

附件3

《环境空气 水蒸气中氙的测定
分子筛吸附采样法（征求意见稿）》
编制说明

标准编制组

2023年6月

项目名称：《环境空气 水蒸气中氙的测定 分子筛吸附采样法》。

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。

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
3 国内外相关分析方法研究.....	2
3.1 国内外标准分析方法.....	2
3.2 国内外相关研究情况.....	3
3.3 本方法标准与其他分析方法的关系.....	4
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	4
4.1 标准制订的基本原则.....	4
4.2 标准制订的技术路线.....	4
5 方法研究报告.....	5
5.1 方法研究的目标.....	5
5.2 主要内容.....	6
5.3 验证方案.....	18
5.4 方法验证结论内容.....	18
附件 1 方法验证报告.....	20

《环境空气 水蒸气中氡的测定 分子筛吸附采样法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

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》，根据《辐射环境监测技术规范》（HJ 61-2021）和《核动力厂环境辐射防护规定》（GB 6241-2011）等要求，空气中氡的监测是辐射环境监测的重要内容，但环境空气水蒸气中氡的监测标准方法仍旧空缺。为规范环境空气水蒸气中氡的监测程序，确保监测数据的准确、有效，申请立项编制《环境空气 水蒸气中氡的测定 分子筛吸附采样法》标准。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2020年10月，山东省核与辐射安全监测中心召开中心主任办公会，成立标准编制组，并严格按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）、《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）等要求开展标准课题研究工作。

1.2.2 开题论证

编制组通过查阅国内外相关标准和文献资料，调研国内外氡的监测方法标准和分析方法研究现状，对氡的环境危害、相关环保标准和环保工作的需要进行了综合分析。在此基础上，通过现场调研、专家咨询、实验验证，初步确定了以《环境空气 氟化水蒸气的测定 液体闪烁计数法》（DB37/T 3457-2018）为基础，进一步完善方法工艺后，制定行业标准的工作方案和标准方法制定的技术路线。2021年3月，标准编制组编制完成《环境空气 水蒸气中氡的测定 分子筛吸附采样法》标准制定开题论证报告和标准草案。

1.2.3 方法验证

标准编制组邀请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管理站、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等单位对方法开展了验证。2023年6月编制完成《环境空气 水蒸气中氡的测定 分子筛吸附采样法（征求意见稿）》文本编制和征求意见稿编制说明。

1.2.4 下一步工作计划

2023年下半年，配合标准文本征求意见稿及编制说明，向有关单位及社会公众征求意见；汇总处理意见，编制标准送审稿及编制说明并报送生态环境部。

2 标准制修订的必要性分析

氚是一种低能纯 β 放射性核素，半衰期为 12.33a，其射线的最大能量为 18.6 keV，平均能量为 5.7 keV。氚既是天然放射性核素，又是人工放射性核素，人工氚主要来源于核爆炸和核反应堆的运行，是当前地球上氚的重要来源。以 HTO 为主要形式的环境空气水蒸气中的氚通过呼吸进入人体，或随雨水及其分子交换作用进入水循环圈和食物链而进入人体参与新陈代谢，对人体组织和器官会造成较大内照射危害。因此，有必要对环境空气水蒸气中的氚进行监测、管理和控制。

目前，空气中氚的监测无现行行业或国家标准，主要以参考《水中氚的分析方法》（HJ 1126-2020）为主，此标准为环境水中氚测量的标准方法，只适用于空气中氚样品采集后的分析过程，无法对环境空气水蒸气中氚的测量提供全面指导。

《环境空气 水蒸气中氚的测定 分子筛吸附采样法》标准，是在我国首次以行业标准的形式提出监测环境空气水蒸气中氚的分析方法，将推动环境空气水蒸气中氚监测技术的进步，为环境空气水蒸气中氚的测量提供技术依据。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国内外标准分析方法

3.1.1 国外标准分析方法

国外国际标准化组织颁布了多个关于水体氚测定的标准方法，《Standard Test Method for Tritium in Drinking Water》（ASTM D4107-2008）、《Water quality-Determination of tritium activity concentration-Liquid scintillation counting method》（ISO 9698:2019）适用于环境水、饮用水中氚活度浓度的测定，其原理是将样品进行分离/蒸馏或直接将样品用液体闪烁计数法测量；《Water quality-Simultaneous determination of tritium and carbon 14 activities-Test method using liquid scintillation counting》（ISO 13168:2015）适用于任何环境水样中氚和碳-14 的测定，其原理是将样品分离或直接将样品与亲水性闪烁液混合后，用液体闪烁计数法测量。

3.1.2 国内标准分析方法

目前国内颁布的与氚测量相关的标准见表 1。

GB 12375-90 适用于水中氚的分析，其原理是将含氚的水样中加入高锰酸钾后，进行常压蒸馏，碱式电解浓集，二氧化碳中和，真空冷凝蒸馏。然后将蒸馏液与闪烁液混合，用低本底液体闪烁计数器进行测量。

GB 14883.2-2016 适用于各类食品中氚的测定，其原理是将鲜样氧化燃烧，使游离水和

有机物中的氢全部转化为水，收集的水纯化后以电解浓集法浓集氚，用液体闪烁计数器测量氚的放射性。

EJ/T 558-91 规定了牛奶中氚的测定方法，原理是牛奶经催化氧化，转变为水和其他气体，向所收集的水中加入高锰酸钾进一步氧化，经常压蒸馏后取蒸馏液与乳化闪烁液混合，用液体闪烁计数器测量样品中氚的放射性活度。

HJ 1126-2020 适用于水中氚的分析，其原理是在含氚的水样中加入高锰酸钾后，进行常压蒸馏，碱式电解浓集或 SPE 电解浓集。然后将蒸馏液与闪烁液混合，用低本底液体闪烁计数器进行测量。

DB 37/T 3457-2018 适用于测定环境空气中氚化水蒸气，其原理是冷凝或干燥剂吸附-解吸空气中的水蒸气，然后进行常压蒸馏，将的蒸馏液与闪烁液混合，用低本底液体闪烁计数器测量水中氚的活度浓度，算出空气中氚化水蒸气的活度浓度。

国内颁布的关于氚分析的标准方法多采用液体闪烁计数法，但未颁布国家或行业测定环境空气中氚化水蒸气的标准方法。

表 1 国内标准认可的氚活度浓度测试方法

序号	标准号	标准名称
1	GB 12375-90	水中氚的分析方法
2	GB 14883.2-2016	食品中放射性物质氢-3 的测定
3	GB/T 35570-2017	海水中氚的测定 低本底液体闪烁能谱法
4	HJ 1126-2020	水中氚的分析方法
5	EJ/T 558-1991	牛奶中氚的测定方法
6	EJ/T 1047-1997	尿中氚的分析方法
7	DB 37/T 3457-2018	环境空气 氚化水蒸气的测定 液体闪烁计数法

3.2 国内外相关研究情况

目前国内外空气中氚的测量方法大致分为两类：直接法和间接法。直接法即电离室测量法，是利用探测器通过电离辐射的电离效应测量离子浓度的方法。测氚电离室结构简单、线性宽，可连续直接测量。但电离室测量灵敏度低，可用于放射性工作场所中氚的测量，但因其探测限高，难以满足环境空气中氚的监测要求。间接法，即将空气中的氚分离出来，然后制样、测量。国内外一般采用累积收集取样仪器或装置与液体闪烁计数器相结合的方式，间接完成空气中氚活度浓度的分析。相比较而言，间接法具有灵敏度高，设备简单、可处理大量样品的优点。根据环境监测具有活度浓度低的特点，间接法在普通大气环境监测中更具优势。

