



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□□-20□□

环境空气 水蒸气中氚的测定 分子筛吸附采样法

Ambient air—Determination of tritium in water vapor
—Molecular sieve adsorption sampling method

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 术语和定义.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算.....	4
10 准确度.....	5
11 质量控制.....	6
12 废物处理.....	6
附录 A（规范性附录）3 A 分子筛预处理、采样（含解吸）效率测试、采样体积确定方法.....	7
附录 B（资料性附录）记录表.....	10
附录 C（资料性附录）关于实施标准的有关说明.....	11

前 言

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》、《中华人民共和国核安全法》，保护生态环境，保障人体健康，规范环境空气水蒸气中氙的测定方法，制订本标准。

本标准规定了辐射环境监测中，用分子筛吸附采集环境空气中的水蒸气，液体闪烁计数器测定氙的活度浓度的方法。

本标准为首次发布。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由生态环境部核设施安全监管司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：山东省核与辐射安全监测中心。

本标准验证单位：辽宁省核与辐射监测中心、安徽省辐射环境监督站、广西壮族自治区辐射环境监督站、甘肃省核与辐射安全中心、山东核电有限公司、苏州热工研究院有限公司。本标准由生态环境部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部负责解释。

环境空气 水蒸气中氚的测定 分子筛吸附采样法

警告：高锰酸钾具有强氧化性，闪烁液具有易燃性、低毒性，皮肤接触液氮可致冻伤，使用时应按规定佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤。

1 适用范围

本标准规定了用分子筛吸附环境空气中的水蒸气，液体闪烁计数器（以下简称“液闪”）测定氚的活度浓度的方法。

本标准适用于辐射环境监测，环境空气水蒸气中氚的测定。

本方法的探测下限取决于环境温度、相对湿度、采样效率、液闪探测效率、液闪本底、测量时间等。典型条件：气温 20 °C、相对湿度 50%，探测下限可达 10 mBq/m³。

2 规范性引用文件

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

GB/T 10259 液体闪烁计数器

HJ 61 辐射环境监测技术规范

HJ 168 环境监测分析方法标准制定技术导则

HJ 1126 水中氚的分析方法

3 方法原理

用空气泵抽取一定体积的空气，通过装有 3A 分子筛的吸收瓶，空气中的水蒸气被 3A 分子筛捕集；再高温负压解吸捕集的水蒸气为液态水，经蒸馏后用液体闪烁计数器测量氚的活度浓度，最后计算出环境空气水蒸气中氚的活度浓度。

4 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

4.1 水蒸气中氚 tritium in water vapor

环境空气中水蒸气中所含的氚，存在形式通常为 HTO。

4.2 3A 分子筛 3A molecular sieve

一种碱金属硅铝酸盐，有效孔径约为 3Å（1Å=0.1 纳米），主要用于吸附水，不吸附直径大于 3Å

的任何分子。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为蒸馏水。

- 5.1 高锰酸钾， KMnO_4 。
- 5.2 3 A 分子筛，球形，直径约 3 mm，吸水率 >20%。
- 5.3 高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$
- 5.4 滤膜，截留效率效率 >95%、低吸水（聚氯乙烯滤膜）。
- 5.5 闪烁液，由闪烁体和溶剂按一定比例配制，或选用合适的商用闪烁液。
- 5.6 氚标准溶液，采用有证标准物质，不确定度 $\leq 3\%$ ，活度浓度为样品的 2~10 倍。
- 5.7 本底水，氚计数率尽量低的水，通常采用与外界交换较少的深井水或冰川水。
- 5.8 液氮。
- 5.9 沸石。

6 仪器和设备

- 6.1 电子流量计，瞬时流量量程 1.0 L/min~30.0 L/min，累计流量量程 1.0 m³~100m³，累计流量分辨率 <0.001m³，流量误差 $\leq 2\%$ ，具备自动换算标况累计流量功能。
- 6.2 温湿度计，温度量程 -20℃~50℃，精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ；湿度量程 2%~100%，精度 $\pm 5\%$ 。
- 6.3 空气泵，抽气速度 $\geq 50\text{L}/\text{min}$ ，进气口外径 0.8mm。
- 6.4 流量调节阀，进、出气口外径 0.8mm。
- 6.5 液体闪烁计数器，本底计数率、探测效率、24h 不稳定性满足 GB/T 10259 I 级要求。
- 6.6 电加热套，100℃~500℃可调。
- 6.7 电导率仪，测量范围 1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ~1.0 mS/cm，基本误差 $\leq \pm 1\%$ 。
- 6.8 分析天平，感量 0.01 g、0.1mg。
- 6.9 计数瓶，聚四氟乙烯、聚乙烯材质，20 ml。
- 6.10 石英玻璃瓶，容积约 1L，内径约 10cm，耐受 600℃。
- 6.11 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 采样

