

附件 3

《水中  $^{14}\text{C}$  分析方法—湿法氧化法  
(征求意见稿)》编制说明

《水中  $^{14}\text{C}$  分析方法》编制组  
二〇一七年一月

# 目 录

1. 项目背景.....	16
1.1 任务来源.....	16
1.2 工作目标.....	16
1.3 工作过程.....	16
1.4 编制组.....	17
2. 标准制修订的必要性分析.....	17
2.1 环境中 $^{14}\text{C}$ 的辐射影响.....	17
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	17
2.3 水中 $^{14}\text{C}$ 分析方法的最新进展.....	18
3. 国内外相关分析方法调研.....	18
4. 标准制修订的基本原则和技术路线.....	19
5. 标准主要技术内容.....	19
5.1 研究目标和主要内容.....	19
5.2 标准适用范围.....	19
5.3 方法原理.....	20
5.4 试剂和材料.....	20
5.5 仪器和设备.....	20
5.6 样品.....	20
5.7 分析步骤.....	21
5.8 结果计算.....	21
5.9 实验结果.....	22
6. 方法验证.....	27
6.1 方法验证方案.....	27
6.2 方法验证结果及建议.....	28

# 《水中 $^{14}\text{C}$ 分析方法—湿法氧化法》编制说明

## 1. 项目背景

### a) 任务来源

本标准根据环境保护部国家环境保护标准制修订-2012 项目《水中  $^{14}\text{C}$  分析方法》的要求编制。

### b) 工作目标

- (1) 开展水中  $^{14}\text{C}$  分析方法的调研，编写相关调研报告，完成开题论证工作；
- (2) 确定水中  $^{14}\text{C}$  分析方法技术路线，进行相关的试验和方法验证工作；
- (3) 在调研、相关试验和方法验证基础上编写《水中  $^{14}\text{C}$  分析方法—湿法氧化法》标准的征求意见稿和编制说明，在公开征求意见的基础上，完成标准的送审稿和报批稿。

### c) 工作过程

2012 年 3 月接到任务后，环境保护部核与辐射安全中心成立了《水中  $^{14}\text{C}$  分析方法》编制组，中核核电运行管理有限公司作为项目合作单位共同完成标准的编制。

2012 年 5 月，环境保护部核与辐射安全中心在北京主持召开了《水中  $^{14}\text{C}$  分析方法》标准编制方案专家咨询会。会议认为，鉴于目前核电厂液态流出物中  $^{14}\text{C}$  分析方法已具备一定的基础，该标准宜以制定核电厂液态流出物中  $^{14}\text{C}$  分析方法标准为主，环境水体中  $^{14}\text{C}$  分析可参考使用；考虑到湿法氧化法和高温燃烧法两种方法均具有一定的基础和应用，标准编制组需进一步开展方法调研，确定技术路线；重视水中  $^{14}\text{C}$  分析方法的调研和实验验证工作。

2012 年 7 月，标准编制组赴秦山核电基地，与中核核电运行管理有限公司实验室相关技术人员就《水中  $^{14}\text{C}$  测量方法工作大纲》《水中  $^{14}\text{C}$  测量方法调研报告》以及《水中 TOC 的分析调研报告》进行讨论，并考察了湿法氧化法的实验装置和分析实验流程。

2012 年 8 月，标准编制组赴深圳大亚湾核电运营管理有限公司对大亚湾核电站液态流出物中  $^{14}\text{C}$  分析方法（高温燃烧法）的设备调试情况进行了调研。

2012 年 11 月，标准编制组人员赴苏州热工研究所对该所环境水中  $^{14}\text{C}$  分析方法的研究进展情况进行了调研和技术交流，并查看了实验室条件，考察了其作为实验验证单位的能力。

2012 年 12 月，标准编制组人员赴中国辐射防护研究院对该院环境水中  $^{14}\text{C}$  分析测量情况进行了调研和技术交流，并查看了实验室条件，考察了其作为实验验证单位的能力。

2013 年 4 月，环境保护部核与辐射安全中心在北京组织召开了标准初稿和实验验证工作方案的专家咨询会。参加会议的有来自中国辐射防护研究院、苏州热工研究院有限公司、江苏核电有限公司、大亚湾核电运营管理有限公司、中国疾病预防控制中心辐射安全所、北京市辐射安全技术中心、中国原子能科学研究院和中核核电运行管理有限公司的专家和代表。会议认为，本标准初稿内容较全面，湿法氧化法和高温燃烧法两种分析方法均适用于核设施液态流出物中  $^{14}\text{C}$  的测量，其中湿法氧化法对于环境水体中  $^{14}\text{C}$  分析也可参考使用；分析方法基本具备实验验证条件，建议将高温燃烧法和湿法氧化法分开描述；在标准文本中增加方法不确定度分析的内容；根据实验流程，在标准中进一步完善对

