

《水中铅-210 的分析方法 α/β 计数器法 (征求意见稿)》

编 制 说 明

《水中铅-210 的分析方法 α/β 计数器法》标准编制组

二〇二二年八月

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
2.1 铅-210 放射性的环境危害	2
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	3
3 国内外相关分析方法研究	4
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2 国内相关分析方法研究.....	6
3.3 文献资料研究.....	7
4 标准制订的基本原则和技术路线	8
4.1 标准制订的基本原则.....	9
4.2 标准制订的技术路线.....	9
5. 方法研究报告	11
5.1 方法研究的目标.....	11
5.2 方法原理.....	11
5.3 试剂和材料.....	11
5.4 仪器和设备.....	12
5.5 样品采集与保存.....	12
5.6 分析步骤.....	13
5.7 结果计算与表示.....	22
5.8 质量控制与保证.....	24
5.9 地标推广使用过程中主要问题及解决措施.....	28
6 方法验证	29
6.1 方法验证方案.....	29
6.2 方法验证过程及结论.....	30
7 与开题报告的差异说明	30
8 标准征求意见稿技术审查情况	30
9 参考文献	31
附件 1：方法验证报告.....	32

《水中铅-210的分析方法 α/β 计数器法（征求意见稿）》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

江苏省核与辐射安全监督管理中心于 2016 年承担了江苏省环保科研课题研究项目《水中铅-210 分析测定》，在此基础上，制订的《水中铅-210 的测定 冠醚树脂色层法》（DB/T32 3584-2019）地方标准于 2019 年 4 月 8 日正式颁布，4 月 30 日正式实施。该地方标准推广使用后，得到国内多家实验室运用，效果良好，技术成熟，满足辐射环境监测方法研究需要，2021 年 4 月，我中心向生态环境部申请将该方法升级为国家生态环境标准。

根据生态环境部《关于开展2022年度第二批国家生态环境标准实施工作的通知》（环办法规函〔2022〕205号），我中心作为子项目承担单位，负责《水中铅-210的测定 冠醚树脂色层法》国家生态环境标准的制订工作，具体计划要求见下表。

表 1-1 2022 年度第二批国家生态环境标准管理项目

项目 统一编号	子项目名称	承担单位	完成时限	归口司局
2022-19	水中铅-210的测定 冠醚树脂色层法	江苏省核与辐射按监督管理 中心	2023.12	生态环境部 核一司

1.2 工作过程

接到国家生态环境标准制订任务后，我中心立即成立了标准编制组，由中心技术骨干和具备样品采集、前处理以及放射化学分析经验的人员承担本标准的研究和编制工作。

结合地方标准的制订和推广，编制组充分调研了国内外水中铅-210的环境质量标准、排放标准、前处理方法、测量方法、测量仪器、研究现状等内容；同时对国内相关单位开展水中铅-210 检测过程中存在的问题、困难以及实际需求等情况进行收集和分析，论证了水中铅-210 分析方法标准制订的必要性，确定了铅-210 分析方法的技术路线。

结合近年来全国辐射环境监测要求，参照核工业系统、全国海洋监测系统及卫生部门水中铅测量开展情况，编制组采集了饮用水、地表水、地下水、海水、工业排放废水等各类水体，开展了实验室内水中铅-210 分析测量研究工作，并对方法进行验证。

2022年3月，编制组对国内外水中铅-210相关标准和文献进行了补充调研，对国内相关单位开展水中铅-210检测以及地方标准推广使用过程中发现的问题和需求再次进行了调研和分析，对水中铅-210分析方法进行了完善，编制标准文本草案、开题论证报告和编制说明。

2022年5月，生态环境部核一司组织召开项目开题论证报告审查会，邀请中国辐射

防护研究院、生态环境部核安全中心、辐射环境监测技术中心、广东省辐射环境监测中心的五位专家参加评审，论证委员会通过了该标准的开题论证。随后召开征求意见稿技术审查会。会上，专家听取了编制组的汇报，充分肯定了编制组的工作成果，一致同意通过技术审查，同时提出以下建议和意见：1) 标准名称变更为《水中铅-210的分析方法 α/β 计数器法》；2) 在文本中增加“术语和定义”，修改附录章节；在编制说明中补充完善方法干扰因素和解决办法；3) 参照《环境监测 分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）等要求，对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2022年8月，根据技术审查意见，编制组修改完善标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 铅-210 放射性的环境危害

2.1.1 铅-210 放射性的基本理化性质

铅-210 是天然放射系的成员之一，由铀-238 自然衰变而来（见图 2-1：铀系衰变纲图），环境中的铅-210 主要来源于天然铀系衰变、核燃料循环过程、磷矿开采和磷肥生产等，因此铅-210 广泛分布于自然界中。由于铅-210 是氡-222 的衰变链中半衰期最长的放射性核素，而其它核素的半衰期都不到 1 小时，因此铅-210 是最主要的表面放射性污染源，地球表面的土壤、江河湖海的水体和植物表面都可检测到铅-210 的存在^[1]。

铅-210，核素符号为 ^{210}Pb ，原子序数为 82，原子质量数为 209.984，单位质量活度为 2.8×10^{12} Bq/g，毒性分组为高毒组，半衰期：22.26 年。铅-210 发射 β 和 γ 两种射线，通过 β 衰变到铋-210，铋-210 再通过 β 衰变到钋-210，钋-210 再通过 α 衰变到稳定的同位素铅-206（见图 2-2：铅-210 的衰变纲图）。铅-210 的发射两种 β 粒子，能量很低，最大能量分别为 15 keV（81%）和 61 keV（19%）， γ 射线能量为 46.5 keV，发射几率为 4.05%^[2]。



图 2-1 铀系衰变纲图

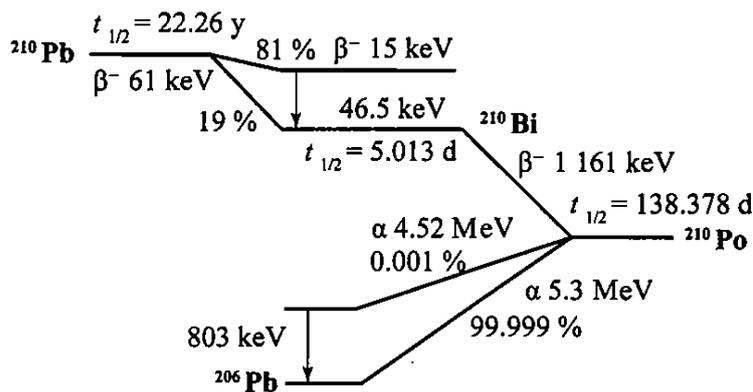


图 2-2 铅-210 衰变纲图

2.1.2 铅-210 的环境危害

铅-210 广泛分布于自然界，是人类天然辐射本底的重要组成。根据文献，大气中铅-210 含量在 $(1.776\sim 9.62) \times 10^{-4} \text{ Bq/m}^3$ ，雨水中铅-210 的平均浓度为 5 dpm/L，水体中铅-210 活度浓度为 $(0.1\sim 10) \text{ mBq/L}$ ^[1]。UNSCEAR（1993 年）报告指出燃煤电厂逃逸飞灰中铅-210 比活度为 930 Bq/kg（算术平均值）。

环境中的铅-210 可通过吸入、食入、经皮肤、伤口接触等途径进入人体（其中吸入和食入是铅-210 进入人体的重要途径），UNSCEAR（2000 年）统计，铅-210 对不同年龄个体经食入途径的年摄入量参考值为婴儿 11 Bq/a，儿童 21 Bq/a，成人 30 Bq/a，在中国，这一数值为 75~110 Bq/a。水中铅-210 通过饮用及食物链进入人体所致的辐射照射年有效剂量占天然辐射照射所致的年有效剂量比例较大，已引起广泛关注。

进入人体的铅-210 约 80.4 % 沉积在骨骼中，6.3 % 沉积在肝中，13.3 % 沉积在其他软组织中，全身负荷量为 15.8 Bq。有实验表明日本人体内组织脏器中铅-210 的分布以在骨、肝、肾中浓度最高，分别为 1.27 Bq/kg、0.56 Bq/kg、0.43 Bq/kg。铀矿工骨骼中铅-210 的含量是普通居民的六十六倍^[1]。

铅-210 对人体的危害主要是内照射危害，铅-210 发射的 β 粒子一部分直接打在细胞的生物大分子上如（DNA、RNA 等），使其受到损伤，另一部分 β 粒子先引起水分子电离，生成各种自由基和活化分子（如 H^+ 、 OH^- 、 H_2O_2 、 H_2O^+ 等），再通过这些产物间接使生物大分子损伤。生物大分子的损伤可导致细胞代谢失常、功能和结构破坏乃至死亡，细胞损伤和死亡可导致组织和器官的原发损伤，或通过神经和体液的作用引起机体的继发损伤。在六种天然放射性核素中，铅-210 对公众照射剂量贡献仅次于 ^{40}K 。

近年来，随着矿产资源的开发利用，造成存在于矿物中的天然放射性核素向周围扩散，其中以废水形式排放到附近的地表水系的影响程度最为明显，影响范围最广泛，因此分析水中铅-210 的活度浓度，了解环境水是否受到放射性核素的污染，以及受到污染后其污染范围和严重程度尤为重要。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

国际上一直非常重视铅-210 的监测和防护。2011 年，世界卫生组织（WHO）发布的《饮用水水质准则（第四版）》，给出了饮用水中铅-210 的指导水平为 0.1 Bq/L；2013 年，欧盟委员会发布了关于生活饮用水中放射性物质要求的指令（也称为欧盟指令），给出铅-210 的导出浓度为 0.2 Bq/L，同时要求各成员国在 2015 年 11 月前将这一指令纳入本国的法规标准体系实施。2014 年，国际原子能机构（IAEA）发布《国际辐射防护和辐射源安全基本安全标准》，规定监管机构或其它有关主管部门必须考虑 WHO 出版的关于饮用水中所含放射性核素的指导水平^[2]。2022 年，我国新发布的《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022），在给出饮用水中总 α 和总 β 放射性两项放射性指标指导值的基础上，明确“放射性指标超过指导值（总 β 放射性在扣除钾-40 后仍然大于 1 Bq/L）后应进行核素分析和评价，判定能否饮用”^[3]。为加强饮用水中放射性核素的分析，我国也在积极酝酿出台《饮用水中放射性核素指导水平》国家标准，从发布的征求意见稿可知，饮用水中铅-210 含量拟给出 0.1 Bq/L 的指导水平。我国以及世界各国对水中铅-210 放射性指导水平见表 2-1。

此外，我国生态环境部门也非常重视水、气溶胶、生物各类环境介质中铅-210 的监测。2015 年，生态环境部启动水中铅-210 的测量，并在 2017 年饮用水放射性水平调查任务中下达铅-210 的测量。《辐射环境监测技术规范》（HJ 61-2021）明确规定开展地表水、饮用水源地水和地下水中铅-210 的环境质量监测，同时在伴生放射性矿辐射环境和流出物监测中，提出了水中铅-210 的测量要求。

表 2-1 世界各国对水中铅-210 放射性的指导水平

标准名称	指导水平
《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）	放射性指标超过指导值（总 β 放射性在扣除钾-40后仍然大于1 Bq/L）后应进行核素分析和评价，判定能否饮用
《中国生活饮用水中放射性核素指导水平标准（征求意见稿）》	0.1 Bq/L
世界卫生组织（WHO）《饮用水水质准则（第四版）》	0.1 Bq/L
欧盟委员会《关于生活饮用水中放射性物质要求的指令》	0.2 Bq/L（导出浓度）

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

(1) 荷兰于 2007 年发布《放射性测量 放射性核素铅-210 和钋-210 分析》（NEN 5694:2007），采用氢氧化铁共沉淀铅-210 和钋-210，利用自沉积分离铅-210 和钋-210，开展铅-210/钋-210 联测。

(2) 美国材料与试验协会(US-ASTM)于 2009 年颁布《水中铅-210 含量的标准试验方法》（ASTM D7535-2009），采用氢氧化铁、稳定铅载体共沉淀水体中铅-210，利用阴离子交换

