

TCVN 6830 : 2001

ISO 9698 : 1989

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH HOẠT ĐỘ
TRITI – PHƯƠNG PHÁP ĐẾM NHẮP NHÁY
TRONG MÔI TRƯỜNG LỎNG**

*Water quality – Determination of tritium activity
concentration – Liquid scintillation counting method*

HÀ NỘI - 2001

Lời nói đầu

TCVN 6830 : 2001 hoàn toàn tương đương với ISO 9698 : 1989;

TCVN 6830 : 2001 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC/F13 Các phương pháp phân tích và lấy mẫu biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Chất lượng nước – Xác định hoạt độ triti – Phương pháp đếm nhấp nháy trong môi trường lỏng

*Water quality – Determination of tritium activity concentration –
Liquid scintillation counting method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hoạt độ triti ($[^3\text{H}]\text{H}_2\text{O}$) trong nước bằng đếm nhấp nháy trong môi trường lỏng.

Phương pháp này áp dụng cho tất cả các loại nước kể cả nước biển có hoạt độ triti lên đến 10^6 Bq/m³ khi sử dụng các lọ đếm 20 ml.

Chú thích

1) Đối với các hoạt độ triti dưới 5×10^4 Bq/m³ [8], thì tiến hành làm giàu mẫu trước và / hoặc lấy các thể tích mẫu đo lớn hơn để cải tiến độ chính xác của phép thử và giảm giới hạn phát hiện (xem điều 9 về tính toán hoạt độ tối thiểu có thể phát hiện được).

Tuy nhiên, giai đoạn làm giàu là giai đoạn được bổ sung vào qui trình phân tích, do đó kéo theo nguồn gốc của sai số ngoại lai nằm ngoài khả năng phân tích. Sự phân tán khoảng 1% xuất hiện là kết quả của tính biến thiên vốn có của các tế bào làm giàu. Đếm trực tiếp bằng các máy đếm nhấp nháy trong môi trường lỏng thường thích hợp cho các hoạt độ triti lớn hơn 5×10^4 Bq/m³, và tùy thuộc vào độ chính xác yêu cầu của phép đo, cũng có thể áp dụng để xác định các hoạt độ thấp hơn.

2) Đối với các hoạt độ triti cao hơn 10^6 Bq/m³ thì có thể được xác định sau khi pha loãng thích hợp bằng nước cất có nồng độ triti thấp biết trước. Một phương pháp khác dùng để xác định các hoạt độ cao hơn, liên quan đến việc tăng các hoạt độ triti của dung dịch chuẩn nội (4.4).

3) Phương pháp này không áp dụng để phân tích triti liên kết hữu cơ, phép xác định này đòi hỏi phải phân huỷ oxi hoá.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 5667-1 : 1980 Chất lượng nước – Lấy mẫu. Phần 1 : Hướng dẫn thiết kế các chương trình lấy mẫu.

TCVN 5992 : 1995 (ISO 5667-2 : 1982) Chất lượng nước – Lấy mẫu. Phần 2 : Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

3 Nguyên tắc

Cho thiosunfat vào mẫu nước, sau đó mẫu sẽ được kiểm hoá và chưng cất. Trộn phần dịch chưng cất với dung dịch nhấp nháy trong lọ đếm. Sự chuyển hoá từng phần động năng của các hạt beta triti trong hỗn hợp tạo thành (thông thường là nhũ tương) các photon. Đếm các photon này theo các xung. Tốc độ đếm là số đo hoạt độ triti.

Chú thích

- 4) Sự phân rã triti thành heli bằng việc phát ra phóng xạ beta với năng lượng tối đa là 18,6 keV. Chu kỳ bán huỷ của nó là 4540 ngày (12,43 năm)^[7].
- 5) Phần lớn các hợp chất gây nhiễu có ảnh hưởng, thí dụ : làm tắt quá trình nhấp nháy, để lại lượng dư của dịch chưng cất với bất kỳ ioda phóng xạ và bicacbonat nào có thể có mặt.
- 6) Để đếm, nên thoả mãn các điều kiện giới hạn nhất định, thí dụ : phát hiện đồng thời bằng hai hoặc nhiều ống nhân quang được nối thành các dãy; phân biệt các xung bằng các kênh đo định vị trước.