探测下限和探测效率的描述；在方法中增加对本底样品分析的描述。

2013年9月，标准编制组对国内主要核电厂及科研单位有关水中 $^{14}\text{C}$ 分析能力和采用的分析方法开展调研。调研情况表明，目前大多数单位采用湿法氧化法，具备开展湿法氧化法的实验验证条件；仅有大亚湾核电站对核电厂液态流出物中 $^{14}\text{C}$ 分析采用高温燃烧法，并且其他单位暂不具备开展高温燃烧法的实验能力。因此，水中 $^{14}\text{C}$ 分析方法的实验验证工作只能针对湿法氧化法开展。

2014年1月，环境保护部核与辐射安全中心在北京组织召开了标准实验验证实施讨论会。参加会议的有来自中国辐射防护研究院、苏州热工研究院有限公司、江苏核电有限公司、中国原子能科学研究院、北京市辐射安全技术中心和中核核电运行管理有限公司等单位的代表。会议研究确定了湿法氧化法的实验验证方案并现场发放了标准样品和验证样品。

2014年6月，北京市辐射安全技术中心和江苏核电有限公司因故退出方法验证工作，为了保证验证实验室的数量，标准编制组邀请福建宁德核电有限公司、福清核电有限公司、辽宁红沿河核电有限公司3家单位加入标准方法实验验证工作。

2014年9月，6家实验验证单位提交了初步验证报告，编制组对各家的数据进行了汇总分析。同月，环境保护部核与辐射安全中心在北京组织召开了《水中 $^{14}\text{C}$ 分析方法》实验验证结果讨论会。中核核电运行管理有限公司、中国辐射防护研究院、苏州热工研究院有限公司、福建宁德核电有限公司、福建福清核电有限公司和辽宁红沿河核电有限公司等6家实验验证单位的技术人员参加了会议。会议听取了6家验证单位对各自的实验情况的介绍和编制组对数据汇总分析的汇报，并就吸收效率、探测限的计算方法和精密度测试等实验流程中关键因素进行充分讨论，并达成共识。

2014年12月，在各实验验证单位的验证数据反馈的基础上，中核核电运行管理有限公司完成了水中 $^{14}\text{C}$ 方法验证报告。在此基础上，标准编制组完成了《水中 $^{14}\text{C}$ 分析方法》标准征求意见稿及编制说明。

#### d) 编制组

主编单位：环境保护部核与辐射安全中心

合作单位：中核核电运行管理有限公司

编制组组长：张爱玲

成员：李守平、刘新华、廖运璇、柳顺雷、王文海、方岚、商照荣

## 2. 标准制修订的必要性分析

### 2.1 环境中 $^{14}\text{C}$ 的辐射影响

尽管核燃料循环活动释放到环境中的放射性核素 $^{14}\text{C}$ 较少，但由于其半衰期（5730年）长，环境移动能力强，易通过食物链进入生物圈循环，因此开展水中 $^{14}\text{C}$ 的测量、掌握环境中 $^{14}\text{C}$ 的活度浓度水平对辐射环境影响评价有着十分重要的意义。

### 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2011年，环境保护部和国家质量监督检验检疫总局共同颁布了《核动力厂环境辐射防护规定》

(GB6249-2011) 和《核动力厂放射性液态流出物排放技术要求》(GB14587-2011)。GB6249-2011 规定了液态放射性流出物中  $^{14}\text{C}$  的排放控制值；GB 14587-2011 规定，核电厂在运行过程中，对于放射性液态流出物，应采样测量包括  $^{14}\text{C}$  在内的各种放射性核素的活度浓度。目前，国内尚无水中  $^{14}\text{C}$  分析的标准方法，因此，亟需制订本标准。

### 2.3 水中 $^{14}\text{C}$ 分析方法的最新进展

目前，大多数的科研生产单位利用 TOC 分析所采用的技术，即湿法加热（催化）氧化法或高温燃烧（催化）氧化法，将水中的无机碳和有机碳转化为二氧化碳，再将二氧化碳用碱液吸收后加入闪烁液中测量  $^{14}\text{C}$ 。目前我国大多数运行核电厂和从事辐射测量的主要科研院所均开展了水中  $^{14}\text{C}$  的分析和测量，湿法加热（催化）氧化法或高温燃烧（催化）氧化法两种方法均有采用，他们所拥有的实验条件和工作基础，使本次标准的编制具备了一定的基础条件和技术依据。

## 3. 国内外相关分析方法调研

### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法调研

目前，被国际组织或国内标准所认可的将水中有机碳氧化转化为二氧化碳的方法见下表 1。

表 1. 被国际组织或国内标准所认可氧化方法

氧化方法	标准
湿法氧化法	EPA 415.1、9060A、5310C；ASTM D2579；ISO 8245；AOAC973；USP643；GB/T 11446.8-1997；HJ/T104-2003；GB17378.4-2007
高温氧化法	EPA 415.1、9060A、5310C；ASTM D2579；ISO 8245；AOAC973；USP643；GB17378.4-2007；HJ/T91-2002；HJ/T104-2003；HJ501-2009
紫外线氧化法	USP643；ISO 8245
紫外加过硫酸盐氧化法	EPA 415.1、9060A、5310C；ASTM D2579；ISO 8245；AOAC973；USP643；
紫外加二氧化钛	GB/T 5750.7-2006