常用的间接累积收集取样方法包括鼓泡法、冷凝法和干燥剂吸附法等。鼓泡法是采用水或其他非水溶剂作为收集剂，通过鼓泡吸收达到捕获氟化水的目的，该方法检出限高，难以满足环境监测要求。冷凝法是指通过采样器，将空气经过滤装置过滤后冷凝，进而收集空气中氟化水的方法。干燥剂吸附法，主要是指采用干燥剂通过主动或被动的的方式吸收空气中的氟化水的方法。

在间接法中，测量方法分为气相色谱法、质谱法、液体闪烁计数法等。气相色谱法分析空气中氟，检测限较高。质谱法，质谱仪体积庞大、价格昂贵。液体闪烁计数器具有探测效率高、分辨时间短、使用方便、适用性广等特点，应用广泛。

我国环境空气中氟的监测，主要通过冷凝法收集空气中的水蒸气，使空气中的氟化水（HTO）一同凝聚成水，再用低本底液体闪烁谱仪进行测量，冷凝采样在空气湿度较大时应简单、方便。山东等北方地区，夏季也可以运用冷凝装置，简单而便利，但寒冷干燥的冬季运用冷凝装置采集水蒸气中氟难以成功。

综上，从方实际应用调研来看，以分子筛为吸附剂的吸附法材料易得，采样速度可调，采样效率高，制样简单、方便，样品采样后贮存方便，受空气相对湿度及温度影响小，可广泛应用于环境空气水蒸气的收集。因此，分子筛吸附法是一种适用范围广，操作方便实用，值得推广的方法。

3.3 本方法标准与其他分析方法的关系

本标准在制定过程中着重研究了环境空气水蒸气中氟样品的采集方法，即分子筛干燥剂吸附法，样品采集后的分析步骤主要参考《水中氟的分析方法》（HJ 1126-2020）。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准方法的制订工作遵循以下基本原则：

（1）符合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）、《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的要求。

（2）方法准确可靠，满足《辐射环境监测技术规范》（HJ 61-2021）对方法特性指标要求。

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

本标准制订技术路线图，见图 1。

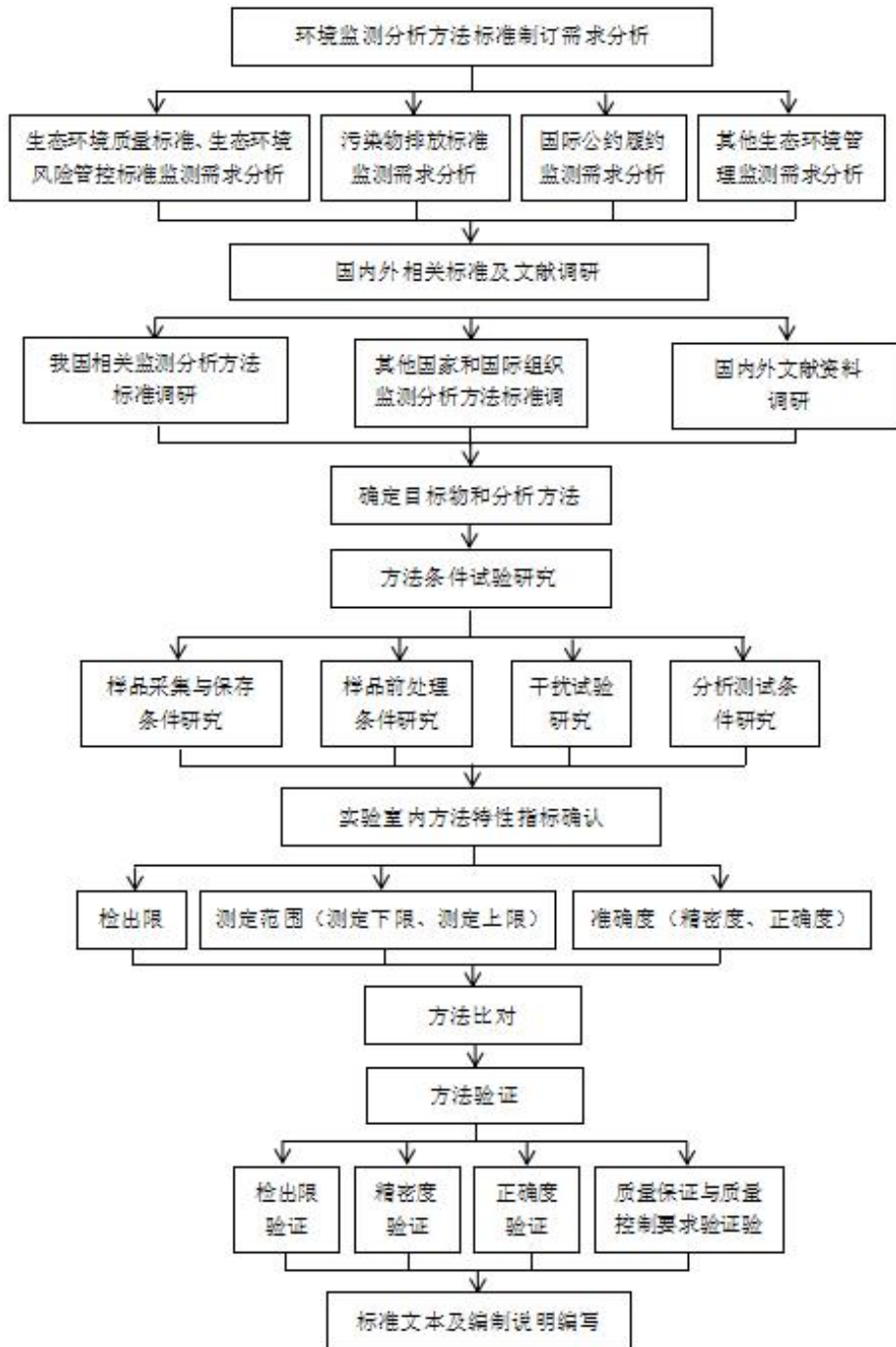


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 本标准适用于环境空气水蒸气中氡的测定。
- (2) 本方法的探测下限：典型条件，气温20℃、相对湿度50%，探测下限可达10 mBq/m³。

(3) 本方法的精密度(相对标准偏差)目标为 $\leq 30\%$, 正确度(相对误差)目标范围为 $-20\% \sim 20\%$ 。

5.2 主要内容

5.2.1 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。适用于辐射环境监测任务中, 环境空气水蒸气中氚的测定。环境空气中少量以气体HT, CH₃T的形态存在的氚, 其采集需经催化氧化为HTO后采集, 本标准不做规范性规定。

