，当产生的切伦科夫辐射足够强时，不需要用闪烁剂就能在水中或其它介质中计数。切伦科夫计数法比起一般的液闪测量来说，具有测量样品制备简单、不用有机闪烁液、无化学淬灭等优点，但是存在光子持续时间短、计数效率较低、颜色淬灭影响严重等缺点。

3.2 国内外相关标准情况

国外现行方法中基本包括了上述各种方法，是不同分离方法和不同测量方法的组合。国际化标准组织(ISO)建立了《环境中放射性活度测量-土壤-第五部分： ^{90}Sr 的测量》(ISO 18589-5)和《水质 ^{90}Sr 和 ^{89}Sr 利用液体闪烁计数或正比计数法的实验方法》(ISO 13160)；国际原子能机构(IAEA)建立了《牛奶中 ^{90}Sr 和 ^{89}Sr 的快速同时测定-切伦科夫计数和液体闪烁计数法》(IAEA/AQ/27)；美国材料与试验协会(US-ASTM)建立了《土壤中 ^{90}Sr 放射化学分析的标准检测方法》(ASTM C1507)和《水中 ^{90}Sr 的标准检测方法》(ASTM D5811)；美国环保署(US-EPA)建立了《环境样品中的 ^{90}Sr 》(Sr-03-rc)；英国标准学会(GB-BSI)建立了《环境中放射性活度测量-土壤-第五部分： ^{90}Sr 的测量》(BS ISO 18589)；法国标准化协会(AFNOR)建立了《环境中放射性活度测量-土壤-第五部分： ^{90}Sr 的测量》(NF ISO 18589-5)。

国内 ^{90}Sr 分析方法中已形成检测标准的有发烟硝酸法、离子交换法和磷酸萃取色层法，测量方法均为正比计数器法，包括《水和生物样品灰中锶-90 的放射

化学分析方法》(HJ 815-2016)、《土壤中⁹⁰Sr的分析方法》(EJ/T 1035-2011)和《食品安全国家标准食品中放射性物质检验⁸⁹Sr和⁹⁰Sr的测定》(GB 14883.3-2016)。

目前国内环境水中方法标准《水和生物样品灰中锶-90的放射化学分析方法》(HJ 815-2016)对于海水分析针对性较弱,用于海水分析时存在探测下限较高、干扰离子较多等问题。

4 分析方法编制的基本原则和技术路线

4.1 基本原则

为了保护生态环境和人体健康,本分析方法的编制既参照国外最新和应用最广的方法技术,又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况,本标准的制定原则如下:

(1) 方法的检出限和测定范围满足 HJ 61、全国辐射环境质量监测方案等相关标准和管理工作的要求。

(2) 采用的方法准确可靠,前处理方法操作过程简便、样品损失较少,可操作性强,准确度和效率高,各项方法特性指标满足现有国内外相关方法要求。

(3) 方法具有一定普遍适用性,易于推广使用。所用试剂价格合理,使用的液闪谱仪能量范围、本底、探测效率等技术指标满足相关要求,在全国开展辐射监测的各个行业单位均有配备,标准中所列条款易于推广使用。

