

附件3

《废水中钷-230分析方法 阴离子交换分离 α 能谱法
(征求意见稿)》编制说明

标准编制组

二〇二五年七月

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制定的必要性分析.....	2
2.1	钷-230 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.....	4
2.3	国内水中钷-230 的测量标准.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内钷-230 分析方法.....	7
3.3	文献资料研究.....	7
4	标准制定的基本原则和技术路线.....	10
4.1	标准制定的基本原则.....	10
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	11
4.3	标准制定的技术路线.....	12
5	方法研究报告.....	13
5.1	方法研究的目标.....	13
5.2	方法原理.....	13
5.3	试剂和材料.....	14
5.4	仪器和设备.....	15
5.5	样品采集和保存.....	18
5.6	分析步骤.....	18
5.7	空白实验.....	20
5.8	仪器的刻度.....	20
5.9	计算.....	20
5.10	质量控制.....	21

5.11	探测下限	22
5.12	不确定度	22
5.13	方法研究过程	24
5.14	标准实施建议	29
6	方法验证	29
6.1	方法验证方案	29
6.2	方法验证过程及要求	34
6.3	方法验证分析结论	37
附件 1	《废水中钷-230 分析方法 阴离子交换分离 α 能谱法》方法验证报告	39

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》和《中华人民共和国核安全法》，保护环境，保障人体健康，规范辐射环境监测方法，2024年6月，生态环境部辐射源安全监管司立项制定《废水中钷-230分析方法 阴离子交换分离 α 能谱法》，本标准的承担单位为中国辐射防护研究院（以下简称“中辐院”）。

1.2 工作过程

2022年9月，中辐院接到《废水中钷-230分析方法 阴离子交换分离 α 能谱法》前期研究工作任务后，立即成立标准编制组，经资料收集、文献调研、编制组讨论，制定了标准编制大纲，编写了标准草案。

2022年10月至2023年5月，开展废水中钷-230分析的条件实验，选出合适的分离方法和测量方式。并采集我国部分铀矿冶排放废水，依据标准草案对废水进行了钷-230分析测定，对方法进行了适用性验证，确定了样品分析量。

2023年6月至12月，组织六家实验室，针对方法的特性指标进行了方法验证工作，编写了方法验证方案，依据方案开展验证实验，最后编制《废水中钷-230分析方法 阴离子交换分离 α 能谱法》方法验证报告，方法验证报告见附件1。

2024年1月至12月，在前期工作的基础上，完成了《废水中钍-230分析方法 阴离子交换分离 α 能谱法（征求意见稿）》及编制说明的编写。

2 标准制定的必要性分析

2.1 钍-230的环境危害

2.1.1 钍-230的基本理化性质

钍-230，核素符号为 ^{230}Th ，原子序数为 90，原子质量数为 230.033，单位质量活度为 $7.47 \times 10^8 \text{ Bq/g}$ ，半衰期： 7.54×10^4 年，毒性分组属极高放射毒性核素，因其相对含量大、毒性高，是辐射防护工作中分析测量的主要对象。

^{230}Th 是天然放射系的成员之一，由 ^{238}U 自然衰变而来（见图 1：铀系衰变纲图），是 ^{234}U 的子体，纯 α 辐射体。 ^{230}Th 发射 α 射线，通过 α 衰变到 ^{226}Ra ， ^{226}Ra 再通过 α 衰变到 ^{222}Rn ， ^{222}Rn 再通过 α 衰变到极不稳定的同位素 ^{218}Po 。 ^{230}Th 发射两种的 α 粒子，能量较高，最大能量分别为 4687.0keV （76.3%）和 4620.5keV （23.4%）。环境中的 ^{230}Th 主要来源于天然铀系衰变、铀矿冶、铀钍伴生矿的选采过程等，因此 ^{230}Th 广泛分布于自然界中，地球表面的土壤、江河湖海等水体中都可检测到 ^{230}Th 的存在。

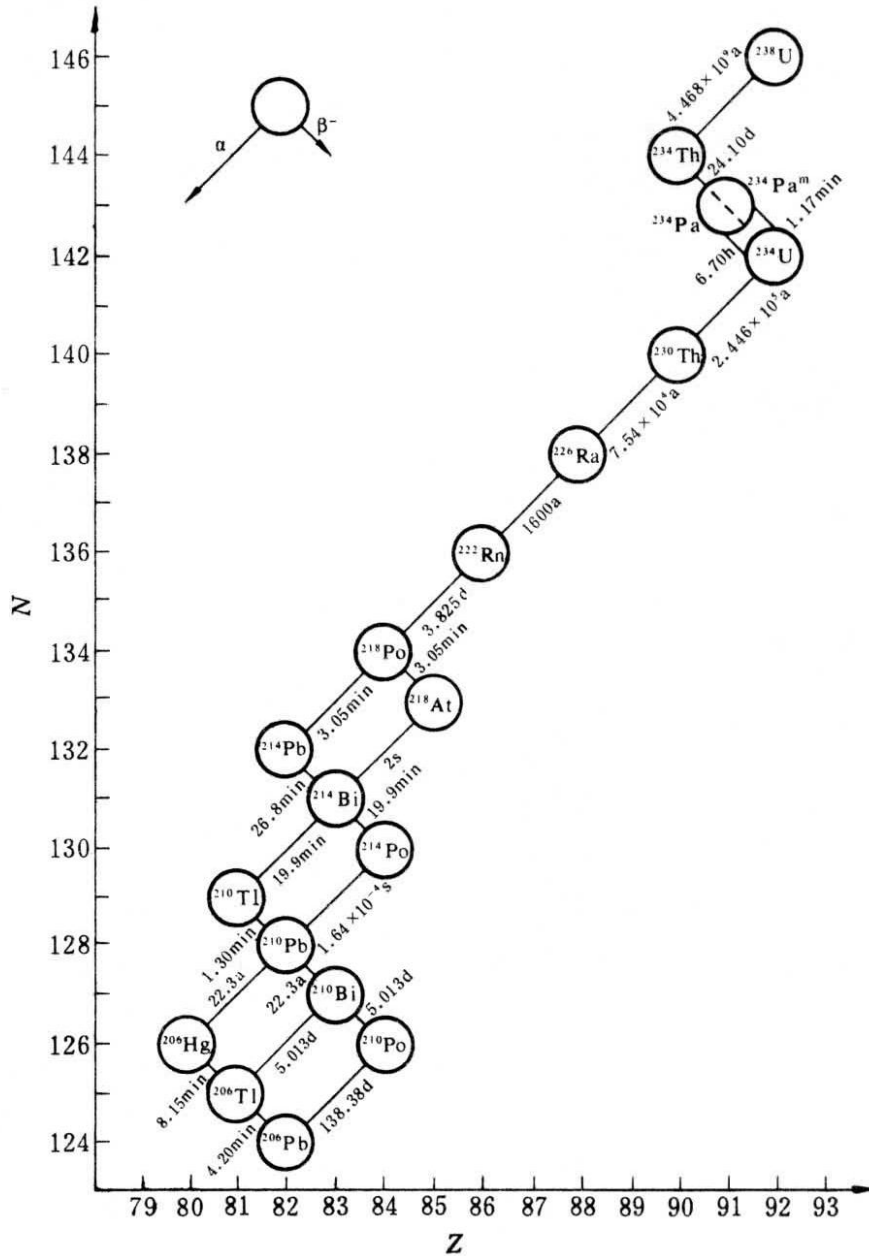


图 1 铀系衰变纲图

2.1.2 钍-230 的环境危害

^{230}Th 的毒性主要体现在其放射性衰变产物——氡和镭。由于铀矿冶废水中 ^{230}Th 的放射性活度浓度较高，且 ^{230}Th 具有较长的半衰期 ($T_{1/2}=7.54\times 10^4$ 年)，因此其辐射效应可以持续数千年。他们将长期衰变释放氡及其子体，构成长久的辐射环境潜在危害。废水中的 ^{230}Th 可通过食入、经皮肤、伤口接触等途径进入人体，持续对人体

细胞和组织产生辐射，甚至引发癌症。因此，开展 ^{230}Th 监测工作变得极为重要，以降低其对环境和人类健康造成潜在威胁。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

《铀矿冶流出物和辐射环境监测规定（征求意见稿）》（GB 23726-202X）中明确规定了铀矿冶设施在运行前、建设期、运行期、退役治理、监护期等阶段应开展地表水、地下水及废水中 ^{230}Th 的监测，并要求了监测频次，例如建设期、运行期废水中 ^{230}Th 监测要求 1 次/季；监护期废水中 ^{230}Th 监测要求 1 次/月等。此处列出运行期间铀矿冶流出物的监测方案（见表 1），其他阶段的监测要求具体见该标准。

表 1 铀矿冶运行期流出物监测方案（废水）

监测对象	采样点或测量点	监测项目	监测频次
废水	工艺废水及尾渣库渗出水处理设施排放口	$U_{\text{天然}}$	槽式排放前监测
		^{226}Ra	1 次/月
		^{230}Th 、 ^{210}Pb 、 ^{210}Po	1 次/季
	矿井水	$U_{\text{天然}}$ 、 ^{226}Ra	1 次/月
		^{230}Th 、 ^{210}Pb 、 ^{210}Po	1 次/季

《铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定》（GB 23727-2020）中指出“共生有钍的铀矿冶还应防治钍系核素的放射性污染”，同时“铀矿冶企业应根据 GB 23726 的规定，制定各阶段的环境辐射监测计划，开展相应监测工作，向社会公开监测结果，并按照有关规定定期向生态环境主管部门报告”，标准规定：废水排放口处 ^{230}Th 的排放浓度不得超过 1.85Bq/L，各核素的排放浓度限值见表 2。在铀矿冶运行过程中，应确保废水处理设施运行稳定、有效，废水不得漫滩排放，满足污染物排放限值的要求。

表 2 铀矿冶运行过程中放射性核素排放浓度限值

放射性核素	单位	废水排放口处限值
U _{天然}	mg/L	0.3
²²⁶ Ra	Bq/L	1.1
²³⁰ Th	Bq/L	1.85
²¹⁰ Pb	Bq/L	0.5
²¹⁰ Po	Bq/L	0.5

