

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1056—2019

核动力厂液态流出物中 ^{14}C 分析方法

—湿法氧化法

Analytical method of ^{14}C in liquid effluent of nuclear power plant

—Wet oxidation

(发布稿)

2019-10-25 发布

2019-11-15 实施

生态环境部

发布

目 次

前 言.....	I
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂.....	2
5 仪器设备和材料.....	2
6 样品采集与保存.....	2
7 分析步骤.....	2
8 结果计算与表示.....	3
9 精密度和准确度.....	5
附录 A 试样制备装置示意图.....	6

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》，规范核动力厂液态流出物中 ^{14}C 的分析方法，制定本标准。

本标准规定了核动力厂液态流出物中 ^{14}C 分析方法—湿法氧化法。

本标准首次发布。

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。

本标准主要起草单位：生态环境部核与辐射安全中心、中核核电运行管理有限公司。

本标准由生态环境部 2019 年 10 月 25 日批准。

本标准自 2019 年 11 月 15 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

核动力厂液态流出物中 ^{14}C 分析方法—湿法氧化法

1 适用范围

本标准规定了核动力厂液态流出物中 ^{14}C 的分析方法—湿法氧化法。

本标准规定的分析方法适用于核动力厂液态流出物中 ^{14}C 活度浓度的测定，其他核设施参考使用。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6682	分析实验室用水规格和试验方法
GB 11217	核设施流出物监测的一般规定
HJ 493	水质 样品的保存和管理技术规定

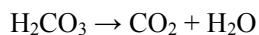
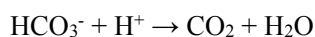
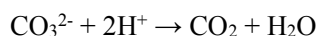
3 方法原理

3.1 方法原理

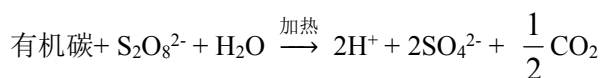
通过酸解洗气、加过硫酸盐氧化剂（根据需要，也可适当加入催化剂）对水样进行处理，在水样中加入磷酸和过硫酸钠并加热，将水样中所含的无机碳和有机碳转化为二氧化碳，生成的二氧化碳通过载气（氮气）吹扫后用无机碱液或有机碱液¹吸收。生成的二氧化碳吸收液加闪烁液制成液闪测试样后，用液体闪烁计数器进行 ^{14}C 的活度测量。

3.2 二氧化碳气体的转化

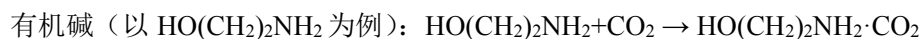
无机碳转化为二氧化碳：



有机碳转化为二氧化碳：



3.3 二氧化碳气体的吸收



¹ 选用有机碱液时，应考虑与闪烁液的兼容性等条件。

4 试剂

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验室用水不低于 GB/T 6682 二级水或同等纯度的水。

- 4.1 过硫酸钠溶液：100g/L。
- 4.2 磷酸溶液：体积分数为 5%。
- 4.3 碱吸收液：1mol/L 氢氧化钠溶液，或者有机碱液。
- 4.4 ^{14}C 标准物质： ^{14}C 标记正十六烷和 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 。
- 4.5 甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)。
- 4.6 曲拉通 X-100 [$\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$]。
- 4.7 2,5-二苯基噁唑 [$\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NCH}=\text{CC}_6\text{H}_5$]：简称 PPO，闪烁纯。
- 4.8 1, 4-[双-(5-苯基噁唑-2)]苯， [$\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHN}=\text{C}]_2\text{C}_6\text{H}_4$]：简称 POPOP，闪烁纯。
- 4.9 闪烁液：
 - 用甲苯 (4.5) 和曲拉通 X-100 (4.6) 按 2+1 的配比，混匀。称取 4.00g PPO (4.7) 和 0.30g POPOP (4.8) 溶解于 1000 ml 甲苯-曲拉通 X-100 混合溶液中，转移至棕色试剂瓶并置暗处保存。闪烁液应现配现用。
 - 也可以直接使用商品闪烁液。

5 仪器设备和材料

- 5.1 试样制备装置示例见附录 A。总有机碳分析仪²也可用作试样制备装置。
- 5.2 分析天平：精度为 0.1mg。
- 5.3 棕色玻璃瓶：1L，用于保存水样，使用前需烘干。
- 5.4 移液器：1ml、5ml 刻度的移液器。
- 5.5 高纯氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 5.6 液闪计数瓶：20ml。
- 5.7 低本底液体闪烁计数器：本底 $\leq 2\text{cpm}$ 。
- 5.8 玻璃吸收瓶：50ml 或 100ml。