5.2.2 方法原理

3 A分子筛的化学成分通常为K₂O、Na₂O、Al₂O₃、SiO₂, 只吸附水, 不吸附乙炔、乙烯、二氧化碳、氨及更大的分子, 干燥后的空气中水含量一般小于 10^{-6} ; 在负压条件下, 经450 °C高温解吸3 A分子筛4小时, 水的回收率通常大于99%; 常压蒸馏纯化采集的液态水样品; 纯化后的样品与一定体积闪烁液混合, 氚衰变产生的弱 β 射线被闪烁液中的溶剂吸收并传递给闪烁体分子, 闪烁体分子退激产生的光子被液闪的光电倍增管探测, 经计算得空气水蒸气中氚的活度浓度。具体为“用空气泵抽取一定体积的空气, 通过装有3 A分子筛的吸收瓶, 空气中的水蒸气被3 A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。”

5.2.3 术语和定义

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, 是本标准的测量对象。

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。

5.2.4 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准分析纯试剂, 实验用水为蒸馏水。

高锰酸钾, KMnO₄。用于常压蒸馏, 用于分解水中有机物, 水中有机物很少时是可不加高锰酸钾直接蒸馏。

3 A分子筛, 球形, 直径约3 mm, 吸水率 $> 20\%$ 。用作干燥剂, 吸水能力强, 受温度、相对湿度影响小。

高纯氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$, 用于干燥剂吸附采样-解吸效率的测试。

滤膜，截留效率效率>95%、低吸水（聚氯乙烯滤膜）。

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。

氚标准溶液，采用有证标准物质，不确定度 $\leq 3\%$ ，通常购置高活度标准溶液后稀释使用，活度浓度为样品的2~10倍，用于液闪效率刻度。

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。

液氮，用于干燥剂吸附采样-解吸效率的测试。

沸石：防止爆沸。

5.2.5 仪器设备

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 $< 0.001\text{m}^3$ ，流量误差 $\leq 2\%$ ，具备自动换算标况累计流量功能。

温湿度计，温度量程-20℃~50℃，精度 $\pm 0.5\text{℃}$ ；湿度量程2%~100%，精度 $\pm 5\%$ 。

空气泵，抽气速度 $\geq 50\text{L/min}$ ，进气口外径0.8mm。

流量调节阀，进、出气口外径0.8mm。

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。

电加热套，100℃~500℃可调。

电导率仪，测量范围1.0 $\mu\text{S/cm}$ ~1.0 mS/cm，基本误差 $\leq \pm 1\%$ 。

分析天平，感量0.01 g、0.1mg。

计数瓶，聚四氟乙烯、聚乙烯材质，20 ml。

石英玻璃瓶，容积约1L，内径约10cm，耐受600℃。

一般实验室常用仪器和设备。

5.2.6 样品采集

5.2.6.1 采样

为保证后续分析步骤获得足够液态水试样，且保证湿热环境下样品采集效率，本标准采用双收集瓶采样，一次需取3 A分子筛约1.5 kg，采样速率控制在1.0~25 L/min。采样体积需根据采样环境温湿度条件预估，详见标准文本附录A。

(1) 吸水能力实验验证。参照图2，串联三个采样瓶采集环境空气样品，每累积采集2 m³样品，分别称量采样瓶的重量。当2号瓶开始有明显增重（0.5 g）时，表明1号瓶采样效率开始降低，此时，1号瓶增重质量为采样装置单瓶最大吸收水量（单瓶最大量）；3号瓶开始有明显增重（0.5 g）时，表明2号瓶采样效率开始降低，此时，1号瓶和2号瓶总增重质量为采样装置双瓶最大吸收水量（双瓶最大量）；1号瓶增重停止时，表明1号瓶采样效率为零，

1号瓶总增重质量为单瓶的饱和吸收水量（单瓶饱和量）；以此类推，验证确认采样装置串联不同数量采样瓶的采样能力。

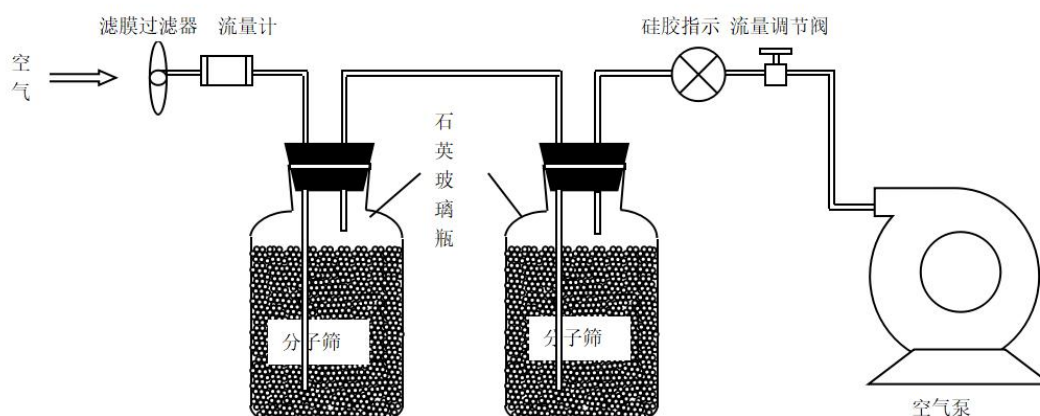


图2 采样装置示意图

分别称取600 g干燥分子筛装入三个串联的采样瓶，调节采样速率为5 L/min、10 L/min、20 L/min、30 L/min采集环境空气样品，每累积采集2 m³分别称量一次采样瓶的重量。测试单瓶最大量、双瓶最大量、三瓶最大量、单瓶饱和量结果，详见表2。

表2 采样装置分子筛吸水能力

序号	速率 L/min	单瓶最大量 g	双瓶最大量 g	三瓶最大量 g	单瓶饱和量 g
1	5	95	218	341	123
2	10	81	204	327	123
3	20	73	193	313	120
4	30	59	179	299	120
范围		59~95	179~218	299~341	120~123
均值		77	198.5	320	121.5

由表2得，采样装置采样速率在5 L/min~30 L/min范围内，单瓶最大量随采样速率的增大降低，最小值为59 g；单瓶饱和量未因采样速率变化而明显变化，均值约为121.5 g；双瓶最大量、三瓶最大量均值分别为198.5g、320g。

经实验验证，1.2 kg 3 A分子筛在该方法规定的采样装置中可吸收约200g液态水，满足样品纯化和测量要求。为确保可采集足够量液态水，标准文本规定分子筛用量为1.5kg。如因电解浓集所需更多液态水，可串联多个采样瓶。

(2) 吸附-解吸效率、采样速率实验验证。组装模拟气体制备装置（如图3），准确称取200 g液态水于鼓泡器中，打开高纯氮气气源，调节流量调节阀控制流速，制备模拟气体，将制备的模拟气体接入干燥剂吸附采样装置模拟采样。然后，按标准文本中规定的步骤采样、