根据以上两个标准要求，应对铀矿冶废水中 ²³⁰Th 进行监测。然而，目前国内暂无水中 ²³⁰Th 分析方法的相关标准，出现了“监管有要求，监测无方法”的局面，无法为流出物监测计划的执行、环境质量评价和公众保护提供数据支撑。因此，亟需开展废水中 ²³⁰Th 的分析方法标准的制定，满足铀矿冶废水中 ²³⁰Th 的监测需求。

2.3 国内水中钍-230 的测量标准

目前，国内尚未发布废水中 ²³⁰Th 的分析方法标准。国内现行的水中 ²³⁰Th 的测量标准仅有：《地质水样 ²³⁴U/²³⁸U、²³⁰Th/²³²Th 放射性活度比值的测定 萃淋树脂萃取色层分离 α能谱法》（GB/T 13071-2010），该方法由中华人民共和国国土资源部发布，适用于 5 L 地质水样中 ²³⁴U/²³⁸U、²³⁰Th/²³²Th 放射性活度比值的测定。该方法规定了 ²³⁰Th/²³²Th 放射性活度比值，对于 ²³⁰Th 活度浓度的测定没有规定，不适用于废水中 ²³⁰Th 活度浓度的测定。

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

现行的国际标准有《Water quality-Thorium 232 Part 1:Test method using alpha spectrometry》（ISO 4722-1:2023），该标准使用 α能谱法

并将 ^{229}Th 作为示踪剂，用于环境排放之前测定废水和环境水（包括海水）中的 ^{232}Th 活度浓度。该标准可应用于分析水样中的其他 α 放射钍同位素，如 ^{228}Th 和 ^{230}Th ，该标准的一般流程为水样过滤悬浮物后酸化至 $\text{pH} < 2$ ，加入定量的 ^{229}Th 示踪剂，搅拌 10 分钟，使样品与示踪剂平衡。为了将钍浓集在样品中，溶液可以被蒸发或共沉淀，钍可以与三价铁、氢氧化钍或磷酸钙共沉淀。加入过量的相应载体盐或溶液。用浓氨水溶液搅拌并调节至 pH 为 9 以生成氢氧化物沉淀或 pH 为 12 以生成磷酸盐沉淀。离心并弃去上清液，用清水冲洗沉淀物，离心并弃去上清液。（1）阴离子交换法：将沉淀物转移到一个干净的烧杯中，将沉淀溶解在 20 mL 8mol/L HNO_3 中。样品溶液通过准备好的阴离子交换柱，用 15 mL 8 mol/L HNO_3 清洗柱子两次，柱子洗脱液可丢弃，通过这种处理除去 Fe、U、Ra 和 Np(V) 。用 10 mL 9 mol/L HCl 洗脱柱中的钍，并将洗出液收集在洁净的玻璃烧杯中。钍被 9 mol/L HCl 高效洗脱出柱，而钍(IV)/(VI)和残留铀则被树脂保留。使用电沉积法或微共沉淀法制源，使用 α 谱仪测试。（2）萃取层法：将沉淀物转移到一个干净的烧杯中，然后将沉淀溶解在 6 mol/L HNO_3 中。将所得溶液轻轻蒸发至干燥，然后重新溶解在 10 mL 的含有 $\text{Al(NO}_3)_3$ 的 HNO_3 中。样品溶液通过准备好的萃淋树脂交换柱，用 30 mL 3 mol/L HNO_3 清洗柱子，去除可能存在的任何铀、镭或锕，并丢弃柱子洗脱液。用 15 mL 9 mol/L HCl 洗涤柱，从柱中除去钍，并将洗涤液收集在干净的玻璃烧杯中。该溶液可用于电沉积或共沉淀制备计数源，使用 α 谱仪测量。

3.2 国内钍-230 分析方法

目前国内没有 ^{230}Th 分析标准方法，关于钍的分析方法标准多为样品中总钍的分析，例如：《水中钍的分析方法》（GB 11224-89）、《食品安全国家标准 食品中放射性物质天然钍和铀的测定》（GB 14883.7-2016）、《岩石中微量钍的分析方法》（EJ/T 349.3-1997）、《钍矿石中钍的测定》（GB/T 17863-2008）等，关于样品中 ^{230}Th 的分析标准较少。国内现行水中 ^{230}Th 测量标准仅有《地质水样 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射性活度比值的测定 萃淋树脂萃取色层分离 α 能谱法》（GB/T 13071-2010），该方法由中华人民共和国国土资源部发布，规定了 P₃₅₀ 萃淋树脂萃取色层分离 α 能谱法、CL-TBP 萃淋树脂萃取色层分离 α 能谱法，用于测定 5L 地质水样中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射性活度比值。该方法通过氢氧化铁共沉淀钍，并分别用到了 TBP 树脂和 P350 萃取色层柱，使干扰元素分离，洗脱钍后，再电镀制备钍源，通过 α 谱仪测定钍同位素。测定范围钍大于 $1.23 \times 10^{-3} \text{ Bq/L}$ ， $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} \leq 15$ 。该方法规定了 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 放射性活度比值，对于 ^{230}Th 活度浓度的测定没有规定，不适用于废水中 ^{230}Th 的测定。

3.3 文献资料研究

3.3.1 钍-230 的测量技术

虽然 γ 能谱法的操作极其简单易行，不需要复杂的放射化学分析程序，但因 ^{230}Th 发射的 γ 射线（ $E=67.67 \text{ keV}$ ，发射几率 $P=0.38\%$ ）能量低且发射几率很低，因此该方法并不适合被采用。另外，因 ^{230}Th 的子体 ^{226}Ra 等半衰期很长；而使用短半衰期的 ^{214}Bi 测定 ^{230}Th 时，

必须假设使共存的 ^{230}Th 和 ^{226}Ra 处于平衡，虽然这通常在铀加工厂产生的固体废物是如此，但其他情况可能并不正确。所以也无法通过测量子体来推算 ^{230}Th 的活度。

近年来，ICP-MS 因其检出限低、测量时间短和操作简单等优点，已成为快速测定钍浓度和同位素比值的最常用手段。然而，基质效应和记忆效应是一个难以解决的问题，同时仪器昂贵，检测成本高，尚未普及。目前普遍采用的方法是 α 能谱法，即经过对 ^{230}Th 的浓集、分离、纯化等步骤后，制得钍的 α 面源。在 α 谱仪中测量 ^{230}Th 的 α 射线计数率，并通过计算回收率，求出 ^{230}Th 的活度浓度。

3.3.2 分离纯化方法研究

在进行钍同位素的测试之前，通常需要一个预分析步骤，以从样品基质中分离钍，从而满足测试要求。目前，常使用的前处理手段有共沉淀法、液液萃取法、离子交换色谱法、萃取色谱法等。传统的分离和预浓缩技术包括钍与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的一系列共沉淀和阴离子交换程序，或在 MnO_2 涂层过滤器上吸附后的阴离子-阳离子交换和溶剂萃取，这种方法往往需要较大体积的水样，且耗时长。在这些方法中，阴离子交换分离由于与其他色谱方法相比价格低廉且易于操作而被广泛用于各种类型的基质，常用的树脂有 AG1-X8、Dowex-1。随着萃取色谱树脂在锕系元素分离中的应用，TEVA、DGA、UTEVA 等商用萃取树脂已被应用于样品中钍的化学分离，同时，螯合树脂也大量应用于钍的化学分离。

中国工程物理研究院倪有意等人建立了一种同时测定小体积（20

mL) 水样中 Th (^{230}Th , ^{232}Th) 同位素的自动化方法。该方法采用 UTEVA 树脂, 样品溶液以 8 M HNO_3 介质上样, 用 20 mL 8 M HNO_3 、10 mL 6 M HCl 和 1 mL 0.01 M HNO_3 -0.01 M HF 淋洗, 并用 2 mL 0.01 M HNO_3 -0.01 M HF 洗脱 Th。该流程通过自动化系统实现, 最终洗脱液直接通过 ICP-MS/MS 测量。自动分离方法重复运行 70 次, 钍的回收率超过 90%。方法对于 ^{230}Th 的检出限为 0.02 fg/mL。

日本原子能机构 Okubo 等人使用 DIAION CR-20 螯合树脂柱和阴离子交换树脂通过 SF-ICP-MS 测定海水中的 Th 同位素。海水中的钍同位素与氢氧化铁共沉淀, 沉淀物送至螯合树脂柱。氢氧化铁中的三价铁离子直接与螯合树脂的官能团结合, 钍保留在螯合柱上残留的氢氧化铁上。之后通过阴离子交换树脂将 Th 从 Fe 中分离。该方法回收率为 92%, ^{230}Th 的检出限为 0.83 fg/mL, ^{232}Th 的检出限为 1.5 pg/mL。

瑞典自然历史博物馆同位素地质实验室 Andersson 和 Schöberg 使用 ^{229}Th 作为示踪剂, 通过氢氧化铁从 3.5 L 海水中共沉淀钍, 通过 AG1-X8、TRU 和 UTEVA 树脂分离, 使用 TIMS 测试海水样品中的钍同位素, 该方法回收率为 80%以上, 全流程空白为 0.4 pg。

R.W. Durham 等用噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA) -苯溶液从稀硝酸或者盐酸溶液中萃取钍。但该方法对含大量硫酸根和 ^{210}Po 的溶液效果较差。还需借助其他试剂(如叔胺(Alamine-336)、伯胺(Frimene JM-7)等)反复萃取钍, 以及阴离子交换树脂分离 ^{210}Po , 来达到纯化 ^{230}Th 的目的。此方法分析步骤繁琐, 周期长, 且无法确定回收率, 不利于

^{230}Th 的分析。

美国的 Gerald Dechant 使用已知量的 ^{228}Th 为示踪剂，向溶液中加入 2% 三正辛基氧化膦 (TOPO) 萃取，再用 0.3 M 的硫酸反萃；丢弃有机相，加入 CeCl_4 溶液和 KF 溶液后，使用 0.1 μm 的膜式过滤器过滤样品溶液，制得钍源。该方法非常便于操作，短时间内可分析许多样品，但结果的精度较差。

