

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1383—2024

环境空气 水蒸气中氚的测定 分子筛吸附采样法

Determination of tritium in water vapor in atmosphere—The collecting method by adsorption sampling with molecular sieve

本电子版为正式标准文件，由生态环境部标准研究所审校排版。

2024-12-20 发布

2025-02-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 术语和定义	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品采集	2
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	4
10 准确度	5
11 质量控制	5
12 废物处理	6
附录 A（规范性附录） 采样-解吸效率测试方法	7
附录 B（规范性附录） 采样体积确定方法	8
附录 C（资料性附录） 不确定度	9
附录 D（资料性附录） 采样记录表	10
附录 E（资料性附录） 关于样品采集的有关说明	11

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》，规范环境空气水蒸气中氡的测定工作，制定本标准。

本标准规定了辐射环境监测工作中，用分子筛吸附采集环境空气中的水蒸气，液体闪烁计数器测定氡的活度浓度的方法。

本标准的附录 A、附录 B 为规范性附录，附录 C、附录 D 和附录 E 为资料性附录。

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。

本标准起草单位：山东省核与辐射安全监测中心。

本标准验证单位：辽宁省核与辐射安全监测中心、安徽省辐射环境监督站、广西壮族自治区辐射环境监督管理站、甘肃省核与辐射安全中心、山东核电有限公司、苏州热工研究院有限公司。

本标准由生态环境部 2024 年 12 月 20 日批准。

本标准自 2025 年 2 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部负责解释。



环境空气 水蒸气中氚的测定 分子筛吸附采样法

警告：高锰酸钾具有强氧化性，闪烁液具有易燃性、低毒性，皮肤接触液氮可致冻伤，使用时应按规定做好防护。

1 适用范围

本标准规定了用分子筛吸附采集环境空气中的水蒸气，液体闪烁计数器（以下简称“液闪”）测定氚的活度浓度的方法。

本标准适用于环境温度不低于-20℃，绝对湿度不低于0.2g/m³的环境空气水蒸气中氚的测定。

本方法的探测下限取决于采样环境温度与相对湿度、采样效率、液闪探测效率、液闪本底、测量时间等。典型采样条件（采样气温20℃、相对湿度50%）下，探测下限可达0.02Bq/m³。

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。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注明日期的引用标准，其最新有效版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB/T 10259 液体闪烁计数器
HJ 61 辐射环境监测技术规范
HJ 1126 水中氚的分析方法

3 方法原理

用空气泵抽取一定体积的空气，通过装有3A分子筛的吸收瓶，空气中的水蒸气被3A分子筛捕集；再把捕集的水蒸气通过高温负压解吸为液态水，经蒸馏后用液闪测量氚的活度浓度，最后计算出环境空气水蒸气中氚的活度浓度。

4 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

4.1

水蒸气中氚 tritium in water vapor

环境空气水蒸气中氚，存在形式通常为氚化水（HTO）。

4.2

3A 分子筛 3A molecular sieve

一种碱金属硅铝酸盐，有效孔径约为3 Å（1 Å=10⁻¹⁰米，即0.1纳米），主要用于吸附水蒸气。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为蒸馏水或同等纯度去离子水。

- 5.1 高锰酸钾 (KMnO₄)。
- 5.2 3A 分子筛,球形,直径约 3 mm,吸水率 >20%。
- 5.3 高纯氮气,纯度 ≥99.999%。
- 5.4 滤膜,总悬浮颗粒物 (TSP) 截留效率 >95%、低吸水性。
- 5.5 闪烁液,由闪烁体和溶剂按一定比例配制,或选用合适的商用闪烁液。
- 5.6 氡标准溶液,采用有证标准物质,不确定度 ≤3%,活度浓度推荐 0.5 Bq/g~10.0 Bq/g。
- 5.7 本底水,氡计数率尽量低的水,通常采用与外界交换较少的深井水或冰川水等。
- 5.8 液氮。
- 5.9 沸石。