由此可见，同时被 ISO、EPA 和 ASTM 认可的氧化方法有：高温氧化法、加热的过硫酸盐氧化法和紫外加过硫酸盐氧化法等。其中，紫外线氧化的能力不是很强，仅可作为提高氧化能力的补充手段，而高温燃烧（催化）氧化或湿法加热（催化）氧化技术可以单独使用。

### 3.2 国内相关分析方法调研

开展水中  $^{14}\text{C}$  分析的国内实验室，采用的技术大多是湿法氧化或高温氧化技术氧化水中的有机碳，尤其是国内各运行核电厂的实验室全部采用了这两种技术。此外，有个别实验室采用了超临界水氧化技术，即以超临界水（温度  $>374^\circ\text{C}$ ，压力  $>22.1\text{MPa}$ ）为介质，利用在超临界条件下不存在气液界面传质阻力来提高反应速率，并与氧化剂在均相条件下使有机物彻底氧化为  $\text{CO}_2$  的新兴技术。这种新兴技术在尚未广泛使用的情况下暂不考虑列入本标准中。至于臭氧氧化法（或+双氧水+紫外）或  $\text{TiO}_2$  光催化氧化法（半导体催化氧化）的应用则相对更少。此外，我国的核行业标准《空气中  $^{14}\text{C}$  的取样与测定方法》(EJ/T1008-96) 规定了空气中  $^{14}\text{C}$  的测量方法。

## 4. 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

- (1) 技术成熟、方法准确可靠。
- (2) 具有普遍适用性，易于推广使用。
- (3) 方法的探测限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

### 4.2 标准制订的技术路线

湿法氧化法和高温燃烧法是目前市场上 TOC 仪器中的常用模式，也是被 ISO、EPA、ASTM、USP 等机构认可的方法。我国的相关标准《电子级水中总有机碳的测定方法》(GB/T 11446.8-1997)、《地表水和污水监测规范》(HJ/T91-2002)、《总有机碳水质自动分析仪技术要求》(HJ/T104-2003)、《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》(GB/T 5750.7-2006)、《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析》(GB17378.4-2007) 和《水质总有机碳的测定》(HJ501-2009) 则进一步确立了以上两种方法的法定地位。虽然紫外氧化、臭氧氧化、超临界水氧化和半导体(二氧化钛)催化氧化技术也在 TOC 分析仪中也得到一定程度的应用，但单独使用这些氧化技术而没有采用加热过硫酸盐氧化或高温燃烧氧化的 TOC 仪很少，特别是紫外线氧化方法虽然得到 USP 的认可，但实际应用中通常也是和其他氧化技术结合以提高氧化效率。此外，综合考虑到方法验证的需要，在首次制订国家标准《水中  $^{14}\text{C}$  分析方法》中，就湿法氧化法和高温燃烧法开展研究。

另一方面，由于无机碱和有机碱液吸收二氧化碳的方法得到广泛应用，因此本标准拟保留这两种二氧化碳转化方法。

根据标准编制组对国内主要核电厂及科研单位的实验室有关水中  $^{14}\text{C}$  分析能力和采用的分析方法的调研结果，目前国内大多数单位采用湿法氧化法，具备开展湿法氧化法的实验验证条件；仅有少数核电厂如大亚湾核电站对核电厂液态流出物中  $^{14}\text{C}$  分析采用高温燃烧法，其他单位暂不具备开展高温燃烧法的实验能力；因此，水中  $^{14}\text{C}$  分析方法的实验验证工作只能针对湿法氧化法开展，本标准内容只包括水中  $^{14}\text{C}$  分析方法-湿法氧化法。

## 5. 标准主要技术内容

### 5.1 研究目标和主要内容

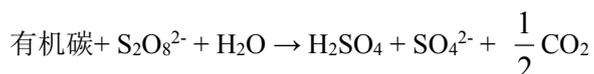
- (1) 确定所采用的技术路线对水中有机碳转化为二氧化碳的效率。
- (2) 确定所采用的技术路线对水中不同有机化合物的氧化效率。
- (3) 通过重复性和再现性实验，验证本标准方法的可靠性。
- (4) 用标准盲样品进行方法验证。
- (5) 探测限的计算。

### 5.2 标准适用范围

本方法的探测限是 1.0Bq/L，核电厂流出物中  $^{14}\text{C}$  的活度浓度水平约为  $10^1\text{Bq/L}$  数量级，所以本标准规定的分析方法适用于核电厂液态流出物中  $^{14}\text{C}$  的分析。环境水体中  $^{14}\text{C}$  的活度浓度水平约为  $10^{-3}\text{Bq/L}$  数量级，对于环境水体中的  $^{14}\text{C}$  分析可使用本标准规定的样品处理方法，通过加大样品处理量降低探测下限，因此可以参考使用。