2011~2012 年，西班牙纽里亚卡萨库贝塔等，通过放射性化学分离和定量标准样品的方法比较测定钍同位素，对 UTEVA 树脂与液-液溶剂萃取 (TBP 萃取+阴离子交换树脂纯化钍) 两种方法进行了比较。总的来说，相比较液-液萃取法而言，色层分析法拥有：(1) 分析过程中的化学产率更高；(2) 更有效地去除干扰元素；(3) 分析程序更快、更简单；(4) 产生更少的实验室废物；(5) 有最佳准确性和精度等突出优点。但是，一种好的萃淋树脂是支撑该方法结果准确，数据稳定的关键。研究人员应结合两种方法的特点，取长补短，确定最优实验条件。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

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) 符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（环办函

41 号公告) 《标准编写规则》(GB/T 20001-2001) 和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ/T 565-2020) 要求。

(2) 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) 要求。

(3) 方法的检出限和测定范围满足《铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定》(GB 23727-2020)、《铀矿冶流出物和辐射环境监测规定(征求意见稿)》(GB 23726-202X) 等相关标准和管理工作的要求。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准规定了测定废水中钍-230 的阴离子交换分离- α 能谱法。

本标准适用于废水中钍-230 活度浓度的分析和测量, 环境水样可参照执行。

本标准分析方法的探测限取决于样品的体积、全程回收率、测量仪器的探测效率、本底计数率、测量时间等, 典型条件下, 探测限可达 $8.54 \times 10^{-4} \text{ Bq/L}$ 。

4.2.2 主要的技术内容

(1) 本标准针对不同体积的废水样品, 采用直接分离纯化或共沉淀法, 将预处理的样品制备成 7.5 mol/L 的硝酸体系溶液。用阴离子交换树脂吸附钍, 硝酸溶液淋洗进一步纯化钍, 盐酸溶液解吸钍。解吸液蒸干, 在硫酸-硫酸铵混合溶液体系中电沉积制源, 用低本底

α 谱仪测量钷-229 和钷-230 的计数，计算样品中钷-230 的活度浓度。

(2) 本标准的技术内容包括适用范围、分析步骤、结果计算、探测下限计算、质量保证、废物处理、注意事项等。

(3) 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。

4.3 标准制定的技术路线

废水中钷-230 分析方法标准制定的技术路线见图 2。

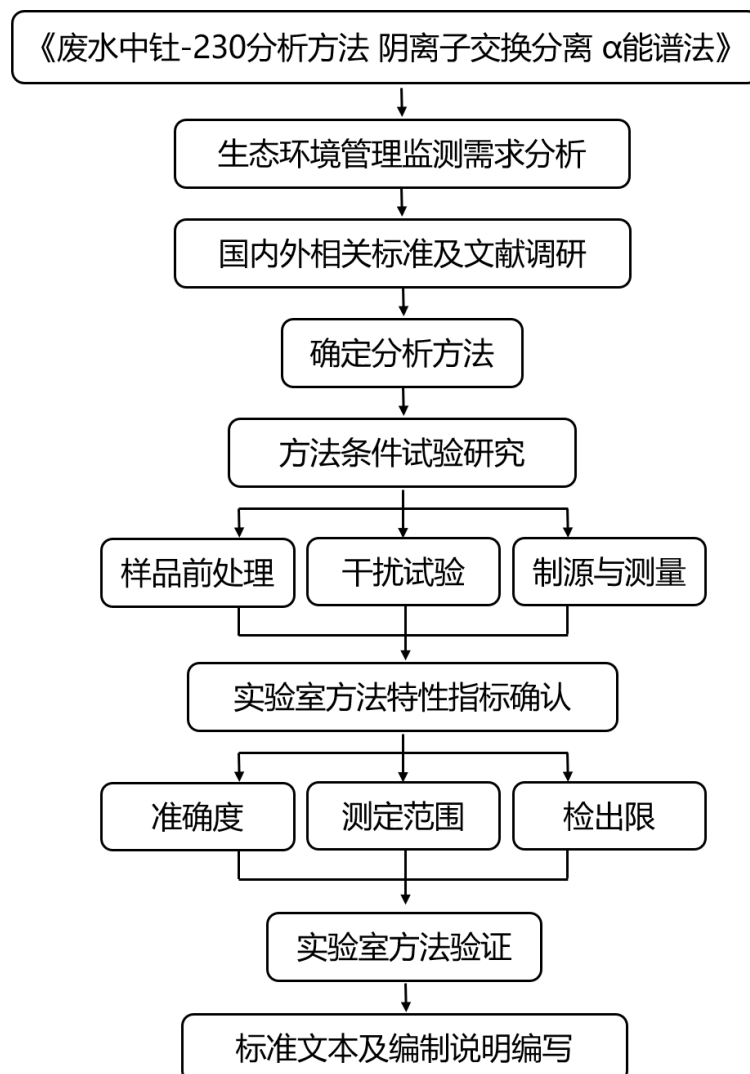


图 2 本标准制定的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

通过试验，确定分析方法的样品用量、测量时间、方法的适用范围以及探测下限。

(1) 本标准适用于使用强碱性阴离子交换树脂分离 α 能谱法测定废水中 ^{230}Th 的活度浓度。

(2) 使用 ^{229}Th 标准溶液作为示踪剂。

(3) 样品分析用量不大于 5 L。

(4) 方法的探测下限，方法的探测下限取决于被测样品的用量、全流程回收率、测量时间、本底计数率和探测效率。当样品量为 1 L、全流程回收率为 80%，测量时间为 86400 s，低本底 α 谱仪本底计数率为 5.79×10^{-5} ，探测效率为 0.222 时，探测下限典型值为 $8.54 \times 10^{-4} \text{ Bq/L}$ 。

5.2 方法原理

废水样品中加入已知活度的钍-229 示踪剂，经预处理后制成 7.5 mol/L 的硝酸样品溶液。用阴离子交换树脂吸附钍，硝酸溶液淋洗进一步纯化钍，盐酸溶液解吸钍。解吸液蒸干，在硫酸-硫酸铵混合溶液体系中电沉积制源，用低本底 α 谱仪测量钍-229 和钍-230 的计数，计算样品中钍-230 的活度浓度。

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 硝酸：质量分数为 65.0%~68.0%。

5.3.2 盐酸：质量分数为 36.0%~38.0%。

5.3.3 硫酸：质量分数为 95.0%~98.0%。

5.3.4 氢氧化铵：质量分数为 25.0%~28.0%。

5.3.5 无水乙醇：质量分数不低于 99.5%。

5.3.6 过氧化氢：质量分数不低于 30.0%。

5.3.7 硝酸：浓度 7.5mol/L。

5.3.8 硝酸：浓度 0.1mol/L。

5.3.9 盐酸：浓度 9mol/L。

5.3.10 三氯化铁： $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，含量不低于 99.0%。

5.3.11 三氯化铁溶液：50mg/mL

称取 24.2 g 三氯化铁（5.3.10），用硝酸（5.3.1）溶解后定容至 100 mL。

5.3.12 精密 pH 试纸：测量范围为 pH=0.5~5.0。

5.3.13 广泛 pH 试纸：测量范围为 pH=1~14。

5.3.14 钪-229 标准溶液：不确定度 ≤ 3%。

5.3.15 201×7(717) 型强碱性阴离子交换树脂，粒径为 75 μm ~ 180 μm。

5.3.15.1 离子交换树脂柱的活化：称取一定量的 201×7(717) 型强碱性阴离子交换树脂，用无水乙醇（5.3.5）浸泡 24h，不断搅拌，用水悬浮法除去悬浮的细粉后，用硝酸（5.3.8）浸泡，贮存在玻璃瓶中备用。

5.3.15.2 离子交换树脂柱的装柱：用湿法将离子交换树脂自然下沉装入树脂柱中，树脂柱的上下两端用少量聚四氟乙烯棉填塞，床高150mm。用20mL盐酸（5.3.9）淋洗装好的树脂柱，然后用30mL硝酸（5.3.7）淋洗后备用。

5.3.15.3 离子交换树脂的再生：依次用 30 mL盐酸（5.3.9）、30 mL去离子水或蒸馏水、30 mL硝酸（5.3.7）以 0.5 mL/min流速通过交换柱后备用。