6 仪器和设备

- 6.1 流量计,瞬时流量量程 1.0 L/min~30.0 L/min,累计流量量程 1.0 m³~300 m³,累计流量分辨率 < 0.001 m³,流量误差 ≤2%,具备自动换算标况累计流量功能。
- 6.2 温湿度计,温度量程 -40 °C~50 °C,精度 ±0.5 °C;相对湿度量程 2%~100%,精度 ±3%。
- 6.3 空气泵,抽气速度 ≥50 L/min,进气口外径约 0.8 cm。
- 6.4 流量调节阀,进、出气口外径约 0.8 cm。
- 6.5 液闪,本底计数率、探测效率、24 h 不稳定性满足 GB/T 10259-2013 I 级要求。
- 6.6 电加热套,100 °C~500 °C 可调。
- 6.7 真空泵,压强 <-75 kPa,压强数值可读取。
- 6.8 电导率仪,测量范围 1.0 μS/cm~1.0 mS/cm,基本误差 ≤±1%。
- 6.9 分析天平,感量 0.01 g,量程大于 5kg。
- 6.10 分析天平,感量 0.1 mg,量程大于 100g。
- 6.11 计数瓶,聚四氟乙烯、聚乙烯材质、低钾玻璃瓶,通常为 20 ml。
- 6.12 石英玻璃瓶,容积约 1 L,内径约 10 cm,进气管口距底部约 1 cm,耐受 600 °C,石英磨口塞。
- 6.13 冷凝收集器,内径约 6 cm,长约 30 cm,进气管短,出气管长且出口距底部约 6 cm。
- 6.14 冷冻收集器,内径约 6 cm,长约 30 cm,进气管短,出气管长且出口距底部约 6 cm,耐受 -200 °C。
- 6.15 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品采集

7.1 分子筛的预处理

- 7.1.1 取约 0.8 kg 3A 分子筛 (5.2),装入石英玻璃瓶 (6.12) 中,将装有 3A 分子筛的石英玻璃瓶组装到解吸装置上 (见图 1)。
- 7.1.2 依次启动解吸装置的真空泵、加热套,分别调节流量调节阀和加热套,使压强保持 -99 kPa~-75 kPa,温度约为 450 °C,预处理 4 h。
- 7.1.3 关闭解吸装置的加热套、真空泵,取下冷凝收集器、冷冻收集器,待装有 3A 分子筛的石英玻璃瓶冷却到室温后密封备用。

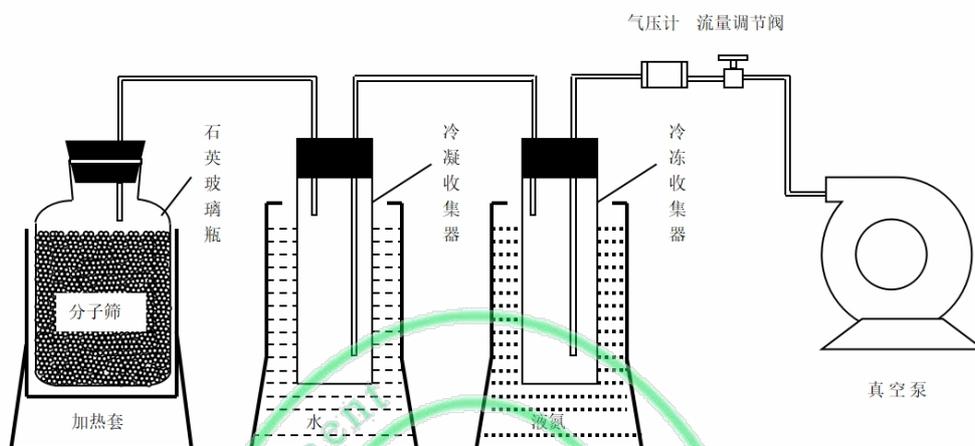


图1 解吸装置示意图

7.2 采样

7.2.1 取2个装有3A分子筛的石英玻璃瓶(7.1.3),按采样装置示意图(见图2)组装采样装置,检验采样装置的流量计及气密性(见附录E.1)。

7.2.2 启动采样装置的空气泵(6.3),调节流量调节阀(6.4),使流量稳定在1 L/min~25 L/min,采集足够量样品(采样体积确定见附录B)后停止采样。