4.2 海水中⁹⁰Sr分析方法研究技术路线

海水中⁹⁰Sr分析方法研究技术路线图,见图 4-1。

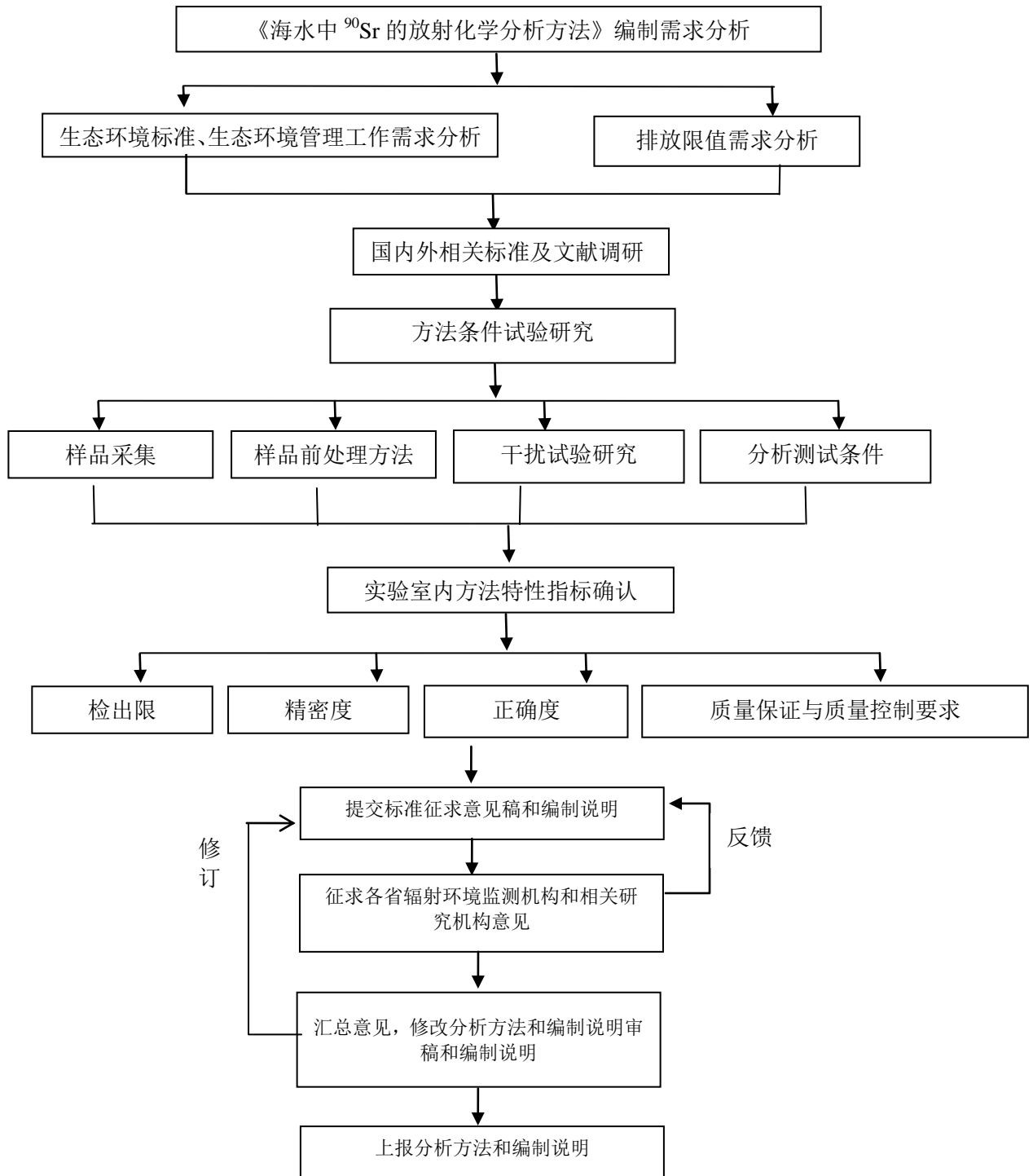


图 4-1 海水中 ^{90}Sr 分析方法研究和编制技术路线图

4.3 本分析方法的思路

本分析方法拟采用磷酸萃取色层法-正比计数法，根据与其处于放射性平衡的子体 ^{90}Y 的 β 活度确定 ^{90}Sr 的活度。首先加入被测核素的稳定同位素钇载体，生成沉淀后，锶和钇一起载带下来；通过涂有二-(2-乙基己基)磷酸酯的聚三氟

氯乙稀色层柱定量吸附钇，使钇与铈、铯等低价离子分离,再以 1.0mol/L 盐酸溶液和 1.3mol/L 硝酸溶液依次淋洗色层柱,消除铈、铷等稀土离子,最终以 6.0mol/L 硝酸解吸钇。以草酸钇沉淀形式进行 β 计数,实现 ^{90}Y 的快速测定。

本分析方法采用的原理简单易懂,前处理设备为常规设备,容易获取,;采用的测量方法在地表水、土壤、生物测量中得到广泛使用,测量仪器正比计数器在全国辐射环境监测机构配置广泛。

5 分析方法主要技术内容

5.1 适用范围

(1) 根据分析方法编制任务要求,本分析方法适用范围为海水中 ^{90}Sr 的测定。

(2) 参考原有分析标准,分析方法主要内容为适用范围、参考标准、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、结果计算、质量控制、不确定度评定等。

(3) 此外,参考 HJ 168 要求,补充方法的检出限、废物处理和注意事项等内容。

5.2 探测下限

根据辐射监测工作实际情况,以探测下限来表征海水中 ^{90}Sr 分析方法的特性。由于探测下限与样品取样量、仪器探测效率、仪器本底、测量时间等参数有关,并参考以下因素:

(1) HJ 61 中对水样中 ^{90}Sr 典型探测下限不超过 1mBq/L。

(2) 工作小组查阅相关文献,汇总近年来我国近岸海域海水 ^{90}Sr 监测结果,见表 5-1。

表 5-1 近岸海域海水 ^{90}Sr 监测结果汇总表

单位: mBq/L

年份	范围	主要分布区间
2020	0.57~5.8	0.61~4.5
2021	0.65~5.8	0.84~3.8
2022	0.18~4.7	0.29~3.2
2023	0.22~2.8	0.44~1.8
2024	0.26~2.6	0.34~1.9

(3)全国辐射环境监测质量保证方案中要求水中⁹⁰Sr分析样品量不少于30L,测量时间不小于1000min。

综上,本方法结合参考文献和实验室内方法研究结果给出典型探测下限0.2mBq/L(水样体积40L,测量时间1000min,回收率80%,本底计数率0.5cpm),满足HJ 61和实际工作要求。

5.3 标准引用文件

本方法的样品采集和保存参照HJ 61执行,质量保证和质量控制措施参照GB 8999执行,样品前处理和效率刻度参照HJ 815,样品分离纯化参照EJ/T 1035,因此,本方法引用文件如下:

GB 8999 电离辐射监测质量保证通用要求;

HJ 61 辐射环境监测技术规范;

HJ 815 水和生物样品灰中锶-90的放射化学分析方法;

EJ/T 1035 土壤中锶-90的分析方法。

5.4 方法原理

5.4.1 ⁹⁰Sr的分析方法和测量仪器

⁹⁰Sr的子体⁹⁰Y也是β放射性核素,半衰期为64h,β射线最大能量为2.28MeV,平均能量为935keV。由于⁹⁰Y的半衰期远小于⁹⁰Sr,比较容易与⁹⁰Sr达到放射性平衡;而且⁹⁰Y的β射线能量较高,从而可以通过测量与⁹⁰Sr处于放射性平衡状态的⁹⁰Y的放射性活度来计算⁹⁰Sr的活度。

本分析方法选用的磷酸萃取色层法通过涂有二-(2-乙基己基)磷酸酯的聚三氟氯乙稀色层柱定量吸附钇,使钇与锶、铯等低价离子分离。有效成分二-(2-乙基己基)磷酸是磷酸分子(HO)₃PO中的二个羟基被二-(2-乙基己基)烷基酯化或取代所生成的化合物,英文缩写为HDEHP。HDEHP为弱有机酸,属酸性磷类萃取剂,所含有的H⁺可与水相中的金属离子进行阳离子交换,形成中性有机络合物,从而使金属离子从水相转入有机相。在⁹⁰Sr分析中,利用HDEHP萃取⁹⁰Sr的子体⁹⁰Y,其反应式如下:



其中,(HR)₂是指HDEHP的二聚物(在惰性溶液中HDEHP常以二聚物的形式存在)。

测量仪器采用正比计数器,原理是当带电粒子入射到气体中,会导致气体原

子或者分子电离，从而形成电子-离子对，在外加电场作用下，电子-离子对将沿着电场方向做漂移运动，产生了可测量的电流脉冲。输出脉冲大小与初级离子的数量即外加电压成正比，所以可用于射线的测量。

5.4.2 本方法原理

试样中 ^{90}Sr 的含量是根据与其处于放射性平衡的子体 ^{90}Y 的 β 活度确定的。加入被测核素的稳定同位素钇载体，生成沉淀后，锶和钇一起载带下来；通过涂有二-(2-乙基己基)磷酸酯的聚三氟氯乙稀色层柱定量吸附钇，使钇与锶、铯等低价离子分离,再以 1.0mol/L 盐酸溶液和 1.3mol/L 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 β 计数，实现 ^{90}Sr 的快速测定。