### 5.3 方法原理

湿法氧化法，以过硫酸盐(如  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )等为氧化剂，在高温条件下的反应过程中，能将有机物质氧化生成  $\text{CO}_2$ 。氧化机理可用下面的反应式表示：



由于常温下过硫酸盐氧化能力不是很强，因此必须要通过加热，使有机物质在高温下充分氧化。

### 5.4 试剂和材料

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。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。这些试剂和材料均为实验室常用的试剂或较易采购的材料，包括：

氧化剂：100g/L 过硫酸钠溶液或 100g/L 高锰酸钾溶液；

酸溶液：5% V/V 磷酸或 4mol/L 的硫酸；

二氧化碳吸收剂：1mol/L 及 2mol/L 氢氧化钠溶液或有机碱；

$^{14}\text{C}$  系列淬灭标准源： $\text{CCl}_4$  作为淬灭剂；

$^{14}\text{C}$  标准： $^{14}\text{C}$  正十六烷；

闪烁液；

氯化铵： $\text{NH}_4\text{Cl}$ ；

氯化铵溶液：20% (M/V)；

乙醇： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ；

氯化钙饱和溶液： $\text{CaCl}_2$ ；

$^{14}\text{C}$  标准： $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ ；

高纯氧气：纯度 99.99%；

共燃物：不含  $^{14}\text{C}$ 。

### 5.5 仪器和设备

TOC 分析仪为市场上技术成熟，符合《水质 总有机碳的测定》(HJ501-2009)要求的仪器设备，样品处理性能可靠，通常可选用 TOC 分析仪作为样品制备装置，实验人员也可自行设计和安装满足性能和要求的实验装置。因此，本标准不专门指定特定的仪器和设备。

### 5.6 样品

考虑到塑料容器（尤其是新容器）可能会有有机碳溶入水中，在分析低活度浓度的  $^{14}\text{C}$  样品时为获得准确的分析结果，取样容器一定不能有机碳溶入样品中，因此所有的新塑料容器在使用前，应

注入干净的水放置几天，或在水中煮沸几小时。

玻璃容器在第一次使用前，应洗净后烘干。

根据《水质 总有机碳的测定》(HJ501-2009)第7节，为减少<sup>14</sup>C与空气中的二氧化碳交换，样品应采集保存在棕色玻璃瓶中并充满，不留顶空，且水样应在24h内测定。此外，在《水质-<sup>14</sup>C的测定-液闪计数法》(ISO8245-1999)中，也推荐使用玻璃瓶取样并充满，以减少水样中的<sup>14</sup>C与空气中的二氧化碳交换。

## 5.7 分析步骤

水中<sup>14</sup>C分析方法的主要步骤：

(1) 采用湿法氧化法将水中的有机碳转化为二氧化碳(无机碳则通过加酸在高温条件下转化为二氧化碳)；

(2) 用氮气将水中的二氧化碳吹出，并通过冷凝、过滤、干燥等不同的方式确保吹出的二氧化碳气体中不含水蒸气；

(3) 用无机碱液或有机碱吸收二氧化碳；无机碱为1mol/L氢氧化钠溶液，有机碱是较为高效的CO<sub>2</sub>吸收剂，市售的Carbo-Sorb®E、Optisorb“1”和Carbamate-1等均能与LSC闪烁液很好地相溶；

(4) 用碱液吸收二氧化碳后，可直接加闪烁液在低本底液体闪烁计数器上测量。

确定以上分析步骤的依据是：

- 测定空气中<sup>14</sup>C的方法已有现行有效的标准，各运行核电厂也早已开展烟囱<sup>14</sup>C的取样和分析，该方法是将空气中的无机碳和有机碳先转化为<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>，收集后用液闪计数器进行测定。因此只要将水中的<sup>14</sup>C转化为<sup>14</sup>CO<sub>2</sub>并吹出，则后续制样、测量步骤与测定空气中<sup>14</sup>C的方法一致；
- 湿法氧化法将水中的有机碳转化为二氧化碳是一种比较成熟的技术，符合《水质 总有机碳的测定》(HJ501-2009)要求的TOC分析仪可以直接应用，这也是目前在建和运行核电厂实验室测量水中<sup>14</sup>C的主要手段。

## 5.8 结果计算

计算水中<sup>14</sup>C的放射性活度浓度的公式为：

$$A = \frac{K \cdot V_1 \cdot (N_\lambda - N_b)}{V_3 \cdot V_\lambda \cdot \xi \cdot E_\lambda}$$