7.2.3 从采样装置上取下装有3A分子筛的石英玻璃瓶,密封后运回实验室解吸。并记录累积采集空气体积流量 V 。

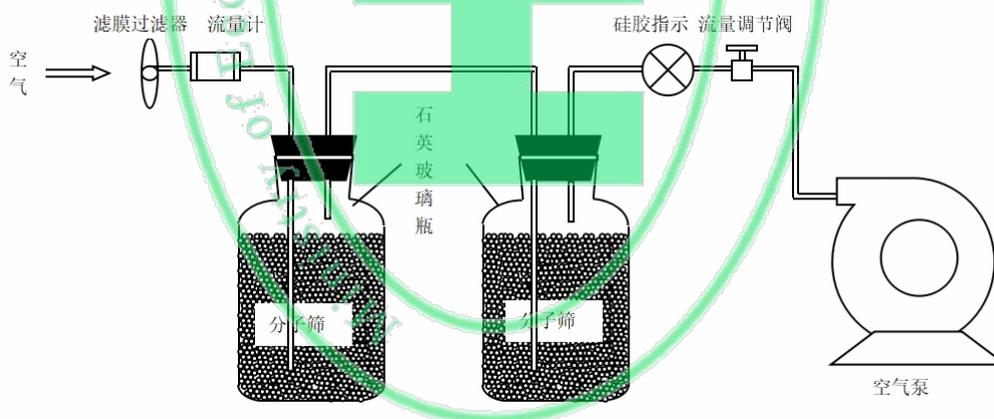


图2 采样装置示意图

7.3 解吸

7.3.1 取采样后装有3A分子筛的石英玻璃瓶(7.2.3),组装到解吸装置上(见图1),按7.1.2、7.1.3的步骤解吸4 h。

7.3.2 收集冷凝收集器、冷冻收集器等装置中的液态水,装入已知重量的玻璃瓶中。

7.3.3 将2个装有3A分子筛的石英玻璃瓶(7.2.3)解吸出的液态水装入同一个玻璃瓶中,用分析天平(6.9)称量并计算得出采集液态水质量 M 。然后将装有液态水的玻璃瓶密封保存,并尽快分析。

8 分析步骤

8.1 样品制备

8.1.1 取收集的液态水样品（7.3.3）于圆底烧瓶中，按照每 50 g 样品约 0.1 g 高锰酸钾（5.1）的比例加入高锰酸钾，加入少量沸石（5.9）后蒸馏，收集足量中段且电导率 $\leq 10 \mu\text{S/cm}$ 的馏出液为待测试样。

8.1.2 取本底水（5.7），按 8.1.1 所述流程蒸馏制备本底试样。

8.1.3 用分析天平（6.10）称取一定量氡标准溶液（5.6）至容量瓶中，用蒸馏过的本底水（8.1.2）稀释制备标准试样（标准试样用于液闪效率刻度测量的总计数通常不少于 1000）。

8.1.4 用分析天平（6.9）称量相同质量的待测试样、本底试样、标准试样于 3 个计数瓶中，加入一定量闪烁液（5.5），震荡摇匀待测。

8.2 测量

样品测量按照 HJ 1126-2020 的 8.5 条款，避光 2h~24h 后，用液闪测量。

9 结果计算与表示

9.1 液闪探测效率计算

$$E = \frac{N_s - N_b}{60 \times C_s \times m_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中： E ——液闪探测效率，%；