5.5 仪器、设备

同分析方法。

5.6 试剂、消耗材料

同分析方法。

5.7 分析程序

同分析方法。

5.8 结果计算

同分析方法。

5.9 质量控制

5.9.1 仪器稳定性

5.9.1.1 仪器泊松分布检验

正比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。

选择一个工作日或一个工作单元（如完成一个或一组样品测量所需的时间）为检验的时间区间，在该时间区间内，测量 n 次相同时间间隔的仪器计数，计算统计量 χ^2 值，并与 χ^2 分布表中与选定显著水平的分位数进行比较，检验仪器计数的泊松分布。

$$\chi^2 = \frac{(n-1) \times S^2}{N} \quad (5-2)$$

式中：

χ^2 —统计量值；

n —所测的次数；

S — n 次计数的标准偏差；

N — n 次计数的平均值，也是按泊松分布计算的计数的方差。

表 5-2 列出了本实验所采用的仪器的泊松分布检查情况，说明设备计数满足泊松分布。

表5-2 α/β 计数器低本底放射性测量装置泊松分布检验结果

仪器名称	检验条件			检验结果					
	测量对象	测量次数	每次测量时间 (min)	平均计数	标准差	X^2	$X^2_{0.975,df}$	$X^2_{0.025,df}$	是否满足泊松分布
MDS MPC9604型超低水平 α/β 计数器	α 本底	30	1000	51	8	36.39	16.05	45.7	是
	α 标准源	20	10	14112	150	30.3	8.91	32.9	是
	β 本底	30	1000	517	26	37.91	16.05	45.7	是
	β 标准源	20	0.2	9712	102	20.4	8.91	32.9	是

5.9.1.2 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，收集本底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。

表 5-3 列出了本实验所采用的仪器的本底和效率质控长期可靠性情况，结果满意。

表 5-3 α/β 计数器低本底放射性测量装置长期可靠性检验结果

仪器名称	测量对象	测量次数	每次测量时间 (min)	超过 $X+2S$ 的点数	超过 $X+3S$ 的点数	连续在平均值一侧最多点数	结果
MDS MPC9604 型超低水平 α/β 计数器	α 本底	30	1000	1	0	5	满意
	β 本底	30	1000	0	0	5	满意
	α 标准源	12	5	0	0	4	满意
	β 标准源	12	0.2	0	0	3	满意

5.10 实验室内方法指标和正确度测量结果

本中心对方法的探测下限、精密度和准确度分别做了研究和测试。

5.10.1 空白样品制备和测量

取 4 个纯水样品，按照分析流程进行试剂空白分析，计数时间为 48h，得到空白样的计数和结果，与仪器本底计数率展开比较，具体见表 5-4。

表 5-4 空白样测量结果

样品名称	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
探测器编号	A	B	C	D
本底计数率(cpm)	0.592	0.601	0.536	0.567
样品计数率(cpm)	0.562	0.630	0.546	0.581
探测下限 (95%置信度, Bq/L)	1.8×10^{-4}	1.9×10^{-4}	1.7×10^{-4}	1.8×10^{-4}
空白样测量结果(Bq/L)	-4.6×10^{-5}	4.4×10^{-5}	1.8×10^{-5}	2.5×10^{-5}

可见，试剂空白样品计数与仪器本底计数不存在显著性差异，并且分析结果均小于探测限。

5.10.2 仪器探测效率的刻度

向四只烧杯中分别加入 30ml 纯水、1.00ml 锶载体溶液、1.00ml 钷载体溶液和 2.00ml ^{90}Sr 标准溶液。调节 PH 为 1.0，按分析流程进行 ^{90}Y 的分离。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 ^{90}Y 活度之比值即为 ^{90}Y 的探测效率，具体结果见表 5-5。

表 5-5 探测效率刻度结果

标准物质	结果	探测器编号			
		A	B	C	D
样品 1 Eckert-Ziegler 19.48Bq	计数率(cpm)	430.3	435.8	430.3	425.6
	化学回收率(%)	92.7			
	效率(%)	51.5	52.4	52.1	51.8
样品 1 Eckert-Ziegler 19.48Bq	计数率(cpm)	419.4	418.4	403.7	411.4
	化学回收率(%)	91.7			
	效率(%)	51.0	50.6	49.6	50.3
本底计数率(cpm)		0.592	0.601	0.536	0.567
平均值(%)		51.2	51.5	50.8	51.0

5.10.3 探测下限

探测下限测量结果见表 5-6。

表 5-6 探测下限测量结果

探测器编号编号	A	B	C	D
取样体积(L)	40.0	40.0	40.0	40.0
化学回收率(%)	76.3	73.0	70.7	75.2
探测效率(%)	51.2	51.5	50.8	51.0
本底计数	592	601	536	567
本底计数时间(min)	1000	1000	1000	1000
衰变时间(h)	34.0	34.0	34.0	34.0
探测下限 (95%置信度, Bq/L)	1.8×10^{-4}	1.9×10^{-4}	1.7×10^{-4}	1.8×10^{-4}