树脂分离、纯化样品中铅-210，解吸后硫酸铅沉淀铅-210，在正比计数器上测量铅-210 的子体铋-210 的 β 计数率，推算铅-210 的活度浓度。该方法采用的阴离子交换树脂吸附容量低，树脂用量比较大，过柱流速缓慢，操作周期较长。

(3) ISO 于 2013 年颁布《水质 铅-210 测定 液闪谱仪计数法》(ISO 13163-2013)，采用氢氧化铁、稳定铅载体共沉淀水体中铅-210，利用阴离子交换树脂分离、纯化铅-210，解吸后与闪烁液混匀，在液闪谱仪上测量铋-210 的 β 计数率，推算铅-210 的活度浓度。

(4) 法国 2014 年发布《放射性核素铅-210 的分析》(NF M60-809-2014)，基本沿用 ISO 标准开展水体中铅-210 的检测。

综上，对于水中铅-210 的测量方法，国际上主要通过测量铅-210 的子体铋-210 的 β 射线来获得铅-210 的活度，仅在测量仪器和前处理方法上有所区别，或利用液闪谱仪测量，或通过低本底 α/β 测量仪测量。对于样品前处理，有的方法未加入铅载体作为示踪剂进行化学回收率的校正，有的方法采用铅载体，进行方法化学回收率的校正，以提高测量的准确性。国外铅-210 的监测标准方法见表 3-1。

表 3-1 主要国家和地区水中铅-210 放射化学分析测量标准方法

标准来源	标准编号	标准名称	前处理方法	测量仪器	检出限 (Bq/L)	适用范围
荷兰	NEN 5694:2007	放射性测量 放射性核素铅-210和钋-210分析	氢氧化铁载带、自沉积, 钋、铅联测	低本底 β 测量仪	/	/
美国材料与试验协会	ASTM D7535-2009	水中铅-210含量的标准试验方法	加入稳定铅载体和铁载体, 氢氧化铁载带、通过冠醚树脂吸附, 解吸后生成硫酸铅沉淀, 抽滤	正比计数器	3.7×10^{-2}	环境水样
ISO	13163-2013	水质 铅-210测定液闪谱仪计数法	加入稳定铅载体和铁载体, 氢氧化铁载带、通过冠醚树脂吸附, 解吸后与闪烁液混匀	液闪谱仪	$2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$	环境水样
法国	NF M60-809-2014	通过液体闪烁测定水中铅-210活性	加入稳定铅载体和铁载体, 氢氧化铁载带、通过冠醚树脂吸附, 解吸后与闪烁液混匀	液闪谱仪	$2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$	环境水样
中华人民共和国核工业标准	EJ/T 859-94	水中铅-210分析方法	氢氧化铁载带、萃取铋-210, 自发电镀到铜片上	低本底 β 测量仪	1.0×10^{-2}	河水、湖水、核工业排放废水

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法的特点、应用情况

我国现行标准《水中铅-210 的分析方法》(EJ/T 859-1994)适用于河水、湖水和核工业排放废水。该方法采用氢氧化铁为载体,共沉淀吸附载带水中铅和铋元素,盐酸溶解后,再利用 DDTc 萃取剂萃取铋-210,然后在热的盐酸体系下将铋-210 自发电镀到铜片上,放置一定时间后,用低本底 α/β 测量仪测量铋-210 的 β 计数率,推算水样中铅-210 的活度浓度。该方法的优点是测量效率较高,适合低水平铅-210 的分析,缺点是化学处理方法复杂,萃取流程繁琐,耗时长,对铋-210 的回收率极不稳定,未对全流程进行化学回收率校准,在监测结果的准确度上存在有一定的偏差。国内铅-210 的监测标准方法见表 3-1。

在实际监测工作中,生态环境部门和部分科研机构一般采用美国材料与试验协会《水中铅-210 含量的标准试验方法》(ASTM D7535-2009),前处理过程中有的采用阴离子树脂,有的采用冠醚树脂。因此,迫切需要制订水中铅-210 的分析方法国家标准。

3.2.2 拟采用的分析方法前景分析

本标准拟采用的分析方法为:在水样中加入铅载体,采用氢氧化铁共沉淀富集铅元素,然后用冠醚树脂吸附、纯化铅元素,使干扰核素与铅-210 分离,收集获得的铅-210 再通过硫酸铅沉淀后制成样品源,置于低本底 α/β 测量仪上测量铅-210 的子体铋-210 的 β 射线,推算待测水样中铅-210 的活度浓度,同时通过铅载体校正全流程化学回收率,提高测量方法的精密度和正确度。通过资料调研,该方法具有很好的应用前景,主要体现在:

(1) α/β 计数法测量效率高

α/β 计数器由于对铋-210 的效率较高,仪器价格低,容易维护,操作简便,在辐射环保系统普及率高等优势,使得 α/β 计数法测铅-210 被绝大部分监测机构所接受和应用。

(2) 方法的正确度高

采用铅载体为示踪剂,通过重量法可以校正样品全流程化学回收率,确保方法分析的正确度,解决了现行标准的缺点,在国内外标准方法中均得到应用。

(3) 铅-210 分离效果好

由于分离纯化技术的发展,对铅-210 具有强吸附性和选择性的冠醚树脂得到推广应用,使得吸附和解吸铅-210 的操作更快速、更高效^[4]。

(4) 实现多种核素联测

冠醚树脂的固定相是溶于辛醇或葵醇的二环己烷并-18 冠-6 衍生物,不仅对铅-210 具有高吸附性,对铯-90 和钋-210 也有很好的吸附性,通过不同浓度的稀硝酸洗脱,可以实现铯、钋和铅等多种核素的逐步分离和分别提纯,使得多种核素的联合测量成为可

能，既能大幅度减少实验室样品取样量，还能简化各项目前处理时间，提高工作效率。

3.3 文献资料研究

3.3.1 铅-210 的测量技术

铅-210 的测量主要分为直接法和间接法，其中直接法包括 γ 能谱法、质谱法（ICP-MS 法），间接法包括有 α 射线法、 β 射线法^[4]。

（1） α 射线法（钋-210 法）

通过测量铅-210 的子体钋-210 推算铅-210 的活度。主要原理是加入钋-209 或钋-208 作为示踪剂，采用氢氧化铁共沉淀铅和钋，盐酸溶解沉淀后，在热盐酸条件下钋-210 自发电镀到银片，再通过 α 谱仪测量钋-210 的 α 射线计数率。 α 射线法通过钋-210 推算铅-210，需要达到放射性平衡，一般需要 5 个月以上，分析周期长，不利于铅-210 的快速分析^[4]。2007 年，王华、李强等人采用该方法测量岩溶碳酸盐沉积物中铅-210 的活度，研究沉积物年龄和沉积速率^[5]。

（2） β 射线法（铋-210 法）

通过测量铅-210 的子体铋-210 推算铅-210 的活度，有分离铋-210 法和分离铅-210 法。分离铋-210 法主要适用于铅-210 和铋-210 平衡的样品，通过自沉积或萃取法分离、收集铋-210，在低本底 α/β 测量仪或液闪谱仪上测量铋-210 的 β 计数率。分离铅-210 法不需要样品中铅-210 和铋-210 达到平衡，通过离子交换树脂分离、提纯铅-210，再制成硫酸铅沉淀，放置一定时间，测量新生成的铋-210 活度，推算铅-210 的活度。将硫酸铅沉淀用 EDTA 溶解后，与闪烁液混匀，放置在液闪谱仪内测量铋-210 的切伦科夫射线的方法称为 β 射线液闪测量法；直接将硫酸铅沉淀置于低本底 α/β 测量仪上测量总 β 计数的方法称为 β 射线低本底测量法^[6,7,8,9]。2018 年，中辐院张静、李鹏翔等人采用铋-210 法开展气溶胶中铅-210、铋-210 和钋-210 的联合测量^[10]。

（3） γ 能谱法

通过探测铅-210 发射的 γ 射线 ($E=46.5$ keV, 发射几率 $Pr=4.05\%$)，直接测量铅-210 的活度，该方法属非破坏性的直接测量，样品简单处理（水样可直接装盒）后即可在 γ 谱仪上实现快速分析。此法的显著优点是操作极其简单易行，不需要复杂的放射化学分析程序，缺点是低 γ 发射几率和低能量导致的高自吸收，不适合低水平测量。目前，生态环境部采用该方法开展气溶胶中铅-210 的分析。南京大学的刘旭英利用 IAEA 比对样品，研究了 α 射线法和 γ 射线法的优缺点^[11]。

（4）质谱法（ICP-MS 法）

即电感耦合等离子体质谱法。近年来，利用质谱法测量铅-210 得到快速发展，但是由于质谱仪价格昂贵、维护成本高，在环保监测系统普及率不高，且由于质谱仪灵敏度高，需要去除各种干扰离子，因此质谱法测量铅-210 方法未得到广泛应用^[4]。

3.3.2 前处理方法研究

水中不仅含有稳定的化学元素，也存在痕量的放射性核素，铅-210 与其他放射性核素如镭-228 等共同存在，且在水体中的浓度非常低，分析较复杂，需要对大体积的水样中铅-210 或铋-210 进行沉淀富集、分离干扰核素、纯化和收集。

水样前处理方法主要有共沉淀法、离子交换法和萃取法等^[12,13]。共沉淀法吸附性好，适用于大体积水样的粗略富集。离子交换法应用范围广、化学回收率较高，萃取法则选择性高，分离效果好，化学回收率高，操作方便，这两种方法主要用于富集后样品的提纯。为了实验操作简便，高效富集水样中铅-210，减少干扰核素的影响，获得纯化的物质，往往会综合运用多种前处理方法。

在萃取法中，冠醚树脂越来越广泛地应用到铅-210、铋-90 和钋-210 的监测方法中^[14]。因冠醚树脂对铅-210 具有高吸附性和选择性，分离效果好，可以实现多核素的分离纯化，大大提高工作效率。冠醚树脂对不同离子的吸附特性见图 3-1，离子交换树脂与冠醚树脂的特性比较见表 3-2。

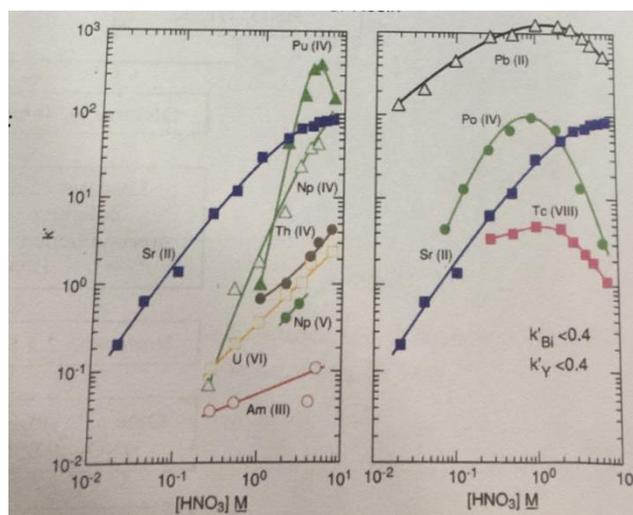


图 3-1 冠醚树脂对铋、铅、钋等离子的吸附能力

表 3-2 阴离子树脂和冠醚树脂的特性比较

序号	树脂名称	成分	最佳条件	优点	缺点	洗脱溶液
1	强碱性阴离子树脂 (201×7、717 等)	以苯乙烯和二乙烯苯共聚物为基体的季铵型	pH=4	碱性强、机械强度高、耐热性能高、价格低廉	吸附性差,需要控制流速,时间长	去离子水
2	冠醚树脂	冠醚-正辛醇(铋树脂)或冠醚-异葵醇(铅树脂)	2M 硝酸	对铋、铅、钋具有高选择性,依靠重力过柱,时间短,可用于 Pb-210/Po-210 联测	价格略高	0.1 M 或 0.05 M 草酸铵溶液、稀柠檬酸、0.1 M 酒石酸铵或去离子水