5.4 仪器和设备

5.4.1 低本底 α 谱仪： α 谱仪在钷-230 相应道区本底应不大于 0.2 计数/小时，钷-230 特征道区探测效率应不小于 20%。

5.4.2 分析天平：分度值优于 0.1 mg。

5.4.3 离心机：最大转速不小于 5000 r/min。

5.4.4 树脂交换柱：示意图见图3，树脂填充后的有效尺寸为 $\Phi 8\text{mm} \times 150\text{mm}$ 。

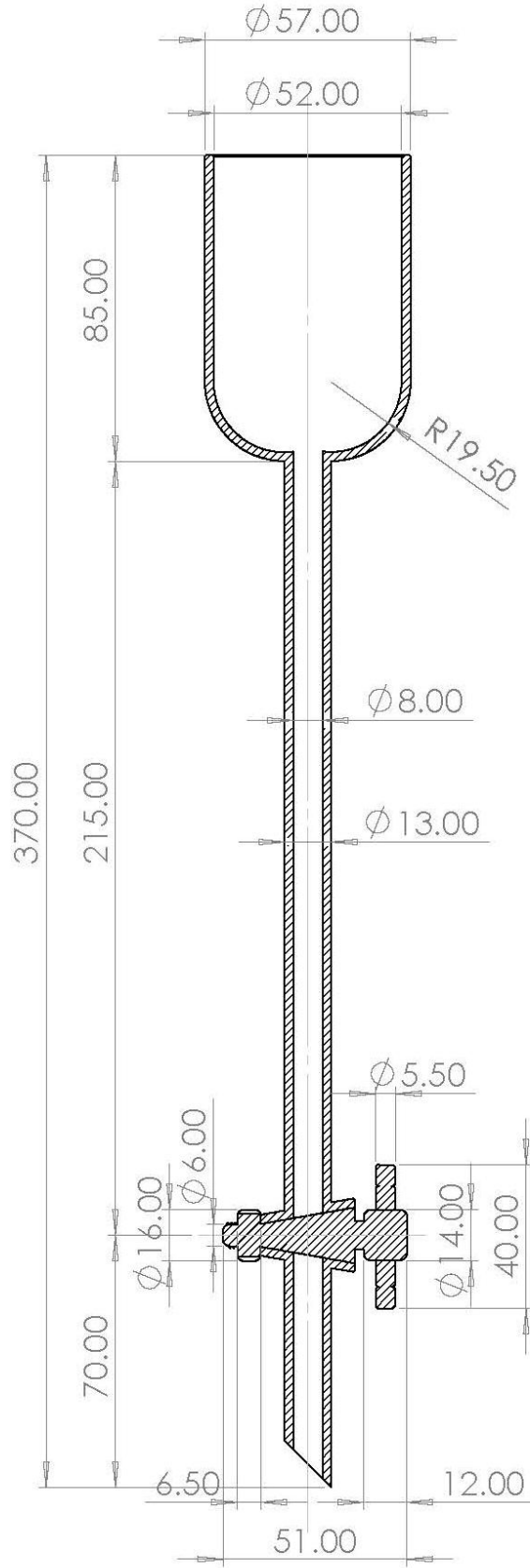


图 3 树脂交换柱示意图

5.4.6 电沉积槽：示意图见图4。

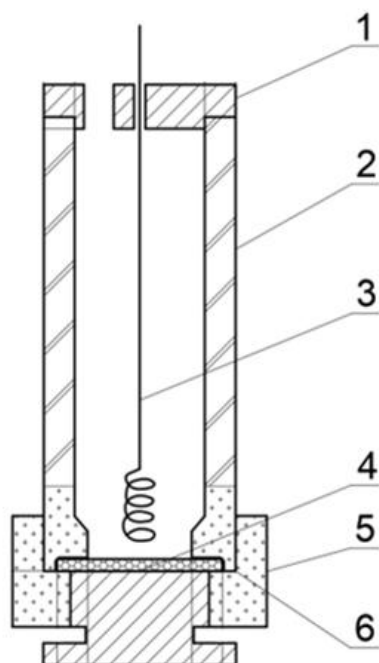


图 4 电沉积槽装配示意图

1-盖（玻璃或聚四氟乙烯）；2-液槽（有机玻璃）；3-铂电极（ $\phi 1\text{mm}$ ）；
4-镀片（镜面不锈钢），有效直径 8-25mm；5-底座（不锈钢）；6-垫圈（耐酸碱橡皮）

5.4.7 电沉积装置：包括直流稳压电源、铂电极、不锈钢片（有效直径 8~25 mm，镜面不锈钢材质），示意图见图 5。

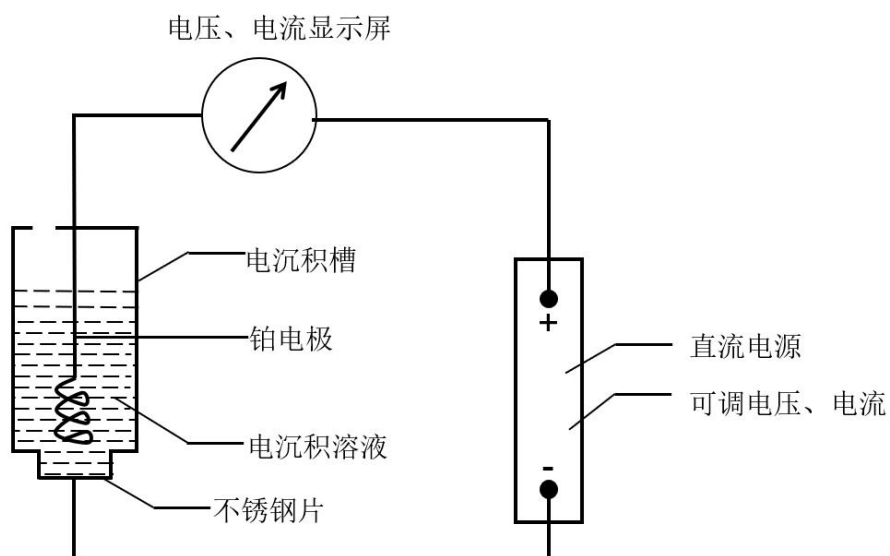


图 5 电沉积装置连接示意图

5.5 样品采集和保存

按照 HJ 61 中的相关规定进行样品的采集与保存。

5.6 分析步骤

5.6.1 水样预处理

废水中 ^{230}Th 含量根据日常实验和数据积累，了解到不同含量水平，含量较高的水样取 1~100mL，酸化后直接制备成上柱溶液进行钍的分离。对于含量较低的水样，需要加大样品分析用量，通过沉淀浓集的方式先实现钍的浓集，然后将沉淀溶解后再上柱进行分离。在该过程中，结合了铀矿冶废水中 ^{230}Th 含量的高低，分别给出了小体积（1~100 mL）和大体积（100 mL~5 L）两种情况下，废水中 ^{230}Th 的预处理方法，并经过了实验验证可以获得较高的回收率。具体的实验方法如下。

小体积废水样品：取 1 mL~100 mL 酸化后水样，加入定量的 ^{229}Th 标准溶液（5.3.14）作为示踪剂，搅拌均匀。加入硝酸（5.3.1）将样品制备成 7.5mol/L 的硝酸体系溶液，备用。

大体积废水样品：取 100 mL~5 L 酸化后水样，加入定量的 ^{229}Th 标准溶液（5.3.14）作为示踪剂，搅拌均匀。加入 2 mL 三氯化铁溶液（5.3.11）。用氢氧化铵（5.3.4）调 pH 值至 9 左右，间隔搅拌数次，沉淀静置 12 h 以上。用虹吸法吸去上层清液，剩余部分溶液和沉淀转移到离心杯中，在 4000 r/min 转速下离心 10 min，弃去上清液。缓慢滴加硝酸（5.3.1）至沉淀恰好完全溶解，将溶液调至 7.5 mol/L 硝酸体系。过滤，用硝酸溶液（5.3.7）冲洗离心杯和滤纸，合并滤液，备用。

5.6.2 分离纯化

在 ^{230}Th 的分离纯化方法的研究中，利用了钍在水体中呈现四价（IV）的性质，选择强碱性离子交换法进行钍的吸附，这一性质在放射分析中也成熟应用于钷的分离，可以获得良好稳定的分离效果，具体实验研究过程见 5.11 节，最终推荐出的分离步骤如下：

将预处理后的样品溶液（5.6.1）以 0.5 mL/min 的流速通过装好的树脂交换柱，分别用 70 mL 硝酸（5.3.7）洗涤交换柱两次，用 70 mL 盐酸（5.3.9）解吸钍，解吸液收集在 100 mL 烧杯中。淋洗和解吸的流速均为 0.5 mL/min。

5.6.3 电沉积制源与测量

5.6.3.1 在解吸液（5.6.2）中加入 0.5 mL 硫酸（5.3.3），在电热板上蒸至近干，冷却后加入几滴过氧化氢（5.3.6），蒸干。依次用 10 mL 蒸馏水或去离子水、0.5 mL 硫酸（5.3.3）溶解残渣，用氢氧化铵（5.3.4）调节 pH 至 2.2，备用。

5.6.3.2 将 5.6.3.1 的溶液转移至电沉积槽（5.4.9）中，用 5 mL 蒸馏水或去离子水洗涤烧杯，洗涤液转移至电沉积槽（5.4.9）中。将电沉积槽置于冷水浴中，在极间距离为 3~5 mm、电流密度为 450~800 mA/cm² 的条件下，电沉积 120 min，终止前加入 2 mL 氢氧化铵（5.3.4），继续电沉积 2 min，断开电源。取出不锈钢片，依次用去离子水和无水乙醇（5.3.5）冲洗，晾干。

5.6.3.3 将 5.6.3.2 制备好的测量镀片在低本底 α 谱仪（5.4.1）中测量，记录示踪剂钍-229 和待测核素钍-230 的计数和测量时间。样品测量后

应立即测量试剂空白值和仪器本底值。

5.7 空白实验

分别量取与样品量一致的去离子水五份，用硝酸（5.3.1）酸化至 $\text{pH} < 2$ 。空白实验样品中不加入钷-229示踪剂，其余步骤按本标准 5.6.1~5.6.3 执行，采用与样品相同的条件测量空白样品的计数率。计算空白样品计数率的平均值和标准偏差，保证空白样品计数率与本底计数率在 95% 的置信水平下无显著性差异。

5.8 仪器的刻度

按照 GB/T 16141 中的相关内容进行低本底 α 谱仪的能量刻度和效率刻度。

5.9 计算

5.9.1 结果计算

样品中钷-230 的放射性活度浓度按照公式（1）计算：

$$C_{230Th} = C_{229Th} \times V_{229Th} \times \frac{N_{230Th} - N_{b(230Th)}}{(N_{229Th} - N_{b(229Th)}) \times V} \quad (1)$$

式中：

C_{230Th} ——样品中钷-230的活度浓度，Bq/L；

C_{229Th} ——加入示踪剂钷-229的活度浓度，Bq/mL；

V_{229Th} ——加入示踪剂钷-229的体积，mL；

N_{230Th} ——钷-230峰位对应感兴趣区内的计数；

$N_{b(230Th)}$ ——钷-230峰位对应感兴趣区内的本底计数；

N_{229Th} ——钷-229峰位对应感兴趣区内的计数；

$N_{b(229Th)}$ ——钍-229峰位对应感兴趣区内的本底计数；

V ——分析样品所用的体积，L。

5.9.2 方法的探测下限

当样品测量时间与本底测量时间相等时，探测下限按照公式（2）计算：

$$LLD = \frac{4.65 \times \sqrt{\frac{n_b}{t_b} + \frac{2.71}{t_b}}}{E \times Y \times V} \quad (2)$$

式中：

LLD ——钍-230 的探测下限，Bq/L；

E ——低本底 α 谱仪对钍-230 探测效率；

Y ——全程放化回收率；

V ——所用测样品的体积，L；

n_b ——本底计数率，cps；

t_b ——本底测量时间，s；

V ——分析样品所用的体积，L。

5.9.3 全程放化回收率

钍的全程放化回收率按公式（3）计算：

$$Y = \frac{A_1}{A_0} \quad (3)$$

式中：

A_1 ——测量镀片中钍-229的活度，Bq；

A_0 ——样品中加入的钍-229的活度，Bq。

5.10 质量控制

按照 GB 8999的相关内容进行计量器具、样品采集及分析测量过

程中的质量控制。

5.11 探测下限

按照探测器直径为 600 mm，探测效率为 0.222，本底计数率为 5.79×10^{-5} cps，全程放化回收率为 80% 计算，探测下限典型值见表 3 和表 4。