5.10.4 准确度

取 2 个不同海水样品准确加入一定量 ^{90}Sr 标准溶液,按照分析流程完成测量,加标回收率结果见表 5-7,参考《2025 年我国管辖海域海洋辐射环境专项监测方案》中对海水 ^{90}Sr 加标回收率的控制要求(80%~120%)进行评价,本次海水 ^{90}Sr 加标结果合格。

表 5-7 加标回收率测量结果

样品类型	采样点	加标量(Bq)	测量值(Bq)	加标回收率(%)
海水	杭州湾近岸	0.376	0.392	104
海水	东海近海	0.142	0.136	95.8

5.10.5 精密度

取 2 个海水样品,每组进行 2 次平行样测定,测量结果见表 5-8。参考《2025 年我国管辖海域海洋辐射环境专项监测方案》中对 ^{90}Sr 平行样的相对偏差控制要求 $\pm 20\%$ 进行评价,平行样测量结果均为满意。

表 5-8 平行样测量结果 (mBq/L)

样品类型	点位	平行样 1	平行样 2	平均值	标准偏差	相对标准偏差
海水	杭州湾近岸	1.30	1.00	1.15	0.15	13%
海水	东海近海	0.23	0.21	0.22	0.01	4.5%

5.10.6 能力验证/比对

实验室参加生态环境部核与辐射安全中心组织的 ^{90}Sr 实验室间测量比对,比对结果见表 5-9,采用稳健 Z 比分数评价, $ZB < \pm 2$, 比对结果为满意。

表 5-9 海水中 ^{90}Sr 项目实验室间比对结果

样品类型	单位	测值	中位值	NIQR(S)	稳健 ZB 值	结果
水样	Bq/L	42.2	36.8	3.3028	1.63	满意

5.10.7 加标样实验室间比对

加标样实验室间比对结果见表 5-10。所有比对结果均满足海水 ^{90}Sr 加标回收率的控制要求(80%~120%)

表 5-10 加标样 ⁹⁰Sr 实验室间比对结果

样品类型	比对单位	加标量(Bq)	测量值(Bq)	加标回收率
加标样 1	上海市辐射环境安全技术中心	0.210	0.199	94.8%
	江苏省核与辐射安全监督管理中心	0.210	0.219	104%
	广西壮族自治区辐射环境监督管理站	0.210	0.203	96.7%
加标样 2	上海市辐射环境安全技术中心	1.05	1.01	96.4%
	江苏省核与辐射安全监督管理中心	1.05	1.15	110%
	广西壮族自治区辐射环境监督管理站	1.05	0.920	87.6%

5.11 不确定度分析

测量不确定度的评定、表示和使用执行 GB/T27418 的相关规定。相对不确定度分量，一般包括计数、探测效率、化学回收率、样品体积等。以杭州湾海水中 ⁹⁰Sr 的分析为例，杭州湾海水中 ⁹⁰Sr 主要测量相关参数见表 5-11。不确定度汇总情况见表 5-12。不确定度评定详见附件 1。可见，海水中 ⁹⁰Sr 测量不确定度主要为样品计数率的不确定度。

表 5-11 杭州湾海水中 ⁹⁰Sr 主要测量参数一览表

测量参数	单位	结果
样品体积	L	40
样品盘重	g	7.51558
样品盘+草酸钪重	g	7.57689
本底计数率	cpm	0.667
样品计数率	cpm	1.623
探测效率	%	50.8

表 5-12 杭州湾海水中 ⁹⁰Sr 测量不确定度评定一览表

分量		数值	排序
样品计数率的不确定度 u_{1rel}		0.05006	1
水样取样体积的不确定度 u_{2rel}	质量不确定度 m_{rel}	1.0206×10^{-5}	9
	密度不确定度 ρ_{rel}	4.948×10^{-4}	8
回收率的不确定度 u_3	载体溶液浓度 C_{rel}	0.002	6
	载体体积 V_{rel}	0.001732	7
	样品沉淀质量 m_{rel}	0.006659	5

仪器计数效率刻度的不确定度 u_4	仪器测量标准物质的不确定度 u_{41}	0.008814	3
	标准溶液的不确定度 u_{42}	0.01277	2
	标准样品化学回收率的不确定度 u_{43}	0.007009	4

5.12 废物处理

同分析方法。

5.13 注意事项

同分析方法。

附件 1：海水中 ^{90}Sr 分析不确定度评定

海水中 ^{90}Sr 分析不确定度评定

1、数学模型

$$A = \frac{1000 \times \left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right)}{E \cdot Y \cdot e^{-\lambda(t_3 - t_2)} \cdot m}$$