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

为了保护生态环境和人体健康，本标准的编制既参考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）制定的方法准确可靠，前处理方法操作过程简便、样品损失较少，可操作性强，正确度和分离效率高，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，使用的低本底 α/β 测量仪在全国辐射监测机构和相关行业均有配备，标准中所列条款易于推广使用。

（4）标准的编写符合《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168）、《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4 号）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565）等要求。

4.2 标准制订的技术路线

标准制定的技术路线图，见图 4-1。

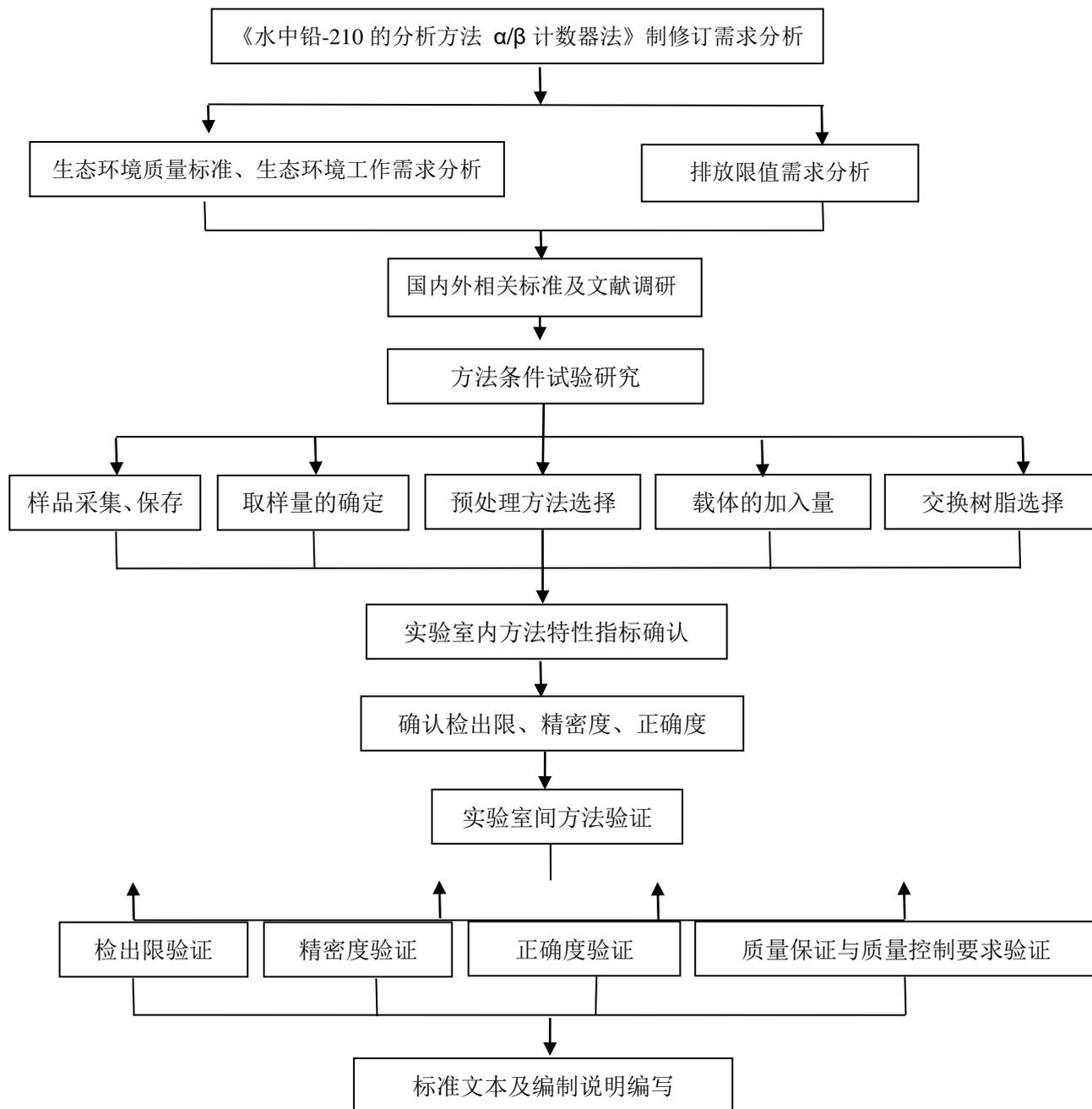


图 4-1 标准制订的技术路线图

5. 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

建立水中铅-210 分析测定方法。

(1) 研究建立适用于环境水（饮用水、地表水、地下水、海水）和废水中铅-210 分析测定方法。

(2) 确定方法精密度和正确度；根据仪器的性能、样品的取样量、测量时间等参数，确定测定方法的探测下限不小于 2.0 mBq/L，可以满足 HJ 61 和全国辐射环境质量监测方案的要求。

(3) 进行方法验证，确定方法的可行性和适用性。

(4) 依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）等要求编写标准文本。

5.2 方法原理

水样中加入铅载体，与氢氧化铁共沉淀，吸附载带水中铅元素。盐酸溶解沉淀，冠醚树脂吸附铅，柠檬酸铵溶液解吸，硫酸钠沉淀铅，以硫酸铅沉淀形式称重，平衡一个月后测量其子体铋-210 的 β 射线，推算出样品中铅-210 的含量。

5.3 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。

5.3.1 盐酸、硝酸、硫酸、无水乙醇、氨水、过氧化氢、高锰酸钾、三氯化铁、抗坏血酸、无水硫酸钠、硝酸铅、柠檬酸铵，分析纯。

5.3.2 盐酸（HCl），2.0 mol/L。

5.3.3 硝酸（HNO₃），8.0 mol/L。

5.3.4 硝酸（HNO₃），1.0 mol/L。

5.3.5 硝酸（HNO₃），0.1 mol/L。

5.3.6 硫酸（H₂SO₄），2.0 mol/L。

5.3.7 高锰酸钾溶液（KMnO₄），2 % (m/V)。

5.3.8 三氯化铁溶液（FeCl₃），约 20 mgFe³⁺/mL，1 mol/L 盐酸溶液。

5.3.9 抗坏血酸溶液，0.5 mol/L。

5.3.10 饱和硫酸钠溶液。

5.3.11 铅载体，约 10 mgPb²⁺/mL，0.1 mol/L 硝酸溶液。

载体制备：准确称取 4.000g 分析纯或优级纯硝酸铅，转入 250 mL 烧杯中，加入 100 mL 0.1 mol/L 硝酸，搅拌直至硝酸铅粉末全部溶解，再转入 250 mL 容量瓶，用 0.1 mol/L 硝酸定容。

5.3.12 柠檬酸铵溶液，0.05 mol/L。

5.3.13 铅-210 标准溶液，活度浓度值推荐 1.0 Bq/g，1mol/L 硝酸体系，不确定度 $\leq\pm 3\%$ ，有证标准物质。

5.3.14 冠醚树脂，锶树脂或铅树脂，粒径 50~100 μm ，1.0mg 树脂/柱，铅交换容量：30mg/g。

5.3.15 pH 试纸，pH=0.5~5.5 及 pH=5.5~9.0。

5.4 仪器和设备

5.4.1 低本底 α/β 测量仪，工作气体：氩甲烷，0.16 L/min；本底： $\alpha\leq 0.05$ cpm ($\phi 50$ mm 样品盘)， $\beta\leq 0.1$ cpm ($\phi 50$ mm 样品盘)。

5.4.2 冠醚树脂交换柱，柱高 20 cm，内径：1 cm，上端储液槽 100 ml。

5.5 样品采集与保存

参照 HJ61 中的相关内容，规定了样品采集与保存条件。

5.5.1 采样器皿的洗涤

采样前洗涤采样设备，采样时用待采水样洗涤 3 次后开始采集。

5.5.2 水样的采集

用自动采水器或聚乙烯桶采集水样，然后加入硝酸（1+1）酸化水样至 pH=1~2，以减少放射性物质被器壁吸收所造成的损失。考虑到样品的损失和质控需求，建议样品采样量不少于 15 L。

为了排除沉淀物的影响而采用过滤（澄清）时，在过滤或澄清后取上清液再酸化。

5.5.3 水样的保存

经过现场预处理的水样，应尽快分析测定，水样保存期一般不得超过 2 个月。

5.5.4 样品分析量的确定

水体中铅-210 活度浓度范围为（0.1~10） mBq/L（见表 5-1），按方法探测下限 2.0 mBq/L 估算，为获得准确可靠的监测结果，取样量应按大于探测下限三倍以上计算，同时为防止水样在前处理过程中造成的损失（如化学回收率按 50 %，探测效率按 40 % 计），样品分析量应不少于 5L。

表 5-1 水体中铅-210 活度浓度水平

水体	铅-210 活度浓度 (mBq/L)
地表水	4.0~10.0
饮用水	0.1~6.7
地下水	1.0~2.3
海水	2.1~5.5

5.6 分析步骤

5.6.1 铅载体的标定

取六个 100 mL 烧杯，分别加入 2 mL 配制好的铅载体，再加入 20 mL 去离子水，滴 1~2 滴 2 M 硫酸溶液，再加入 1 mL 饱和硫酸钠溶液，用玻棒充分搅拌 2 min 以上，直至出现大量白色沉淀，该沉淀就是硫酸铅沉淀。沉淀转入可拆卸式漏斗中抽滤，依次用去离子水和无水乙醇洗涤。滤纸置于 45 °C 烘箱中烘 1 h 以上，冷却，称重，制成样品源。滤纸两次重量之差即为硫酸铅沉淀的质量，按公式 (5-1) 计算载体中 Pb^{2+} 含量：

$$m_{\text{Pb}} = \frac{\Delta m}{2} \times \frac{M_{\text{pb}}}{M_{\text{PbSO}_4}} \quad (5-1)$$

式中：

m_{Pb} —铅载体 (Pb^{2+}) 含量, g/mL;

Δm —滤纸两次质量之差, g;

M_{pb} —铅的分子量, 207.2 g/mol;

M_{PbSO_4} —硫酸铅的分子量, 303.25 g/mol。

分析纯硝酸铅粉末配制的稳定铅载体标定情况见表 5-2。

表 5-2 铅载体标定结果 (分析纯硝酸铅配制铅载体)

序号	铅载体体积 (mL)	滤膜重 (g)	滤膜+ PbSO_4 沉淀 (g)	PbSO_4 沉淀 (g)	PbSO_4 含量 (g/mL)	Pb^{2+} 含量 (g/mL)
1	2	0.1570	0.1864	0.0294	0.0147	0.0100
2	2	0.1504	0.1809	0.0305	0.0153	0.0104
3	2	0.1496	0.1783	0.0287	0.0144	0.0098
4	2	0.1504	0.1795	0.0291	0.0146	0.0099
5	2	0.1508	0.1811	0.0303	0.0152	0.0104
6	2	0.1515	0.1805	0.0290	0.0145	0.0099
平均		0.1516	0.1811	0.0295	0.0148	0.0101
标准偏差		0.0027	0.0028	0.0007	0.0004	0.0003
变异系数		0.0179	0.0154	0.0249	0.0249	0.0249

5.6.2 空白干扰的消除

(1) 空白试剂的测量

由于铅-210 及其他 β 天然放射性核素广泛存在于自然界中，因此空白试剂在使用之前需检测放射性水平，判断空白试剂中 β 放射性核素水平与仪器本底水平之间的差异性，如空白试剂的放射性水平无法忽略，则应在环境样品分析中予以扣除。

量取 5 L 去离子水，调节 pH 至 1~2。准确加入 2 mL 铅载体，边搅拌边滴加高锰酸钾溶液，直至水样呈现稳定的紫色，静置 30 min。然后按照方法分析步骤，测量铋-210 的 β 计数率，以计数率 (min^{-1}) 表示。同时取一个未使用过、无污染的测量盘于低本底 α/β 测量仪上测量的总 β ，相同条件下，连续测量 8 h~24 h，重复测量多次，计算平均值。比较测量记录见表 5-3。