式中：A—待测水样的活度浓度，Bq/L；

K—单位换算系数，1000ml/L；

V<sub>1</sub>—二氧化碳吸收液总体积，ml；

V<sub>3</sub>—液闪计数瓶中所加样品的体积数，ml(本标准推荐8ml)；

N<sub>λ</sub>—待测试样的计数率，CPS；

N<sub>b</sub>—本底试样的计数率，CPS；

E<sub>λ</sub>—淬灭校正过的样品探测效率，%；

ξ—转化-吸收联合效率；

V<sub>λ</sub>—制备待测试样所用样品的体积，ml。

## 5.9 实验结果

### 5.9.1 湿法氧化对不同有机化合物的氧化试验结果

表 2. 湿法氧化对不同有机化合物的氧化试验

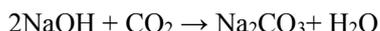
化合物	约定值 (ppm C)	实测值 (ppm C)	回收率 (%)
葡萄糖 (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O)	1.022	1.024	100.2
三羧酸 (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> )	1.067	1.096	102.7
谷氨酸 (HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH)	1.067	1.052	98.6
尼克酸 (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NCOOH)	1.098	1.073	97.8
酒石酸 (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )	1.098	1.093	99.5
乙二醇	1.098	1.079	98.3
蔗糖 (C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> )	1.065	1.065	100.0
碳醛 (C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S)	0.423	0.417	98.6
正十六烷 <sup>14</sup> C 标准源	18.17(Bq)	17.98(Bq) <sup>1</sup>	98.95

### 5.9.2 氢氧化钠吸收液淬灭校正实验

氢氧化钠是一种很强的化学淬灭剂，在液闪测量中必须考虑淬灭校正。因此，氢氧化钠浓度的选择应在吸收效率和淬灭之间加以平衡。

按照《空气中 <sup>14</sup>C 的取样与测定方法》(EJ/T1008-96)，作为吸收液的氢氧化钠浓度为 2mol/L，因此本标准中的碳酸钙沉淀法的氢氧化钠吸收液浓度也为 2mol/L。然而，考虑到用 1mol/L 的氢氧化钠吸收液在捕集效率接近 70% 的情况下，淬灭校正简单易行，因此本标准也推荐使用 1mol/L 氢氧化钠溶液作为吸收液。

为准确获取淬灭校正系数，制备了两套标准系列的淬灭源分别模拟 2mol/L 和 1mol/L 的 NaOH 溶液吸收 CO<sub>2</sub> 的情况，即根据以下化学反应式：



用 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 按不同的比例进行混合以模拟真实的样品组成，然后加入活度相同的标准源与闪烁液、无离子水进行配比。此外还必须用相同活度的标准源制备一个无淬灭样品，以便进行校正计算。

表 3 是进行样品模拟的有关参数和测量结果。其中编号 000 为无淬灭样品，编号 101~111 为 1mol/L 系列的淬灭标准源，编号 201~211 为 2mol/L 系列的淬灭标准源，对全部净计数率归一化后即可得到淬灭校正系数。图 1 和图 2 分别是 1mol/L 系列和 2mol/L 系列淬灭标准源谱图，很明显 1mol/L 系列的谱图几乎相互重合，而 2mol/L 系列的谱图差异明显。从图 3、图 4 的效率拟合曲线可以看出：2mol/L 系列的标准淬灭系数相对于 NaOH 浓度按二次多项式拟合，结果在+5% 误差范围内符合；1mol/L 系列的标准淬灭系数相对于 NaOH 浓度按直线拟合，结果在+2% 误差范围内符合，且基本为一常数。因此，相比 2 mol/L 系列，将样品制备成 1mol/L 系列，既简单又准确，由校正系数引入的误差将不大于 2%。