4 Thuốc thử

Trong suốt quá trình thử chỉ sử dụng các thuốc thử đạt chất lượng tinh khiết phân tích.

4.1 Natri cabonat, khan (Na_2CO_3).

4.2 Natri thiosunfat, khan ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

4.3 Nước thử mẫu trắng, có hoạt độ triti $c_{o(t)}$, ở thời điểm t khi đo các mẫu, tính bằng becquerel trên mét khối.

Lấy nước có hoạt độ triti càng thấp càng tốt, thí dụ : nước ngầm. Chưng cất nước theo 7.1. Giữ dịch chưng cất trong chai thuỷ tinh borosilicat có nút đậy kín, để nơi tối có nhiệt độ càng ổn định càng tốt. Xác định (xem chú thích 8) hoạt độ triti $c_o(t = 0)$, của nước tính bằng becquerel trên mét khối và ghi lại ngày xác định ($t = 0$).

Chú thích

7) Nên lưu giữ đủ số lượng nước thử mẫu trắng trong kho và chuẩn bị các lượng nhỏ để sử dụng ngay khi cần. Tránh ô nhiễm triti (thí dụ : từ hơi nước trong không khí và từ các nguồn triti như đồng hồ dạ quang và sắc ký khí) hoặc các loại phóng xạ khác.

8) Hoạt độ triti trong nước thử mẫu trắng có thể xác định được bằng cách làm giàu, sau đó thí dụ : bằng phương pháp đếm nhấp nháy trong môi trường lỏng.

Khi nguồn nước thử mẫu trắng đủ nhiều, thí dụ : từ 10 lít đến 20 lít, và được gắn kín, thì nó có thể ổn định được trong nhiều năm, mặc dù hàng năm nên xác định lại hoạt độ triti.

9) Nên sử dụng nước thử mẫu trắng có hoạt độ triti nhỏ hơn 500 Bq/m^3 . Trong trường hợp hoạt độ triti của mẫu thử trắng lớn hơn 500 Bq/m^3 , thì cần hiệu chỉnh sử dụng công thức trong 8.1.2. Hoạt độ triti ở thời điểm t thực hiện đo các mẫu thử (7.3), được hiệu chỉnh cho việc phân rã phóng xạ theo công thức :

$$c_0(t) = c_0(t = 0) e^{\lambda t} \quad (1)$$

trong đó

$c_0(t)$ là hoạt độ triti của nước thử mẫu trắng tại thời điểm t khi thực hiện đo mẫu, tính bằng becquerel trên mét khối;

$c_0(t = 0)$ là hoạt độ triti của nước thử mẫu trắng tại thời điểm chuẩn bị mẫu, tính bằng becquerel trên mét khối;

λ là hằng số phân rã, tính bằng số đảo của năm ($\lambda = 0,05576$);

t là thời gian từ khi chuẩn bị mẫu thử mẫu trắng cho đến khi đo mẫu, tính bằng năm.

Đối với nước thử mẫu trắng có hoạt độ triti đến 500 Bq/m^3 , thì không cần phải hiệu chỉnh phân rã phóng xạ.

4.4 Dung dịch chuẩn nội, hoạt độ triti $c_s(t)$.

Ở một nơi riêng biệt cách xa địa điểm phân tích triti, cân một lượng cần thiết dung dịch chuẩn triti ($[^3\text{H}]\text{H}_2\text{O}$) đậm đặc (hoạt độ triti từ 10^{10} Bq/m^3 đến 10^{11} Bq/m^3 , sai số tổng thể nhỏ hơn 1%) rót vào bình định mức 100 ml, sao cho hoạt độ triti sau khi thêm nước thử mẫu trắng (4.3) đến vạch mức đạt được là 170 Bq/m^3 và trộn. Tính hoạt độ triti của dung dịch chuẩn nội tạo thành $c_s(t = 0)$, tính bằng becquerel trên mét khối. Ghi ngày chuẩn bị dung dịch chuẩn này ($t = 0$).

