

生活饮用水中总α和总β放射性厚源测定法的验证研究

单冬梅

泰州市水务有限公司 江苏 泰州 225300

摘要：依据《生活饮用水标准检验方法》（GB/T 5750.13-2023），本研究系统验证了厚源法测定生活饮用水中总α、总β放射性的方法性能。通过优化样品前处理（蒸发浓缩、铺样均匀性控制），采用标准物质（²⁴¹Am、⁴⁰K）及实际水样加标实验，评估方法的质量控制、检出限、精密度、准确度。结果显示：总α、总β的方法检出限（MDL）分别为0.025 Bq/L和0.12 Bq/L；加标回收率在92%~108%之间；相对标准偏差（RSD）≤ 8%（n = 6）；标准曲线线性相关系数R² > 0.998。该方法操作稳定、结果可靠，满足生活饮用水放射性日常监测需求，可为水质安全监管提供技术支持。

关键词：厚源法；总α放射性；总β放射性；方法验证；生活饮用水

1 引言

1.1 背景意义

◎生活饮用水放射性污染来源（天然铀系/钍系、人工核素）及健康风险（WHO限值：总α 0.5 Bq/L，总β 1.0 Bq/L）

◎厚源法作为国标推荐方法，具有成本低、操作简便优势，但需严格验证其适用性

1.2 研究目标

◎建立规范的厚源法操作流程

◎系统验证方法关键性能参数

◎推动该方法在基层检测机构的标准化应用

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 方法依据

通过总α放射性：厚源法，GB/T 5750.13-2023（4.1.8.3）《生活饮用水标准检验方法 第13部分：放射性指标》。总β放射性：低本底总β检测法，GB/T 5750.13-2023（5.1）《生活饮用水标准检验方法 第13部分：放射性指标》。评估质量控制、检出限、精密度、准确度。

2.1.2 试剂

分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水，所有试剂的放射性本底与仪器的本底计数比较，不应有显著差异。

标准物质：水残渣中总α监测标准物质：中国计量院，浓度：10.2Bq/g水残渣中总β监测标准物质：中国计量院，浓度：14.5Bq/g硫酸钙（CaSO₄）：优级纯。使用前应在105℃干燥恒重后，置于干燥器中保存。

2.1.3 仪器

低本底α、β测量仪（型号：BH1216Ⅲ）。分析天平（型号：ME104E/02）：感量0.0001g。放射性水样蒸发浓缩赶酸仪（型号：顺昕7000C型）：优化加热方式和控温技术对水样高效浓缩赶酸。马弗炉（型号：SX2-4-10）：能在350℃下保持恒重。

2.2 验证方法

将放射性水样蒸发浓缩赶酸仪的吸样管放入样品中，蒸发浓缩，转化成硫酸盐后蒸发至干，然后置于马弗炉内灼烧得到固体残渣。准确称取不少于“最小取样量”的残渣于测量盘内均匀铺平，置于低本底α、β测量仪上测量总α总β的计数率，以计算样品中总α总β的放射性活度浓度。

2.2.1 仪器的质量控制

为验证仪器运行的长期稳定性，使用质量控制图能检验仪器的稳定性，保证日常工作的一致性。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检验源的计数效率（可使用仪器出厂自带的电镀平面源或购买有证标准物质进行测量），绘制本底和效率质控图。

表1 关键统计参数

参数	总α本底（cpm）	总β本底（cpm）	α效率（%）	β效率（%）
平均值（Nb）	0.031	1.327	84.9	57.5
标准差（σ）	0.006	0.083	1.2	1.7
警告线（±2σ）	0.025~0.037	1.141~1.244	86.1~83.7	55.8~59.2
控制线（±3σ）	0.019~0.044	1.162~1.493	82.5~87.3	54~61