测量结果表明，采用分析纯硝酸铅粉末配制的铅载体中放射性水平明显高于本底测量盘的放射性水平。若实验室分析的样品中铅-210 放射性活度较高，载体中 β 放射性水

平的干扰程度可忽略不计，则可以继续采用分析纯硝酸铅粉末配制的铅载体；若实验室分析的样品活度较低，应选择更低放射性水平的铅载体。

表 5-3 空白试剂的测量结果（分析纯硝酸铅配制铅载体）

路数	仪器本底计数率 (min^{-1})	全过程化学试剂空白样计数率 (min^{-1})
1 路	0.36	1.14
2 路	0.32	1.10
3 路	0.34	1.14
4 路	0.40	1.14
5 路	0.35	0.974
6 路	0.34	0.956
7 路	0.31	0.918
8 路	0.33	1.01

(2) 干扰的消除

硝酸铅的制备来源于金属铅的酸溶解，因此可选择经长时间衰变后，短半衰期放射性核素已逐渐衰变完全的老铅作为硝酸铅化合物的制备。

称取老铅 10.0512 克，加入 1.0 M 硝酸溶解，定容至 1000 mL，配制铅载体，标定和放射性测量结果见表 5-4 和表 5-5。

根据表 5-4，老铅配制的稳定铅载体中放射性水平远低于硝酸铅配制的铅载体放射性水平，选用更低水平的老铅配制铅载体，可大大消除空白试剂的干扰。

根据表 5-5，空白试剂的计数率略高于测量盘本底计数率，因此，在扣除本底计数时，应考虑扣除空白样的计数率。

表 5-4 铅载体标定结果（老铅配制铅载体）

序号	铅载体体积 (mL)	滤膜重 (g)	滤膜+PbSO ₄ 沉淀 (g)	PbSO ₄ 沉淀 (g)	PbSO ₄ 含量 (g/mL)	Pb ²⁺ 含量 (g/mL)
1	2	0.1526	0.1834	0.0308	0.0154	0.0105
2	2	0.1542	0.1863	0.0321	0.0161	0.0110
3	2	0.1554	0.1884	0.0330	0.0165	0.0113
4	2	0.1552	0.1872	0.0320	0.0160	0.0109
5	2	0.1574	0.1902	0.0328	0.0164	0.0112
6	2	0.1507	0.1834	0.0327	0.0164	0.0112
平均		0.1542	0.1865	0.0322	0.0161	0.0110
标准偏差		0.0023	0.0027	0.0008	0.0004	0.0003
变异系数		0.0152	0.0146	0.0250	0.0250	0.0250

表 5-5 空白试剂的测量结果（老铅配制的铅载体）

路数	仪器本底计数率 (min^{-1})	全过程化学试剂空白样计数率 (min^{-1})
1 路	0.36	0.48
2 路	0.32	0.40
3 路	0.34	0.34
4 路	0.40	0.56
5 路	0.35	0.45
6 路	0.34	0.45
7 路	0.31	0.31
8 路	0.33	0.34
平均值 \bar{X}	0.34	0.42
标准偏差 s	0.03	0.09

5.6.3 铅载体加入量的确定

由于水体中稳定铅含量较低，在 $0.01\text{mg/L}\sim 0.1\text{mg/L}$ 之间，为了实现水体中铅-210 的共沉淀，一般在水样中加入一定量的铅载体共沉淀铅-210。同时为防止加入过多的铅载体降低样品中铅-210 的比活度，增加放射性测量的自吸收，引入较大的不确定度，一般在 5 L 水体中建议加入 20 mg 铅载体。

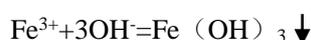
5.6.4 样品的前处理

由于水样成分复杂，铅-210 与其他放射性核素以离子状态存在，且浓度很低，在水样预处理过程中极容易丢失（如器壁吸附），不能形成独立的固相。因此，在样品中加入三氯化铁溶液，采用氢氧化物共沉淀，将微量的放射性核素铅-210 从溶液中共沉淀下来，同时加入铅载体作为铅的化学回收率的校准载体，提高方法的准确度。由于铅-210 在经过氢氧化铁共沉淀富集时，部分其他天然 β 衰变核素也会同时沉淀下来，还需要采用阴离子交换树脂或冠醚树脂进一步对其他 β 衰变干扰核素进行分离、纯化。

此外，水样中存在易挥发的还原性干扰物质及脂肪酸、芳香胺、醛类、丙酮、醇类和有机氯胺类等有机化合物，会产生异色或混浊而引起干扰，一般在水样中滴加一定量的高锰酸钾，边滴边搅拌，在酸性条件下加热以除去，直至溶液呈浅红色。

5.6.5 氢氧化铁热共沉淀富集水中铅

在 5 L 的待测水样中加入 5 mL 三氯化铁溶液后，先放在电热板上加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，去除有机物，取下后冷却。往烧杯中滴加氨水，边加边搅拌，调节溶液 $\text{pH}=8.5\sim 9.0$ ，生成氢氧化铁沉淀，新生成的氢氧化铁沉淀胶粒表面带有正电荷，能吸附水中的微量金属离子如 Pb^{2+} 、 Po^{2+} 、 Th^{4+} 等离子形成沉淀，从而共沉淀水样中铅。



5.6.6 冠醚树脂与阴离子交换树脂的比较

(1) 阴离子交换树脂

(201×7)型阴离子交换树脂对 Pb^{2+} 的吸附性好于 Fe^{3+} ，且溶液中的络合阴离子对其干扰小，对杂质的去除率高，因此 (201×7) 型阴离子交换树脂在实际工作中应用较为广泛。

树脂的预处理：新购置的阴离子交换树脂在使用前，需要在食盐水中浸泡 18~24 h，用清水漂洗干净，洗至水清澈无混浊、无杂质为止，然后用 5% 盐酸浸泡 4~8 h，用水清洗至中性，再用 2%~4% 的氢氧化钠溶液浸泡 4~8 h，用水清洗至中性，放置在去离子水中浸泡待用。

交换柱：柱长 20 cm，内径 2.0 cm，每次填装 5.0 g 阴离子树脂。

(2) 冠醚树脂

冠醚树脂使用前不用特殊处理，装柱前用纯水浸润，去除上浮物，直接装柱，然后用 8 M 盐酸淋洗备用。

交换柱：柱长 20 cm，内径 1.0 cm，每次填装 1.0 g 冠醚树脂。

(3) 阴离子交换树脂与冠醚树脂化学回收率的比较

安徽省辐射站利用冠醚树脂 (Sr 树脂) 分析地表水中的铅-210，并与强碱性 (201×7) 型阴离子交换树脂方法进行对比，测量结果见表 5-6 和表 5-7。

可见，在同一样品测量中，采用 Sr 树脂分离纯化铅的化学回收率较高，并且稳定性较好。从加标样品的测量结果来看，两种树脂加标回收率的未发现显著差异。

表5-6 水样中²¹⁰Pb活度分析结果

序号	样品编号	Pb的化学回收率 (%)		²¹⁰ Pb的活度浓度 (mBq/L)		²¹⁰ Pb活度浓度相对偏差 (%)
		强碱性阴离子交换树脂	Sr树脂	强碱性阴离子交换树脂	Sr树脂	
1	样品 1	81.99	89.95	12.45±2.72	13.18±3.05	-5.86
2	样品 2	45.24	84.13	12.73±3.86	11.61±2.97	8.80
3	样品 3	61.15	90.34	10.63±1.84	12.05±2.71	-13.36
4	样品 4	61.84	91.50	10.54±2.02	9.80±1.74	7.02
5	样品 5	62.52	93.83	10.65±1.83	12.63±2.32	-18.59
6	样品 6	66.28	88.01	9.86±1.55	11.69±2.25	-18.56
7	样品 7	70.03	95.48	10.47±2.01	10.05±1.92	4.01

表5-7 水样中²¹⁰Pb加标样品测量结果

序号	样品编号	Pb的化学回收率 (%)		²¹⁰ Pb的活度浓度 (mBq/L)		加标回收率 (%)		²¹⁰ Pb活度浓度相对偏差 (%)
		强碱性阴离子交换树脂	Sr树脂	强碱性阴离子交换树脂	Sr树脂	强碱性阴离子交换树脂	Sr树脂	
1	样品 2 加标	65.78	94.11	2811±158	2753±121	93.2	91.4	2.06
2	样品 3 加标	71.25	92.47	2872±175	2917±195	95.4	96.8	-1.57

(4) 过柱时长的比较

从实验分析时间上看，强碱性阴离子交换树脂分离铅的过柱溶液体积共为 320 mL，要求过柱流速控制，流速按 0.5 mL/min 计，则全部溶液过柱完毕需要 11 h，而 Sr 树脂即使同时分离钋-210/铅-210，过柱溶液体积共为 90 mL，不需要控制流速，依靠重力作用直接流过色层柱，只需要 1~2 h 就可全部完成，可见，Sr 树脂分离所需时间较强碱性阴离子交换树脂大大缩短。

(5) 洗脱溶液的选择

对强碱性阴离子交换树脂，先用 100 mL 1M HCl 按 1.0 mL/min 流速对离子交换柱预处理，使得树脂床的环境为 1 M HCl，然后把氢氧化铁沉淀的溶解液加入离子交换柱，以 0.5 mL/min 流速流过离子交换柱，用少量 1.0 M HCl 冲洗烧杯两次，再用 140 mL 1 M HCl 以 0.5 mL/min 流速流洗柱子，使得 Fe^{3+} 与 Pb^{2+} 完全分离。用 80 mL 去离子水以 0.5 mL/min 流速流过离子交换柱进行解吸 Pb，弃去开始的 10 mL 解吸液，收集剩余的解吸液，得到铅溶液。

对 Sr 树脂，先用 10 mL 8 M 硝酸按重力速度流经树脂，然后把氢氧化铁沉淀的溶解液加入离子交换柱内，按重力速度流经交换柱，再依次用 20 mL 2 M 盐酸、10 mL 1 M 硝酸和 30 mL 0.1 M 硝酸溶液解吸钋，再用 20 mL 0.05 M 柠檬酸铵溶液或去离子水解吸，收集解吸液，得到铅溶液。可见，Sr 树脂所需的洗脱溶液体积远远小于阴离子交换树脂所需溶液体积。

(6) 过柱稳定性

离子交换柱通常为一个玻璃层析柱（见图 5-1），中部填塞树脂，两端用玻璃棉堵塞，上端为液体，下端为活塞，通过旋转活塞可调节液体流量。对于常规的阴离子交换柱，过柱和洗脱需要多次加入不同浓度的酸液，如果未及时添加液体，致使液面流干，会导致树脂柱出现空气泡，造成样品回收率降低，影响最终测量结果。

而 Sr 树脂由于粒径细小，靠重力自然过柱，当液面流至玻璃棉与树脂界面，液面的重力与树脂的阻力达到平衡，溶液自动停止，不会产生液体流空现象，大大提高了样品回收率的稳定性。

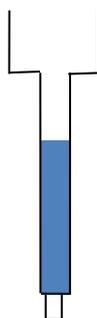


图 5-1 玻璃层析柱示意图

(7) 树脂的再生和重复性

离子交换树脂在使用过程中易受悬浮物质、胶体物质、有机物、细菌和金属的污染，使离子交换能力下降甚至失效。对此，可采用烯酸液浸泡、淋洗的方法去金属污染和胶体物质污染，或采用灭菌法、酸、碱液交替处理法进行活化。由于离子交换树脂再生繁琐，加之价格低廉，一般阴离子交换树脂使用次数不超过 2 次。对冠醚树脂，随着使用次数的增加，实验过程中采用的强酸会将冠醚树脂固定相中的冠醚分子洗出或破坏，导致冠醚树脂的吸附容量下降，表 5-8 列出了冠醚树脂在实际样品分析测量过程中，在不同使用次数下所得铅化学回收率比较。实验室在使用过程中，可根据实验数据所需的准确性，合理重复使用冠醚树脂。

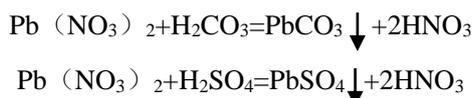
表5-8 冠醚树脂洗脱次数比较

树脂使用次数	铅化学回收率%
1	95.3
2	92.7
3	86.5
4	80.9
5	77.2

5.6.7 沉淀和制样

(1) 铅沉淀形式的确定

铅化合物有很多，易溶于水的铅化合物有醋酸铅、硝酸铅和氯化铅，难溶于水的铅化合物有硫酸铅、碳酸铅、铬酸铅、氧化铅、氧化亚铅等，其中碳酸铅和硫酸铅更容易通过化学反应获得。