Chú thích

10) Hoạt độ triti của dung dịch chuẩn nội ở thời điểm t khi thực hiện đo các mẫu (7.3), được hiệu chỉnh cho sự phân rã phóng xạ, theo công thức :

$$c_s(t) = c_s(t = 0) e^{\lambda t} \quad (2)$$

trong đó

TCVN 6830 : 2001

$c_s(t)$ là hoạt độ triti của dung dịch chuẩn nội tại thời điểm t khi thực hiện đo mẫu, tính bằng becquerel trên mét khối;

$c_s(t = 0)$ là hoạt độ triti của dung dịch chuẩn nội tại thời điểm chuẩn bị mẫu, tính bằng becquerel trên mét khối;

λ là hằng số phân rã, tính bằng số đảo của năm ($\lambda = 0,05576$);

t là thời gian từ khi chuẩn bị dung dịch chuẩn nội cho đến khi đo mẫu, tính bằng năm.

11) Có thể sử dụng viên chuẩn triti tan trong nước thay cho dung dịch chuẩn triti ($[^3\text{H}]\text{H}_2\text{O}$) đậm đặc. Tuy nhiên, các viên chuẩn bán sẵn có sai số lớn hơn 1%.

4.5 Dung dịch nhấp nháy

Thường sử dụng các dung dịch nhấp nháy với một hay nhiều chất tạo nhũ trong đó lượng mẫu nước tương đối lớn có thể hợp nhất thành dạng nhũ tương hoặc gel. Trong thực tế hỗn hợp thương mại được coi là thoả mãn nhất (xem 9.1).

Hỗn hợp Pseudocoumen (1,2,4-trimetyl benzen) là thích hợp nhất vì có độc tính thấp, điểm nhấp nháy mạnh, ổn định tốt và không làm méo các lọ nhựa. Tránh hỗn hợp dioxan.

Bảo quản nơi tối, đặc biệt ngay trước khi sử dụng (xem 7.2 chú thích 15) tránh ánh sáng mặt trời chiếu thẳng hoặc ánh sáng huỳnh quang để ngăn ngừa nhiễu phát quang.

4.6 Carborundum hoặc các hạt thuỷ tinh

5 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường và

5.1 Máy đếm nhấp nháy trong môi trường lỏng, tốt nhất nên sử dụng dụng cụ có bộ phận đưa mẫu tự động (xem 7.3, chú thích 19). Nên tiến hành ở nhiệt độ ổn định. Theo chỉ dẫn của nhà sản xuất.

Phương pháp qui định trong tiêu chuẩn này liên quan đến các loại máy đếm nhấp nháy trong môi trường lỏng được sử dụng rộng rãi với các lọ chứa được khoảng 20 ml. Khi sử dụng các lọ khác với các máy đếm thích hợp, thì phải cải biến phương pháp đã mô tả.

5.2 Thiết bị chung cất, được làm khô trước khi sử dụng, gồm có :

- bình cầu đáy tròn, dung tích 500 ml [có thể sử dụng các bình cầu lớn hơn để chuẩn bị nước thử mẫu trắng (4.3)];

- đầu phun;
- cột chưng cất Vigreux, dài 40 cm;
- bình ngưng;
- đầu nối, kiểu cong;

5.3 Pipet, thích hợp để chuyển chính xác 100 μ l dung dịch chuẩn nội (4.4), có sai số tổng thể nhỏ hơn hoặc bằng 1%.

5.4 Lọ đếm, được làm bằng polyetylen hoặc vật liệu tương đương, chứa được ít nhất 20 ml và khớp với buồng đếm của máy đếm nhấp nháy (5.1). Sự khuếch tán các dung môi hữu cơ vào và qua các lọ đếm sau khi đã được làm đầy (7.2) có thể làm biến dạng lọ và sự biến dạng này phải nhỏ ở mức mà có thể chấp nhận được.

Các lọ đếm bằng chất dẻo nói chung ưu việt hơn các lọ đếm bằng thủy tinh, vì chúng cho tốc độ đếm nền thấp hơn so với lọ thủy tinh.

Chú thích

12) Để tránh nhiễu phát quang, nên bảo quản các lọ đếm nơi tối và tránh ánh sáng mặt trời chiếu thẳng hoặc ánh sáng huỳnh quang, đặc biệt là ngay trước khi sử dụng (xem 7.2, chú thích 15).