解吸，验证方法的吸附-解吸效率、采样速率。鼓泡器失水量 (m_0) 与解吸收集水量 (m_1) 比值为采样-解吸效率。

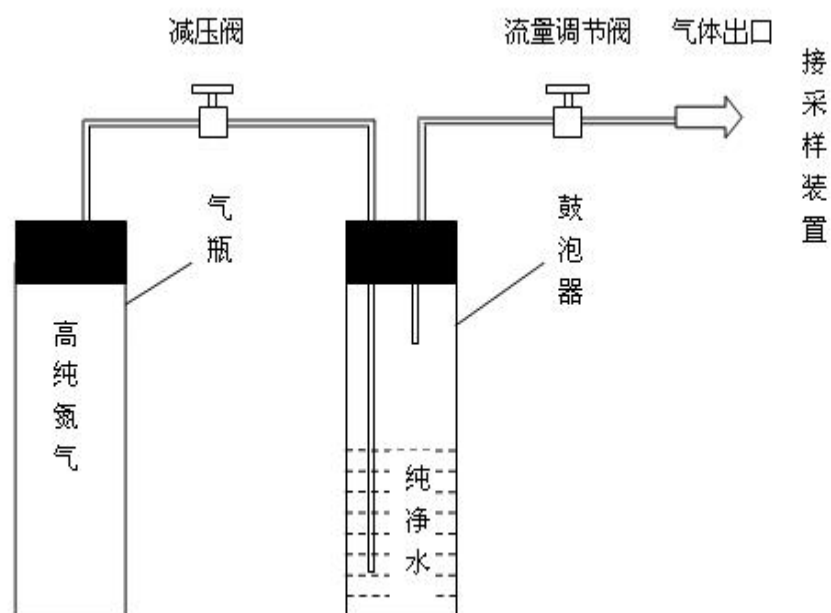


图3 模拟气体制备装置示意图

实验室内，高纯氮气代替干燥空气，分别控制温度在0 °C~5 °C、20 °C~30 °C，调节流速为分别1 L/min、5 L/min、10 L/min、20 L/min、30 L/min，验证不同流速的吸附-解吸效率，详见表3、表4。

表3 不同流速 0~5°C时的吸附-解吸效率

序号	速率 L/min	鼓泡器失水量 g	收集水量 g	相对湿度 %	累积流量 m ³	效率 %	效率均值 %
1	1	14.12	14.02	54.3	4.022	99.3	98.9
2	5	24.13	23.87	92.8	4.034	98.9	
3	10	15.56	15.43	59.8	4.120	99.2	
4	20	12.02	11.95	46.2	4.225	99.4	
5	30	9.52	9.31	36.6	4.202	97.8	

由表3得，0 °C~5 °C时，采样速率1 L/min~30 L/min范围内，吸附-解吸效率测试结果范围为97.8 %~99.4 %，平均值为98.9 %。

表4 不同流速 20 °C~30 °C时的吸附-解吸效率

序号	速率 L/min	鼓泡器失水量 g	收集水量 g	相对湿度 %	累积流量 m ³	效率 %	效率均值 %
1	1	65.12	64.21	70.6	4.029	98.6	98.8

2	5	23.31	22.95	33.8	2.943	98.5	
3	10	34.63	34.03	50.2	3.024	98.3	
4	20	34.08	33.77	49.4	3.009	99.1	
5	30	24.70	24.52	43.5	2.485	99.3	

由表4得，20℃~30℃时，采样速率1 L/min~30 L/min范围内，吸附-解吸效率测试结果范围为98.3%~99.3%，平均值为98.8%。

经实验验证，采样速率控制在1.0~30 L/min区间时，吸附-解吸效率无明显变化，可根据环境温度、相对湿度等的变化视情况设置。标准文本规定采样速率控制在1.0~25 L/min。

5.2.6.2 解吸

根据图4组装解吸装置，经实验验证，冷凝收集器可收集90%左右的液态水试样，不满足采样效率>95%的要求；仅用冷冻收集器收集样品时因解吸速度快、温差大，解吸装置气路极易结冰堵塞，影响解吸。因此，采用冷凝收集器和冷冻收集器串联收集样品的方法，冷凝收集器减轻冷冻收集器的捕集压力，可避免堵塞气路；冷冻收集器提高捕集效率，满足采样效率>95%的要求。

经查阅资料，3A分子筛在350℃即可解吸释放吸收的水分，但是解吸效率达到99%所需时间约为8h，所需时间较长；550℃以上温度解吸时，分子筛易破碎粉末化，不利于重复使用。经测试450℃负压解吸4h，可确保解析效率约99%（数据详见表3、表4），既满足相关标准对效率的要求，又可以在一个工作日内完成解吸。因此，标准文本规定解吸温度为450℃，时间为4h。

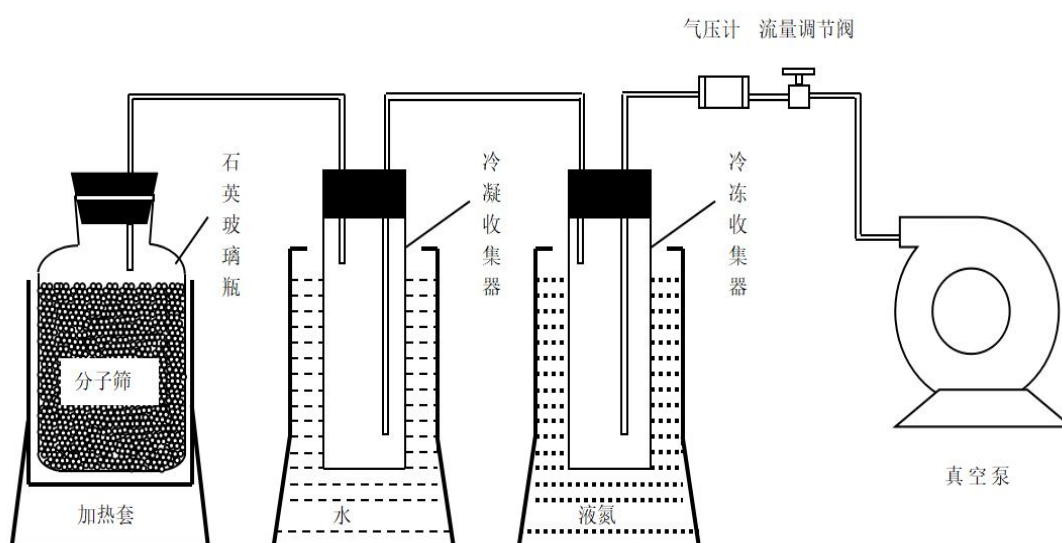


图4 解吸装置示意图

5.2.7 分析步骤

5.2.7.1 样品制备

样品制备主要参考《水中氚的分析方法》（HJ 1126）中有关内容，测试试样体积、试样与闪烁液配比、淬灭校正曲线的制作、电解浓集等也参照执行，标准文本未再详细描述。因用分子筛采集样品获得的液态水量较少，所以标准文本对高锰酸钾的用量做了明确规定，即每50 ml样品加入0.05 g高锰酸钾。

5.2.7.2 测量

测量样品主要参考《水中氚的分析方法》HJ 1126中8.5测量的有关内容，标准文本未再详细描述。

5.2.8 结果计算与表示

5.2.8.1 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 ——氚标准溶液活度浓度， Bq/g ；

$m_{\text{标}}$ ——氚标准溶液质量，g。

5.2.8.2 水蒸气中氚活度浓度计算

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

式中：C——水蒸气中氚活度浓度， 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（标准文本附录A），%；

V——采集空气的标况体积，m³。

5.2.8.3 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；

t₀——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。

5.2.8.4 结果表示

测量结果小于探测下限时，结果用<MDC Bq/m³ 表示；测量结果大于探测下限时，结果用 C±S Bq/m³ 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。