<sup>1</sup> 通过测定反应后剩余残液活度而得的推定值

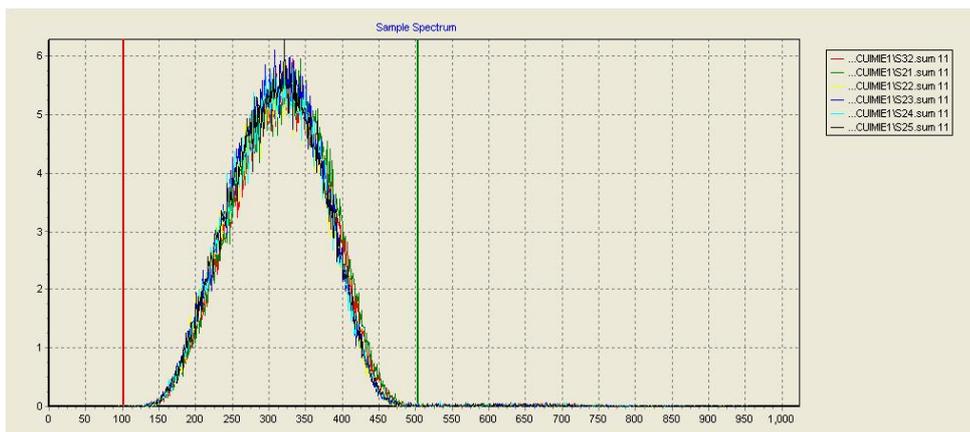


图 1 1 mol/L 系列淬灭标准源谱

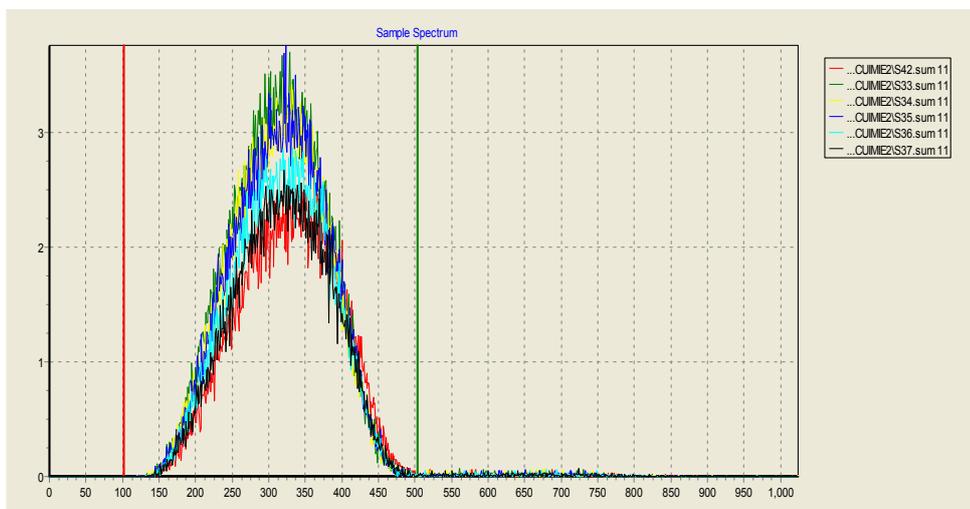


图 2 2 mol/L 系列淬灭标准源谱

表 3. 模拟样品有关参数和测量结果

编号	NaOH(MOL/L)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (MOL/L)	净计数率	标准源 (g)	校正后计数率	归一化计数率
000	0.000	0.00	678.627	0.9940	682.723	1.000
101	1.00	0.00	632.471	0.9918	637.700	0.934
102	0.90	0.05	652.705	0.9926	657.571	0.963
103	0.80	0.10	630.429	0.9904	636.540	0.932
104	0.70	0.15	640.392	0.9914	645.948	0.946
105	0.60	0.20	637.846	0.9927	642.536	0.941
106	0.50	0.25	641.322	0.9891	648.389	0.950
107	0.40	0.30	629.725	0.9937	633.717	0.928
108	0.30	0.35	628.988	0.9948	632.276	0.926
109	0.20	0.40	645.574	0.9942	649.340	0.951
110	0.10	0.45	630.455	0.9931	634.835	0.930
111	0.00	0.50	650.740	0.9939	654.733	0.959
201	2.00	0.00	400.555	0.9939	403.013	0.590
202	1.80	0.10	376.438	0.9938	378.787	0.555
204	1.40	0.30	335.980	0.9925	338.519	0.496
205	1.20	0.40	310.919	0.9950	312.482	0.458
206	1.00	0.50	286.009	0.9938	287.793	0.422
207	0.80	0.60	286.221	0.9935	288.094	0.422
208	0.60	0.70	282.423	0.9930	284.413	0.417
209	0.40	0.80	291.082	0.9912	293.666	0.430
210	0.20	0.90	314.897	0.9934	316.989	0.464
211	0.00	1.00	324.350	0.9923	326.867	0.479