13) Các dung dịch nhấp nháy chứa trong toluen có thể làm biến dạng lọ, do đó không sử dụng các lọ đếm bằng polyetylen để đựng. Sự khuếch tán các dung môi hữu cơ vào và qua thành polyetylen cũng là một trở ngại lớn đối với các lọ bằng polyetylen.

5.5 Chai polyetylen hoặc bosilicat, dung tích khoảng 100 ml.

6 Lấy mẫu và các mẫu

Lấy mẫu theo ISO 5667-1 và TCVN 5992 : 1995 (ISO 5667-2 : 1982). Lấy khoảng 250 ml mẫu thí nghiệm để chuẩn bị mẫu (xem 7.1).

7 Cách tiến hành

7.1 Chuẩn bị mẫu

Đặt mẫu thí nghiệm (điều 6) vào thiết bị chưng cất (5.2). Thêm khoảng 250 mg natri thiosunfat (4.2) để chuyển hoá iod thành iodua, thêm khoảng 0,5 g natri cacbonat (4.1) để kiềm hoá mẫu và cuối cùng thêm một vài hạt caborundum (4.6) để tránh sôi quá mạnh. Lắp thiết bị chưng cất (5.2). Chưng cất, loại

TCVN 6830 : 2001

bỏ khoảng 50 ml đến 75 ml dịch chưng cất đầu tiên, sau đó thu lấy khoảng 100 ml từ phân đoạn giữa vào chai (5.5). Loại bỏ phần còn lại trong bình.

Chú thích 14 – Với qui trình này, trong chưng cất không xảy ra chưng cất phân đoạn đồng vị nào đáng kể.

7.2 Làm đầy các lọ đếm

Đối với mỗi mẫu nước, tốt nhất là thực hiện trong ánh sáng mờ, cho vào ba lọ đếm (5.4) một thể tích dung dịch nhấp nháy (4.5), V_1 , tính theo mililit (xem chú thích 18), sau đó cho một thể tích dịch chưng cất (7.1), $V_2 = 20 - V_1$, tính bằng mililit. Hỗn hợp này sẽ chuyển thành nhũ tương nhấp nháy. Dùng pipet (5.3) thêm 100 μ l dung dịch chuẩn nội (4.4) vào một trong ba lọ đếm. Đánh dấu lên nắp của ba lọ đếm, thí dụ bằng cách ghi rõ 1a, 1* và 1b cho mẫu 1; 2a, 2* và 2b cho mẫu 2, v.v... (Dấu hoa thị đánh dấu cho lọ đã bổ sung dung dịch chuẩn nội). Theo cách tương tự, cho vào số lọ đếm nền (5.4) tương ứng cần cho qui trình đếm (7.3) một thể tích dung dịch nhấp nháy (4.5), V_1 , tính bằng mililit, sau đó cho một thể tích nước thử mẫu trắng (4.3), $V_2 = 20 - V_1$, tính bằng mililit. Sai số tổng thể của từng dung dịch được thêm nhỏ hơn hoặc bằng 1%. Đánh dấu lên nắp của các lọ đếm, thí dụ : ghi rõ B₁, B₂, B₃ .v.v... Lắc kỹ các lọ đếm và làm đồng nhất hỗn hợp, thí dụ như dùng máy lắc.

Chú thích

15) Các thao tác nói trên nên thực hiện trong ánh sáng mờ (tốt nhất là ánh sáng từ nguồn nóng sáng hoặc ánh sáng đỏ). Tránh ánh nắng trực tiếp của mặt trời hoặc ánh sáng huỳnh quang vì có thể gây nhiễu phát quang trong một số lọ đếm.

16) Đối với các phép xác định kiểm tra thông thường của các mẫu giống nhau, có thể có sự khác nhau chút ít trong hiệu suất đếm giữa các mẫu. Trong trường hợp này, nên chấp nhận xác định hiệu suất đếm trung bình bằng việc thêm dung dịch chuẩn nội vào hai đến ba mẫu của nhóm hoặc sử dụng hiệu quả của kỹ thuật hiệu chuẩn ngoại.