碳酸铅，分子式： PbCO_3 ，分子量 267.21，白色或灰白色斜方结晶，密度 6.6 g/cm^3 ，溶度积 $7.4 \times 10^{-14} \text{ t/}^\circ\text{C}$ ，溶于酸和碱，不溶于水。加热到 315°C 分解。微溶于二氧化碳的水溶液，溶于烧碱等溶液。

硫酸铅，分子式： PbSO_4 ，分子量 303.26，白色单斜或斜方晶系结晶，密度 6.2 g/cm^3 ，溶度积 $1.6 \times 10^{-8} \text{ t/}^\circ\text{C}$ ，水溶性 4.25 mg/100 ml ，熔点： 1000°C 。不溶于乙醇，溶于浓硫酸、碱、乙酸铵、酒石酸铵等氨溶液中。

由于碳酸铅易溶于酸性体系中，如在人体的胃液中具有很大的溶解度，其溶解度可达 $30\% \sim 70\%$ ，对人体危害极大，且碳酸铅的颗粒小，在空气中容易扩散，也就越容易被人体吸收，因此毒性较大。此外，在制备碳酸铅时往往会有白色沉淀碳酸钙的生成，从而干扰铅沉淀的测量，因此，选择采用硫酸铅沉淀形式。

(2) 硫酸铅沉淀的制备

向解吸液中加入两滴 2 M 硫酸溶液，再加入 1 mL 饱和硫酸钠溶液，充分搅拌 2 min 以上，直至出现大量白色沉淀。沉淀采用可拆卸式漏斗抽滤，依次用去离子水和无水乙醇洗涤。沉淀在 45 °C 烘箱中烘 1 h 以上，称重。样品放置一个月后达平衡，在低本底 α/β 测量仪上计数。

5.6.8 测量

(1) 样品测量

由于铅-210 的 β 射线能量低 (0.061 MeV)，测量存在一定的误差，通常通过测定铅-210 的子体铋-210 的 β 射线能量 (1.162 MeV) 来推算铅-210 的活度浓度。由于富集、分离后的硫酸铅沉淀样品除了含有铅-210 核素外，还含有其他短半衰期同位素，如铅-214 (26.8 min)、铅-212 (10.6 h) 等的干扰，因此为了得到更准确的测量结果，样品放置一个月后测量，一方面铋-210 (5.01 d) 核素生长了 6 个半衰期，铋-210 与铅-210 之间接近平衡，趋于基本饱和；另一方面铅-214、铅-212 等干扰核素已基本衰变完全。

(2) 仪器探测效率刻度

取六个 100 mL 烧杯，分别加入 2 mL 铅载体、1 mL 铅-210 标准溶液和 20 mL 2 M 盐酸，充分搅拌，按照样品预处理步骤，测量标准物质铋-210 的 β 计数率，以计数率 N_s (min^{-1}) 表示。按照公式 (5-2) 计算仪器探测效率。六个刻度样品均要在每个探头上测量，探头探测效率为六次实验的平均值。

$$E = \frac{(N_s - N_b)}{60 \times Y \times A} \quad (5-2)$$

式中：

E —仪器对铋-210 的探测效率，%；

N_s —铅-210 标准样品的 β 计数率， min^{-1} ；

N_b —仪器本底的 β 计数率， min^{-1} ；

60—分钟转换为秒的系数；

Y —铅的化学回收率，%；

A —加入铅-210 标准溶液的活度，Bq。

(3) 探测下限的估算

本方法的探测下限 L_d ，按照公式 (5-3) 进行计算。

$$L_d = \frac{4.65 \sqrt{\frac{N_b}{t_b}}}{60 \times Y \times E \times V} \quad (5-3)$$

式中：

L_d —样品中铋-210 探测下限，Bq/L；

N_b —仪器本底的 β 计数率， min^{-1} ；

t_b —本底的测量时间，min；

60—分钟转换为秒的系数；

Y —铅的化学回收率, %;

E —仪器对铋-210 的探测效率, %;

V —分析水样的体积, L。

以探测器灵敏区直径为 50 mm 为例, 测量时间按 1440 min, 化学回收率按 80 % 计算, 统计探测下限典型值见表 5-9。小于探测下限的数据的表达参照 HJ 61。

表 5-9 仪器探测效率与探测下限的一些典型值

载体	路数	本底计数率 (min^{-1})	探测效率(%)	取样量 (L)	探测下限 (mBq/L)
老铅配制	1	0.48	44.53	5.0	0.796
	2	0.40	44.51	5.0	0.727
	3	0.34	44.13	5.0	0.676
	4	0.56	43.31	5.0	0.884
	5	0.45	43.96	5.0	0.781
	6	0.45	44.41	5.0	0.773
	7	0.31	44.29	5.0	0.643
	8	0.34	43.76	5.0	0.682
优级纯硝酸铅配制	1	1.14	44.53	5.0	1.23
	2	1.10	44.51	5.0	1.21
	3	1.14	44.13	5.0	1.24
	4	1.14	43.31	5.0	1.26
	5	0.974	43.96	5.0	1.15
	6	0.956	44.41	5.0	1.13
	7	0.918	44.29	5.0	1.11
	8	1.01	43.76	5.0	1.18

(4) 实际样品的精密度和正确度测定

对方法测量精密度研究, 采集自来水、地表水、地下水、海水、工业废水等不同类型的水样进行平行样测试, 并以去离子水作为空白样进行平行样测试。测量精密度在 21.9 %~24.8 %之间, 测量结果见表 5-10。

表 5-10 不同样品中铅-210 的测定结果

单位: mBq/L

测量次数	去离子水	自来水	地表水	地下水	海水	排放废水
1	1.06	1.22	2.2	14.6	4.5	1.26×10^2
2	0.83	1.42	2.8	9.6	3.7	1.98×10^2
3	1.48	2.03	1.6	14.9	7.3	1.43×10^2
4	0.81	1.89	1.5	16.4	3.3	1.03×10^2
5	1.08	1.41	2.2	10.1	5.3	1.49×10^2
6	1.05	1.17	2.4	9.6	4.3	1.43×10^2
\bar{X}	1.05	1.52	2.1	12.5	4.7	1.44×10^2
S	0.24	0.36	0.49	3.1	1.0	31.5
$C.V\%$	23.0	23.4	23.3	24.8	23.4	21.9

对于方法测量正确度研究, 对自来水、地表水、地下水、海水、工业废水等不同类型水样进行加标的测试, 平均加标回收率在 71.0 %~128.4 %之间, 结果见表 5-11。

表 5-11 不同样品中铅-210 加标回收率测量结果

测量次数	加标回收率 (%)					
	自来水加标 (0.0966Bq/L)	地表水 (0.0342Bq/L)	地下水 (0.0296Bq/L)	海水 (0.0456Bq/L)	排放废水 1# (0.152 Bq/L)	排放废水 2# (0.304 Bq/L)
1	104.8	101.1	121.6	128.4	89.9	98.5
2	103.4	98.3	103.6	71.0	71.9	109.5
3	109.3	105.4	96.4	126.0	73.3	77.3
4	108.5	100.0	125.0	108.3	110.7	103.6
5	105.2	92.9	109.9	114.1	81.0	90.3
6	114.6	101.1	89.3	101.2	86.2	100.0
\bar{X}	107.6	99.8	107.7	108.2	85.5	96.5
S	4.1	4.1	14.0	21.0	0.142	11.3
C.V%	4.0	4.1	13.0	19.4	16.6	12.0

(5) 标准样品精密度和正确度的测定

对低、中、高三种不同活度水平的标准样品进行测定。标准样品测量精密密度在 4.3%~5.4 % 之间。标准样品准确度采用相对标准偏差评价，相对偏差在 0.90 %~14.2 % 之间，测量结果见表 5-12。

表 5-12 不同活度水平铅-210 标准样品测量结果

样品名称	标样 1 (1.14 Bq/L)		标样 2 (4.832 Bq/L)		标样 3 (15.31 Bq/L)	
	测量结果	相对误差%	测量结果	相对误差%	测量结果	相对误差%
1	1.062	6.7	4.664	3.5	14.78	3.5
2	1.008	11.5	4.274	11.5	15.17	0.90
3	1.094	4.0	4.683	3.1	14.45	5.6
4	0.986	13.4	4.736	2.0	16.41	7.2
5	0.977	14.2	4.331	10.4	16.27	6.3
6	0.991	13.0	4.499	6.9	14.85	3.0
\bar{X}	1.020	10.5	4.531	6.2	15.32	4.4
S	0.047	4.16	0.195	4.0	0.82	2.4
C.V%	4.6	/	4.3	/	5.4	/

(6) 能力验证及考核

采用本方法，参加生态环境部组织的水中铅和 IAEA 组织的生物中铅-210 考核和能力验证，相对误差在 1.0 %~4.3 % 之间，结果均合格，说明该方法可行、有效。具体对比结果见表 5-13。

表 5-13 采用本方法参加能力验证及考核结果

序号	组织方	样品	测量值	参考值	偏差%	结果
1	生态环境部	水样	15.46 Bq/L	15.31 Bq/L	1.0	合格
2	生态环境部	考核样	8.71±1.4 Bq/kg	8.35±2.9 Bq/kg	4.3	合格
3	IAEA	生物样	95.8±5 Bq/kg	98.7±12.0 Bq/kg	3.0	合格

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算公式

水样中铅-210放射性活度浓度 C_{Pb} (Bq/L)，按照公式(5-4)进行计算。

$$C_{Pb} = \frac{(N_x - N_b)}{60 \times Y \times E \times V} \quad (5-4)$$

式中：

C_{Pb} —铅-210的活度浓度，Bq/L；

N_x —样品源的 β 计数率， min^{-1} ；

N_b —仪器本底的 β 计数率， min^{-1} ；

60—分钟转换为秒的系数；

Y —铅的化学回收率，%；

E —仪器的探测效率，%；

V —分析水样的体积，L。

当测定结果小于 0.1 Bq/L 时，结果保留到小数点后三位，测定结果大于等于 0.1Bq/L 时，结果保留三位有效数字。

5.7.2 铅-210 的时间校正

如果样品要校正到采样时间或某一参考时间，则铅-210 放射性活度浓度 C_{Pb} (Bq/L) 可按照公式(5-5)计算。

$$C_{Pb} = \frac{(N_x - N_b)}{60 \times Y \times E \times V \times \eta_1} \quad (5-5)$$

η_1 按照公式(5-6)计算。

$$\eta_1 = e^{-0.693 \times (t_2 - t_1) / T_1} \quad (5-6)$$

式中：

η_1 —铅-210 的衰变校正因子；

t_2 —过柱铋分离时刻；

t_1 —采样时间或参考时刻；

T_1 —铅-210 半衰期, s。

5.7.3 铋-210 的时间校正

如果样品放置时间不到一个月就开始测量, 铅-210 放射性活度浓度 C_{Pb} (Bq/L) 可按照公式 (5-7) 计算。

$$C_{Pb} = \frac{(N_x - N_b)}{60 \times Y \times E \times V \times \eta_2} \quad (5-7)$$

η_2 按照公式 (5-8) 计算。

$$\eta_2 = 1 - e^{-0.693 \times (t_3 - t_2 + t_4 / 2) / T_2} \quad (5-8)$$

式中:

η_2 —铋-210 生长因子;

t_3 —测量开始时刻;

t_2 —过柱中间时刻;

t_4 —测量时长, s;

T_2 —铋-210 半衰期, s。

5.7.4 标准偏差的计算

由计数统计误差引起的样品活度的标准偏差 s_{pb} 按照下式进行计算。

$$s_{pb} = \frac{\sqrt{\frac{N_x + N_b}{t_x + t_b}}}{60 \times Y \times E \times V} \quad (5-9)$$