表 3 探测下限典型值（不同样品体积）

本底计数率 (cps)	探测效率	测量时间 (s)	样品体积 (L)	探测下限 (Bq/L)
5.79×10^{-5}	0.222	86400	0.01	8.54×10^{-2}
			0.05	1.71×10^{-2}
			0.10	8.54×10^{-3}
			0.50	1.71×10^{-3}
			1.00	8.54×10^{-4}
			2.00	4.27×10^{-4}
			5.00	1.71×10^{-4}

表 4 探测下限典型值（不同测量时间）

本底计数率 (cps)	探测效率	样品体积 (L)	测量时间 (s)	探测下限 (Bq/L)
5.79×10^{-5}	0.222	1	3×3600	3.33×10^{-3}
			6×3600	2.06×10^{-3}
			9×3600	1.58×10^{-3}
			12×3600	1.31×10^{-3}
			15×3600	1.14×10^{-3}
			18×3600	1.02×10^{-3}
			21×3600	9.26×10^{-4}
			24×3600	8.54×10^{-4}

5.12 不确定度

根据计算公式，不确定度分量包括钷-230 计数的不确定度 u_1 、钷

-229 示踪剂计数的不确定度 u_2 、样品中加入的示踪剂活度的不确定度 u_3 、样品取样量的不确定度 u_4 。合成标准不确定度 u 按照公式 (4) 计算：

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} \quad (4)$$

其中，钷-230 计数的不确定度 u_1 按照公式 (5) 计算：

$$u_1 = \frac{\sqrt{\frac{N_0}{t_0^2} + \frac{N_b}{t_b^2}}}{\frac{N_0}{t_0} - \frac{N_b}{t_b}} \quad (5)$$

式中：

N_0 —钷-230 峰位对应感兴趣区内的总计数（包括本底）；

N_b —钷-230 峰位对应感兴趣区内的本底计数；

t_0 —样品源的测量时间，s；

t_b —本底测量时间，s。

钷-229 示踪剂计数的不确定度 u_2 按照公式 (6) 计算：

$$u_2 = \frac{\sqrt{\frac{N_1}{t_1^2} + \frac{N_b}{t_b^2}}}{\frac{N_1}{t_1} - \frac{N_b}{t_b}} \quad (6)$$

式中：

N_1 —钷-229 示踪剂峰位对应感兴趣区内的总计数（包括本底）；

N_b —钷-229 示踪剂峰位对应感兴趣区内的本底计数；

t_1 —样品源的测量时间，s；

t_b —本底测量时间，s。

样品中加入示踪剂活度的不确定度主要由两部分组成，包括示踪剂活度浓度的不确定度 u_{31} 以及示踪剂加入量的不确定度 u_{32} 。示踪剂

活度浓度的相对不确定度 u_{31} 由校准证书给出，示踪剂加入量的不确定度主要来自移液管，移液管的不确定度由检定/校准证书给出。样品中加入示踪剂活度的不确定度 u_3 按照公式 (7) 计算：

$$u_3 = \sqrt{(u_{31})^2 + (u_{32})^2} \quad (7)$$

样品取样量的不确定度 u_4 主要来自量筒，量筒的不确定度由检定/校准证书给出。

扩展不确定度 U 按照公式 (8) 计算：

$$U = ku \quad (8)$$

式中：

U —扩展不确定度；

k —包含因子，一般取 2，相应的置信度约为 95%。

5.13 方法研究过程

5.13.1 不同树脂对钍的分离效果

通过相关标准、文献调研，并结合实际分析工作，我们选择了两种树脂来开展废水中 ^{230}Th 分析方法研究，这两种树脂分别为 201×7 强碱性阴离子交换树脂和 TBP 萃淋树脂。根据不同酸性体系下树脂对钍的吸附效果，我们制定了分离流程并开展了相关实验，比较了 201×7 树脂和 TBP 萃淋树脂对钍的分离效果。

采集某地废水样品，取 10 mL 样品各 6 个，使用浓硝酸调节溶液至 7.5 M 硝酸及 8 M 硝酸体系，加入 1 mL ^{229}Th 示踪剂 (0.0914 Bq/mL，参考日期：2007 年 12 月 31 日)。按照制定好的分离纯化流

程进行分析, 收集解析液, 电沉积制源后使用 α 谱仪测量, 根据 ^{229}Th 的含量计算回收率, 判断树脂的适用性。具体测量结果见表 5 和表 6。

表 5 TBP 树脂对实际废水中 Th 分离的实验结果

样品编号	取样量 (L)	^{229}Th 加入量 (Bq)	^{229}Th 计数	^{230}Th 计数	全程回收率 (%)
FS-1	0.01	0.091385	697	3075	34.7%
FS-2	0.01	0.091385	500	2361	22.5%
FS-3	0.01	0.091385	394	1519	18.9%
FS-4	0.01	0.091385	91	328	2.6%
FS-5	0.01	0.091385	33	140	0.4%
FS-6	0.01	0.091385	41	193	0.6%

表 6 201×7 阴离子交换树脂对实际废水中 Th 分离的实验结果

样品编号	取样量 (L)	^{229}Th 加入量 (Bq)	^{229}Th 计数	^{230}Th 计数	全程回收率 (%)
FS-7	0.01	0.091385	1215	2612	99.3%
FS-8	0.01	0.091385	1181	2547	87.8%
FS-9	0.01	0.091385	2003	4219	95.1%
FS-10	0.01	0.091385	1834	3838	99.0%
FS-11	0.01	0.091385	1250	2688	101%
FS-12	0.01	0.091385	1257	2658	93.3%

结果表明, 201×7 树脂对钍的分离效果较好, 全程放化回收率可达 85%以上。而 TBP 树脂对钍的分离效果较差, 回收率不稳定, 可以低至仅有 0.4%左右, 有时还会出现钍完全没有被树脂吸附的情况。同时, 考虑 201×7 树脂获取容易、易于推广, 因此, 选择 201×7 树脂进行废水中 ^{230}Th 的分析。

5.13.2 不同体积水样中 ^{230}Th 的分析

取用实验室自来水作为条件实验样品, 研究 201×7 树脂对不同体积水中 ^{230}Th 的分析效果。取不同体积自来水样品 (4L、10L), 酸化至 $\text{pH}<2$, 加入 1 mL ^{229}Th 示踪剂 (0.091385Bq/mL, 参考日期:

2007年12月31日)。按每升水样加入 10 mg 铁载体, 用浓氨水调节 pH 至 9 左右, 生成红褐色沉淀, 不断搅拌, 静置过夜。用虹吸管吸取上清液, 剩余沉淀和溶液转移至离心瓶中离心, 保留沉淀。向每个离心瓶中缓慢滴加浓硝酸至沉淀恰好完全溶解, 并补加相应的浓硝酸, 保证溶液为 7.5 M 硝酸体系。使用 201×7 树脂进行分离纯化, 收集解析液, 电沉积制源后使用 α 谱仪测量, 根据 ^{229}Th 的含量计算回收率。具体测量结果见表 6~8。

表 7 4L 体积水样中 Th 的实验结果

样品编号	取样量(L)	^{229}Th 加入量 (Bq)	^{229}Th 计数	^{230}Th 计数	计数时间 (s)	全程回收率
4L 自来水-1	4.001	0.091385	2865	0	146614	94.4%
4L 自来水-2	3.900	0.091385	2863	0	146617	93.2%
4L 自来水-3	4.004	0.091385	2964	0	146617	98.4%
4L 自来水-4	3.857	0.091385	3057	0	146618	99.6%
4L 自来水-5	3.933	0.091385	2989	0	146619	99.0%
4L 自来水-6	3.797	0.091385	2976	0	146620	97.7%

表 8 10L 体积水样中 Th 的实验结果

样品编号	取样量(L)	^{229}Th 加入量 (Bq)	^{229}Th 计数	^{230}Th 计数	计数时间 (s)	全程回收率
10L 自来水-1	10.740	0.091385	1818	0	90730	98.7%
10L 自来水-2	10.340	0.091385	1711	0	90734	93.1%
10L 自来水-3	9.835	0.091385	1680	0	90735	89.2%
10L 自来水-4	9.800	0.091385	1787	0	90737	96.4%
10L 自来水-5	10.245	0.091385	2123	0	90739	92.6%
10L 自来水-6	9.950	0.091385	2083	0	90740	91.1%

结果表明, 对于大体积的水样, 采用氢氧化铁沉淀浓集, 再采用 201×7 树脂进行分离纯化, 全流程放化回收率可达 85% 以上。从理论上分析, 本分离方法对小体积的分离效果会更佳, 该方法适用于不同

体积水样中 ^{230}Th 的分析。从实际废水中 ^{230}Th 含量水平考虑，通常情况下取样量的最大量为 5 L 时即可测量出 ^{230}Th 含量。

5.13.3 实际废水样品中 ^{230}Th 的分析

采集了 7 个地点的铀矿废水的实际样品，对样品中 ^{230}Th 进行了分析，样品的回收率均在 70% 以上，具体结果见表 9，表明该方法适用于实际废水样品中 ^{230}Th 的分析。

表 9 实际样品中钍-230 的实验结果

采样点	样品编号	取样量(L)	²²⁹ Th 计数	²³⁰ Th 计数	计数时间 (s)	全程回收率	²³⁰ Th 含量 (Bq/L)
地点 1	1#	1.00	2202	556	137115	74.7%	0.023
	2#	1.00	3277	901	172800	91.2%	0.025
	3#	1.00	3091	1110	172800	85.7%	0.033
	4#	1.00	1991	360	104281	91.3%	0.017
	5#	1.00	2826	5908	172800	76.2%	0.19
地点 2	6#	1.00	3336	279	172800	74.9%	0.0076
	7#	0.02	1779	2252	85785	100%	5.78
地点 3	8#	1.00	2526	34	137119	88.0%	0.0012
	9#	1.00	2866	44	172800	79.7%	0.0014
地点 4	10#	1.00	2416	44	137111	84.7%	0.0017
地点 5	11#	1.00	2625	819	137108	91.0%	0.029
	12#	1.00	3122	632	172800	85.8%	0.019
地点 6	13#	1.00	2713	50	137104	95.5%	0.0017
	14#	1.00	3050	1047	172800	84.2%	0.031
地点 7	15#	1.00	2868	103	172800	78.9%	0.0033
	16#	1.00	2924	95	172800	81.2%	0.0030