N_s ——标准试样计数率， min^{-1} ；

N_b ——本底试样计数率， min^{-1} ；

60——秒分转换系数， s/min ；

C_s ——标准试样活度浓度， Bq/g ；

m_s ——标准试样质量， g 。

9.2 环境空气水蒸气中氡活度浓度计算

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

式中： C ——环境空气水蒸气中氡活度浓度， Bq/m^3 ；

N_c ——待测试样计数率， min^{-1} ；

N_b ——本底试样计数率， min^{-1} ；

M ——采集液态水质量， g ；

60——秒分转换系数， s/min ；

E ——液闪探测效率，%；

m ——待测试样的质量， g ；

e ——采样-解吸效率（附录 A），%；

V ——采集空气的标况体积， m^3 。

9.3 探测下限计算

$$MDC = \frac{2\sqrt{2} \times K \times \sqrt{N_b/t_b} \times M}{60 \times E \times m \times e \times V} \dots\dots\dots (3)$$

式中： MDC ——环境空气水蒸气中氡活度浓度的探测下限， Bq/m^3 ；
 K ——扩展因子，根据 HJ61，考虑 $\alpha=\beta=0.05$ ，即 $K=K_\alpha=K_\beta=1.645$ ；
 N_b ——本底试样计数率， min^{-1} ；
 t_b ——本底试样测量时间（与待测试样测量时间相同）， min ；
 M ——采集液态水质量， g ；
 60 ——秒分转换系数， s/min ；
 E ——液闪探测效率， $\%$ ；
 m ——待测试样的质量， g ；
 e ——采样-解吸效率（附录 A）， $\%$ ；
 V ——采集空气的标况体积， m^3 。

9.4 结果表示

测量结果小于探测下限时，结果用 $<MDC$ 表示；测量结果大于探测下限时，结果用 $C \pm U$ 表示。其中， C 为根据 9.2 计算的活度浓度值， U 为根据附录 C 计算的扩展不确定度。测量结果一般保留 2~3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 个实验室分别对环境空气水蒸气中氡活度浓度约为 $0.18 Bq/m^3$ ， $0.88 Bq/m^3$ ， $3.41 Bq/m^3$ 的样品分析测试：

实验室内相对标准偏差分别为：6.3%~10.1%，6.4%~8.7%，6.9%~7.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：13.5%，8.0%，4.5%；