式中:

s_{pb} —由计数统计误差引起的样品活度浓度的标准偏差, Bq/L。

其他参数同前。

5.7.5 不确定度分析

(1) 建立数学模型

$$C_{Pb} = \frac{(N_x - N_b)}{60 \times Y \times E \times V}$$

(2) 不确定度来源分析

根据水中铅-210 放射性活度浓度的数学模型, 影响其测量不确定度的因素主要有以下四个:

- ① 仪器测量样品源的不确定度;
- ② 仪器效率刻度的不确定度;
- ③ 样品化学回收率的不确定度;
- ④ 样品取样的不确定度。

水中铅-210 测量方法不确定度评定结果见表 5-14, 其中方法测量不确定度主要由仪器测量样品源的不确定度引起的, 因此, 一般情况下, 只要评定仪器计数不确定度即可。

表 5-14 不确定度评定一览表

分量		公式	数值	排序	
仪器测量样品源的不确定度 u_{r1}		$u_{r1} = \sqrt{\frac{N_x + N_b}{N_x - t_b}}$	0.0938	1	
仪器效率刻度的不确定度 u_{r2}	标准物质的测量 u_{r21}	$u_{r21} = \sqrt{\frac{N_x + N_b}{N_x - t_b}}$	0.00313	6	
	标准物质回收率 u_{r22}	载体移液 u_{r221}	$u_{r221} = \frac{U_{移}}{k \times 3}$	0.000117	9
		温度影响 u_{r222}	$u_{r222} = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}}$	0.000485	8
		减量法称量 u_{r223}	$u_{r223} = \sqrt{\frac{0.2^2 + (\frac{0.5}{\sqrt{3}})^2 + (\frac{0.1}{2 \times \sqrt{3}})^2}{m_s}} = \frac{0.35}{m_s}$	0.0340	2
	标准溶液量取 u_{r23}	移取标准物质 u_{r231}	$u_{r231} = \frac{U_{移}}{k \times 3}$	0.000117	9
		温度影响 u_{r232}	$u_{r232} = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}}$	0.000485	8
	标准溶液活度浓度 u_{r24}		$u_{r24} = \frac{U}{k}$	0.0175	3
样品化学回收率的不确定度 u_{r3}	载体移取 u_{r31}	$u_{r31} = \frac{U_{移}}{k \times 3}$	0.000117	9	
	温度影响 u_{r32}	$u_{r32} = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}}$	0.000485	8	
	减量法称量 u_{r33}	$u_{r33} = \sqrt{\frac{0.2^2 + (\frac{0.5}{\sqrt{3}})^2 + (\frac{0.1}{2 \times \sqrt{3}})^2}{m_b}} = \frac{0.35}{m_b}$	0.0114	4	
样品取样的不确定度 u_{r4}	量筒取样 u_{r41}	$u_{r41} = \frac{2 \times U_{筒}}{k \times 1000}$	0.004	5	
	温度影响 u_{r42}	$u_{r42} = \frac{2.1 \times 10^{-4} \times 4}{\sqrt{3}}$	0.000485	8	
	取样重复性 u_{r43}	$u_{r43} = \frac{S_{筒}}{m}$	0.00284	7	
合成不确定度			0.102	/	

5.8 质量控制与保证

5.8.1 仪器本底泊松分布检验

每年至少进行一次对仪器本底计数泊松分布的检验，以确定仪器的稳定性，若仪器本底计数不满足泊松分布，有可能怀疑设备不正常，应进一步检查原因。如果本底很低，可用一定活度的标准源代替。

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 10~20 次相同时间间隔的本底计数，按照公式(5-10)进行计算统计量 χ^2 值：

$$\chi^2 = \frac{(n-1) \times S^2}{N} \quad (5-10)$$

式中：

χ^2 —统计量值；

n —所测本底的次数；

S — n 次本底计数的标准偏差；

N — n 次本底计数的平均值，也是按泊松分布计算的本底计数的方差。

表5-15列出了本实验所采用的仪器的泊松分布检查情况，说明设备本底计数满足泊松分布。

表 5-15 仪器泊松分布检查一览表

测量路数计数	1	2	3	4	5	6	7	8
1	53	58	53	62	70	70	74	79
2	55	50	67	74	70	58	58	74
3	79	60	65	67	79	60	55	77
4	67	53	67	72	53	65	79	84
5	77	58	67	55	65	55	48	62
6	74	50	65	79	79	60	82	65
7	70	58	60	67	53	77	62	70
8	79	53	65	62	67	55	62	67
9	82	48	58	74	48	46	67	62
10	94	60	62	67	62	62	65	65
均值	73.0	54.7	62.9	68.2	64.6	60.7	65.3	70.6
标准偏差	12.3	4.35	4.77	7.08	10.8	8.6	10.7	7.6
$\chi^2 = (n-1)S^2 / N$	18.7	3.12	3.26	6.63	16.1	10.8	15.7	7.38
结果	满足	满足	满足	满足	满足	满足	满足	满足
测量时间	14400 min							
χ^2 (查表)	$2.7 \leq \chi^2 \leq 19.2$							

5.8.2 仪器本底、效率质量控制

使用质量控制图检验仪器的稳定性，以保证日常工作的一致性。

按《低本底 α 、 β 测量仪检定规程》（JJG 853-2013）要求，在仪器工作电压以及其他可调参数均固定不变的情况下，定期以固定的测量时间测量仪器的本底和参考源的探测效率，绘制本底和效率质控图。

参考源推荐使用 $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ 电镀源，电镀源活性区直径不小于 $\phi 25 \text{ mm}$ ，表面粒子发射率不少于 $(10^2 \sim 10^3)$ 粒子数/ $(\text{min} \cdot 2\pi)$ 。

本底测量频次：1次/月，测量时间取60~240 min，每次测量3次以上，取算术平均值；效率测量频次：1次/月，测量时间取5~10 min，每次测量3次以上，取算术平均值。

低本底 α/β 测量仪本底和效率质控图见图 5-2、图 5-3。

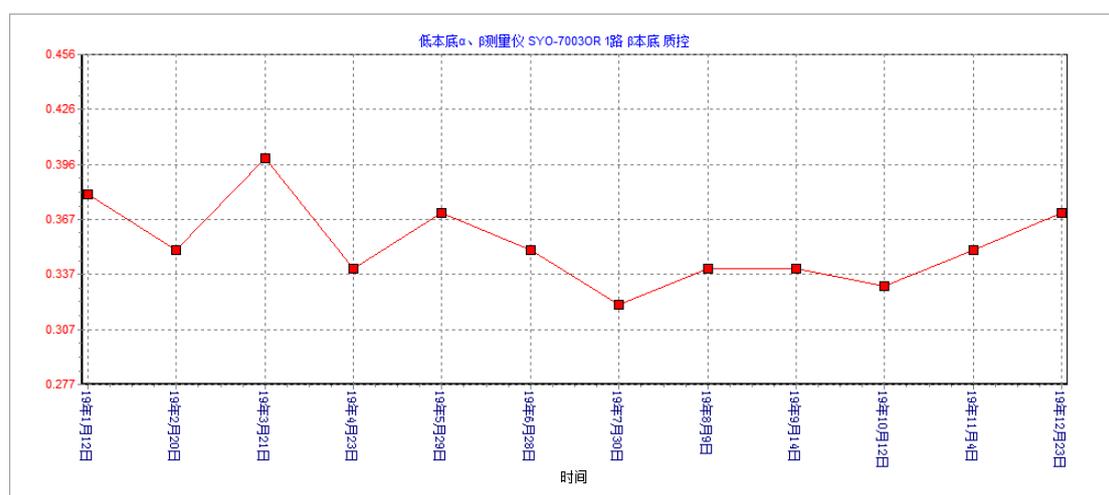
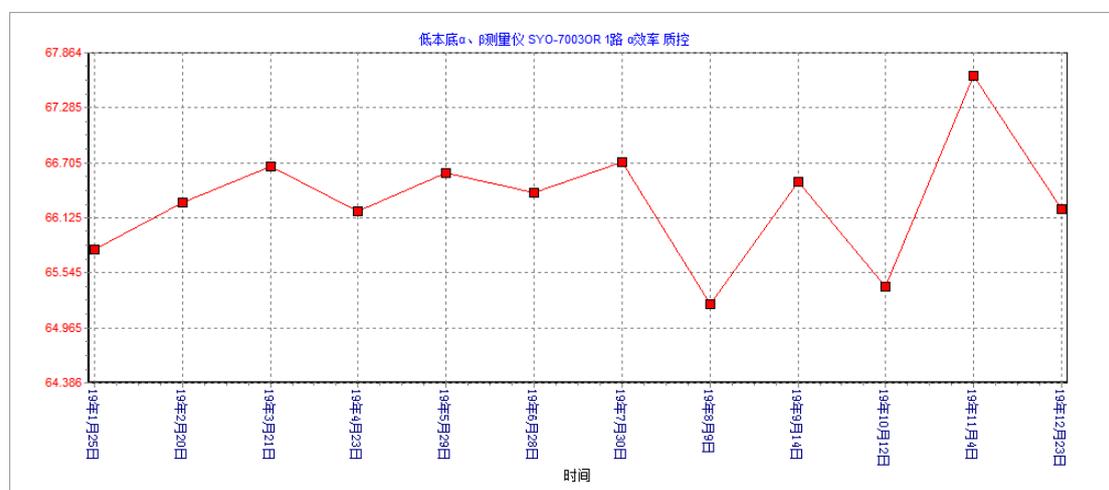


图 5-2 低本底 α/β 测量仪本底质控图



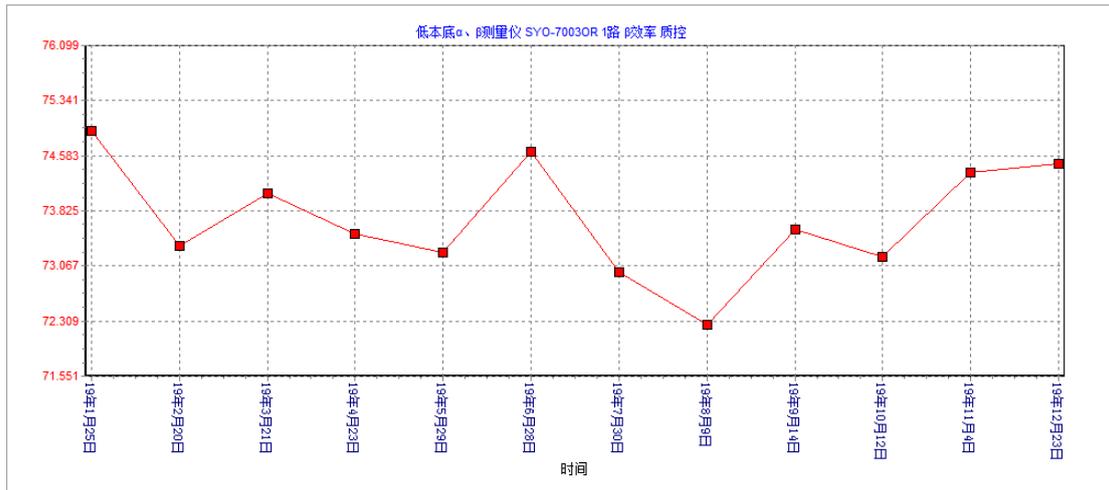


图 5-3 低本底 α/β 测量仪效率质控图

5.8.3 平行双样的测定

每批次 (≤20) 水样, 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 ≤30%, 也可按照公式 (5-11) 进行判断。

$$|y_1 - y_2| \leq \sqrt{2}U(y) \quad (5-11)$$

式中:

y_1 —样品测量结果, Bq/L;

y_2 —平行样测量结果, Bq/L;

$U(y)$ —样品测量不确定度 (置信水平 95%), Bq/L。

5.8.4 加标回收率的测定

每批次 (≤20) 水样, 随机抽取 5%~10% 的样品, 加入一定量的铅-210 标准溶液 (加入的铅-210 总活度不超过样品总活度的 3 倍) 做加标回收率分析, 样品数量少于 10 个时, 应至少测定 1 个加标回收率。