2、不确定度来源分析

根据数学模型，海水中 ^{90}Sr 分析测定的不确定度来源如下：

- (1) 样品计数率的不确定度 $u_{1\text{rel}}$ ；
- (2) 样品取样体积的不确定度 $u_{2\text{rel}}$ ；
- (3) 化学回收率的不确定度 $u_{3\text{rel}}$ ；
- (4) 仪器探测效率的不确定度 $u_{4\text{rel}}$ 。

3、不确定度评定

3.1 样品计数率的不确定度 $u_{1\text{rel}}$

$$u_{1\text{rel}} = \frac{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}}{\left(\frac{N_s}{t_s} - \frac{N_b}{t_b} \right)^2}$$

式中： $N_s=1623$ ， $N_b=667$ ， $t_s=60000$ ， $t_b=60000$ ， 则 $u_{1\text{rel}}=0.05006$ 。

3.2 样品取样体积的不确定度 $u_{2\text{rel}}$

样品体积不确定度来源于质量和密度两方面，质量的不确定度：

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

式中： $m_s=42189.1\text{g}$ ， $m_e=2188.0\text{g}$ ， $\text{MPE}_m=0.5\text{g}$ ， $k_{\text{ms}}=k_{\text{me}}=\sqrt{3}$ ， 则 $m_{\text{rel}}=1.0206 \times 10^{-5}$

密度的不确定度：

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

式中： $\rho=1.0106\text{g/mL}$ ， $u_\rho=0.001\text{g/mL}$ ， $k_\rho=2$ ， 则 $\rho_{\text{rel}}=4.948 \times 10^{-4}$

3.3 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_{rel} 、载体体积 V_{rel} 和样品沉淀质量 m_{rel} 。

$$C_{rel} = \frac{U_c}{k_c \cdot c}$$

式中： $c=1.000$ ， $U_c=0.004$ ， $k_c=2$ ，则 $C_{rel}=0.002$

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

式中： $v_1=v_2=v_3=v_4=5$ ， $MPE_{v1}=MPE_{v2}=MPE_{v3}=MPE_{v4}=0.03$ ，

$k_{v1}=k_{v2}=k_{v3}=k_{v4}=$ ，则 $V_{rel}=0.001732$

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

式中： $m_1=7.57689$ ， $m_0=7.51558$ ， $k_{m1}=k_{m0}=\sqrt{3}$ ， $MPE_{m1}=MPE_{m0}=0.0005$ ，则 $m_{rel}=0.006659$

3.4 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} 。

3.4.1 仪器测量标准物质的计数不确定度 u_{41}

$$\text{同 3.2, } u_{41} = \sqrt{\frac{\frac{N_{sE}}{t_{sE}} + \frac{N_{bE}}{t_{bE}}}{\left(\frac{N_{sE}}{t_{sE}} - \frac{N_{bE}}{t_{bE}}\right)^2}}$$

式中： $N_{sE}=12908$ ， $N_{bE}=565$ ， $t_{sE}=1800$ ， $N_{bE}=60000$ ，则 $u_1=0.008814$ 。

3.4.2 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：

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

由标准物质证书可知，标准物质标准值的相对扩展不确定度 $U=3.1\%$

($k=2.58$), 式中: $U_{rel}=0.031$, $k_E=2.58$, $V_E=4$, $MPE_{VE}=0.03$, $k_{VE}=\sqrt{3}$, 则 $u_{42}=0.01277$ 。

3.4.3 标准样品化学回收率的不确定度 u_{43}

同 3.3, $m_{1E}=7.36663$, $m_{0E}=7.30373$, $MPE_{m1E}=MPE_{m0E}=0.0005$, $v_1=v_2=v_3=v_4=5$,
 $c=1.000$, $U_c=0.004$, $k_c=2$, $V_E=1$, $MPE_{v1}=MPE_{v2}=MPE_{v3}=MPE_{v4}=0.03$,

$k_{m1E}=k_{m0E}=k_{v1}=k_{v2}=k_{v3}=k_{v4}=\sqrt{3}$, 则 $u_{43}=0.007009$

3.6 合成不确定度

合成标准不确定度 u_{rel} 可以由下式给出:

$$u_{rel} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} = 0.05336$$

扩展相对不确定度 U_{rel} 可由下式给出:

$$U_{rel} = 0.05336 \times 2 = 10.7\% (k = 2)$$