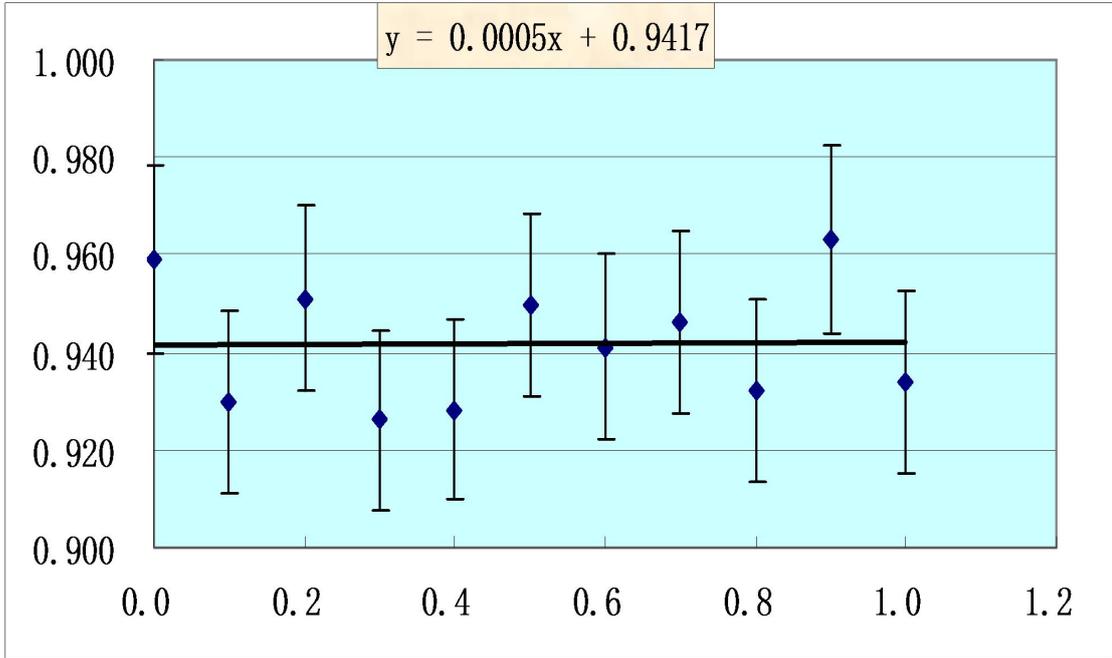


图 3 1mol/L 系列的标准淬灭曲线 (2%误差线)

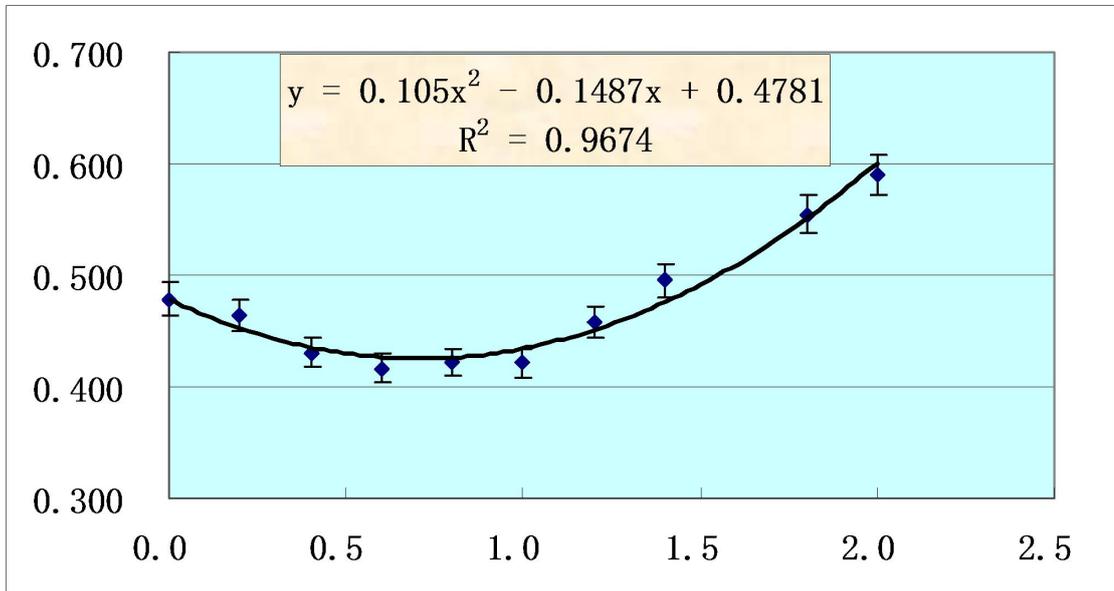


图 4 2mol/L 系列的标准淬灭曲线 (5%误差线)

### 5.9.3 湿法氧化法的重复性实验结果

湿法氧化法的重复性实验结果见表 4。

表 4 重复性实验结果

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
测量结果 (Bq)	15.03	15.94	16.03	15.51	15.2	17.96	16.03	15.29	16.31
与平均值的偏差	-7.00%	-1.37%	-0.81%	-4.03%	-5.95%	11.13%	-0.81%	-5.39%	0.92%
序号	10	11	12	13	14	15	16	17	18
测量结果 (Bq)	17.71	15.95	15.78	14.81	17.8	14.73	15.61	17.88	17.34
与平均值的偏差	9.58%	-1.31%	-2.36%	-8.36%	10.14%	-8.86%	-3.41%	10.63%	7.29%
平均值	16.16 Bq								
实验标准偏差	1.10Bq (6.80%)								

5.9.4 用已知活度浓度盲样进行试验的结果。

盲样活度浓度分别为 1.00Bq/ml 和 0.50Bq/ml，结果见表 5。

表 5 盲样验证结果

编号		标准盲样品 (Bq/mL)	实际测量结果 (Bq/mL)	实验误差
平行样 1	1	1.00	1.027	2.7%
	2	1.00	0.953	-4.7%
平行样 2	3	0.50	0.482	-3.6%
	4	0.50	0.536	7.2%

5.9.5 探测限

根据以下公式计算液态样品中  $^{14}\text{C}$  的探测限 (1mol/L 氢氧化钠吸收液吸收):

$$LLD \approx \frac{2K \sqrt{(2n_b \cdot T)}}{\eta \cdot \varepsilon \cdot 60 \cdot T \cdot E \cdot \kappa \cdot V} = 0.822 \text{ (Bq/L)}$$

式中，LLD：探测限 (Bq/L)

K：置信系数(1.96，即 95%的置信度)