17) Nên sử dụng chuẩn nội khi dùng lọ đếm bằng polyetylen (5.4). Khi sử dụng chuẩn ngoại trong các lọ đếm bằng polyetylen có thể xuất hiện nhiễu vì tốc độ đếm của chuẩn ngoại thay đổi theo thời gian, do thất thoát các thành phần của dung dịch nhấp nháy (4.5) vì khuếch tán vào thành lọ đếm. Những ảnh hưởng này nhỏ hơn đáng kể ở nhiệt độ thấp (từ 4°C đến 10°C) so với ở nhiệt độ cao (từ 20°C đến 25°C).

18) Dưới các điều kiện đếm tối ưu (điều 9), nhiều dung dịch nhấp nháy (4.5) có thể kết hợp đến khoảng 40% nước, trong trường hợp này $V_1 = 12$ ml.

7.3 Qui trình đếm

Sau khi lắc (xem 7.2), dùng khăn ẩm lau các lọ đếm để không sót lại chất lỏng nào nhằm loại bỏ hết sự tích tĩnh điện; sau này, tránh mọi tiếp xúc với các phần tử truyền ánh sáng của các lọ đếm.

Đặt các lọ đếm theo thứ tự cố định trong máy đếm nhấp nháy (5.1) như sau : lọ nền, mẫu 1, mẫu 1 có bổ sung dung dịch chuẩn nội (4.4), mẫu 1, nền, mẫu 2, .v.v...[B₁, 1a, 1*, 1b, B₂, 2a, 2*, 2b, B₃, 3a, 3*, 3_b, B₄, 4a, 4*, 4b, .v.v... (xem 7.2)].

Đếm các lọ trong thời gian đã định nhờ sử dụng một hoặc nhiều kênh đo (xem điều 9) hoặc đối với các lọ được bổ sung dung dịch chuẩn nội thì đếm đến khi đạt được số đếm đã định trước.

Chú thích

19) Thời gian đếm thường 100 phút là đủ. Việc đếm hàng loạt lọ trong các khoảng thời gian đếm lặp lại ngắn thì tốt hơn là đếm trong một thời gian dài, thí dụ : thay cho một lần đếm dài 100 phút bằng năm lần đếm 20 phút; để thực hiện điều này cần có thiết bị đưa mẫu tự động. Điều này giúp cho việc kiểm soát tốt hơn độ ổn định của các mẫu và giảm khả năng đếm sai không phát hiện được.

Những hoạt độ triti thấp có thể cần đến thời gian đếm lâu hơn tùy thuộc vào độ chính xác đếm yêu cầu (xem 8.1.3).

20) Trước khi đếm nên cân bằng các lọ đếm trong máy đếm nhấp nháy thể lỏng (5.1) để thích nghi ánh sáng và nhiệt độ, thí dụ như để qua đêm, như thế giảm được khả năng nhiễu phát quang xuất hiện trong quá trình đếm.

21) Đối với các mẫu chứa hoạt độ triti tương đối cao thì có thể sử dụng số đếm đã điều chỉnh trước. Trong trường hợp này, không áp dụng công thức đưa ra trong 8.1.3 (xem 8.1.3, chú thích 25).

8 Biểu thị kết quả

8.1 Phương pháp tính

8.1.1 Hiệu suất đếm

Tính hiệu suất đếm theo công thức :

$$\varepsilon = \frac{\overline{R^*} - \overline{R}}{As(t)} \quad (3)$$

trong đó

ε là hiệu suất đếm, biểu thị theo số lượng xung trên giây được đếm ứng với ứng với độ phóng xạ là một becquerel;

$\overline{R^*}$ là tốc độ đếm của mẫu đã bổ sung dung dịch chuẩn nội (4.4), tính bằng xung trên giây;

TCVN 6830 : 2001

\bar{R} là tốc độ đếm trung bình của các mẫu kép không bổ sung dung dịch chuẩn nội, tính bằng xung trên giây;

$A_s(t)$ là hoạt độ của dung dịch chuẩn nội được bổ sung ở thời điểm đo mẫu, tính bằng becquerel, được tính theo công thức $A_s(t) = Vc_s(t)$, trong đó $c_s(t)$ xác định được trong 4.4 và $V = 10^7 \text{m}^3$, như trong 7.2.