加标回收率应控制在 70%~130% 之间, 也可按照公式 (5-12) 进行判断。

$$E_n = \frac{|x - X|}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \leq 1 \quad (5-12)$$

式中: E_n —加标回收测量结果比率值;

x —加标回收量, Bq;

X —加标量, Bq;

U_{lab} —实验室测量不确定度 (置信水平 95%), Bq;

U_{ref} —所加标准物质的不确定度 (置信水平 95%), Bq。

5.8.5 全过程空白试剂测定

每更新一批试剂均需进行全过程空白试剂测定。若测量的全过程空白试剂计数率在本底计数率3倍标准偏差范围内则可以忽略。如果空白值不能忽略，则应选用更低放射性的试剂或选用空白值代替本底值。

5.9 地标推广使用过程中主要问题及解决措施

5.9.1 铅载体放射性水平干扰

编制说明中详细分析了全过程空白化学试剂放射性水平干扰情况，给出了判定空白试剂与仪器本底放射性水平差异性的方法，并在征求意见稿中规定：当空白试剂的放射性水平无法忽略时，应在环境样品分析中予以扣除，必要时可选择低水平的铅载体。

5.9.2 冠醚树脂使用成本较高

编制说明中对冠醚树脂的重复利用进行了研究和说明，用去离子水充分洗涤3次以上可重复使用3~5次；同时比较分析了冠醚树脂与阴离子交换树脂的特性，并在征求意见稿文本“注意事项”中增加“可以选择低成本的阴离子交换树脂”的建议。

5.9.3 方法在废水中的适用性

经调研，四川、甘肃、辽宁、江西等省在伴生矿冶辐射环境监督性监测过程中，均已采用该方法进行废水中铅-210的测量。江苏、四川等省在IAEA的能力验证中采用该方法测量了相关水样、生物样中的铅-210，取得了满意的结果。编制组查阅的大量文献表明，采用冠醚类树脂对废水、煤炭、气溶胶、生物样等复杂样品中铅进行富集和分离，抗干扰效果明显^[12,13,14]。可见，该方法在废水中具有很好的适用性。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证的组织实施

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168)等要求,组织六家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,验证数据主要包括探测下限、精密度、正确度等。

编制组选取了上海市辐射环境安全技术中心、山东省辐射环境管理站、安徽省辐射环境监督站、甘肃省核与辐射安全中心、四川省辐射环境管理监测中心站、苏州热工研究院有限公司共6家实验室开展方法验证。

6.1.2 方法验证样品的配制和分装

2018年4月,编制组选择两个不同水平的样品作为实验室间方法验证样品,其中低水平样品采用活度为4.832 Bq/g的Eckert-Ziegler有证标准物质配制,高水平样品采用活度为88.22 Bq/g的Eckert-Ziegler有证标准物质配制。

低水平样品配制如下:准确称取4.832 Bq/g的铅-210标准溶液25.2420 g,采用1.0 M硝酸溶液稀释至7967.1 g,采用搅拌器连续搅拌24小时使之充分混匀,再通过蠕动泵抽取至1.0L的聚乙烯样品瓶中分装,寄送给各实验室测试,低水平标准溶液配制和分装情况见表6-1。

高水平样品配制如下:准确量取88.22 Bq/g铅-210标准溶液0.1 mL,加到5.0 L去离子水中,硝酸调节pH<1.0,按常规样品进行水中铅-210的分析。样品验证方法见表6-2。

表 6-1 标准溶液配制参数

样品配制(参考日期:2017-12-1)								
标液编号	标准溶液重量(g)	标准溶液活度(Bq/g)	定容重量(g)			验证样品活度(Bq/g)		
7210	25.2420	4.832	7967.1			0.0153		
分装								
瓶编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
净重 g	965.2	948.8	960.3	931.7	942.0	964.2	960.4	1294.5

表 6-2 样品验证方法一览表

序号	样品名称	原标液活度(Bq/g)	活度浓度(Bq/L)	精密度测量	正确度测量
1	低水平样品	0.0153	0.153	取50ml,用去离子水定容至5L,平行测定6次	每次测值与标准值进行对比,统计测量偏差
2	高水平样品	88.22	1.76	取0.1ml,用去离子水定容至5L,平行测定6次	每次测值与标准值进行对比,统计测量偏差

6.1.3 验证开展时间

本次方法验证的样品由江苏省核与辐射安全监督管理中心统一制作，并于 2018 年 4 月寄送给各验证参加单位，验证开展时间为 2018 年 4 月~2018 年 9 月。

6.2 方法验证过程及结论

本次实验验证了低水平和高水平两种不同活度水平样品的测量结果。根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168），实验室内和实验室间方法精密度和正确度验证结果见表 6-3。

表 6-3 方法精密度和正确度验证结果

验证结果		样品类型	
		低水平水样	高水平水样
6 家实验室平均活度水平 (Bq/L)		0.153Bq/L	1.76Bq/L
精密度	实验室内相对标准偏差 (%)	2.1~9.1	0.8~5.4
	实验室间相对标准偏差 (%)	13.5	3.8
	重复性限 r (Bq/L)	0.021	0.141
	再现性限 R (Bq/L)	0.061	0.226
正确度	相对误差%	0.7 %~25.5%	0~6.8%
	相对误差最终值%	8.4±20.0	2.7±11.4
6 家实验室探测下限范围 (mBq/L)		0.90~1.82	

7 与开题报告的差异说明

标准名称更改为《水中铅-210 分析测定 α/β 计数器法》。

增加了“术语和定义”一章。

其他内容，基本无差异。

8 标准征求意见稿技术审查情况

标准征求意见稿技术审查过程中，专家提出的主要意见包括：增加“术语与定义”；补充地标实施以来，方法使用经验反馈；对方法在“废水”中的适用性进行调研和论证；对实际分析过程中出现问题的正确处理措施加以说明，使方法更具指导性和操作性。编制组对上述意见均予以采纳，且在本征求意见稿和编制说明中予以体现。专家意见见附件2。

9 参考文献

- [1] 张景源, 诸洪达主编, 《中国食品放射性及所致内剂量》, 中国环境科学出版社, 1989年.
- [2] 黄展常等, 环境水中 ^{210}Pb 核素放射性活度的快速分析方法, 核技术, 第 36 卷第 7 期.2013 年 7 月.
- [3] 鞠金欣, 薛茹, 陈尔东.生活饮用水中放射性核素指导水平的探讨[J].中国辐射卫生, 第 25 卷第 2 期, 2016 年 4 月.
- [4] 张扬, ^{210}Pb 和 ^{210}Po 检测技术与研究进展[J].江西化工.2017 年第 2 期.
- [5] 王华, 李强, ^{210}Pb 测量方法在岩溶碳酸盐沉积物中的应用研究[J].地球学报, 第 29 卷第 6 期, 2018 年 12 月.
- [6] 王铁健, 崔建勇, 胡小华, 黄秋红, 液体闪烁法测定水中总 α 、总 β 活度的影响因素研究[J], 世界核地质科学, 第 2 期, 2015 年.
- [7] 陈伯显等编著, 核辐射物理及探测学, 清华大学工程物理系, 2004 年修改版.
- [8] 潘自强主编, 电离辐射环境监测与评价, 原子能出版社, 2007 年.
- [9] 刘广山著, 海洋放射性核素测量方法, 海洋出版社, 2007 年 5 月.
- [10] 张静等, Sr 树脂在气溶胶 ^{210}Pb 、 ^{210}Bi 和 ^{210}Po 联合分析中的初步应用, 核化学与放射化学, 第 40 卷第 1 期, 2018 年 2 月.
- [11] 刘旭英, 潘少明, α 法与 γ 法测定 ^{210}Pb 活度的对比, 华东师范大学学报, 第 3 期, 2009 年 5 月.
- [12] 李雪泓, 赵强, 王茜, 罗茂丹, ^{210}Pb 分析方法在成都大气气溶胶中的应用[J].
- [13] 刘缓缓, 张丽华, 崔大庆等, 煤炭中铅同位素分析方法研究[J].同位素.2017 年第 4 期 232-242.
- [14] 吴连生等, 锶特效树脂用于环境水样品中 Sr 的富集分离和测量方法研究, 核化学与放射化学, 第 37 卷第 6 期, 2015 年 12 月.

方法验证报告

方法名称：水中铅-210 的分析方法 α/β 计数器法

项目主编单位：江苏省核与辐射安全监督管理中心

验证单位：上海市辐射环境安全技术中心、山东省辐射环境管理站、

安徽省辐射环境监督站、甘肃省核与辐射安全中心、

四川省辐射环境管理监测中心站、苏州热工研究院有限公司

项目负责人及职称：张起虹（研究员级高级工程师）

通讯地址：南京市建邺区云龙山路 75 号 电话：025-87715262

报告编写人及职称：王利华（高级工程师）、孙恋君（高级工程师）

报告日期：2022 年 8 月 26 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务/职称	所学专业	参加工作年份
李晓凤	女	31	助理工程师	环境科学	2009.0
葛婷	女	27岁	助理工程师	分析化学	2016.7
刘晓林	男	25岁	助理工程师	化学专业	2017.7
闻德运	男	32	工程师	应用化学	2011.11
王金龙	男	28	助理工程师	应用化学	2015.04
马宏达	男	30	助工	工业分析与检验	2009.7
毛万冲	女	32	工程师	辐射防护及环境保护	2012.07
张莉	女	33	工程师	安全技术及工程	2010.07
吴连生	男	34	高工	放射化学	2012.7
左伟伟	男	29	工程师	水质科学与技术	2011.7
张海英	女	29	工程师	核工程与核技术	2013.7

表 1-2 使用仪器情况登记表

单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况
上海市 辐射环境安全技术中心	低本底 α/β 测量仪	MPC9604	20070391	仪器性能正常
山东省 辐射环境管理站	低本底 α/β 测量仪	MPC-9604	JC03-001-2011	仪器性能正常
安徽省 辐射环境监督站	低本底 α/β 测量仪	BH1227	001	仪器性能正常
甘肃省 核与辐射安全中心	低本底 α/β 测量仪	MPC-9604	GHF-YQ-740	仪器性能正常
四川省 辐射环境管理监测中心站	低本底 α/β 测量仪	MPC9604	13308282	仪器性能正常
苏州 热工研究院有限公司	低本底 α/β 测量仪	MPC9604	HJ-30	仪器性能正常

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

单位	名称	厂家、规格	备注
上海市辐射环境 安全技术中心	树脂	Triskem 公司, 100~150 μ m	
	硝酸铅	Merck 公司 (分析纯)	
	六水合氯化铁	Merck 公司 (分析纯)	
山东省 辐射环境管理站	树脂	宁波争光树脂有限公司	
	硝酸铅	天津市科密欧化学试剂有限公司 (优级纯)	
	三氯化铁	天津市科密欧化学试剂有限公司 (分析纯)	
安徽省 辐射环境监督站	树脂	天津福晨化学试剂厂	
	硝酸铅	国药化学试剂厂 (分析纯)	

单位	名称	厂家、规格	备注
	三氯化铁	国药化学试剂厂（分析纯）	
甘肃省 核与辐射安全中心	树脂	天津光复精细化工（分析纯）	
	硝酸铅	天津市科密欧化学试剂有限公司（优级纯）	
	三氯化铁	郑州新华（分析纯）	
四川省辐射环境管 理监测中心站	锶树脂	天津沃德乐	
	硝酸铅	国药化学试剂厂（分析纯）	
	三氯化铁	国药化学试剂厂（分析纯）	
苏州热工研究院有 限公司	锶树脂	天津沃德乐	
	硝酸铅	国药集团，500g/瓶（分析纯）	
	氯化铁	国药集团，500g/瓶（分析纯）	

1.2 方法检出限、探测下限测试数据

表 1-4 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：2018.4~2018.7

平行号	本底计数					备注
	1 路	2 路	3 路	4 路	5 路	
仪器本底平均值 \bar{x}_1 (s^{-1})	0.009225	0.009767	0.0069683	0.007783	0.01017	
标准偏差 S_1 (s^{-1})	0.00043	0.00022	0.00046	0.00046	0.00083	
仪器探测效率%	43.16	43.67	44.53	44.46	43.39	
测量时间 t_1 (s)	43200					
取样量 (L)	5					
化学回收率	92%					
探测下限 (mBq/L)	1.08	1.10	0.91	0.97	1.13	