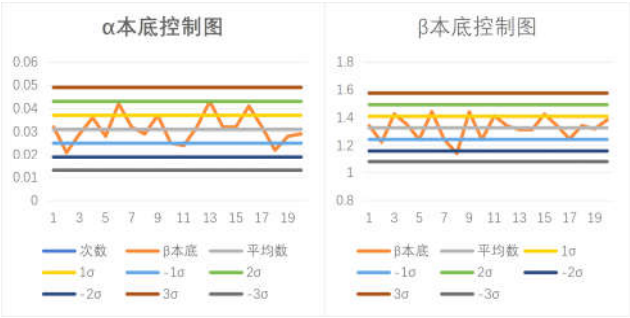


图1 总α、总β本底计数率控制图

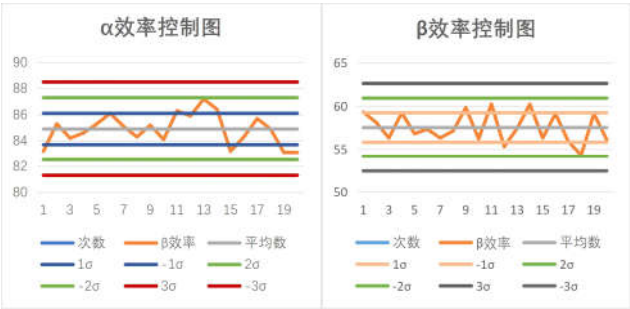


图2 α/β效率控制图

2.2.2 检出限

样品测量时间60000s、本底测量时间60000s、本底的总α计数率0.00066cps、总β计数率0.02238cps，样品残渣含量500mg/L，α标准源探测8.4%，β标准源探测39.73%，置信水平为95%，Kα和Kβ为1.65。

表2 检出限测试数据表

		α本底计数	β本底计数
测定结果（cps）	1	0.00057	0.02238
	2	0.00067	0.02250
	3	0.00090	0.02233
	4	0.00083	0.01950
	5	0.00060	0.02250
	6	0.00050	0.02200
	7	0.00047	0.02400
	8	0.00050	0.02533
	9	0.00083	0.02283
	10	0.00075	0.02083
平均值 $\bar{X}$ （cps）		0.00066	0.02242
标准偏差S（Bq/L）		0.00017	0.00167
仪器标准源效率 ε （%）		8.40	39.73
测量时间 t_x （s）		6000	
残渣量（g/L）		0.5	
测量样品盘尺寸 Φ （mm）/ 铺盘量（mg）		45mm/160mg	
探测下限（BqL ⁻¹ ）		0.019	0.023

探测下限根据计算公式算出：

$$L_d = (K_\alpha + K_\beta) \frac{A_s \times m \times 1.02}{(n_s - n_0) \times 1000 \times 1} \times \sqrt{\frac{n_0}{t_x} \left(1 + \frac{t_x}{t_0}\right)}$$

式中：L_d—样品中总β测量下限，Bq/L；

K_α—与预选的错误判断放射性存在的风险几率（α）

相应的标准正态变量的上限百分数；

K_β—与探测放射性存在的预选置信度（1-β）相应的值；

A_s—标准源的总α/β放射性活度浓度，Bq/g；

m—样品蒸干、灼烧后测残渣总质量，mg；

1.02—校正系数，即1020mL酸化样品等价于1000mL原始样品；

n₀—本底的总β计数率，s⁻¹；

t₀—本底的测量时间，s；

n_s—标准源的总β计数率，s⁻¹；

t_x—样品的测量时间，s；

V—样品取样体积，L；

2.2.3 精密度

将仪器各参数调至合理状态，制成质量厚度均为10A（直径为φ45mm）的样品源，送入仪器中测量，做平行测定6次。对样品总α活度浓度0.046 Bq/L及25.6 Bq/L水样进行6次重复测定，对样品总β活度浓度0.32 Bq/L及7.98 Bq/L水样进行6次重复测定；

