ICS 73.080
D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.75—2021
代替 DZ/T 0064.75-1993

地下水质分析方法 第75部分：镭和氡放射性的测定 射气法

Methods for analysis of groundwater quality
—Part 75：Determination of radium and radon radioactivity
—Emanation method

2021－02－22 发布　　2021－07－01 实施

中华人民共和国自然资源部　发布

前　言

DZ/T 0064《地下水质分析方法》分为85个部分：

——第1部分：一般要求

——第2部分：水样的采集和保存

——第3部分：温度的测定 温度计（测温仪）法

——第4部分：色度的测定 铂-钴标准比色法

——第5部分：pH值的测定 玻璃电极法

——第6部分：电导率的测定 电极法

——第7部分：Eh值的测定 电位法

——第8部分：悬浮物的测定 重量法

——第9部分：溶解性固体总量的测定 重量法

——第10部分：砷量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

——第11部分：砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第12部分：钙和镁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第13部分：钙量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第14部分：镁量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第15部分：总硬度的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第17部分：总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

——第18部分：总铬和六价铬量的测定 催化极谱法

——第20部分：铜、铅、锌、镉、镍和钴量的测定 螯合树脂交换富集-火焰原子吸收分光光度法

——第21部分：铜、铅、锌、镉、镍、铬、钼和银量的测定 无火焰原子吸收分光光度法

——第22部分：铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍和钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第23部分：铁量的测定 二氮杂菲分光光度法

——第24部分：铁量的测定 硫氰酸盐分光光度法

——第25部分：铁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第26部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法

——第27部分：钾和钠量的测定 火焰发射光谱法

——第28部分：钾、钠、锂和铵量的测定 离子色谱法

——第29部分：锂量的测定 火焰发射光谱法

——第30部分：锂量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第31部分：锰量的测定 过硫酸铵分光光度法

——第32部分：锰量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第33部分：钼量的测定 催化极谱法

——第36部分：铷和铯量的测定 火焰发射光谱法

——第37部分：硒量的测定 催化极谱法

——第38部分：硒量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第39部分：锶量的测定 火焰发射光谱法

——第42部分：钙、镁、钾、钠、铝、铁、锶、钡和锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第43部分：酸度的测定 滴定法

——第44部分：硼量的测定 H酸-甲亚胺分光光度法

——第45部分：硼量的测定 甘露醇碱滴定法

——第46部分：溴化物的测定 溴酚红分光光度法
——第47部分：游离二氧化碳的测定 滴定法
——第48部分：侵蚀性二氧化碳的测定 滴定法
——第49部分：碳酸根、重碳酸根和氢氧根的测定 滴定法
——第50部分：氯化物的测定 银量滴定法
——第51部分：氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定 离子色谱法
——第52部分：氰化物的测定 吡啶-吡唑啉酮分光光度法
——第53部分：氟化物的测定 茜素络合物分光光度法
——第54部分：氟化物的测定 离子选择性电极法
——第55部分：碘化物的测定 催化还原分光光度法
——第56部分：碘化物的测定 淀粉分光光度法
——第57部分：氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
——第58部分：硝酸盐的测定 二磺酸酚分光光度法
——第59部分：硝酸盐的测定 紫外分光光度法
——第60部分：亚硝酸盐的测定 分光光度法
——第61部分：磷酸盐的测定 磷铋钼蓝分光光度法
——第62部分：硅酸的测定 硅钼黄分光光度法
——第63部分：硅酸的测定 硅钼蓝分光光度法
——第64部分：硫酸盐的测定 乙二胺四乙酸二钠-钡滴定法
——第65部分：硫酸盐的测定 比浊法
——第66部分：硫化物的测定 碘量法
——第67部分：硫化物的测定 对氨基二甲基苯胺分光光度法
——第68部分：耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法
——第69部分：耗氧量的测定 碱性高锰酸钾滴定法
——第70部分：耗氧量的测定 重铬酸钾滴定法
——第71部分：α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、六氯苯、p, p′-滴滴伊、p, p′-滴滴滴、o,p′-滴滴涕和p,p′-滴滴涕的测定 气相色谱法
——第72部分：敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷的测定 气相色谱法
——第73部分：挥发性酚的测定 4-氨基安替吡啉分光光度法
——第74部分：氡气、氢气、氧气、氩气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢的测定 气相色谱法
——第75部分：镭和氡放射性的测定 射气法
——第76部分：总α和总β放射性的测定 放射化学法
——第77部分：^{18}O的测定 CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法
——第78部分：氘的测定 金属锌还原—气体同位素质谱法
——第79部分：氚的测定 放射化学法
——第80部分：锂、铷、铯等40个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法
——第81部分：汞量的测定 原子荧光光谱法
——第82部分：钠量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第83部分：铜、锌、镉、镍和钴量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第84部分：锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第85部分：挥发性酚的测定 流动注射在线蒸馏法
——第86部分：氰化物的测定 流动注射在线蒸馏法
——第87部分：^{13}C的测定 在线磷酸酸解-气体同位素质谱法
——第88部分：^{14}C的测定 合成苯-液体闪烁计数法
——第89部分：氘的测定 在线高温热转换-气体同位素质谱法
——第90部分：^{18}O的测定 在线CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法