5.2.9 精密度和正确度

精密度和正确度按HJ 168等相关要求和计算方法进行测定，详见验证报告。

5.2.9.1 精密度

6 个实验室分别对水蒸气中氡活度浓度约为 0.3 Bq/m³、0.9 Bq/m³、1.3 Bq/m³ 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。

5.2.9.2 正确度

6 个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%)。

5.2.10 质量控制

5.2.10.1 仪器设备

根据《辐射环境监测技术规范》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。

5.2.10.2 样品分析

根据《辐射环境监测技术规范》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 $\leq \pm 30\%$ ，加标样相对误差范围控制在 $\leq \pm 20\%$ 。

5.2.11 不确定度

5.2.11.1 不确定度来源分析

环境空气水蒸气中氡的测定包括采样、制样、测量三个部分，由采样、采样-解吸效率测试、仪器测量、仪器刻度、样品称量等主要操作步骤，其数学模型依据公式如下：

$$C = \frac{(N_1 - N_0) \times M}{60 \times E \times m \times e \times V}$$
$$E = \frac{N_s - N_0}{60 \times C_s \times m_{\text{标}}} \times 100\%$$
$$e = \frac{M_1}{M_2}$$

式中：

C——水蒸气中氡活度浓度，Bq/m³；

N₁——试样计数率，min⁻¹；

N₀——本底试样计数率，min⁻¹；

M——采集液态水质量，g；

60——秒分转换系数，s/min；

E——液闪探测效率，%；

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，m³。

N_s ——标准试样计数率， min^{-1} ；

C_s ——氡标准溶液活度浓度， Bq/g ；

$m_{\text{标}}$ ——氡标准溶液质量， g 。

M_1 ——收集到液态水的质量， g ；

M_2 ——鼓泡器中损失水的质量， g 。

根据数学模型公式，环境空气水蒸气中氡的采集与测定不确定度由采样-解吸效率、累积采集空气体积、采集液态水样品质量、测量样品质量、仪器测量、仪器效率刻度等不确定度分量组成，见图 5。

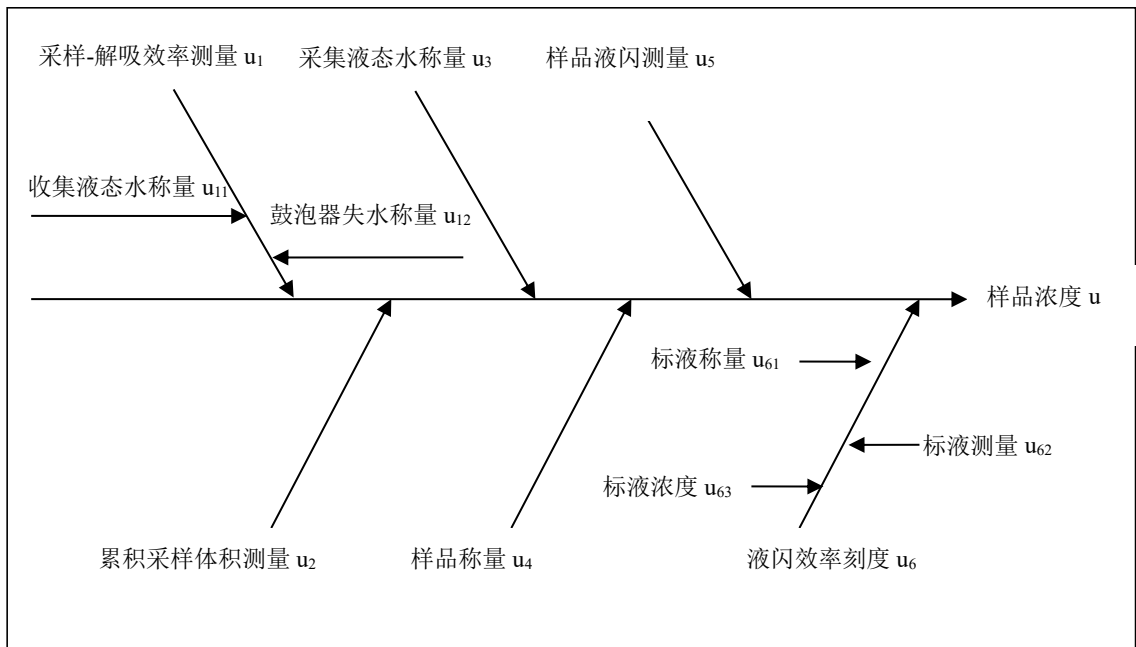


图 5 环境空气水蒸气中氡的采集与测定不确定度分析

5.2.11.2 不确定度分量分析

(1) 采样-解吸效率测量不确定度

采样-解吸效率测量产生的不确定度 (u_1) 主要来自于收集液态水质量的称量 (u_{11}) 和鼓泡器中损失水质量的称量 (u_{12}) 影响。

$$u_1 = \sqrt{u_{11}^2 + u_{12}^2}$$

收集液态水质量称量不确定度 u_{11}

$$u_{11} = \frac{\sqrt{2}U_{\text{天平1}}}{kM_1}$$

式中：

$\sqrt{2}$ ——称量两次；

$U_{\text{天平1}}$ ——天平校准不确定度，g；

k——扩展系数；

M_1 ——收集液态水质量，g。

鼓泡器中损失水质量称量不确定度 u_{12}

$$u_{12} = \frac{\sqrt{2}U_{\text{天平2}}}{kM_2}$$

式中：

$U_{\text{天平2}}$ ——天平校准不确定度，g；

M_2 ——鼓泡器中损失水质量，g。

(2) 累积采集空气体积测量不确定度

累积采集空气体积测量不确定度 u_2

$$u_2 = \frac{U_{\text{流量计}}}{k}$$

式中：

$U_{\text{流量计}}$ ——流量计校准不确定度，%。

(3) 采集液态水样品称量不确定度

采集液态水样品称量不确定度 u_3

$$u_3 = \frac{\sqrt{2}U_{\text{天平3}}}{km}$$

式中：

$U_{\text{天平3}}$ ——天平校准不确定度，g；

m——采集液态水样品质量，g。

(4) 测量样品天平称量不确定度

测量样品天平称量不确定度 u_4

$$u_4 = \frac{\sqrt{2}U_{\text{天平4}}}{k \times 10}$$

式中:

$U_{\text{天平4}}$ ——天平校准不确定度, g;

10——测量试样的质量, g。

(5) 样品液闪测量不确定度

样品液闪测量不确定度 u_5

$$u_5 = \frac{\sqrt{\frac{N_1}{t_1} + \frac{N_0}{t_0}}}{N_1 - N_0}$$

式中:

t_1 ——试样计数时间, min;

t_2 ——本底计数时间, min。

(6) 液闪效率刻度不确定度

液闪效率刻度不确定度由样品测量不确定度 (u_5) 主要来自于标准溶液称量不确定度 (u_{61})、仪器测量不确定度 (u_{62}) 和标准溶液活度浓度不确定度 (u_{63})。

$$u_6 = \sqrt{u_{61}^2 + u_{62}^2 + u_{63}^2}$$

标准溶液称量不确定度 u_{61}

$$u_{61} = \frac{\sqrt{2}U_{\text{天平5}}}{k \times 10}$$

式中:

$U_{\text{天平5}}$ ——天平校准不确定度, g;