重复性限分别为： $0.04 Bq/m^3$ ， $0.18 Bq/m^3$ ， $0.70 Bq/m^3$ ；

再现性限分别为： $0.08 Bq/m^3$ ， $0.26 Bq/m^3$ ， $0.77 Bq/m^3$ 。

10.2 正确度

6 个实验室分别对已知环境空气水蒸气中氡活度浓度为 $0.23 Bq/m^3$ ， $0.74 Bq/m^3$ ， $1.84 Bq/m^3$ 的样品分析测试：

相对误差分别为：0.4%~6.6%，1.9%~5.6%，1.6%~8.7%；

相对误差最终值分别为： $3.5\% \pm 5.0\%$ ， $4.2\% \pm 2.8\%$ ， $4.9\% \pm 4.6\%$ 。

11 质量控制

11.1 仪器设备

流量计、液闪、分析天平等仪器设备均应定期进行检定/校准，液闪还要参照 HJ61 要求开展长期可

HJ 1383—2024

靠性和泊松分布检验。

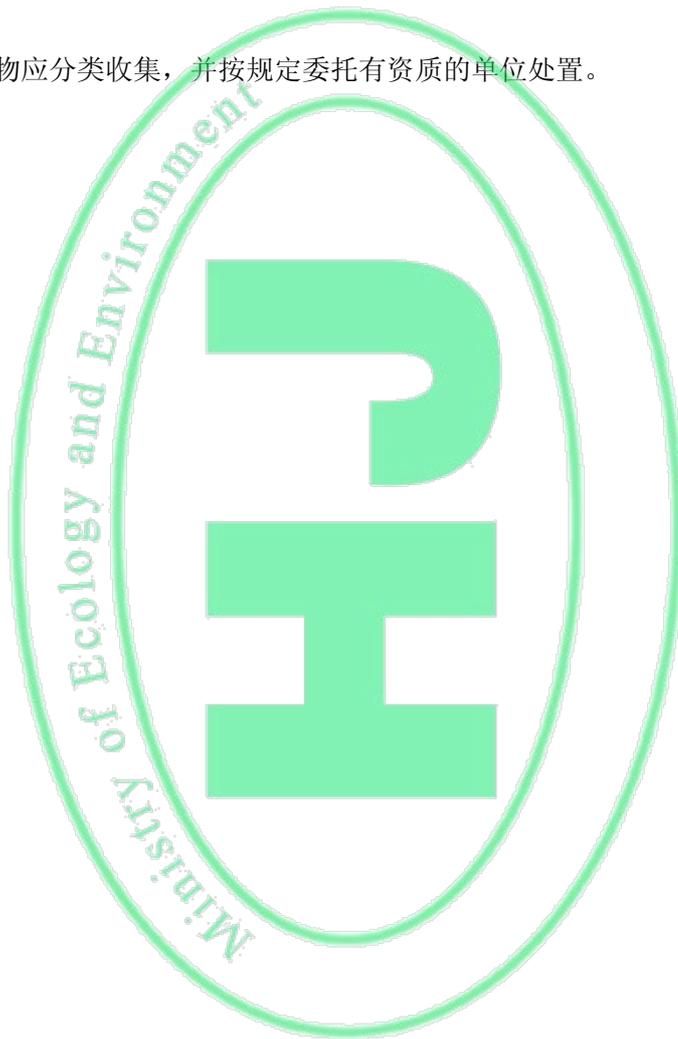
采样前应对采样装置流量计及气密性进行检验。

11.2 样品分析

样品分析过程的质量控制通过质量控制样品实施，其中平行样相对偏差 $\leq 30\%$ ，加标回收率控制在 $80\% \sim 120\%$ 。

12 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，并按规定委托有资质的单位处置。



附 录 A
(规范性附录)
采样-解吸效率测试方法

按图 A.1 组装模拟气体制备装置，准确称取 200.00g 纯净水于鼓泡器中，打开高纯氮气气源，调节流量调节阀，使流速约为 10 L/min，制备模拟气体。

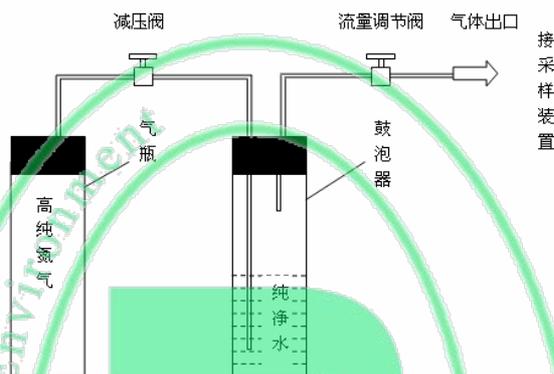


图 A.1 模拟气体制备装置示意图

将制备的模拟气体接入采样装置模拟采样，按步骤 7.2、7.3 采样、解吸，制得不少于 20.00 g 液态水。计算收集到液态水 M_1 与鼓泡器中损失水 M_0 的质量百分比为采样-解吸效率，见公式 (A.1)。

$$e = \frac{M_1}{M_0} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中： e ——采样-解吸效率，%；