8.1.2 Hoạt độ triti của mẫu

Tính hoạt độ triti của mẫu theo công thức :

$$c = \left[\frac{R - R_0}{\varepsilon V_2} + c_0(t) \right] e^{\lambda \Delta t} \quad (4)$$

trong đó

c là hoạt độ triti của mẫu ở thời điểm lấy mẫu, tính bằng becquerel trên mét khối;

\bar{R} là tốc độ đếm trung bình của các mẫu kép không bổ sung dung dịch chuẩn nội, tính bằng xung trên giây;

\bar{R}_0 là tốc độ đếm trung bình của hai mẫu kép kề nhau của nước thử mẫu trắng, tính bằng xung trên giây;

ε là hiệu suất đếm (8.1.1);

V_2 là thể tích của mẫu hoặc của nước thử trắng (xem 7.2) trong lọ đếm, tính bằng mét khối;

λ là hằng số phân rã, tính bằng số đảo của năm ($\lambda = 0,05576$);

Δt là khoảng thời gian từ khi lấy mẫu (điều 6) đến khi đếm (7.3), tính bằng năm;

$c_{0(t)}$ là hoạt độ triti của nước thử mẫu trắng (4.3) ở thời điểm t khi đo mẫu, tính bằng becquerel trên mét khối.

Chú thích

22) Khi sử dụng nước thử mẫu trắng có hoạt độ triti thấp để so sánh với hoạt độ triti của mẫu, thì không cần phải chỉnh kết quả về sự phân rã hoạt độ triti của nước thử trắng (xem thêm 4.3, chú thích 9).

23) Nếu $\Delta t < 1/2$ năm thì thừa số cuối cùng trong công thức có thể bỏ.

8.1.3 Sai lệch do tính thống kê của sự phân rã phóng xạ và bức xạ nền

Tính độ lệch chuẩn của c (8.1.2) do tính thống kê của phân rã phóng xạ và bức xạ nền theo công thức :

$$s_c = \left\{ \frac{\sqrt{(\overline{R}_0 + \overline{R}_s)/t_0}}{\varepsilon V_2} \right\} e^{\lambda \Delta t} \quad \dots(5)$$

trong đó

s_c là độ lệch chuẩn của c (8.1.2), tính bằng becquerel trên mét khối;

t_0 là tổng thời gian đếm các lọ đếm mẫu trắng, tính bằng giây (bằng tổng thời gian đếm các lọ mẫu);

\overline{R}_0 , \overline{R} , ε , V_2 , λ và Δt được xác định trong 8.1.2.

Chú thích

24) Trong các mẫu có hoạt độ triti thấp, nguồn sai số chính của sự phân rã phóng xạ và bức xạ nền là tính thống kê, thường được gọi là "sai số đếm thống kê". Khi hoạt độ triti cao hơn khoảng 10^5 Bq/m³, thì phải chú ý đến các nguồn sai số khác (xem [5] và [8]).

25) Khi sử dụng số đếm đã định, tính độ lệch chuẩn của c (8.1.2) do tính thống kê của phân rã phóng xạ và bức xạ nền theo công thức tổng quát :

$$s_c = \frac{\sqrt{\overline{R}_0/t_0 + \overline{R}/t_s}}{\varepsilon V_2} e^{\lambda \Delta t} \quad \dots(6)$$

trong đó

t_0 là tổng thời gian đếm các lọ đếm mẫu trắng, tính bằng giây;

t_s là tổng thời gian đếm các lọ đếm mẫu, tính bằng giây;

\overline{R}_0 , \overline{R} , ε , V_2 , λ và Δt được xác định trong 8.1.2 và 8.1.3.

8.2 Độ lặp lại và độ tái lập

Các số liệu về độ tái lập dưới đây được trích dẫn từ kết quả thử liên phòng thí nghiệm ở Đức, phương pháp được dựa trên nguyên tắc của tiêu chuẩn này.