$n_b$ ：本底计数率 (3.95CPM)

T：样品测量时间 (90Min)

$\eta$ ：二氧化碳转化率(0.938)

$\epsilon$ :二氧化碳捕集效率(0.673)

E: 探测效率(0.66)

$\kappa$ : 淬灭系数(0.942)

V: 进样样品体积(0.06L)

如用 Carbo-Sorb®E 作为吸收液, 则在测量时间和进样体积不变的情况下, 探测限为:  $LLD \approx 0.440$  (Bq/L)。其中, 二氧化碳捕集效率接近 100%; 样品探测效率为 78.9% (考虑淬灭)。

如进一步增加样品体积到 0.3L, 增加测量时间到 360min, 则探测限为:  $LLD \approx 0.044$  (Bq/L)。

## 6. 方法验证

### 6.1 方法验证方案

2014 年, 环境保护部核与辐射安全中心组织各实验验证单位实施了“水中 C-14 分析方法”标准的实验验证工作。参加此次标准实验验证工作的单位有: 中国辐射防护研究院、苏州热工研究院有限公司、福建宁德核电有限公司、福建福清核电有限公司、辽宁红沿河核电有限公司和中核核电运行管理有限公司(秦一厂)。各家实验单位的实验设备详细信息见表 6。

表 6 验证单位实验设备情况一览表

编号	实验验证单位	主要反应装置及测量仪器
1	福建宁德核电有限公司	TOC1030 碳分析仪、Tri-Carb 3180TR/SL
2	中国辐射防护研究院	实验室反应器皿搭建、Tri-Carb 3170TR/SL 液闪谱仪
3	辽宁红沿河核电有限公司	TOC1030 碳分析仪、1220 液闪谱仪
4	中核核电运行管理有限公司(秦一厂)	TOC1030 碳分析仪、1220 液闪谱仪
5	苏州热工研究院有限公司	实验室反应器皿搭建、1220 液闪谱仪
6	福建福清核电有限公司	TOC1030 碳分析仪、TC3180 液闪谱仪

本次实验验证工作由环境保护部核与辐射安全中心负责组织, 召开了实验验证方案专家咨询会, 对方案进行讨论; 选取实验验证单位; 组织实验验证期间的讨论会和验证结果讨论会。该标准的实验验证标准物质由中核核电运行管理有限公司(秦二厂)提供, 根据合同要求, 中核核电运行管理有限公司根据各家实验验证单位的实验报告, 编制了实验验证报告。

本次实验验证分别以  $10^1$ Bq/L 量级、 $10^2$ Bq/L 量级和  $10^3$ Bq/L 量级水平的  $^{14}\text{C}$  标准溶液为样品, 根据标准草案所示的方法, 从方法的探测限、精密度及准确度(标准物质和实验样品加标测试)方面进行验证, 主要对该方法的探测限水平、可操作性(包括重复性与再现性)以及  $^{14}\text{C}$  回收率等方面进行验证(详见实验验证报告)。

## 6.2 方法验证结果及建议

表 7 给出了本次实验验证三个不同活度浓度水平的验证结果。

表 7 水中 C-14 方法的验证数据表

活度水平	10 <sup>1</sup> Bq/L 量级	10 <sup>2</sup> Bq/L 量级	10 <sup>3</sup> Bq/L 量级
探测限	0.97Bq/L		
重复性限	2.98	15.91	68.04
再现性限	3.22	25.95	195.55
相对误差最终值	-3.28	-3.47	-1.15
加标回收率最终值	68.09%		

从表 7 可以看出：各家实验验证单位测试的探测限平均值为 0.97Bq/L，本标准满足核设施流出物中 <sup>14</sup>C 的分析要求；活度浓度为 14.2Bq/L<sup>14</sup>C 水样，重复性限为 2.98Bq/L，再现性限为 3.22Bq/L。活度浓度为 142.9Bq/L<sup>14</sup>C 水样，重复性限为 15.91Bq/L，再现性限为 25.95Bq/L。活度浓度为 1226.8Bq/L<sup>14</sup>C 水样，重复性限为 68.04Bq/L，再现性限为 195.55Bq/L。活度浓度分别为 10<sup>1</sup>Bq/L、10<sup>2</sup>Bq/L 和 10<sup>3</sup>Bq/L 量级时，各实验室试验数据的总平均值与参考值的相对误差均不超过 3.5%；样品加标测试的回收率基本都在 60%以上，各实验室回收率也是相对稳定的。

通过本次验证，根据实验中出现的实际问题，对本方法提出的意见有：

(1) 建议标准中明确一下吸收瓶系统形式，对于吸收瓶规格大小、吸收瓶级数，吸收瓶是否应采取相应密封措施等方面考虑，并建议该标准对之进一步规范。

(2) 据国内外文献，Ag-在湿氧化中具有催化作用，为进一步增大湿氧化的反应性，降低反应时间，可考虑在反应中添加适量的硫酸银溶液。

上述意见均在标准征求意见稿文本中进行了规定。