M_1 ——收集到液态水的质量，g；

M_0 ——鼓泡器中损失水的质量，g。

更换 3A 分子筛、采样装置、解吸装置时均应进行采样-解吸效率测试，通常应重复测试 6 次以上，以其平均值为采样-解吸效率。

附录 B
(规范性附录)
采样体积确定方法

根据公式 (B.1) 估算采样体积。

$$V_i = \frac{m_i}{\rho \times H} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中： V_i ——估算采样体积， m^3 ；

m_i ——样品分析所需液态水样品的质量（一般 $\geq 50g$ ）， g ；

ρ ——采样期间气温预估值对应的空气水蒸气饱和密度（见表 B.1）， g/m^3 ；

H ——采样期间空气相对湿度预估值， $\%$ 。

表 B.1 不同温度水蒸气饱和密度表

气温 (°C)	饱和密度 (g/m ³)	气温 (°C)	饱和密度 (g/m ³)
-40	0.10	5	6.76
-35	0.17	10	9.40
-30	0.28	15	12.84
-25	0.46	20	17.35
-20	0.77	25	23.05
-15	1.23	30	30.53
-10	1.93	35	39.70
-5	2.98	40	51.20
0	4.86		

注：建议用内插法计算未列举气温预估值对应的饱和密度。

附 录 C
(资料性附录)
不 确 定 度

该方法不确定度分量主要包括仪器测量样品计数率不确定度 u_1 、仪器效率刻度不确定度 u_2 、采样不确定度 u_3 等。

测量样品计数率不确定度 u_1 ，按公式 (C.1) 计算。

$$u_1 = \frac{\sqrt{\frac{N_c + N_b}{t_c} + \frac{N_b}{t_b}}}{N_c - N_b} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中： N_c ——待测试样计数率， min^{-1} ；