取约 1.5 kg 经预处理（附录 A）的 3A 分子筛（5.2），装入 2 个石英玻璃瓶（6.10）中，根据采样装置示意图组装采样装置（见图 1），启动空气泵（6.3），调节流量调节阀（6.4），使流速稳定在 1.0~25 L/min，采集一定量样品（附录 A）后停止采样，并记录累积流量 V 为采集空气体积。采样前后各检验 1 次采样装置气密性。

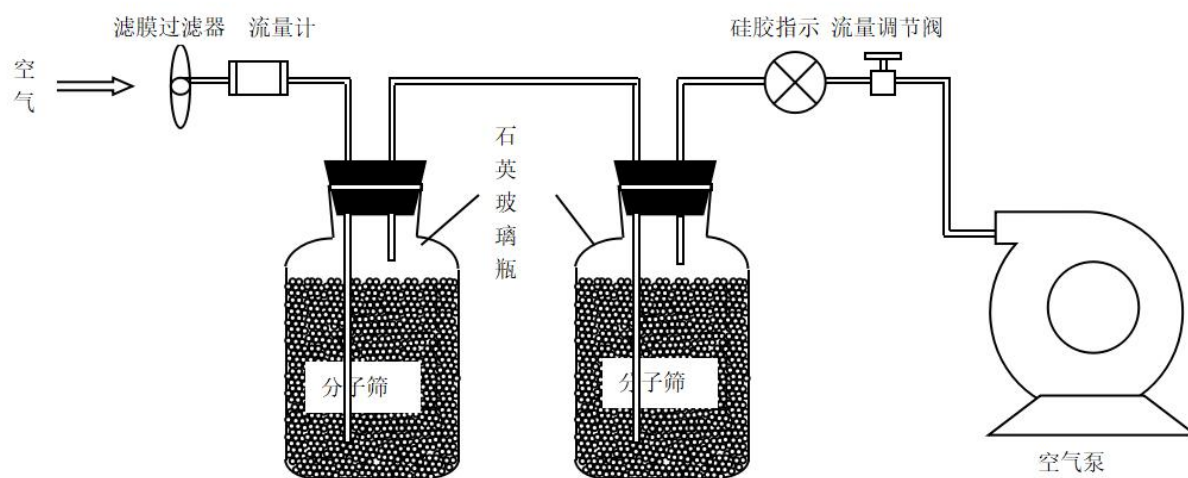


图1 采样装置示意图

7.2 解吸

取采样后装有分子筛的石英玻璃瓶（7.1），依次组装到解吸装置上（见图 2），依次启动真空泵、电加热套（6.6），保持加热套温度为 450 °C，压力 -99 kPa~-75 kPa，解吸 4 h。然后依次关闭真空泵、加热套。收集冷凝收集器、冷冻收集器中的液态水，称重后密封保存，并尽快分析。