5.14 标准实施建议

(1) 在使用氢氧化铁沉淀浓集时，应多次搅拌沉淀促使共沉淀完全，每 20 分钟搅拌一次，建议搅拌次数大于 5 次。也可以使用磁力搅拌器，在保证溶液不飞溅的转速下搅拌 1 个小时。之后将沉淀静置大于 12 小时。

(2) 对于沉淀量大的样品，离心后可使用蒸馏水清洗沉淀两次。

(3) 对于铀含量高的样品，可将 7.5 mol/L 的硝酸淋洗液体积扩大到 210 mL (70 mL×3 次)。

(4) 该方法操作简单，稳定性好，适用于不同体积废水样品中钍-230 活度浓度的测定。该方法可以为铀矿冶废水中钍-230 的日常监测提供技术支持。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 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。

编制组选取了中国原子能科学研究院、生态环境部核与辐射安全中心、核工业北京化工冶金研究院、核工业北京地质研究院、国家卫生健康委职业安全卫生研究中心、中国辐射防护研究院共六家实验室

开展方法验证。

6.1.2 方法验证样品的制备

方法验证样品使用钍-230 标准溶液（校准证书见图 6）进行配置。考虑了高、中、低三个含量水平的验证，将标准溶液稀释后配置成 3 个不同浓度的验证样品。基本信息见表 10。

表10 方法验证样品基本信息

序号	样品编号	活度浓度范围（Bq/L）
1	$^{230}\text{Th-1}$	0~10
2	$^{230}\text{Th-2}$	10~30
2	$^{230}\text{Th-2}$	50~150



校准证书

CALIBRATION CERTIFICATE

证书编号: GFJGJL1005250002660
Certificate No.

委托方: 中国辐射防护研究院
Applicant

地址: /
Address

委托件名称: ²³⁰Th标准溶液
Subject

型号/规格: 2mL
Model/Type

出厂编号: Th230-1#
Serial No.

制造商: /
Manufacturer

校准: (签字) 吕悦侠
Operator

校准日期: 2025年3月26日
Calibrated date



核 验: (签字) 赵明宇
Inspector

批 准: (签字) 孙明宇
By order

发证单位 (校准专用章):
Issued by (stamp)

地址 (Address): 北京 275 信箱 20 分箱
电话 (Tel): 010-69357182
电子信箱 (E-mail): jiliangzhan@ciae.ac.cn

邮编 (Post Code): 102413

图 6 钷-230 标准溶液校准证书

校准证书

证书编号: GFJGJL1005250002660

第 2 页
共 3 页

国防科技工业电离辐射专业计量站（核工业放射性计量测试中心）是国家国防科技工业局依法设置的法定计量技术机构。国防计量技术机构许可证书号：国防军工-JLJG-1-005。本站按照 GB/T27025 和 GJB2725A 的要求建立了质量管理体系。

测量标准

测量标准名称	证书号	有效期至
液体闪烁计数器标准装置	[2010]国防计标最高证G275号	2029年3月14日
/		
/		
注: /		

校准依据文件:

JJF 1249-2010 放射性溶液校准规范

校准地点及环境条件

校准地点	温度	相对湿度	气压	其它
/	20℃	30%	/	/

- 1 证书仅对首页中说明的被校件有效。
- 2 证书应完整使用，未经本站同意不得部分复制。
- 3 证书未加盖校准章无效，未加盖骑缝章无效。
- 4 校准所用测量标准如未特殊声明，均可溯源至国家测量标准。

图 6 钷-230 标准溶液校准证书（续）

校准证书

证书编号: GFJGJL1005250002660

第 3 页
共 3 页

校准结果

名称	编号	核素	比活度 Bq/mL	扩展不确定度 ($k=2$)
²³⁰ Th标准溶液	Th230-1#	²³⁰ Th	10.7	5.7%

以下空白



图 6 钍-230 标准溶液校准证书 (续)

6.2 方法验证过程及要求

6.2.1 方法验证的主要工作过程

2023年 6月至 2023年 10月, 采用钍-230标准溶液, 经稀释后配置成 3 个不同浓度的验证样品, 编号分别为 $^{230}\text{Th-1}$ 、 $^{230}\text{Th-2}$ 、 $^{230}\text{Th-3}$ 。将上述样品及钍-229标准溶液分别分发给参加方法验证的六家单位, 按标准草案的要求进行钍-230分析和测量。对方法验证样品开展分析测量时, 由参加验证的实验室按方法验证作业指导书将样品稀释至适宜浓度后进行分析测量。

6.2.2 验证内容的具体要求

(一) 精密度的验证

验证实验室对 $^{230}\text{Th-1}$ 、 $^{230}\text{Th-2}$ 、 $^{230}\text{Th-3}$ 三个含量水平的样品, 采用 5.6节的测量方法, 每个样品平行测定 6次, 分别计算 $^{230}\text{Th-1}$ 、 $^{230}\text{Th-2}$ 、 $^{230}\text{Th-3}$ 三个含量水平样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析, 计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 。

(1) 实验室内相对标准偏差

对某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定, 实验室内相对标准偏差按照公式 (9) ~ (11) 进行计算:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (9)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x}_i)^2}{n-1}} \quad (10)$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (11)$$

式中： x_k —第*i*个实验室对某一浓度水平样品进行的第*k*次测试结果；

\bar{x}_i —第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i —第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i —第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

(2) 实验室间相对标准偏差

对某一水平浓度的样品在参加验证的实验室进行测定，实验室间相对标准偏差按照公式（12）~（14）式进行计算：

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^l \bar{x}_i}{l} \quad (12)$$

$$S' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{l-1}} \quad (13)$$

$$RSD' = \frac{S'}{\bar{\bar{x}}} \times 100\% \quad (14)$$

式中： \bar{x}_i —第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

$\bar{\bar{x}}$ —*l*个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S' —实验室间标准偏差；

RSD' —实验室间相对标准偏差。

(3) 重复性限 *r* 和再现性限 *R*

对某一水平浓度的样品进行实验室间的验证实验，每个实验室平均测定 *n* 次，重复性限 *r* 和再现性限 *R* 按照公式（15）~（19）进行计算：

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l S_i^2}{l}} \quad (15)$$

$$S_L = \sqrt{\frac{l \sum_{i=1}^l \bar{x}_i^2 - (\sum_{i=1}^l \bar{x}_i)^2}{l(l-1)} - \frac{S_r^2}{n}} \quad (16)$$

$$S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2} \quad (17)$$

$$r = 2.8\sqrt{S_r^2} \quad (18)$$

$$R = 2.8\sqrt{S_R^2} \quad (19)$$

式中： \bar{x}_i —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i —第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

S_r —重复性限标准差；

S_R —再现性限标准差；

S_L —实验室间标准差；

l —参加验证实验的实验室总数；

n —每个实验室对某一浓度水平样品进行平行测定的次数；

r —重复性限；

R —再现性限。

(二) 正确度的验证

相对误差按照公式 (20) ~ (21) 进行计算：

$$RE_i = \frac{|\bar{x}_i - \mu|}{\mu} \times 100\% \quad (20)$$

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^l RE_i}{l} \quad (21)$$

$$S_{\overline{RE}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (RE_i - \overline{RE})^2}{l-1}} \quad (22)$$

相对误差最终值： $\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$

式中： \bar{x}_i —第 i 个实验室对某一浓度或含量水平有证标准物质标样测试的平均值；

μ —有证标准物质标样的浓度或含量；

RE_i —第*i*个实验室对某一浓度或含量水平有证标准物质标样测试的相对误差；

\overline{RE} —*l*个验证实验室的相对误差均值；

S_{RE} —*l*个验证实验室的相对误差的标准偏差。

6.3 方法验证分析结论

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），本方法开展了精密度、准确度验证分析。

（1）通过实验验证，典型条件下废水（0.01L、2L、5L，测量时间43200s）中 ^{230}Th 分析方法的探测下限在 $9.76 \times 10^{-2} \sim 0.320$ Bq/L、 $4.88 \times 10^{-4} \sim 1.53 \times 10^{-3}$ Bq/L、 $1.95 \times 10^{-4} \sim 4.02 \times 10^{-3}$ Bq/L之间，能满足《铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定》（GB 23727-2020）中关于“废水排放口处 ^{230}Th 的排放浓度不得超过 1.85 Bq/L”的要求。

（2）六家实验室对活度浓度分别为 0.0535 Bq/L、0.107 Bq/L 和 10.7 Bq/L 的钍-230 废水样品进行了测定：

实验室内相对标准偏差分别为：3.6%~6.7%，2.1%~7.2%，1.3%~6.6%；

实验室间相对标准偏差分别为：12.1%，9.2%，7.6%；

重复性限分别为：0.0065 Bq/L、0.014 Bq/L、1.11 Bq/L；

再现性限分别为：0.0190 Bq/L、0.030 Bq/L、2.45 Bq/L。

（3）六家实验室对活度浓度分别为 0.0535 Bq/L、0.107 Bq/L和 10.7 Bq/L的钍-230废水样品进行了测定：

相对误差分别为：3.9%~21.1%，0~18.7%，0.9%~14.0%；

相对误差最终值分别为： $8.9\% \pm 14.2\%$ ， $5.8\% \pm 13.5\%$ ， $5.6\% \pm 9.0\%$ 。

《废水中钷-230分析方法 阴离子交换分离 α 能谱法》方法验证报告见附件1。

附件1 《废水中钷-230分析方法 阴离子交换分离 α 能谱法》方法验证报告

方法验证报告

方法名称：废水中钷-230分析方法 阴离子交换分离 α 能谱法

方法主编单位：中国辐射防护研究院

验证单位：中国原子能科学研究院 核工业北京地质研究院
核工业北京化工冶金研究院 中国辐射防护研究院
生态环境部核与辐射安全中心
国家卫生健康委职业安全卫生研究中心