Số lượng mẫu	1	2	3
Số phòng thí nghiệm tham gia	37	37	41
Số lượng giá trị đơn	158	157	165
Giá trị trung bình của các phòng thí nghiệm không tính ngoại lệ (thử nghiệm Grubbs, $p_z = 90\%$)			
c_{\min} , Bq/l	0,00	15,4	65,5
c_{\max} , Bq/l	10,07	26,4	82,2
Giá trị trung bình của trung bình các phòng thí nghiệm không tính ngoại lệ, Bq/l	5,72	20,8	75,3
Giá trị đối chứng, Bq/l	6,11	21,1	77,2
Độ lệch của các giá trị trung bình, Bq/l	0,39	0,30	1,86
Độ lệch của các giá trị trung bình so với giá trị đối chứng, %	6,3	1,4	2,4

9 Tối ưu hoá phép xác định

9.1 Hoạt độ tối thiểu có thể phát hiện được, c_{\min}

Hoạt độ tối thiểu có thể phát hiện được có thể tính theo công thức sau :

$$c_{\min} = \frac{\sqrt[3]{\bar{R}_0 / t_s \cdot (1 + t_s / t_0)}}{\varepsilon V_2} e^{\lambda \Delta t} \quad \dots(7)$$

trong đó

c_{\min} là hoạt độ tối thiểu có thể phát hiện được, tính bằng becquerel trên mét khối;

3 là hệ số tin cậy;

\bar{R}_0 , t_0 , t_s , ε , V_2 , λ và Δt được xác định trong 8.1.2 và 8.1.3.

Chú thích 26 – Giả thiết phân bố chuẩn, thì $k = 3$ tương ứng với mức tin cậy 99,6%. Do trong thực tế có những sai lệch so với phân bố chuẩn, đặc biệt là trong trường hợp hoạt độ thấp, với $k = 3$ tương ứng với mức tin cậy khoảng 90% .

C_{\min} có quan hệ với nhiều yếu tố liên quan, nên cần phải được xem xét khi đo các hoạt độ thấp. Nó bao gồm các yếu tố như độ ổn định lâu dài của các thiết bị điện tử và nhiễu tương nhấp nháy (xem 7.2), các sai số do

nhiểm bản chéo, v.v... mà khó thể hiện trong công thức. \bar{R}_0 và ε phụ thuộc vào thành phần của nhũ tương nhấp nháy, tức là cũng phụ thuộc vào V_2 (xem 7.2) và sự điều chỉnh các kênh đo (9.2).

Cho dịch chưng cất (7.1) vào lọ đếm càng nhiều càng tốt. Nên chọn thể tích dịch chưng cất V_2 , mililit và thể tích dung dịch nhấp nháy, $V_1 = 20 - V_2$, mililit, tương ứng với \bar{R}_0 và ε , sao cho các giá trị $\varepsilon^2 \cdot V_2^2 / \bar{R}_0$ là cực đại. Giá trị V_2 tối ưu không phải giống nhau cho tất cả các dung dịch nhấp nháy và nên được xác định cho mỗi dung dịch riêng rẽ [6]. Một điều kiện rất quan trọng là giữ ổn định chức năng của nhũ tương nhấp nháy (7.2) trong suốt quá trình đếm (7.3), nghĩa là tốc độ đếm các mẫu và mẫu trắng nên giữ ổn định, tránh các sai số đếm do thống kê (xem 7.3, chú thích 19).

Việc giữ tốc độ đếm mẫu trắng quan trọng hơn là giữ tốc độ đếm thấp, đặc biệt là đối với các mẫu có hoạt độ đạt được c_{\min} . Bức xạ nền ổn định cao sẽ tăng c_{\min} nhưng bức xạ nền ổn định thấp sẽ dẫn đến c_{\min} không đáng tin cậy.

9.2 Điều chỉnh kênh đo tối ưu

Đối với các máy đếm nhấp nháy (5.1) có các ngưỡng có thể chọn, thì chọn ngưỡng dưới của kênh đo sao cho các xung photon kép nằm trên ngưỡng này. Đối với nhũ tương nhấp nháy đã cho (xem 7.2), chỉnh ngưỡng trên sao cho $\varepsilon^2 / \bar{R}_0$ là giá trị cực đại, điều này thực hiện để đo các mẫu có hoạt độ thấp (đo kênh A).