6 样品采集与保存

- 6.1 样品的采集和保存按照 HJ 493 和 GB 11217 的相关规定执行。
- 6.2 采集样品时，应将样品装入棕色玻璃瓶中并充满，不留顶空，并避光保存。
- 6.3 所采集水样在 24h 内完成测定。

7 分析步骤

- 7.1 用纯水将试样制备装置清洗干净待用。
- 7.2 通入氮气检查试样制备装置 (5.1) 的气密性。
- 7.3 以 30 ml/min~50 ml/min 的流量持续通入氮气 (5.5)，直至二氧化碳吸收液制备结束。

² 可选用商用 TOC 分析仪。

- 7.4 在玻璃吸收瓶（5.8）中加入 20 ml 碱吸收液（4.3）。
- 7.5 在反应器中加入 60.0ml (V_1)待测水样，若待测水样中存在悬浮物，则先用 0.45 μ m 滤膜进行过滤。
- 7.6 在反应器中加入 20ml 磷酸溶液（4.2）和 20ml 过硫酸钠溶液（4.1）。
- 7.7 加热反应器中的液体并控制温度在 95 \pm 3 $^{\circ}$ C，保持足够的反应时间³。
- 7.8 用氮气吹扫反应过程中产生的二氧化碳气体，经干燥处理后进入到玻璃吸收瓶中的碱吸收液，生成二氧化碳吸收液 (V_2)。
- 7.9 移取 8.0ml (V_3) 二氧化碳吸收液至液闪计数瓶（5.6），加 12.0ml 闪烁液（4.9）后，旋紧瓶盖、摇匀，制成待测试样⁴。待测试样应避光保存。
- 7.10 用 14 C 标准物质制备的、活度浓度与流出物中 14 C 活度浓度接近的标定水样代替待测水样，按上述 7.1~7.9 的方法和步骤，制备标定试样。
- 7.11 用去离子水作为空白水样代替待测水样，按上述 7.1~7.9 的方法和步骤，制备空白试样。
- 7.12 用低本底液体闪烁计数器依次测量待测试样（7.9）、标定试样（7.10）和空白试样（7.11）。
- 7.13 计数效率刻度和猝灭校正

使用 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ （4.4）和氢氧化钠溶液（4.3）建立液体闪烁计数的猝灭校正工作曲线⁵，并根据猝灭曲线得出猝灭校正后的计数效率。

8 结果计算与表示

8.1 转化-吸收联合效率

根据标定试样的计数率、制备标定试样所用标定水样的活度浓度等，计算转化-吸收联合效率：

$$\xi = \frac{N_s - N_b}{V_1 \times C \times E_s} \times \frac{V_2}{V_3} \quad (1)$$

式中： ξ —转化-吸收联合效率

N_s —标定试样的计数率，cps；

N_b —空白试样的计数率，cps；

V_1 —制备标定试样所用标定水样的体积，ml；

V_2 —二氧化碳吸收液的总体积，ml；

V_3 —液闪计数瓶中所加二氧化碳吸收液的体积，ml（本标准中取 8.0ml）；

³ 使用总有机碳分析仪作为试样制备装置的，参照其说明书设定时间；自行搭建装置的，推荐 30 分钟。

⁴ 对于二氧化碳吸收液与闪烁液的配比，本标准推荐但不限定该比值为 8：12。但应注意，制备空白试样、标定试样和待测试样时，二氧化碳吸收液与闪烁液的配比都必须相同。

⁵ 建立猝灭校正工作曲线尽量采用与被测样品一致的化学溶液体系。

E_s —标定试样的计数效率（猝灭校正后），%；

C —制备标定试样所用标定水样的活度浓度，Bq/ml。

8.2 计算 ^{14}C 的放射性活度浓度的公式为：

$$A = \frac{(N_\lambda - N_b) \times k}{\xi \times E_\lambda \times V_1} \times \frac{V_2}{V_3} \quad (2)$$

式中： A —待测水样的活度浓度，Bq/L；

N_λ —待测试样的计数率，cps；

N_b —空白试样的计数率，cps；

V_1 —制备待测试样所用待测水样的体积，ml；

V_2 —二氧化碳吸收液的总体积，ml；

V_3 —液闪计数瓶中所加二氧化碳吸收液的体积，ml（本标准推荐 8.0ml）；

ξ —转化-吸收联合效率；

E_λ —待测试样的计数效率（猝灭校正后），%；

k —单位换算系数，1000ml/L。

8.3 方法的探测下限

本方法的探测下限计算：

$$LLD = \frac{2K\sqrt{2N_b \times T} \times k}{\xi \times T \times E_\lambda \times V_1} \times \frac{V_2}{V_3} \quad (3)$$

