ICS 73.80
D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.79—2021
代替 DZ/T 0064.79-1993

地下水质分析方法 第79部分：氚的测定 放射化学法

Methods for analysis of groundwater quality
—Part 79: Determination of tritium
—Radiochemical 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：氦气、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 79 部分。

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

本部分代替 DZ/T 0064.79—1993《地下水质检验方法 放射化学法测定氚》。

本部分与 DZ/T 0064.79—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称改为“地下水质分析方法 第 79 部分：氚的测定 放射化学法”；

——增加了警示内容；

——更换了电解池和电解槽，减压蒸馏改为真空蒸馏，调整了试验步骤；

——修改了计算公式，增加了结果描述；

——增加了最低检测浓度和精密度数据；

——增加了质量保证和控制内容；

——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：张向阳、赵国兴。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.79—1993。

地下水质分析方法
第79部分：氚的测定
放射化学法

1 范围

DZ/T 0064的本部分规定了放射化学法测定地下水中氢放射性同位素氚的方法。

DZ/T 0064的本部分本标准适用于地下水资源调查、评价、监测和利用等水样中氚的测定。

本方法检测用水的体积为250 ml，最低检测浓度为1 TU。

2 原理

氚是氢的一种同位素，具有β放射性，在水中以氚水（HTO）的形式存在。

水样首先经过常压蒸馏，除去盐分和大部分淬灭物质及干扰的放射性核素后，进行电解浓缩。浓缩液中和后进行真空蒸馏。取一定量的馏出液与一定量的闪烁液混合并乳化，乳化好的样品用低本底液体闪烁谱仪对氚的β放射性进行计数，根据其放射性活度计算水样中氚的含量。

3 试剂或材料

3.1 标准氚水（氚含量约为7 dpm/g）。

3.2 无氚水：氚含量小于1 TU。

3.3 高锰酸钾（分析纯）。

3.4 过氧化钠（分析纯）。

3.5 闪烁液：称取PPO（2,5-二苯基恶唑）6 g和POPOP[1,4-二（2,5-苯基恶唑基）苯]0.3 g，溶解于1 000 mL甲苯中，加曲拉通X-100（Triton X-100）500 mL，混合均匀，贮于棕色瓶中，避光保存。在计数瓶中加入12 mL该闪烁液和8 mL无氚水，摇匀后放入低本底液体闪烁谱仪中测量400 min，平均计数率接近于1 cpm即可使用。也可采用市售氚闪烁液。

3.6 二氧化碳气（纯度≥98%）。

4 仪器和设备

4.1 低本底液体闪烁谱仪（该仪器工作环境应封闭、避光，远离其他放射源）。

4.2 电导率仪。

4.3 恒温低温水浴，控温精度为0.5 ℃±0.3 ℃。

4.4 镍-低碳钢电解池。

4.5 可调直流稳压电源。

4.6 全玻璃磨口蒸馏器。

4.7　天平：感量 0.01 g，量程大于 5 kg。

4.8　真空蒸馏系统：包括真空系统，收集瓶，电热箱。

4.9　计数瓶，20 mL，材料为聚乙烯或石英、聚四氟乙烯。

5　试验步骤

5.1　常压蒸馏

取待测水样 300 mL 于烧杯中，加入少量高锰酸钾（3.3）使水样呈紫红色；再加入适量过氧化钠（3.4），使 pH 约为 12，并迅速倒入全玻磨口蒸馏器（4.6）中；将蒸馏器置于电炉上，进行常压蒸馏，弃去开始的几毫升蒸馏液，然后将蒸馏液收集到玻璃瓶中，检测电导率应小于 10.0 μS/cm。密封保存。

5.2　电解水样

5.2.1　先调节阳极位置，使电解后剩下的溶液为 10 mL～15 mL。

5.2.2　电解前称重 先将空的镍-低碳钢电解池（4.4）用天平（4.7）称重，得空电解池的重量；再将约 250 mL 蒸馏液（5.1）放入电解池（4.4）中，并加入 1.5 g 过氧化钠（3.4），密封后称重，得电解池和水样及过氧化钠总重。差减得到电解前的水样的初始质量 W_I。

5.2.3　提前打开恒温低温水浴（4.3），使其温度稳定在 0.5 ℃。将装好试样的电解池放入恒温低温水浴（4.3）中。用导线将电解池串联后接到可调直流稳压电源（4.5）上，并将起始电解电流缓慢升至 15 A 进行电解，同时将电解水产生的氢氧混合气体安全地引到室外。电解电流降至零时电解结束。