10——测量标准试样的质量, g。

标准溶液测量不确定度 u_{62}

$$u_{62} = \frac{\sqrt{\frac{N_s}{t_s} + \frac{N_0}{t_0}}}{N_s - N_0}$$

式中:

t_s ——标准式样计数时间，min。

标准溶液不确定度 u_{63}

$$u_{63} = \frac{U_{\text{标}}}{k}$$

式中：

$U_{\text{标}}$ ——标准溶液校准不确定度，%。

(7) 合成不确定度

合成不确定度 (u) 由上述 6 个不确定度分量合成。

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2 + u_6^2}$$

5.2.11.3 典型条件不确定度计算

仪器、标准物质等的典型值

天平 1、天平 2、天平 3 校准不确定度为，0.02 g；

天平 4、天平 5 校准不确定度为，0.0001 g；

流量计校准不确定度，0.5 %；

标准溶液校准不确定度，5 %

收集液态水质量、鼓泡器中损失水质量，20 g；

采集液态水样品质量，50 g；

测量试样、测试标准样质量，10 g；

扩展系数，2；

试样计数率，1.5 min^{-1} ；

本底试样计数率，1.0 min^{-1} ；

标准式样计数率，10 min^{-1} ；

试样、本底试样、标准式样计数时间，1000 min。

典型条件下，不确定度约为 21 % ($k=2$)，仪器测量、标准物质、采样等 3 个不确定度分量较大，在不确定度分析过程中应重点考虑。其中，仪器测量分量不确定度是合成不确定度的主要来源，且随着样品活度的增大会明显降低。当液态水样品计数率为 2 cpm 时，仪器

测量分量不确定度约为 5.5 %，合成不确定度约为 13 % (k=2)。

5.2.12 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。

5.3 验证方案

标准编制组根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)的要求编写了方法验证方案，主要技术要求如下：

5.3.1 探测下限

取本底水为空白样品，由各验证单位用液体闪烁计数器分别测试空白样品计数率，重复测试 7 次，以气温 20 ℃、相对湿度 50%为典型条件，根据探测下限计算公式计算单次测试的探测下限。计算 7 次探测下限计算结果的平均值和标准偏差为单个验证单位的测试结果。最终的方法探测下限为各验证单位所得数据的最高值。

5.3.2 精密度

在同一环境中安装平行的多台采样器，采集多个平行样，作为精密度测试样品。采集高、中、低 3 种活度环境样品，样品由各验证单位进行测试，每个样品平行测定 6 次，测试结果按规定公式进行平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数的计算。标准编制组对各验证单位的数据进行统计分析，计算各验证单位间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

5.3.3 正确度

按照标准文本附录 A 自制高、中、低 3 种活度加标样品。由各验证单位对已知活度浓度样品进行分析测量，每组样品平行测试 6 次，测试结果按规定公式计算样品的平均值、相对误差。标准编制组对各验证单位的数据进行汇总统计分析，计算其相对误差。

5.4 方法验证结论内容

5.4.1 探测下限

典型采样、制样条件：气温 20 ℃、相对湿度 50%、采样-解吸效率为 98.8%时，该方法探测下限为 10 mBq/m³。

5.4.2 精密度

活度浓度约为 0.3 Bq/m³、0.9 Bq/m³、1.3 Bq/m³ 的 3 个样品，6 家验证单位测试结果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。

5.4.3 正确度

活度浓度为 0.227 Bq/m³、0.737 Bq/m³、1.84 Bq/m³ 的 3 个样品，6 家验证单位测试结果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%；6 个实验室的相对误差均值分别为-0.49%，-1.6%，-3.5%；相对误差的标准偏差分别为 4.6%，4.4%，4.5%。相对误差最终值分别为：(-0.49%±4.6%)，(-1.6%±4.4%)，(-3.5%±4.5%)。

5.4.4 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法探测下限、精密度、正确度等各项指标满足方法特性指标要求。

《方法验证报告》见附件 1。

方法验证报告

方法名称：环境空气 水蒸气中氙的测定 分子筛吸附采样法

主编单位：山东省核与辐射安全监测中心

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管理站、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

项目负责人及职称：程丰民 研究员

通讯地址：济南市经十西路 145 号 电话：51798904/15053156015

报告编写人及职称：丁洪深 高 工

报告日期：2021 年 7 月 1 日

目 录

1. 概述.....	1
2. 实验室基本情况.....	1
3. 方法验证数据.....	2
3.1 方法探测下限测试数据.....	2
3.2 方法精密度测试数据.....	4
3.3 方法正确度测试数据.....	7
4. 方法验证数据汇总.....	9
4.1 方法探测下限数据汇总.....	9
4.2 方法精密度测试数据汇总.....	9
4.3 方法正确度测试数据汇总.....	10
5. 方法验证结论.....	11
5.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由.....	11
5.2 方法特性指标的描述.....	11
5.3 方法各项特性指标是否达到预期要求.....	11

1. 概述

《环境空气 水蒸气中氙的测定 分子筛吸附采样法》标准的验证内容主要为方法的探测下限、精密度、正确度等内容。采集 1 个深井地下水样，用于探测下限测试；采集 3 个环境空气水蒸气样品，用于精密度测试；3 个已知活度浓度样品，用于正确度测试。由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管理站、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等 6 家验证单位进行测试和验证。

2. 实验室基本情况

表 2-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄 (岁)	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
王艳伟	男	32	副主任科员	应用化学	6
刘 军	男	31	工程师	辐射防护与 环境工程	9
关庆涛	男	33	工程师	核化工与核 燃料工程	9
温德运	男	34	工程师	核能与核技 术工程	10
顾先宝	男	39	高 工	粒子物理与 原子核物理	13
韦湫阳	男	35	工程师	分析化学	7
周花珑	女	37	高 工	分析化学	14
梁晓焯	女	33	工程师	环境工程	10
郭小翠	女	34	工程师	应用化学	8
杨 帆	男	36	工程师	有机化学	13
曾 帆	男	36	高 工	化学工程	11

表 2-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
低本底液体闪烁测量仪	PE1220 Quantulus-1220 Quantulus 1220-103	2200373/SGQT43140079/ DG07130451/DG12107220/DG1 0129734;	已校准	/
流量计	SIARGO MF5706-N-10 MF5712-N-200	PADMA79810/79811/79812/79 813; PADKC77685/(R) PADKE77913; PAGOF 26953	已校准	/

温湿度计	TES1360A	130704262	已校准	/
空气泵	GM-0.33A GM-1.0A	0.33A-1606253/1606396/1606416/1606417/1606466; 1.0A 1907159	/	/
解吸装置	VF DJ-500	1800245	/	/
电子天平	SECURA224-1CU SQP SB204-S SQP-QUINTIX224-1CN BSA224S-CW XS204	0029490855; 1126472749 0032290941; 36491124 B120142800/B118137274	已检定	/

表 2-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化方法	备注
ULTIMA GOLD™ LLT 闪烁液	PerkinElmer. Inc, 2.5 L	/	/
3A 分子筛	天津市科密欧化学试剂有限公司, 500 g	分析纯	/
高锰酸钾	天津市广成化学试剂有限公司, 500 g	分析纯	/
	广州化学试剂厂, 500 g	分析纯	/
	北京化学试剂三厂, 500 g	优级纯	/
铯标液	Eckert&Ziegler, 10 mL	/	/
高纯氮气	济南德洋特种气体有限公司	/	/