N_b ——本底试样计数率， min^{-1} ；

t_c ——待测试样测量时间， min ；

t_b ——本底试样测量时间， min ；

仪器效率刻度不确定度 u_2 ，按公式 (C.2) 计算。

$$u_2 = \sqrt{u_{21}^2 + u_{22}^2} \dots\dots\dots (C.2)$$

式中： u_{21} ——测量标准试样计数不确定度，参考公式 (C.1) 计算；

u_{22} ——氡标准溶液的标准不确定度。

采样不确定度 u_3 ，按公式 (C.3) 计算。

$$u_3 = \sqrt{u_{31}^2 + u_{32}^2} \dots\dots\dots (C.3)$$

式中： u_{31} ——采样-解吸效率刻度时多次测量的标准偏差；

u_{32} ——流量计检定/校准的标准不确定度。

合成标准不确定度 u 按公式 (C.4) 计算。

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} \dots\dots\dots (C.4)$$

扩展不确定度 U 按公式 (C.5) 计算。

$$U = k \times u \dots\dots\dots (C.5)$$

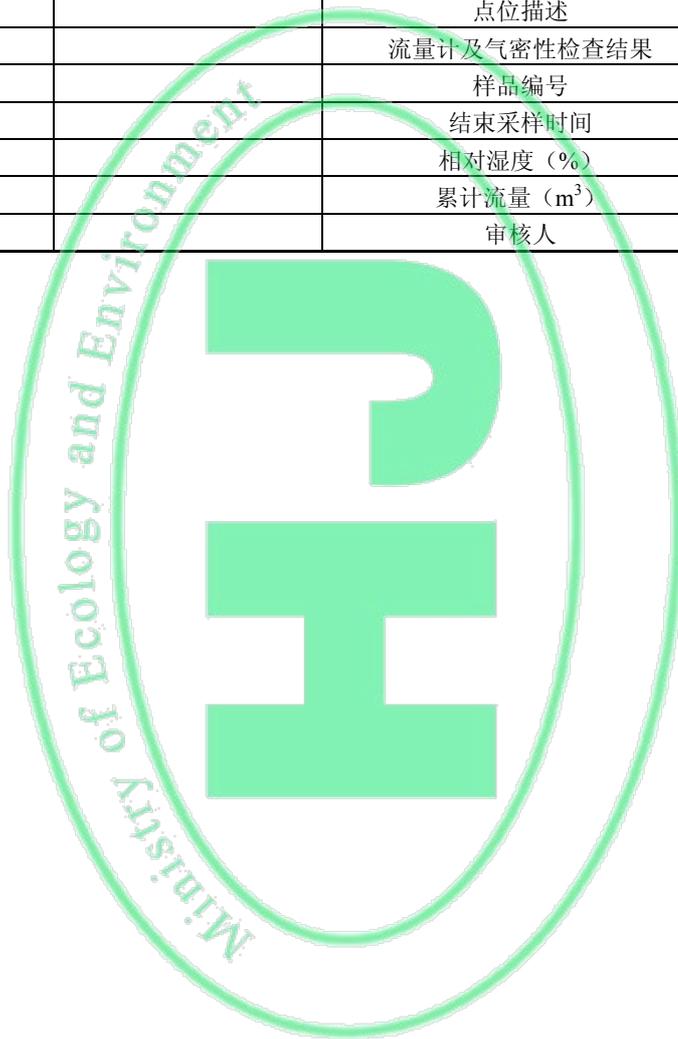
式中： U ——扩展不确定度；

k ——包含因子，一般取 2，相应的置信度约为 95%。

附录 D
(资料性附录)
采样记录表

样品采集记录

采样日期		采样地点	
天气情况		点位描述	
流量计型号、编号		流量计及气密性检查结果	
采样瓶数量、编号		样品编号	
开始采样时间		结束采样时间	
气温 (°C)		相对湿度 (%)	
瞬时流量 (m ³ /min)		累计流量 (m ³)	
采样人		审核人	



附录 E

(资料性附录)

关于样品采集的有关说明

- E.1 采样装置流量计及气密性检验方法：在图 2 最后一个石英玻璃瓶后串联安装一个已检定/校准的流量计，累积采集约 0.1 m³ 空气，若两个流量计累积流量相对偏差 ≤4%，则通过流量计及气密性检查，否则需检查采样装置流量计和采样装置气密性，直至满足要求后开始采样。可用流量校准仪现场校准、检验流量计。
- E.2 因不同地域温湿度差异较大，采样流量应根据附录 B 估算的采样体积与采样计划的时长相除得出，且在 1 L/min~25 L/min 范围内设置；采样过程中气温、相对湿度与气温预估值、相对湿度预估值变化较大时，应及时调整采样体积，避免分子筛过饱和和采样。采样装置中的硅胶用于指示分子筛采样是否过饱和，若硅胶变色，则分子筛过饱和，需重新采样。
- E.3 解吸装置冷凝收集器周围水的温度控制范围为 0 °C~5 °C。
- E.4 若采集液态水样品量较少，电导率 ≤10 μS/cm，可不蒸馏直接测量，但须注意淬灭情况。如需淬灭校正，参考 HJ 1126-2020 中附录 D 要求制作淬灭校正曲线并校正。
- E.5 根据监测目的不同，可参照 HJ 1126-2020 中 8.2 要求，增加电解浓集步骤，满足更低探测下限的要求；可通过增加串联吸收瓶的方式增大采样量，满足电解浓集所需液态样品的量。
- E.6 参考 HJ 1126-2020 中 8.3.1 要求确定试样与闪烁液配比及待测试样量，本底试样、标准试样、待测试样与闪烁液的配比应一致。
- E.7 若 3A 分子筛吸水能力未明显下降（上次采样时未出现过饱和等情况），可循环多次使用，但采集过高活度浓度样品的 3A 分子筛不建议循环使用。
- E.8 可使用不具备自动换算标况累计流量功能的流量计，但需将累积流量体积换算为标况体积。
- E.9 经分子筛干燥后的空气含水量一般可小于 10⁻⁶g/m³，理论上可以采集 -40 °C~-20 °C 环境温度下空气中的水蒸气用于氟化水的测量，但需根据空气的绝对湿度延长采样时间。