项目负责人及职称：廉冰（研究员）

通讯地址：山西省太原市小店区学府街 102 号

电 话：0351-2202085

报告编写人及职称：李鹏翔（研究员）、卢凯特（研究实习员）

报告日期：2023 年 10 月 7 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

本标准的验证单位共 6 家，分别为中国原子能科学研究院、核工业北京地质研究院、核工业北京化工冶金研究院、中国辐射防护研究院、生态环境部核与辐射安全中心、国家卫生健康委职业安全卫生研究中心，参加验证的人员情况见表 1-1，使用仪器情况见表 1-2、使用化学试剂及溶剂情况见表 1-3。

表 1-1 参加验证的人员情况等级表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	单位
娄海林	男	40	高工	分析化学	22年	中国原子能科学研究院
郑一凡	男	27	工程师	应用化学	5年	中国原子能科学研究院
张 嫚	女	25	助理工程师	化学工程与工艺	3年	中国原子能科学研究院
王铁健	男	36	高级工程师	放射化学	11	核工业北京地质研究院
田 飞	男	35	工程师	应用化学	10	核工业北京地质研究院
刘 扬	男	51	高工	放射化学	30年	核工业北京化工冶金研究院
周丽彬	女	53	研高	分析化学	30年	核工业北京化工冶金研究院
李鹏翔	女	41	研究员	放射化学	18	中国辐射防护研究院
卢凯特	男	26	研究实习员	地球化学	4	中国辐射防护研究院
陈 飞	男	40	副研究员	放射化学	10	国家卫生健康委职业安全卫生研究中心
赵 晗	男	29	助理研究员	无机化学	5	国家卫生健康委职业安全卫生研究中心
喻 贝	男	24	研究生	公共卫生	1	国家卫生健康委职业安全卫生研究中心
喻正伟	男	40	高级工程师	核化学	15	生态环境部核与辐射安全中心
肖 鹏	男	32	工程师	化学	10	生态环境部核与辐射安全中心
张文芊	女	33	工程师	化学	9	生态环境部核与辐射安全中心

表 1-2 使用仪器情况登记表

单位	仪器名称	型号规格	仪器出厂编号	性能状况	备注
中国原子能科学研究院	低本底 α 谱仪	7200-08	090927	良好	/
核工业北京地质研究院	低本底 α 谱仪	OCTE-PLUS	11025625	良好	/
核工业北京化工冶金研究院	低本底 α 谱仪	Alpha-ENSEMBLE	15168912	良好	/
国家卫生健康委职业安全卫生研究中心	低本底 α 谱仪	7200-12	13000081	良好	/
生态环境部核与辐射安全中心	低本底 α 谱仪	BU-020-450-AS(ENS-U450)	10355723	良好	/
中国辐射防护研究院	低本底 α 谱仪	7200-8	6076915	良好	/

表 1-3 使用化学试剂及溶剂登记表

单位	名称	生产厂家、规格	纯度	备注
中国原子能科学研究院、国家卫生健康委职业安全卫生研究中心、中国辐射防护研究院	硝酸	国药	分析纯	/
	盐酸	国药		/
	硫酸	国药		/
	氨水	国药		/
	30%过氧化氢	国药		/
	无水乙醇	国药		/
	三氯化铁	国药		/
核工业北京地质研究院	硝酸	天津市风船化学试剂科技有限公司, 500mL	MOS 级, 70%	/
	盐酸	天津市风船化学试剂科技有限公司, 500mL	MOS 级, 37.5%	/
	硫酸	天津市风船化学试剂科技有限公司, 500mL	MOS 级, 96%	/
	氨水	上海阿拉丁生化科技有限公司, 500mL	分析纯, 25~28%	/
	30%过氧化氢	天津市风船化学试剂科技有限公司, 500mL	分析纯, 30%	/
	无水乙醇	西陇科学股份有限公司, 500mL	分析纯, 99.7%	/
	三氯化铁	上海阿拉丁生化科技有限公司, 500g	分析纯, 99%	/
核工业北京化工冶金研究院	硝酸	天津市风船化学试剂科技有限公司, 500mL	MOS	/
	盐酸	西陇科学, 500mL	分析纯	/
	硫酸	高恒, 500mL	分析纯	/
	氨水	西陇科学, 500mL	优级纯	/
	过氧化氢	天津市大茂化学试剂厂, 500mL	分析纯	/
	三氯化铁	麦克林, 500g	分析纯	/
生态环境部核与辐射安全中心	硝酸	北京化工厂, 500mL	分析纯	/
	盐酸	北京化工厂, 500mL		/
	硫酸	北京化工厂, 500mL		/
	氨水	西陇科学, 500mL		/
	30%过氧化氢	北京化工厂, 500mL		/
	无水乙醇	西陇科学, 500mL		/
	三氯化铁	北京化工厂, 500mL		/

1.2 方法探测下限测试数据

针对典型条件下A（10mL）、B（2L）、C（5L）三种不同体积的废水样品，当样品测量时间为 12 h（43200 s）时，各验证实验室的探测下限结果见表 1-4至表 1-9。

表 1-4 方法探测下限测试数据表

验证单位：中国原子能科学研究院

测试日期：2023 年 6 月~2023 年 10 月

样品编号	A	B	C	备注
样品体积 V (L)	0.01	2.00	5.00	
样品测量时间 t (s)	43200	43200	43200	
仪器本底计数率 n_b (cps)	2.31×10^{-5}	2.31×10^{-5}	2.31×10^{-5}	
探测效率 E	21.8%	21.8%	21.8%	
化学回收率 Y	80%	80%	80%	典型条件下
探测下限 LLD(Bq/L)	9.76×10^{-2}	4.88×10^{-4}	1.95×10^{-4}	
备注：探测下限计算公式 $LLD = \frac{4.65 \times \sqrt{\frac{N_b}{t} + \frac{2.71}{t}}}{E \cdot Y \cdot V}$ ，公式中字母的含义见上表。				

表 1-5 方法探测下限测试数据表

验证单位：核工业北京地质研究院

测试日期：2023 年 6 月~2023 年 10 月

样品编号	A	B	C	备注
样品体积 V (L)	0.010	2.00	5.00	
样品测量时间 t (s)	43200	43200	43200	
仪器本底计数率 n_b (cps)	1.2×10^{-4}	1.2×10^{-4}	1.2×10^{-4}	
探测效率 E	33.4%	33.4%	33.4%	
化学回收率 Y	82%	82%	82%	典型条件下
探测下限 LLD(Bq/L)	0.11	5.62×10^{-4}	2.25×10^{-4}	
备注：探测下限计算公式 $LLD = \frac{4.65 \times \sqrt{\frac{N_b}{t} + \frac{2.71}{t}}}{E \cdot Y \cdot V}$ ，公式中字母的含义见上表。				

表 1-6 方法探测下限测试数据表

验证单位：核工业北京化工冶金研究院

测试日期：2023 年 6 月~2023 年 10 月

样品编号	A	B	C	备注
样品体积 V (L)	0.01	2.00	5.00	
样品测量时间 t (s)	43200	43200	43200	
仪器本底计数率 n_b (cps)	2.78×10^{-5}	2.78×10^{-5}	2.78×10^{-5}	
探测效率 E	0.3	0.3	0.3	
化学回收率 Y	30%	30%	30%	
探测下限 LLD(Bq/L)	0.20	1.00×10^{-3}	4.02×10^{-3}	
备注：探测下限计算公式 $LLD = \frac{4.65 \times \sqrt{\frac{N_b + 2.71}{t}}}{E \cdot Y \cdot V}$ ，公式中字母的含义见上表。				

表 1-7 方法探测下限测试数据表

验证单位：生态环境部核与辐射安全中心

测试日期：2023 年 6 月~2023 年 10 月

样品编号	A	B	C	备注
样品体积 V (L)	0.01	2.00	5.00	
样品测量时间 t (s)	43200	43200	43200	
仪器本底计数率 n_b (cps)	2.32×10^{-5}	2.32×10^{-5}	2.32×10^{-5}	
探测效率 E	0.206	0.202	0.204	
化学回收率 Y	70%	70%	70%	典型条件下
探测下限 LLD(Bq/L)	0.118	6.03×10^{-4}	2.39×10^{-4}	
备注：探测下限计算公式 $LLD = \frac{4.65 \times \sqrt{\frac{N_b + 2.71}{t}}}{E \cdot Y \cdot V}$ ，公式中字母的含义见上表。				

表 1-8 方法探测下限测试数据表

验证单位：国家卫生健康委职业安全卫生研究中心

测试日期：2023 年 6 月~2023 年 10 月

样品编号	A	B	C	备注
样品体积 V (L)	0.01	2.00	5.00	
样品测量时间 t (s)	43200	43200	43200	
仪器本底计数率 n_b (cps)	5.05×10^{-4}	4.73×10^{-4}	3.83×10^{-4}	
探测效率 E	0.221	0.225	0.222	
化学回收率 Y	80%	80%	80%	典型条件下
探测下限 LLD(Bq/L)	0.320	1.53×10^{-3}	5.64×10^{-4}	
备注：探测下限计算公式 $LLD = \frac{4.65 \times \sqrt{\frac{N_b + 2.71}{t}}}{E \cdot Y \cdot V}$ ，公式中字母的含义见上表。				

表 1-9 方法探测下限测试数据表

验证单位：中国辐射防护研究院

测试日期：2023 年 6 月~2023 年 10 月

样品编号	A	B	C	备注
样品体积 V (L)	0.01	2.00	5.00	
样品测量时间 t (s)	43200	43200	43200	
仪器本底计数率 n_b (cps)	3.04×10^{-5}	3.04×10^{-5}	3.04×10^{-5}	
探测效率 E	0.223	0.223	0.223	
化学回收率 Y	80%	80%	80%	典型条件下
探测下限 LLD(Bq/L)	0.104	5.22×10^{-4}	2.09×10^{-4}	
备注：探测下限计算公式 $LLD = \frac{4.65 \times \sqrt{\frac{N_b + 2.71}{t}}}{E \cdot Y \cdot V}$ ，公式中字母的含义见上表。				