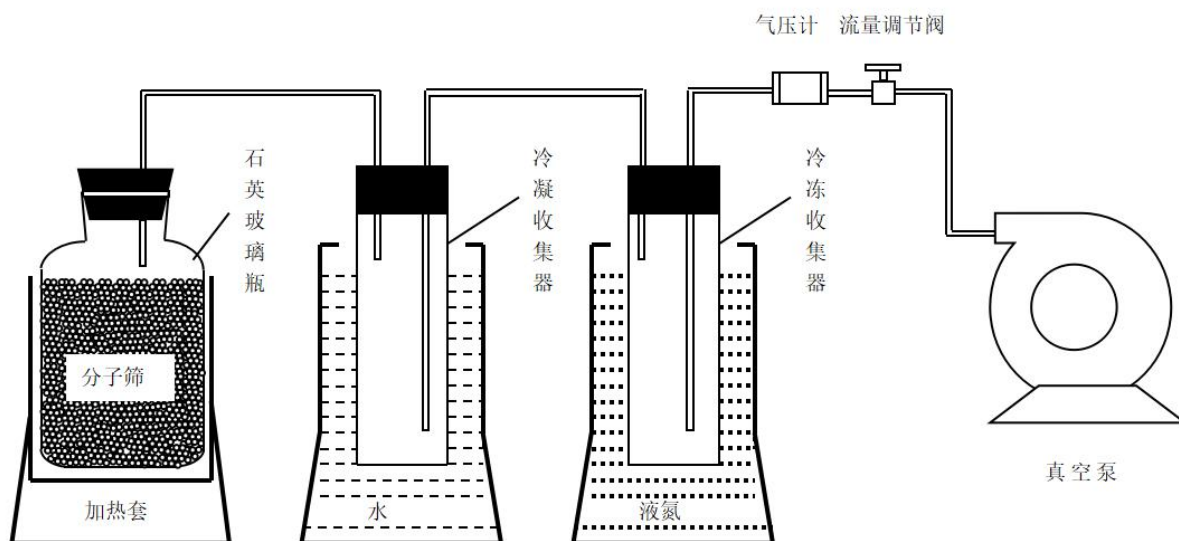


图2 解吸装置示意图

8 分析步骤

8.1 样品制备

8.1.1 取收集的液态水样品（7.2）置于圆底烧瓶，按照每 50 ml 样品 0.05 g 比例加入高锰酸钾（5.1），加入少量沸石（5.9）后蒸馏，收集中段且电导率 $\leq 10 \mu\text{S/cm}$ 的馏出液为待测试样。

8.1.2 取本底水（5.7），按 8.1.1 所述流程制备本底试样。

8.1.3 用分析天平称相同质量的待测试样、本底试样、氡标准溶液于 3 个计数瓶中，再各加入相同体积的闪烁液（5.5），震荡摇匀待测。

8.2 测量

样品测量参照 HJ 1126 的 8.5 条款。

9 结果计算与表示

9.1 液闪探测效率计算

$$E = \frac{N_s - N_0}{60 \times C_s \times m_{\text{标}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：E——液闪探测效率，%；

N_s ——标准试样计数率， min^{-1} ；

N_0 ——本底试样计数率, min^{-1} ;

60——秒分转换系数, s/min ;

C_s ——氡标准溶液活度浓度, Bq/g ;

$m_{\text{标}}$ ——氡标准溶液质量, g 。

9.2 水蒸气中氡活度浓度计算

$$C = \frac{(N_1 - N_0) \times M}{60 \times E \times m \times e \times V} \quad (2)$$

式中: C ——水蒸气中氡活度浓度, Bq/m^3 ;

N_1 ——试样计数率, min^{-1} ;

M ——采集液态水质量, g ;

m ——测量试样的质量, g ;

e ——干燥剂采样吸附-解吸效率 (附录 A), %;

V ——采集空气的标况体积, m^3 。

9.3 探测下限计算

$$LLD = 4.66 \times \sqrt{N_0/t_0} \quad (3)$$

式中: LLD ——最小可探测样品净计数率, min^{-1} ;

t_0 ——本底试样测量时间 (与测试试样时间相同), min 。

以活度浓度表示的探测下限 (MDC), 根据式 (2), 带入样品量、液闪探测效率、采样-解吸效率等计算得出。

9.4 结果表示

测量结果小于探测下限时, 结果用 $<\text{MDC Bq}/\text{m}^3$ 表示; 测量结果大于探测下限时, 结果用 $C \pm S \text{ Bq}/\text{m}^3$ 表示。其中, C 为根据 9.2 中公式算得的活度浓度值, S 为按照待测试样多次测量计数率标准偏差算得的活度浓度标准偏差。

测量结果一般保留 2~3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

验证实验室分别对水蒸气中氡活度浓度约为 $0.3 \text{ Bq}/\text{m}^3$ 、 $0.9 \text{ Bq}/\text{m}^3$ 、 $1.3 \text{ Bq}/\text{m}^3$ 的样品进行了测定:

实验室内相对标准偏差范围分别为 5.0%~9.7%，5.5%~8.0%，7.3%~8.1%；

实验室间相对标准偏差分别为 3.7%、4.5%、5.1%；

重复性限分别为 0.062 Bq/m³，0.17 Bq/m³，0.28 Bq/m³；

再现性限分别为 0.066 Bq/m³，0.20 Bq/m³，0.31 Bq/m³。

10.2 正确度

验证实验室分别对已知水蒸气中氡活度浓度为 0.227 Bq/m³、0.737 Bq/m³、1.84 Bq/m³ 的样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对误差范围分别为-6.3%~6.6%，-5.2%~5.6%，-8.7%~4.3%；

相对误差最终值分别为：(-0.49%±4.6%)，(-1.6%±4.4%)，(-3.5%±4.5%)。

11 质量控制

11.1 仪器设备

根据 HJ 61 中的相关规定，流量计、液闪、分析天平等仪器设备均应定期在国家计量部门或其授权的计量站进行检定，液闪的性能检验还要包括长期可靠性检验和泊松分布检验。

11.2 样品分析

根据 HJ 61 中的相关规定，样品分析过程的质量控制通过质量控制样品实施，其中平行样相对偏差 ≤ ±30%，加标回收率控制在 80%~120%。

12 废物处理

测量后的试样中因含有甲苯等溶剂和各种有机闪烁体，属于有机废物，应按规定委托有资质的单位处置。

附录 A
(规范性附录)

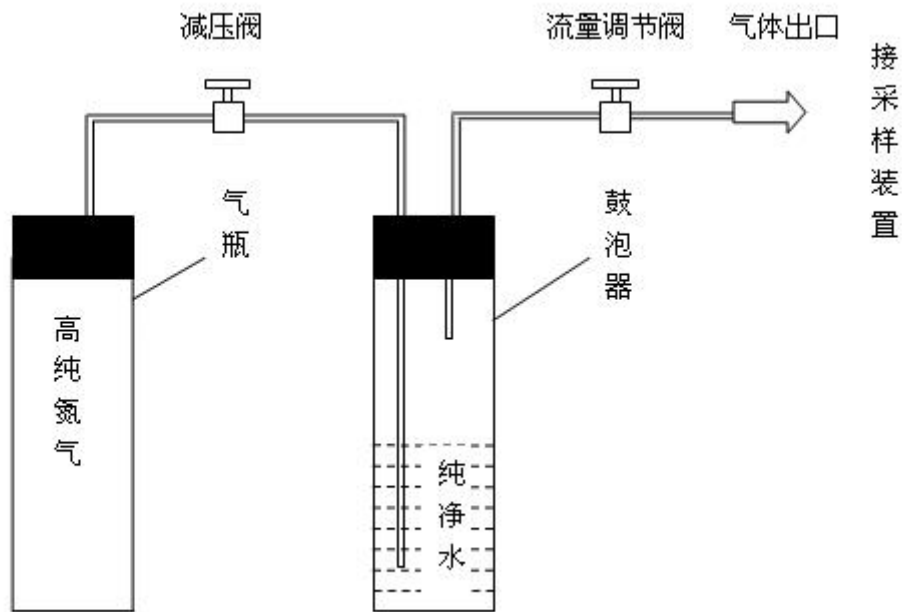
3 A分子筛预处理、采样-解吸效率测试、采样体积确定方法

A.1 3 A 分子筛预处理方法

取一定量 3A 分子筛装入石英玻璃瓶中，组装到解吸装置上（见图 2），启动真空泵，调节压力至 -99 kPa~-75 kPa，调节加热套温度为 450 °C，预处理 4 h。然后依次关闭真空泵、加热套，冷却到室温后密封待用。

A.2 采样（含解吸）效率测试方法

在实验室中，如图 A.1 组装模拟气体制备装置，准确称取 200 g 纯净水于鼓泡器中，打开高纯氮气气源，调节流量调节阀，使流速约为 10 L/min，制备模拟气体。



图A.1 模拟气体制备装置示意图

将制备的模拟气体接入干燥剂吸附采样装置模拟采样，按步骤 7.1、7.2 采样、解吸，制得不少于 20 g 液态水。计算收集到液态水 M_1 与鼓泡器中损失水 M_0 的质量百分比为采样-解吸效率，见公式(A.1)。

$$e = \frac{M_1}{M_0} \quad (\text{A.1})$$

式中：e——采样效率，%；

M_1 ——收集到液态水的质量，g；

M_0 ——鼓泡器中损失水的质量，g。

A.3 采样体积确定方法

采样期间气温预估值 $\leq 0\text{ }^\circ\text{C}$ 时，采样体积通常不少于 50 m^3 ；气温预估值 $>0\text{ }^\circ\text{C}$ 时，根据公式（A.3）估算采样体积。

$$V_{\text{估}} = \frac{m_{\text{需}}}{\rho_{\text{饱和}} \times H} \quad (\text{A.3})$$