——第91部分：二氯甲烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烷等24种挥发性卤代烃类化合物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

本部分为 DZ/T 0064 的第 75 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4—2015 和给出的规则起草。

本部分代替 DZ/T 0064.75—1993《地下水质检验方法 射气法测定镭和氡》。

本部分与 DZ/T 0064.75—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 第 75 部分：镭和氡放射性的测定 射气法”；

——增加了警示内容；

——增加了规范性引用文件；

——修订了仪器校正系数的计算公式；

——修订了试验数据处理的公式；

——修订了精密度和准确度；

——增加了资料性附录。

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

本部分由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：中国地质科学院水文地质环境地质研究所。

本部分主要起草人：韩梅、李淑珍、李薇。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.75—1993。

地下水质分析方法
第75部分：镭和氡放射性的测定
射气法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

DZ/T 0064的本部分规定了射气法测定地下水中镭（^{226}Ra）和氡（^{222}Rn）的方法。

DZ/T 0064的本部分适用于地下水资源调查、评价、监测和利用等水样中镭和氡的测定。

本方法的测定下限为3×10^{-3} Bq/L。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

^{222}Rn是^{226}Ra的衰变产物。^{222}Rn及其子体衰变时放出的α粒子在涂有硫化锌荧光体的闪烁室内产生闪烁荧光，经光电倍增管转换，形成电脉冲输出。单位时间内产生的脉冲数与^{222}Rn的放射性活度成正比。借此进行^{222}Rn放射性测定。

^{226}Ra属铀系核素，半衰期1602年。在酸性溶液中，用钡盐作载体，使^{226}Ra和硫酸钡形成同晶共沉淀。在碱性条件下，用乙二胺四乙酸二钠溶解，将溶液封存并经过一定时间使^{222}Rn积累，当^{226}Ra与其子体核素^{222}Rn达到平衡时，两者放射性活度相等。可通过测定^{222}Rn的放射性活度，间接测定^{226}Ra。

4 试剂或材料

警示——硫酸具有强腐蚀性和强氧化性！配制时应在通风橱进行，将硫酸缓慢加入水中。

除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。

4.1 纯水，符合GB/T 6682规定的二级水。

4.2 乙二胺四乙酸二钠（EDTA-2Na）。

4.3 氯化钡溶液（50 g/L）。

4.4 硫酸溶液（1+1）：将硫酸（ρ_{20}=1.84 g/mL）100 mL缓慢加入100 mL纯水中。

4.5　盐酸溶液（1+1）：将盐酸（ρ_{20}=1.19 g/mL）100mL 缓慢加入 100 mL 纯水中。

4.6　氢氧化钠溶液（200 g/L）。

4.7　液体标准镭源，0.50 Bq～52.00 Bq。

4.8　甲基橙溶液（10 g/L）。

4.9　麝香草酚蓝乙醇溶液（1 g/L）：称取麝香草酚蓝 0.1 g 溶于 100 mL 无水乙醇中。

5　仪器设备

5.1　氡钍分析仪：配 500 mL 闪烁室。

5.2　自动定标器。

5.3　真空泵。

5.4　玻璃扩散器：100 mL。

5.5　仪器工作条件的选定

5.5.1　测定本底与高压关系曲线。将高压由小往大调节，测出相应的本底值，绘制曲线供选择工作电压参考。

5.5.2　选定工作电压。用液体标准镭源（4.7）测定不同高压下的脉冲频率，绘制“坪”压曲线。选取坪长的前 1/3～1/2 处的高压值作为工作电压。

5.5.3　选定甄别阀压。确定工作电压后，测出不同阀压的计数率，阀压一般选在 2 V 左右，如阀压过低，则灵敏度太高，造成仪器本底高，干扰大。

5.6　仪器标定

使用的仪器及每个闪烁室，必须用两个不同数量级的液体标准镭源，采用真空法进行标定，以求得与测定样品相同条件下仪器的校正系数K值，并按公式（1）计算：

$$K = \frac{A \times \left(1 - e^{-\lambda t}\right)}{I - I_0} \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