式中： LLD —探测下限，Bq/L；

K —置信系数(1.645，即 95%的置信度)；

N_b —空白试样计数率，cps；

T —待测试样测量时间，s；

ξ —转化-吸收联合效率%；

E_λ —计数效率（猝灭校正后），%；

V_1 —制备待测试样所用待测水样的体积，ml；

V_2 —二氧化碳吸收液的总体积, ml;

V_3 —液闪计数瓶中所加二氧化碳吸收液的体积, ml;

k —单位换算系数, 1000ml/L。

在 1mol/L 氢氧化钠吸收液吸收, 典型分析条件下 ($N_b=0.66\text{cps}$ 、 $T=5400\text{s}$ 、 $\xi=63\%$ 、 $E_a=62\%$ 、 $V_1=20\text{mL}$ 、 $V_2=60\text{ml}$ 、 $V_3=8\text{mL}$), $LLD=0.7\text{Bq/L}$ 。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六个实验室对 ^{14}C 活度浓度为 14.2Bq/L、142.9Bq/L 和 1226.8Bq/L 的统一样品进行了测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 2.13%~15.31%, 1.84%~8.16%和 0.6~3.33%;

实验室间相对标准偏差分别为: 4.4%, 5.6%和 5.5%;

重复性限为: 2.98 Bq/L, 15.91Bq/L 和 68.04Bq/L;

再现性限为: 3.22 Bq/L, 25.95Bq/L 和 195.55Bq/L。

9.2 准确度

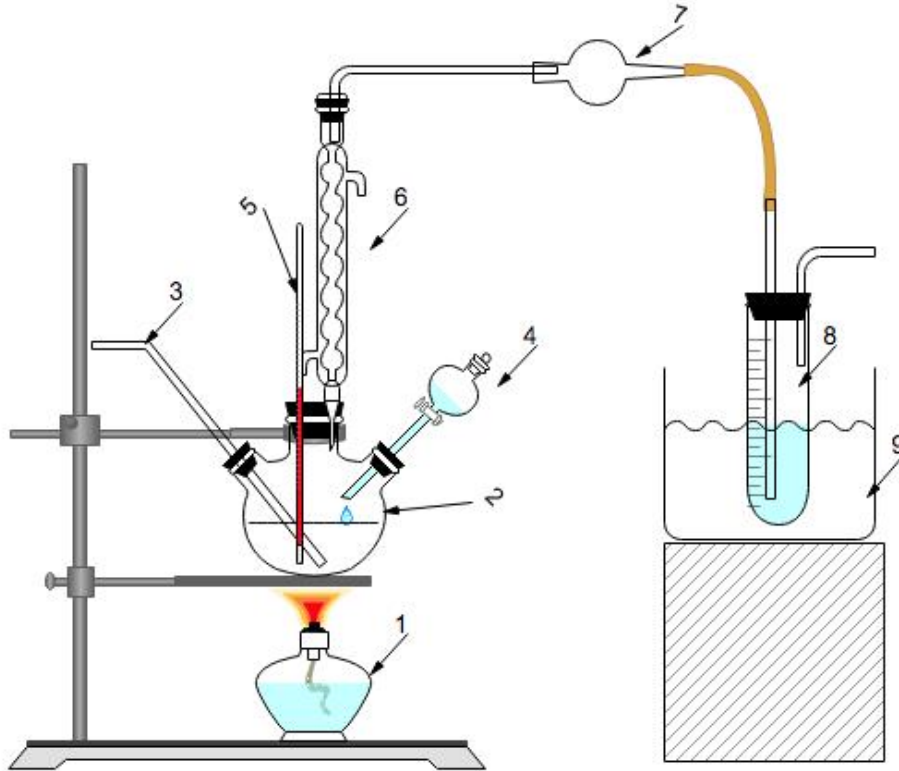
六个实验室对 ^{14}C 加标活度浓度为 10Bq/L、100Bq/L、和 1000Bq/L 量级的样品统一进行了测定:

加标回收率分别为: 47%~79%、64%~80%和 43%~82%;

加标回收率最终值: 68%±23%, 69%±12%和 67%±26%。

附录 A 试样制备装置示意图

(资料性附录)



说明：

1—酒精灯（加热装置）；

2—圆底烧瓶（反应器）；

3—通入氮气（载气）；

4—玻璃漏斗（注入器，用于加入磷酸溶液和过硫酸钠溶液）；

5—温度计；

6—冷凝管；

7—干燥装置；

8—玻璃吸收瓶，可多级串联；

9—冰水浴装置。