式中： $V_{\text{估}}$ ——估算采样体积， m^3 ；

$m_{\text{需}}$ ——样品分析所需液态水样品的质量（一般 ≥ 50 ），g；

$\rho_{\text{饱和}}$ ——采样期间气温预估值对应的空气水蒸气饱和密度（见表A.1）， g/m^3 ；

H ——采样期间空气相对湿度预估值，%。

表 A.1 不同温度水蒸气饱和密度表

气温（ $^\circ\text{C}$ ）	饱和密度（ g/m^3 ）	气温（ $^\circ\text{C}$ ）	饱和密度（ g/m^3 ）
0.0	4.86	20.5	18.0
0.5	4.97	21.0	18.39
1.0	5.18	21.5	18.96
1.5	5.37	22.0	19.4
2.0	5.57	22.5	19.84
2.5	5.78	23.0	20.6
3.0	5.96	23.5	21.26
3.5	6.16	24.0	21.9
4.0	6.36	24.5	22.55
4.5	6.57	25.0	23.05
5.0	6.76	25.5	23.8
5.5	7.07	26.0	24.35
6.0	7.25	26.5	25.1
6.5	7.47	27.0	25.83
7.0	7.74	27.5	26.6
7.5	8.04	28.0	27.28
8.0	8.23	28.5	28.1
8.5	8.53	29.0	28.85
9.0	8.82	29.5	29.75
9.5	9.11	30.0	30.53

10.0	9.4	30.5	31.23
10.5	9.7	31.0	32.13
11.0	9.97	31.5	33.05
11.5	10.35	32.0	33.95
12.0	10.63	32.5	34.05
12.5	11.02	33.0	35.65
13.0	11.41	33.5	36.73
13.5	11.70	34.0	37.75
14.0	12.08	34.5	38.75
14.5	12.45	35.0	39.7
15.0	12.84	35.5	40.75
15.5	13.22	36.0	41.75
16.0	13.69	36.5	42.9
16.5	14.07	37.0	44.0
17.0	14.55	37.5	45.2
17.5	14.92	38.0	46.25
18.0	15.41	38.5	47.5
18.5	15.89	39.0	48.7
19.0	16.33	39.5	50.0
19.5	16.79	40.0	51.2
20.0	17.35	40.5	52.7

附录 B
 (资料性附录)
 记录表

样品采集记录			
采样日期		采样地点	
天气情况		点位描述	
流量计型号、编号		气密性检查结果	
采样瓶数量、编号		样品编号	
开始采样时间		结束采样时间	
气温		相对湿度	
瞬时流量		累计流量	
采样人		审核人	
样品测量记录			
分析日期		测量仪器型号、编号	
吸附-解吸效率		收集液态水质量	
待测试样质量		待测试样电导率	
本底计数率		样品计数率	
标液计数率		标液活度浓度	
测量结果		不确定度	
分析人		审核人	

附录 C
(资料性附录)
关于实施标准的有关说明

C.1 若采集液态水样品量较少，电导率 $\leq 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，可不蒸馏直接测量，但须关注淬灭情况。

C.2 根据监测目的不同，可参照 HJ 1126 中 8.2 要求，增加电解浓集步骤，满足更低探测下限的要求；可通过增加串联吸收瓶的方式增大采样量，满足电解浓集所需液态样品的量。

C.3 参考 HJ 1126 中 8.3.1 要求确定试样与闪烁液配比，本底试样、标准试样、待测试样样品与闪烁液的配比应一致。

C.4 参考 HJ 1126 中附录 D 要求制作淬灭校正曲线。

C.5 采样装置气密性检验方法：在最后一个石英玻璃瓶后再安装一个流量计，累积采集约 0.1m^3 空气，若两个流量计相对偏差 $< 2\%$ ，则通过气密性检查。

C.6 解吸装置冷凝收集器周围水的温度控制范围为 $0^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ 。

C.7 若 3A 分子筛吸水能力未明显下降，可循环多次使用，但采集过高活度样品的 3A 分子筛不建议循环使用。