5.2.4　电解结束后，将电解池外表面吹干后称重。得出电解后剩余溶液的质量 W_F，计算浓缩倍数

$$\alpha = \frac{W_I}{W_F} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

式中：

α——电解浓缩倍数；

W_I——电解前水样的质量，单位为克（g）；

W_F——电解后水样的质量，单位为克（g）。

5.3　真空蒸馏

5.3.1　向电解池内缓慢通入二氧化碳(3.6)5 min，中和电解液。

5.3.2　启动低温低压蒸馏系统（4.8）的真空泵，打开收集瓶上的阀门，系统抽真空 3 min 后，将收集瓶部分放入液氮冷却，继续抽真空 3 min。

5.3.3　将电解池接入低温低压蒸馏系统的恒温电热箱中，温度控制在 110 ℃以内，系统继续抽真空，冷凝蒸馏 20 min～30 min。恒温电热箱停止加热。

5.3.4　关闭真空系统的真空泵，取下液氮，用电吹风将收集瓶升温，使蒸馏液融化，取下收集瓶，密封保存。

5.4　制备试样

5.4.1　制备本底试样

将无氚水按5.1步骤进行蒸馏，取其蒸馏液8.00 g放入20 mL聚乙烯样品瓶中，再加入12.0 mL闪烁液（4.5），摇匀后密封。

5.4.2 制备待测试样

取8.00 g蒸馏液（5.3.3）和12 mL闪烁液（3.5），放入20 mL聚乙烯样品瓶中，摇匀后密封。

5.4.3 制备标准试样

取8.00 g标准氚水（3.1）和12 mL闪烁液（3.5），放入20 mL聚乙烯样品瓶中，摇匀后密封。

5.5 测定

把制备好的试样[包括本底试样（5.4.1），待测试样（5.4.2）和标准试样（5.4.3）]，同时放入低本底液体闪烁谱仪的样品室中，避光存放12 h。

调试仪器到正常测量状态，选择设置氚的测量条件。按顺序每个样品测量10 min～20 min，循环测量5次～10次，每个样品的总计数时间大于400 min。

6 试验数据处理

6.1 按式（1）计算仪器计数效率：

$$E=\frac{N_{ST}}{A_{ST}}\times 100\% \quad \cdots\cdots (1)$$

式中：

E——仪器计数效率；

N_{ST}——标准试样的净计数率，单位为计数每分（cpm）；

A_{ST}——标准试样的氚衰变率，单位为衰变每分（dpm）。

6.2 按式（2）计算电极的氚分离系数：

$$\beta=-\frac{\ln \alpha_{ST}}{\ln R_{ST}} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

β——电极的氚分离系数；

α_{ST}——标准氚水电解浓缩倍数；

R_{ST}——标准氚水的电解回收率。

6.3 按式（3）计算水样的电解回收率：

$$R=e^{\left(-\frac{\ln \alpha}{\beta}\right)} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

R——水样的电解回收率；

α——水样的电解浓缩倍数；

β——电极的氚分馏系数。

6.4 按式（4）计算待测水样的氚含量：

$$A=\frac{(N_{GSA}-N_B)\times 139.44}{m\cdot E\cdot R\cdot \alpha\cdot e^{-\lambda\cdot t}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

式中：

A——待测水样的氚含量，单位为氚单位（TU）；

N_{GSA}——样品的总计数率，单位为计数每分(cpm)；

N_B——本底计数率，单位为计数每分(cpm)；

m——计数分取试样量，单位为克(g)；

E——仪器计数效率；

α——试样电解浓缩倍数；

R——氚电解回收率；

λ——氚衰变常数，（1.5403±0.0027）$\times 10^{-4}$/天；$\lambda=\ln 2/T_{1/2}$，其中$T_{1/2}$=4500±8天，为氚的半衰期；

t——样品从取样到测量的时间间隔，天(d)；

139.44——换算系数，1 dpm/g=139.44 TU。

6.5 按式（5）计算水样氚含量的不确定度

$$U=2\cdot A\cdot\frac{1}{N_{SA}}\cdot\sqrt{\frac{N_{GSA}}{t_{SA}}+\frac{N_B}{t_B}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

式中：

U——待测水样氚含量的不确定度，单位为氚单位（TU）；

A——待测水样的氚含量，单位为氚单位（TU）；

N_{SA}——待测样品的净计数率，单位为计数每分(cpm)；

N_{GSA}——样品的总计数率，单位为计数每分(cpm)；

N_B——本底计数率，单位为计数/分(cpm)；

t_{SA}——样品的测量时间，单位为分（min）；

t_B——本底的测量时间，单位为分（min）；

2——置信水平约为95%时的覆盖因子取值。

6.6 待测水样氚含量测定结果表达为：A±U。

7 精密度

本方法在正常和正确的操作条件下，由同一操作人员，在同一实验室内，使用同样的仪器，在15天内，对一个氚活度为15 TU的水样进行重复12次测定，相对标准偏差为3.4%。

8 质量保证和控制

8.1 每批样品（一般约 20 个样品）至少做两个空白试验，即采用无氚水作为样品进行蒸馏、电解、测量，结果不高于分析方法的最低检测浓度。

8.2 每隔两个月电极要电解一次空白加标样品，以修正电极分馏系数。

8.3 每批样品随机抽取 20%的试样作为检查分析样，结果落在原测量数据不确定度范围内为合格。

附 录 A
（资料性附录）
正确使用标准的说明

A.1 若已知待测样品氚含量较高，或低本底液体闪烁谱仪灵敏度足够高，能通过直接测量得到满意的结果时，可不进行电解浓缩。样品经过常压蒸馏，制备后，直接用低本底液体闪烁谱仪测定即可。

A.2 电解水样也可采用固体聚合膜自动电解装置。固体聚合膜（SPE）是阳离子交换树脂膜，是电解水反应的催化剂，可替代作为电解质的过氧化钠。