K——仪器校正系数，单位为Bq/（计数s^{-1}）；

A——液体标准镭源放射性活度，单位为贝克（Bq）；

$1-e^{-\lambda t}$——氡积累函数；

λ——氡的衰变常量，0.00755/h；

t——氡的积累时间，单位为小时（h）；

e——自然对数的底；

I——镭源净计数率，单位为计数每秒（计数s^{-1}）；

I_0——闪烁室本底计数率，单位为计数每秒（计数s^{-1}）。

6　试验步骤

6.1 氡的测定

6.1.1 本底测定

按与标定仪器相同条件测定本底计数率I_0（计数s^{-1}），取十次读数的平均值。

6.1.2 抽真空

将闪烁室的一端通过干燥管连接在装有水样的扩散器上，另一端连在真空泵上，将闪烁室和干燥管抽成真空（＜1 KPa）。

注：如果水样不是用扩散器采取，可先将扩散器用真空泵抽至负压，导入水样80 mL～120 mL。

6.1.3 送气

关闭闪烁室抽气孔，依次放开管夹，慢慢旋开扩散器顶部的螺旋夹，将氡气引入闪烁室。水样经过真空扩散脱气，使氡气与水分离，掌握好鼓泡速度，脱气15 min左右。

6.1.4 样品测定

送气结束后，放置 30 min，然后开始计数。一般选取连续计数 10 次的平均值。

6.2 镭的测定

6.2.1 样品处理

取水样 500 mL 于烧杯中，加甲基橙溶液（4.8）2 滴，用盐酸溶液（4.5）中和至红色，煮沸几分钟，加硫酸溶液（4.4）2 mL，在搅拌下滴加氯化钡溶液（4.3）2 mL，近沸温度下保温 4 h 或放置过夜。用双层中速定量滤纸过滤，用纯水将沉淀洗几次后冲入原烧杯（体积约 100 mL 左右），加乙二胺四乙酸二钠（4.2）2 g，麝香草酚蓝溶液（4.9）5 滴，用氢氧化钠溶液（4.6）中和至深蓝色，煮沸至沉淀完全溶解，溶液应清澈透明。再蒸发浓缩体积至约 30 mL～50 mL，冷却。将浓缩液全部转入扩散器中，用少量纯水洗涤烧杯 3 次，溶液并入扩散器。用真空泵排除氡气，在负压下封存样品，记录日期，积累 20 d～30 d。

6.2.2 样品测定

步骤同 6.1。

6.3 空白试验

取500 mL纯水代替试样，按6.2步骤进行。

7 试验数据处理

7.1 水样中镭的放射性活度浓度按公式(2)计算。

$$C_{\mathrm{Ra}}=\left[\frac{K\times\left(I-I_0\right)}{1-e^{-\lambda t}}-A_b\right]\Big/V \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

式中：

C_{Ra}——水样中镭放射性活度浓度，单位为贝克每升（Bq/L）；

K——仪器校正系数，单位为Bq/（计数s^{-1}）；

I ——样品加本底的计数率，单位为计数每秒（计数s^{-1}）；

I_0——本底的计数率，单位为计数每秒（计数s^{-1}）；

A_b——试剂空白的放射性活度，单位为贝克（Bq）；

V——所取水样体积，单位为升（L）；

$1-e^{-\lambda t}$——氡积累函数；

λ——氡的衰变常量，0.00755/h；

t——氡的积累时间，单位为小时（h）；

e——自然对数的底。

7.2 水样中氡的放射性活度浓度按公式(3)计算。

$$C_{Rn}=\left[\frac{K\times\left(I-I_0\right)}{e^{-\lambda t}}\right]\Big/V \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

式中：

C_{Rn}——水样中氡放射性活度浓度，单位为贝克每升（Bq/L）；

K——仪器校正系数，单位为Bq/（计数s^{-1}）；

I——样品加本底的计数率，单位为计数每秒（计数s^{-1}）；

I_0——本底的计数率，单位为计数每秒（计数s^{-1}）；

V——所取水样体积，单位为升（L）；

$e^{-\lambda t}$——氡衰变函数（见表2）；

λ——氡的衰变常量，0.00755/h；

t——氡的积累时间，单位为小时（h）；

e——自然对数的底。

8 精密度和准确度

同一实验室对两个水样平行测定镭12次，平均值分别为8.93×10^{-3} Bq/L和8.17×10^{-3} Bq/L，相对标准偏差分别为5.93%和6.87% 。同一实验室对两个水样平行测定氡6次，平均值分别为2.40 Bq/L和0.38 Bq/L，相对标准偏差分别为8.55%和12.45%。

附 录 A
（资料性附录）
标准的有关说明

A.1 本标准使用的试剂中镭的含量要尽量低，特别是氯化钡、乙二胺四乙酸二钠中的镭含量应小于3×10^{-3} Bq/L。使用不同厂家的试剂时，应事先分析试剂的本底值。

A.2 闪烁室在使用前应严格检查。若无异常现象，闪烁室应定期进行标定。

A.3 水样测量完毕后，应立即用真空泵排除闪烁室内的氡，再用无氡气体或氮气冲洗。对于含镭较低的水样，可以适当加长测量时间。