3. 方法验证数据

3.1 方法探测下限测试数据

取深井水作为空白样品，分成 6 份，由验证单位重复测试 7 次。将测试结果按典型采样、制样条件：气温 20℃、相对湿度 50%、采样-解吸效率为 98.8%，换算为探测下限。计算 7 次结果的平均值和标准偏差。各验证单位探测下限测试数据见表 3-1~表 3-6。

表 3-1 探测下限测试数据

验证单位：辽宁省核与辐射监测中心

	编号	试样
测定结果 (mBq/m ³)	1	9.58
	2	9.91
	3	8.03
	4	8.32
	5	8.06

	6	10.4
	7	9.86
平均值 (mBq/m ³)		9.17
标准偏差 (mBq/m ³)		1.0

表 3-2 探测下限测试数据

验证单位：安徽省辐射环境监督站

平行样品编号		试样
测定结果 (mBq/m ³)	1	10.24
	2	9.52
	3	10.05
	4	9.62
	5	9.54
	6	9.79
	7	9.79
平均值 (mBq/m ³)		9.79
标准偏差 (mBq/m ³)		0.27

表 3-3 探测下限测试数据

验证单位：广西壮族自治区辐射环境监督管理站

平行样品编号		试样
测定结果 (mBq/m ³)	1	8.04
	2	8.43
	3	8.14
	4	8.35
	5	8.01
	6	8.27
	7	7.97
平均值 (mBq/m ³)		8.17
标准偏差 (mBq/m ³)		0.18

表 3-4 探测下限测试数据

验证单位：甘肃省核与辐射安全中心

平行样品编号		试样
测定结果 (mBq/m ³)	1	9.87
	2	9.91
	3	9.57
	4	9.73

	5	9.47
	6	9.97
	7	9.81
平均值 (mBq/m ³)		9.76
标准偏差 (mBq/m ³)		0.18

表 3-5 探测下限测试数据

验证单位：山东核电有限公司

平行样品编号		试样
测定结果 (mBq/m ³)	1	8.34
	2	8.15
	3	7.99
	4	8.15
	5	8.34
	6	8.82
	7	8.30
平均值 (mBq/m ³)		8.30
标准偏差 (mBq/m ³)		0.26

表 3-6 探测下限测试数据

验证单位：苏州热工研究院有限公司

平行样品编号		试样
测定结果 (mBq/m ³)	1	10.2
	2	10.1
	3	9.8
	4	10.0
	5	10.2
	6	10.3
	7	10.2
平均值 (mBq/m ³)		10.1
标准偏差 (mBq/m ³)		0.14

3.2 方法精密度测试数据

在同一环境中，安装平行的 6 台采样器采样。每台采样器采集的样品由 6 家验证单位分别测试，并计算 6 个测试结果平均值、标准偏差、相对标准偏差。按上述方法测试不同活度的低、中、高 3 个样品，活度浓度分别约为 0.3 Bq/m³、0.9 Bq/m³、1.3 Bq/m³。各验证单位精密度测试数据见表 3-7~表 3-12。

表 3-7 精密度测试数据

验证单位：辽宁省核与辐射监测中心

平行样品编号		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.327	0.877	1.24
	2	0.351	0.999	1.49
	3	0.354	0.941	1.35
	4	0.375	1.02	1.52
	5	0.334	0.989	1.39
	6	0.321	1.00	1.44
平均值 (Bq/m ³)		0.344	0.971	1.41
标准偏差 (Bq/m ³)		0.020	0.053	0.10
相对标准偏差 (%)		5.86	5.47	7.27

表 3-8 精密度测试数据

验证单位：安徽省辐射环境监督站

平行样品编号		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.298	0.784	1.12
	2	0.323	0.931	1.37
	3	0.330	0.862	1.22
	4	0.362	0.958	1.39
	5	0.318	0.916	1.27
	6	0.308	0.938	1.32
平均值 (Bq/m ³)		0.323	0.898	1.28
标准偏差 (Bq/m ³)		0.022	0.065	0.10
相对标准偏差 (%)		6.84	7.20	7.89

表 3-9 精密度测试数据

验证单位：广西壮族自治区辐射环境监督管理站

平行样品编号		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.326	0.750	1.10
	2	0.315	0.912	1.35
	3	0.335	0.843	1.20
	4	0.344	0.939	1.35
	5	0.300	0.907	1.28
	6	0.310	0.910	1.30
平均值 (Bq/m ³)		0.322	0.877	1.26
标准偏差 (Bq/m ³)		0.016	0.070	0.10

相对标准偏差 (%)	4.98	7.98	7.62
------------	------	------	------

表 3-10 精密度测试数据

验证单位：甘肃省核与辐射安全中心

平行样品编号		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.341	0.817	1.20
	2	0.353	0.993	1.42
	3	0.333	0.908	1.21
	4	0.373	0.977	1.41
	5	0.328	0.942	1.31
	6	0.324	0.948	1.39
平均值 (Bq/m ³)		0.342	0.931	1.32
标准偏差 (Bq/m ³)		0.018	0.063	0.10
相对标准偏差 (%)		5.37	6.77	7.60

表 3-11 精密度测试数据

验证单位：山东核电有限公司

平行样品编号		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.319	0.763	1.10
	2	0.323	0.908	1.29
	3	0.305	0.849	1.15
	4	0.347	0.934	1.37
	5	0.300	0.904	1.23
	6	0.288	0.876	1.29
平均值 (Bq/m ³)		0.313	0.873	1.24
标准偏差 (Bq/m ³)		0.021	0.060	0.10
相对标准偏差 (%)		6.64	6.99	8.07

表 3-12 精密度测试数据

验证单位：苏州热工研究院有限公司

平行样品编号		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.307	0.763	1.12
	2	0.330	0.890	1.30
	3	0.314	0.830	1.15
	4	0.348	0.923	1.36
	5	0.300	0.880	1.25
	6	0.386	0.908	1.26
平均值 (Bq/m ³)		0.331	0.866	1.24

标准偏差 (Bq/m ³)	0.032	0.059	0.091
相对标准偏差 (%)	9.67	6.87	7.48

3.3 方法正确度测试数据

配制已知活度的氟化水标准溶液,用标准文本附录 A.2 的模拟气体制备装置制备已知活度浓度模拟气体,并接入平行的 6 台采样器采样。每台采样器采集的样品由 6 家验证单位分别测试,并计算 6 个测试结果的平均值、相对误差。按上述方法测试低、中、高 3 个样品,活度浓度分别为 0.227 Bq/m³、0.737 Bq/m³、1.84 Bq/m³。各验证单位正确度测试数据见表 3-13~表 3-18。

表 3-13 标准样品测试数据 (Bq/m³)

验证单位:辽宁省核与辐射监测中心

平行样品编号		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.212	0.697	1.76
	2	0.261	0.813	1.97
	3	0.241	0.790	1.84
	4	0.265	0.846	2.17
	5	0.237	0.762	1.87
	6	0.238	0.758	1.93
平均值 (Bq/m ³)		0.242	0.778	1.92
标准样品活度浓度 (Bq/m ³)		0.227	0.737	1.84
相对误差 (%)		6.61	5.56	4.35

表 3-14 标准样品测试数据 (Bq/m³)