1.3 方法验证数据

制备了3个不同含量水平的验证样品，含量由低到高的编号分别为 ^{230}Th -1、 ^{230}Th -2、 ^{230}Th -3。将上述样品及 ^{229}Th 标准溶液分别分发给参加方法验证的六家单位，按标准草案的要求对样品进行 ^{230}Th 分析和测量。各验证实验室的方法验证数据见表 1-10至表 1-15。

表 1-10 方法验证数据表

验证单位：中国原子能科学研究院

测试日期：2023年6月~2023年10月

平行号		试样			备注
		^{230}Th -1	^{230}Th -2	^{230}Th -3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.0517	0.0982	9.83	/
	2	0.0538	0.101	10.3	/
	3	0.0521	0.0957	10.5	/
	4	0.0481	0.105	10.3	/
	5	0.0511	0.107	10.1	/
	6	0.0514	0.101	10.4	/
平均值 (Bq/L)		0.0514	0.101	10.2	/
标准偏差 (Bq/L)		0.002	0.004	0.24	/
相对标准偏差 RSD (%)		3.6	4.1	2.3	/

表 1-11 方法验证数据表

验证单位：核工业北京地质研究院

测试日期：2023 年 6 月~2023 年 10 月

平行号		试样			备注
		²³⁰ Th-1	²³⁰ Th-2	²³⁰ Th-3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.0530	0.104	10.50	/
	2	0.0541	0.108	10.70	/
	3	0.0591	0.110	10.80	/
	4	0.0553	0.106	10.50	/
	5	0.0556	0.106	11.10	/
	6	0.0580	0.109	11.30	/
平均值 (Bq/L)		0.0559	0.107	10.82	/
标准偏差 (Bq/L)		0.002	0.002	0.325	/
相对标准偏差 RSD (%)		4.1	2.1	3.0	/

表 1-12 方法验证数据表

验证单位：核工业北京化工冶金研究院

测试日期：2023 年 6 月~2023 年 10 月

平行号		试样			备注
		²³⁰ Th-1	²³⁰ Th-2	²³⁰ Th-3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.0641	0.122	12.9	/
	2	0.0679	0.143	12.2	/
	3	0.0666	0.119	11.6	/
	4	0.0653	0.120	13.3	/
	5	0.0606	0.132	11.6	/
	6	0.0643	0.126	11.3	/
平均值 (Bq/L)		0.0648	0.127	12.15	/
标准偏差 (Bq/L)		0.003	0.009	0.802	/
相对标准偏差 RSD (%)		3.9	7.2	6.6	/

表 1-13 方法验证数据表

验证单位：生态环境部核与辐射安全中心

测试日期：2023 年 6 月~2023 年 10 月

平行号		试样			备注
		²³⁰ Th-1	²³⁰ Th-2	²³⁰ Th-3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.0489	0.098	9.87	/
	2	0.0402	0.103	10.14	/
	3	0.0473	0.107	10.09	/
	4	0.0467	0.105	10.24	/
	5	0.0477	0.101	10.00	/
	6	0.0454	0.102	10.18	/
平均值 (Bq/L)		0.046	0.103	10.087	/
标准偏差 (Bq/L)		0.003	0.003	0.134	/
相对标准偏差 RSD (%)		6.7	3.1	1.3	/

表 1-14 方法验证数据表

验证单位：国家卫生健康委职业安全卫生研究中心

测试日期：2023 年 6 月~2023 年 10 月

平行号		试样			备注
		²³⁰ Th-1	²³⁰ Th-2	²³⁰ Th-3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.0503	0.105	9.62	/
	2	0.0484	0.105	10.0	/
	3	0.0484	0.103	10.4	/
	4	0.0530	0.0989	10.3	/
	5	0.0520	0.0995	10.1	/
	6	0.0523	0.0969	10.1	/
平均值 (Bq/L)		0.0507	0.101	10.1	/
标准偏差 (Bq/L)		0.002	0.003	0.272	/
相对标准偏差 RSD (%)		4.0	3.4	2.7	/

表 1-15 方法验证数据表

验证单位：中国辐射防护研究院

测试日期：2023 年 6 月~2023 年 10 月

平行号		试样			备注
		²³⁰ Th-1	²³⁰ Th-2	²³⁰ Th-3	
测量结果 (Bq/L)	1	0.0523	0.103	10.5	/
	2	0.0510	0.103	10.2	/
	3	0.0517	0.107	10.1	/
	4	0.0477	0.108	10.5	/
	5	0.0499	0.111	10.6	/
	6	0.0531	0.101	10.2	/
平均值 (Bq/L)		0.0510	0.106	10.4	/
标准偏差 (Bq/L)		0.002	0.004	0.207	/
相对标准偏差 RSD (%)		3.8	3.6	2.0	/

2 方法验证数据汇总

2.1 方法探测下限数据汇总

表 2-1 方法探测下限数据汇总表

实验室号	典型条件下 (5L样品) 探测下限 (Bq/L)
1	1.95×10^{-4}
2	2.25×10^{-4}
3	4.02×10^{-3}
4	2.39×10^{-4}
5	5.64×10^{-4}
6	2.09×10^{-4}

参加验证的六家实验室，方法探测下限在 $1.95 \times 10^{-4} \sim 4.02 \times 10^{-3}$ Bq/L 之间，能满足《铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定》（GB 23727-2020）中关于“废水排放口处 ²³⁰Th 的排放浓度不得超过 1.85 Bq/L”的要求。

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	²³⁰ Th-1			²³⁰ Th-2			²³⁰ Th-3		
	\bar{x}_i (Bq/L)	S_i (Bq/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (Bq/L)	S_i (Bq/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (Bq/L)	S_i (Bq/L)	RSD _i (%)
1	0.0514	0.0019	3.6	0.101	0.004	4.1	10.2	0.2	2.3
2	0.0559	0.0023	4.1	0.107	0.002	2.1	10.8	0.3	3.0
3	0.0648	0.0025	3.9	0.127	0.009	7.2	12.2	0.8	6.6
4	0.0460	0.0031	6.7	0.103	0.003	3.1	10.1	0.1	1.3
5	0.0507	0.0020	4.0	0.101	0.003	3.4	10.1	0.3	2.7
6	0.0510	0.0019	3.8	0.106	0.004	3.6	10.4	0.2	2.0
1	6	6	6	6	6	6	6	6	6
\bar{x} (Bq/L)	0.0533	/	/	0.108	/	/	10.6	/	/
S' (Bq/L)	0.0064	/	/	0.010	/	/	0.8	/	/
RSD' (%)	12.1	/	/	9.2	/	/	7.6	/	/
重复性限 r (Bq/L)	0.0065	/	/	0.014	/	/	1.11	/	/
再现性限 R (Bq/L)	0.0190	/	/	0.030	/	/	2.45	/	/

六家实验室对 3 个不同含量水平的钍-230 标准验证样品进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为 3.6%~6.7%，2.1%~7.2%，1.3%~6.6%；实验室间相对标准偏差分别为 12.1%，9.2%，7.6%。重复性限分别为 0.0065 Bq/L、0.014 Bq/L、1.11 Bq/L；再现性限分别为 0.0190 Bq/L、0.030 Bq/L、2.45 Bq/L。

2.3 方法准确度数据汇总

表 2-3 准确度测试数据汇总表

实验室号	²³⁰ Th-1		²³⁰ Th-2		²³⁰ Th-3	
	\bar{x}_i (Bq/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (Bq/L)	RE _i (%)	\bar{x}_i (Bq/L)	RE _i (%)
1	0.0514	3.9	0.101	5.6	10.2	4.7
2	0.0559	4.5	0.107	0.0	10.8	0.9
3	0.0648	21.1	0.127	18.7	12.2	14.0
4	0.0460	14.0	0.103	3.7	10.1	5.6
5	0.0507	5.2	0.101	5.6	10.1	5.6
6	0.0510	4.7	0.106	0.9	10.4	2.8
1	6	6	6	6	6	6
\overline{RE} (%)	/	8.9	/	5.8	/	5.6
S_{RE} (%)	/	7.1	/	6.8	/	4.5
$2S_{RE}$ (%)	/	14.2	/	13.6	/	9.0

六家实验室对3个不同含量水平的钍-230标准验证样品各进行了6次重复测量，²³⁰Th活度浓度参考值分别为 0.0535Bq/L、0.107Bq/L 和 10.7Bq/L。相对误差分别为 3.9%~21.1%，0~18.7%，0.9%~14.0%，相对误差最终值分别为：8.9%±14.2%，5.8%±13.6%，5.6%±9.0%。

3 方法验证结论

(1) 通过实验验证，典型条件下废水（0.01L、2L、5L，测量时间43200s）中²³⁰Th分析方法的探测下限在 $9.76 \times 10^{-2} \sim 0.320$ Bq/L、 $4.88 \times 10^{-4} \sim 1.53 \times 10^{-3}$ Bq/L、 $1.95 \times 10^{-4} \sim 4.02 \times 10^{-3}$ Bq/L之间，能满足《铀矿冶辐射防护和辐射环境保护规定》（GB 23727-2020）中关于“废水排放口处²³⁰Th的排放浓度不得超过 1.85 Bq/L”的要求。

(2) 六家实验室对 3 个不同含量水平的钍-230 标准验证样品进行精密度测定。实验室内相对标准偏差分别为 3.6%~6.7%，2.1%~7.2%，1.3%~6.6%；实验室间相对标准偏差分别为 12.1%，9.2%，7.6%。重复性限分别为 0.0065 Bq/L、0.014 Bq/L、1.11 Bq/L；再现

性限分别为 0.0190 Bq/L、0.030 Bq/L、2.45 Bq/L。

(3) 六家实验室对 3 个不同含量水平的钍-230标准验证样品进行了 6 次重复测量， ^{230}Th 活度浓度参考值分别为 0.0535 Bq/L、0.107 Bq/L 和 10.7 Bq/L。相对误差分别为 3.9%~21.1%，0~18.7%，0.9%~14.0%，相对误差最终值分别为：8.9%±14.2%，5.8%±13.6%，5.6%±9.0%。

上述实验数据表明，“废水中钍-230 分析方法 阴离子交换分离 α 能谱法”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。