表3 总α、总β精密度测试结果

	样品浓度 （Bq/L）	测量值 （Bq/L）	平均值 （Bq/L）	RSD （%）
α样品	0.046	0.044,0.048, 0.042,0.047, 0.045,0.046	0.0453	4.80%
	25.6	25.2, 25.8, 26.1, 24.9, 25.7, 25.5	25.53	1.70%
β样品	0.32	0.31, 0.33, 0.30, 0.32, 0.34, 0.31	0.318	4.10%
	7.98	7.92, 8.05, 7.87, 7.99, 8.10, 7.95	7.98	1.10%

2.2.4 准确度

样品中添加²⁴¹Am标准溶液，向样品中添加KCl标准溶液（β源）计算回收率：

表4 总α、总β加标回收率结果

	本底浓度 （Bq/L）	加标量 （Bq/L）	实测总活度 （Bq/L）	回收率 （%）
α加标	0.046	0.05	0.097	102.00%
	25.6	5	30.55	99.00%
β加标	0.32	0.3	0.625	101.70%
	7.98	2	9.95	98.50%

3 结果与讨论

方法性能验证结果

累积20个以上这样的数据，取平均值和标准偏差，以计数率为纵坐标，日期为横坐标，在平均值n的上下各标出控制线（ $n\pm3\sigma$ ）和警告信线（ $n\pm2\sigma$ ），将定期测量

的本底计数率和效率点在质控图上，本底测量频次为1次/半月，测量时间取100min，效率测量频次为1次/两月，测量时间取5~10min。图1为所用仪器本底质控图，图2为所用仪器效率质控图。

表5 厚源法关键性能参数验证结果

参数	总 α 放射性	总 β 放射性	接受标准
检出限	0.019 Bq/L	0.023 Bq/L	$\alpha \leq 0.02 \text{ Bq/L}$, 0.03 Bq/L
RSD ($n = 10$)	1.7%~4.8%	1.1%~4.1%	$\leq 15\%$
回收率	99%~102%	98.5%~101.7%	70%~120%

4 结论

（1）厚源法经系统验证满足GB/T 5750.13-2023要求，适用于生活饮用水放射性筛查

（2）关键控制点：浓缩温度（ $80\pm5^\circ\text{C}$ ）、铺样厚度（ $10\text{mg}/\text{cm}^2$ ）、本底测量时间（ $\geq 1000\text{min}$ ）

（3）建议定期使用平面源进行质控，确保方法长期稳定性，在1000min的测量时间内，本底计数变化应在（ $Nb\pm3\sigma$ ）的范围内，其中Nb为本底计数的平均值， σ 为本底计数的标准误差。

（4） α 低浓度RSD = 4.8%；高浓度RSD = 1.7%。 β 低浓度RSD = 4.1%；高浓度RSD = 1.1%在合理波动范围内。

（5） α 探测下限为 $1.9\times10^{-2}\text{Bq/L}$ ， β 探测下限为 $2.3\times10^{-2}\text{Bq/L}$ 。

（6） α 精密度：0.046 Bq/L（RSD = 4.8%），25.6 Bq/L（RSD = 1.7%）； β 精密度：0.32 Bq/L（RSD = 4.1%），7.98 Bq/L（RSD = 1.1%）；

（7） α 回收率：0.046 Bq/L（102.0%），25.6 Bq/L（99.0%）； β 回收率：0.32 Bq/L（101.7%），7.98 Bq/L（98.5%）。

参考文献

[1]陈飞,张震,王雪涛,等.水中总 α 和总 β 放射性分析的质量控制[J].中华放射医学与防护杂志,2020,40(8):618-622. DOI:10.3760/cma.j.issn.0254-5098.2020.08.008.

[2]国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.GB/T 5750.13—2023生活饮用水标准检验方法 第13部分:放射性指标[S].北京:中国标准出版社,2023.

[3]中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.GB/T 5750.3—2006生活饮用水标准检验方法水质分析质量控制[S].北京:中国标准出版社,2007.

[4]中华人民共和国环境保护部.HJ 899—2017水质总 β 放射性的测定厚源法[S].北京:中国环境科学出版社,2017: 1-17.