验证单位:安徽省辐射环境监督站

平行样品编号		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.197	0.639	1.49
	2	0.228	0.721	1.72
	3	0.216	0.696	1.60
	4	0.239	0.753	1.89
	5	0.217	0.710	1.67
	6	0.208	0.676	1.68
平均值 (Bq/m ³)		0.218	0.699	1.68
标准样品活度浓度 (Bq/m ³)		0.227	0.737	1.84
相对误差 (%)		-3.96	-5.16	-8.70

表 3-15 标准样品测试数据 (Bq/m³)

验证单位：广西壮族自治区辐射环境监督管理站

平行样品编号		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.199	0.636	1.56
	2	0.212	0.728	1.78
	3	0.216	0.701	1.62
	4	0.234	0.762	1.98
	5	0.216	0.696	1.72
	6	0.201	0.687	1.75
平均值 (Bq/m ³)		0.213	0.702	1.74
标准样品活度浓度 (Bq/m ³)		0.227	0.737	1.84
相对误差 (%)		-6.27	-4.76	-5.66

表 3-16 标准样品测试数据 (Bq/m³)

验证单位：甘肃省核与辐射安全中心

平行样品编号		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.228	0.697	1.66
	2	0.235	0.801	1.89
	3	0.230	0.746	1.72
	4	0.240	0.820	2.05
	5	0.235	0.732	1.80
	6	0.222	0.710	1.77
平均值 (Bq/m ³)		0.232	0.751	1.81
标准样品活度浓度 (Bq/m ³)		0.227	0.737	1.84
相对误差 (%)		2.20	1.90	-1.63

表 3-17 标准样品测试数据 (Bq/m³)

验证单位：山东核电有限公司

平行样品编号		试样 1	试样 2	试样 3
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.207	0.642	1.59
	2	0.243	0.766	1.78
	3	0.221	0.706	1.65
	4	0.252	0.767	1.98
	5	0.230	0.701	1.69
	6	0.215	0.695	1.73
平均值 (Bq/m ³)		0.228	0.713	1.74
标准样品活度浓度 (Bq/m ³)		0.227	0.737	1.84

相对误差 (%)	0.39	-2.85	-5.59
----------	------	-------	-------

表 3-18 标准样品测试数据 (Bq/m³)

验证单位：苏州热工研究院有限公司

平行样品编号	试样 1	试样 2	试样 3	
测定结果 (Bq/m ³)	1	0.197	0.555	1.60
	2	0.231	0.749	1.84
	3	0.226	0.719	1.71
	4	0.242	0.806	2.00
	5	0.229	0.725	1.72
	6	0.214	0.674	1.76
平均值 (Bq/m ³)	0.223	0.705	1.77	
标准样品活度浓度 (Bq/m ³)	0.227	0.737	1.84	
相对误差 (%)	-1.76	-4.41	-3.80	

4. 方法验证数据汇总

4.1 方法探测下限数据汇总

统计 6 家验证单位探测下限测试结果平均值, 以最大平均值为该方法的探测下限, 测试结果平均值见表 4-1。

表 4-1 探测下限测试结果平均值汇总表

验证单位编号	测试结果平均值 (mBq/m ³)
1#	9.17
2#	9.79
3#	8.17
4#	9.76
5#	8.30
6#	10.1
最大值	10.1

结论：典型采样、制样条件：气温 20 °C、相对湿度 50%、采样-解吸效率为 98.8%时, 该方法探测下限为 10 mBq/m³。

4.2 方法精密度测试数据汇总

统计 6 家验证单位的精密度测试结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差, 并计算实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限。见表 4-2。

表 4-2 精密度测试数据汇总表 (Bq/m³)

验证单位 编号	试样 1			试样 2			试样 3		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i(\%)$
1#	0.344	0.020	5.9	0.971	0.053	5.5	1.41	0.10	7.3
2#	0.323	0.022	6.8	0.898	0.065	7.2	1.28	0.10	7.9
3#	0.322	0.016	5.0	0.877	0.070	8.0	1.26	0.10	7.6
4#	0.342	0.018	5.4	0.931	0.063	6.8	1.32	0.10	7.6
5#	0.313	0.021	6.6	0.873	0.060	7.0	1.24	0.10	8.1
6#	0.331	0.032	9.7	0.866	0.059	6.9	1.24	0.091	7.5
\bar{x}	0.329			0.903			1.29		
S'	0.012			0.041			0.065		
$RSD'(\%)$	3.7			4.5			5.1		
重复性限 r	0.062			0.17			0.28		
再现性限 R	0.066			0.20			0.31		

结论：活度浓度约为 0.3 Bq/m³、0.9 Bq/m³、1.3 Bq/m³ 的 3 个样品，6 家验证单位测试结果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。

4.3 方法正确度测试数据汇总

统计 6 家验证单位的正确度测试结果的平均值、相对误差，并计算 6 个实验室的相对误差均值和相对误差最终值。见表 4-3。

表 4-3 标准样品测试数据汇总表 (Bq/m³)

验证单位编号	试样 1		试样 2		试样 3	
	\bar{x}_i	$RE_i(\%)$	\bar{x}_i	$RE_i(\%)$	\bar{x}_i	$RE_i(\%)$
1#	0.242	6.6	0.778	5.6	1.92	4.3
2#	0.218	-4.0	0.699	-5.2	1.68	-8.7
3#	0.213	-6.3	0.702	-4.8	1.74	-5.7
4#	0.232	2.2	0.751	1.9	1.81	-1.6
5#	0.228	0.39	0.713	-2.9	1.74	-5.6
6#	0.223	-1.8	0.705	-4.4	1.77	-3.8
相对误差均值 \overline{RE} (%)	-0.49		-1.6		-3.5	

标准偏差 S_{RE} (%)	4.6	4.4	4.5
-------------------	-----	-----	-----

结论：活度浓度为 0.227 Bq/m³、0.737 Bq/m³、1.84 Bq/m³ 的 3 个样品，6 家验证单位测试结果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%；6 个实验室的相对误差均值分别为-0.49%，-1.6%，-3.5%；相对误差的标准偏差分别为 4.6%，4.4%，4.5%。相对误差最终值分别为：(-0.49%±4.6%)，(-1.6%±4.4%)，(-3.5%±4.5%)。

5. 方法验证结论

5.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由

六家验证单位所有的验证数据按照《测量方法与结果的准确度（正确度和精密度）》（GB/T 6379）要求进行检验，然后用于统计。

6 家验证单位均无异常数据。

5.2 方法特性指标的描述

5.2.1 探测下限

典型采样、制样条件：气温 20℃、相对湿度 50%、采样-解吸效率为 98.8% 时，该方法探测下限为 10 mBq/m³。

5.2.2 精密度

活度浓度约为 0.3 Bq/m³、0.9 Bq/m³、1.3 Bq/m³ 的 3 个样品，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。

5.2.3 正确度

活度浓度为 0.227 Bq/m³、0.737 Bq/m³、1.84 Bq/m³ 的 3 个样品，各实验室的相对误差均值分别为 0.49%，-1.6%，-3.5%；相对误差的标准偏差分别为 4.6%，4.4%，4.5%。相对误差最终值分别为：(-0.49%±4.6%)，(-1.6%±4.4%)，(-3.5%±4.5%)。

5.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法探测下限、精密度、正确度等各项指标满足预期指标要求。