验证单位：山东省辐射环境管理站

测试日期：2018.4~2018.7

平行号	本底计数	备注
仪器本底平均值 \bar{x}_1 (s^{-1})	0.0553	
标准偏差 S_2 (s^{-1})	0.0066	
仪器探测效率%	37.7	
测量时间 t_1 (s)	86400	
取样量 (L)	5	
化学回收率%	108.7	
探测下限 (mBq/L)	1.82	

验证单位：安徽省辐射环境监督站

测试日期：2018.4~2018.7

平行号	本底计数				备注
	1 路	2 路	3 路	4 路	
仪器本底平均值 \bar{x}_1 (s ⁻¹)	0.035	0.033	0.028	0.034	
仪器探测效率%	41.14	40.46	40.63	41.31	
测量时间 t_1 (s)	86400				
取样量 (L)	5				
化学回收率	90%				
探测下限 (mBq/L)	1.60	1.59	1.45	1.57	

验证单位：甘肃省核与辐射安全管理中心

测试日期：2018.4~2018.7

平行号	本底计数				备注
	1 路	2 路	3 路	4 路	
仪器本底平均值 \bar{x}_1 (s ⁻¹)	0.00775	0.0067	0.00730	0.00722	
仪器探测效率%	41.93	41.87	42.36	42.0	
测量时间 t_1 (s)	43200				
取样量 (L)	5				
化学回收率	98%				
探测下限 (mBq/L)	0.96	0.90	0.92	0.93	

验证单位：四川省辐射环境管理监测中心站

测试日期：2018.4~2018.7

平行号	本底计数				备注
	1 路	2 路	3 路	4 路	
仪器本底平均值 \bar{x}_4 (s ⁻¹)	0.00595	0.005617	0.00505	0.005717	
仪器探测效率%	32.01	32.66	33.27	32.01	
测量时间 t_4 (s)	43200				
取样量 (L)	5				
化学回收率	95%				
探测下限 (mBq/L)	1.14	1.08	1.01	1.11	

验证单位：苏州热工研究院有限公司

测试日期：2018.4~2018.7

平行号	本底计数						备注
	1路	2路	3路	4路	5路	6路	
仪器本底平均值 \bar{x}_4 (s ⁻¹)	0.01152	0.00850	0.01063	0.01068	0.01143	0.01242	
仪器探测效率%	0.4431	0.4415	0.4378	0.4492	0.4424	0.4495	
测量时间 t_4 (s)	86400						
取样量 (L)	5						
化学回收率	51.4%						
探测下限 (mBq/L)	1.49	1.29	1.45	1.42	1.49	1.53	

验证单位：江苏省核与辐射安全监督管理中心

测试日期：2018.4~2018.7

平行号	本底计数				备注
	1路	2路	3路	4路	
平均值 \bar{x}_1 (s ⁻¹)	0.0082	0.0076	0.0082	0.0091	
标准偏差 s_1 (s ⁻¹)	0.00043	0.00022	0.00046	0.00046	
仪器探测效率%	50.3	50.7	49.4	50.1	
测量时间 t_1 (s)	43200				
取样量 (L)	5				
化学回收率	80%				
探测下限 (mBq/L)	1.01	0.96	1.03	1.07	

1.3 方法精密度测试数据

表 1-5 精密度与正确度测试数据

验证单位：上海市辐射环境安全技术中心

测试日期：2018.4~2018.7

平行号		试 样				备注
		标样 1	相对误差%	标样 2	相对误差%	
测定结果 (Bq/L)	1	0.157	2.6	1.98	12.7	
	2	0.147	3.9	1.93	9.4	
	3	0.155	1.3	1.73	1.9	
	4	0.148	3.3	1.84	4.7	
	5	/	/	1.78	1.4	
	6	0.165	7.8	1.77	0.5	
平均值 \bar{x}_1 (Bq/L)		0.154	3.8	1.84	5.1	
标准偏差 S_1 (Bq/L)		0.0073	/	0.099	/	
相对标准偏差 RSD_1 %		4.8	/	5.4	/	

验证单位：山东省辐射环境管理站

测试日期：2018.4~2018.7

平行号		试 样				备注
		标样 1	相对误差%	标样 2	相对误差%	
测定结果 (Bq/L)	1	0.130	15.0	1.76	0	
	2	0.133	13.1	1.77	0.6	
	3	0.129	15.7	1.79	1.7	
	4	0.128	16.3	1.79	1.7	
	5	0.135	11.8	1.80	2.3	
	6	0.131	14.4	1.78	1.1	
平均值 \bar{x}_2 (Bq/L)		0.131	14.4	1.78	1.2	
标准偏差 S_2 (Bq/L)		0.0026	/	0.015	/	
相对标准偏差 RSD_2 %		2.1	/	0.8	/	

验证单位：安徽省辐射环境监督站

测试日期：2018.4~2018.7

平行号		试 样				备注
		标样 1	相对误差%	标样 2	相对误差%	
标准溶液测定结果(Bq/mL)	1	0.146	4.6	1.74	1.1	
	2	0.156	2.0	1.71	2.8	
	3	0.154	0.7	1.77	0.6	
	4	0.144	5.9	1.80	2.3	
	5	0.154	0.7	1.78	1.1	
	6	0.152	0.7	1.75	0.6	
平均值 \bar{x} (Bq/mL)		0.151	2.4	1.76	1.4	
标准偏差 S		0.0049	/	0.032	/	
相对标准偏差 $RSD_2\%$		3.2	/	1.8	/	

验证单位：甘肃省核与辐射安全中心

测试日期：2018.4~2018.7

平行号		试 样				备注
		标样 1	相对误差%	标样 2	相对误差%	
测定结果(Bq/L)	1	0.132	13.7	1.76	0	
	2	0.154	0.7	1.69	4.0	
	3	0.163	6.5	1.76	0	
	4	0.159	3.9	1.70	3.4	
平均值 \bar{x}_4 (Bq/L)		0.152	6.2	1.73	1.8	
标准偏差 s_4 (Bq/L)		0.014		0.038		
相对标准偏差 $RSD_4\%$		9.1		2.2		

验证单位：四川省辐射环境管理监测中心站

测试日期：2018.04~2018.08

平行号		试 样				备注
		标样 1	相对误差%	标样 2	相对误差%	
测定结果 (Bq/L)	1	0.183	19.6	1.79	1.7	
	2	0.195	27.5	1.81	2.8	
	3	0.189	23.5	1.78	1.1	
	4	0.199	30.1	1.72	2.3	
	5	0.192	25.5	1.76	0	
	6	0.194	26.8	1.76	0	
平均值 \bar{x}_5 (Bq/L)		0.192	25.5	1.77	1.3	
标准偏差 s_5 (Bq/L)		0.0055	/	0.031	/	
相对标准偏差 RSD_5 %		2.9	/	1.8	/	

验证单位：苏州热工研究院有限公司

测试日期：2018.04~2018.7

平行号		试 样				备注
		标样 1	相对误差%	标样 2	相对误差%	
测定结果 (Bq/L)	1	0.139	9.2	1.68	4.5	
	2	0.138	9.8	1.61	8.5	
	3	0.139	9.2	1.58	10.2	
	4	0.138	9.8	1.69	4.0	
	5	0.145	5.2	1.63	7.4	
	6	0.145	5.2	1.63	7.4	
平均值 \bar{x}_6 (Bq/L)		0.141	8.1	1.64	7.0	
标准偏差 s_6 (Bq/L)		0.0034	/	0.042	/	
相对标准偏差 RSD_6 %		2.4	/	2.6	/	

验证单位：江苏省核与辐射安全监督管理中心

测试日期：2018.4~2018.7

平行号		试 样				备注
		标样 1	相对误差%	标样 2	相对误差%	
测定结果 (Bq/L)	1	0.171	11.8	1.67	5.1	
	2	0.167	9.2	1.76	0	
	3	0.162	5.9	1.67	5.1	
	4	0.183	19.6	1.60	9.1	
	5	0.176	15.0	1.68	4.5	
	6	0.174	13.7	1.67	5.1	
平均值 \bar{x}_1 (Bq/L)		0.172	12.5	1.68	4.8	
标准偏差 s_1 (Bq/L)		0.0073	/	0.051	/	
相对标准偏差 RSD_1 %		4.2	/	3.0	/	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检测限、探测下限汇总

表 2-1 判断下限、探测下限汇总表

实验室号	方法探测下限 (mBq/L)
1	0.91~1.13
2	1.82
3	1.45~1.60
4	0.90~0.96
5	1.01~1.14
6	1.29~1.53
7 (编制单位)	0.96~1.07
范围	0.90~1.82

结论：6家验证实验室方法探测下限范围为：(0.90~1.82) Bq/L，与编制单位实验室方法探测下限范围处于同一水平。

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	标样 1 (0.153 Bq/L)			标样 2 (1.76 Bq/L)		
	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$	\bar{x}_i	S_i	$RSD_i\%$
1	0.154	0.0073	4.8	1.84	0.099	5.4
2	0.131	0.0026	2.1	1.78	0.015	0.8
3	0.151	0.0049	3.2	1.76	0.032	1.8
4	0.152	0.014	9.1	1.73	0.038	2.2
5	0.192	0.0055	2.9	1.77	0.031	1.8
6	0.141	0.0034	2.4	1.64	0.042	2.6
7 (不参与统计)	0.172	0.0073	4.2	1.68	0.051	3.0
L	6	6	6	6	6	6
\bar{x}	0.154			1.75		
S'	0.021			0.066		
RSD' %	13.5			3.8		
重复性限 r	0.021			0.141		
再现性限 R	0.061			0.226		

结论：6家验证实验室分别对 0.153 Bq/L 和 1.76 Bq/L 两个不同活度浓度的标准样品进行精密度测定，各实验室内相对标准偏差范围分别为：2.1%~9.1%和 0.8%~5.4%；实验室间相对标准偏差分别为：13.5%和 3.8%；重复性限分别为：0.021 Bq/L 和 0.141 Bq/L；再现性限分别为：0.061 Bq/L 和 0.226 Bq/L。

2.3 方法准确度数据汇总

表 2-3 标样测试数据汇总表

实验室号	标样 1 (0.153Bq/L)		标样 2 (1.76Bq/L)	
	\bar{x}_i	相对误差 (RE) %	\bar{x}_i	相对误差 (RE) %
1	0.154	0.7	1.84	4.5
2	0.131	14.4	1.78	1.1
3	0.151	1.3	1.76	0
4	0.152	0.7	1.73	1.7
5	0.192	25.5	1.77	0
6	0.141	7.8	1.64	6.8
7 (不参与统计)	0.172	12.4	1.68	4.5
<i>l</i>	6	6	6	6
\overline{RE}	8.4		2.5	
$S_{\overline{RE}}$	10.0		2.7	
相对误差最终值 $\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	8.4 ± 20.0		2.5 ± 11.4	

结论：6家实验室对两个不同活度的样品进行了准确度测定，相对误差 0.7%~25.5%，0.0~6.8%，最终值相对误差值分别为 (8.4±20.0)% 和 (2.7±11.4)%。

3 方法验证结论

3.1 精密度

6家实验室对浓度分别是 0.153 Bq/L 和 1.76 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：2.1%~9.1%，0.8%~5.4%；

实验室间相对标准偏差分别为：13.5%，3.8%；

重复性限为：0.021 Bq/L，0.141 Bq/L；

再现性限为：0.061 Bq/L，0.226 Bq/L。

3.2 正确度

6家实验室对浓度分别是 0.153 Bq/L 和 1.76 Bq/L 的标准样品进行了测定：

相对误差分别为：0.7%~25.5%，0~6.8%；

相对误差最终值：(8.4±20.0)%，(2.7±11.4)%。

3.3 探测下限

6家实验室方法探测下限范围为：(0.90~1.82) Bq/L，最大值为 1.82 Bq/L。

验证数据表明，方法的探测下限、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。