10 Kiểm soát nhiễu

10.1 Nhiễu do phát quang

Sự gây nhiễu nghiêm trọng các phép xác định triti có thể xuất hiện do quá trình phát quang, thí dụ : phát quang bằng phản ứng hoá học, phát lân quang, phát quang do ma sát và do tĩnh điện. Nên dùng máy đếm nhấp nháy có thể nhận biết các sự cố photon đơn này. Trong trường hợp không có máy như thế thì có thể sử dụng phương pháp của Bransome và Grower (xem [2], trang 342). Trong phương pháp này triti được đo đồng thời với phép đo kênh B khác có ngưỡng đo dưới giống như đo kênh A (xem 9.2), nhưng ngưỡng trên được chỉnh sao cho hiệu suất đếm triti là khoảng hai phần ba hiệu suất đếm của kênh A .

Khi không có hiện tượng nhiễu phát quang thì việc tính theo 8.1.2 sẽ cho hoạt độ triti tuyệt đối giống nhau trong mẫu đối với cả hai kênh đo A và kênh B, sử dụng các hiệu quả thích hợp đối với từng kênh đo.

Khi có sự phát quang vượt quá thì việc tính theo 8.1.2 sẽ cho độ phóng xạ ở kênh B cao hơn ở kênh A, do các trường hợp monophoton trùng khớp ngẫu nhiên mà thiết bị không thể phân biệt được với các xung photon kép triti; các xung này nằm gần ngưỡng dưới và do đó kênh A và kênh B sẽ ghi vào với

TCVN 6830 : 2001

cùng hiệu suất đếm. Sự xuất hiện các điểm không thống nhất như thế sẽ gây nhiễu phát quang và nên loại bỏ các số liệu đó.

10.2 Độ ổn định của thiết bị

Mỗi lần đo các kênh đo A và B cần được điều chỉnh, nên kiểm tra xem sự sắp đặt các kênh đo đã duy trì được chưa bằng cách đo trong mỗi dãy (xem 7.3) hai lọ đã gắn kín, một lọ đựng dung dịch chuẩn triti và một lọ đựng nước thử mẫu trắng. Sự lệch thiết bị khỏi vị trí ban đầu sẽ dễ dàng phát hiện được. Đối với các mục đích kiểm tra, nên sử dụng các biểu đồ kiểm tra (xem [2]).

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải gồm thông tin sau :

- a) trích dẫn của tiêu chuẩn này;
- b) mọi chi tiết cần thiết để nhận biết đầy đủ mẫu thử;
- c) hoạt độ triti và độ lệch chuẩn tương ứng $c \pm s_c$, tính bằng becquerel trên mét khối;

Chú thích 27 – Đối với các mục đích kiểm tra, để không xáo trộn tính đúng đắn thống kê của các loạt số liệu, nên ghi lại các giá trị âm của hoạt độ triti và độ lệch chuẩn của chúng. (Xem [10]).

- d) mọi chi tiết đặc biệt quan sát được trong suốt quá trình xác định;
- e) các chi tiết thao tác không qui định trong tiêu chuẩn này, hoặc tùy ý lựa chọn, cũng như mọi chi tiết bất thường khác có thể ảnh hưởng tới kết quả.

Phụ lục A**(tham khảo)****Tài liệu tham khảo**

- [1] Sổ tay các tiêu chuẩn của ASTM (1979), phần 31, Nước, trang 915-917.
- [2] BRANSOME, JR., và GROWER, M.D. Tình trạng của máy đếm nhấp nháy, Grune và Stratton, New York, London, 1970.
- [3] BUDITZ, R.J. Tritium instrumentation for environmental and occupational monitoring – Review. Health Physics 26 (1974), p. 165.
- [4] BUSH, E.A. double ratio technique as an aid to selection of sample preparation procedures in liquid scintillation counting. Int.J.Appl. Radiat. Isotopes, 19 (1968), trang 447-452.
- [5] Krause, W.J. and Mundschenk, H. Elektrolytische Anreicherung und Bestimmung von Tritium in Ground-un Oberflächengewässern. Deutsche gewasserkundliche Mitteilungen, 22 (1978), trang 76.
- [6] Krause, E.J. Die Eignung verschiedener Szintillatorflüssigkeiten zur Bestimmung von Tritium in Ground-un Oberflächengewässern. Z. Wasser-Abw-Forsch. 13 (1982), trang 383-386.
- [7] Mann. W.B. Unterweger, M.P and Cousey, B.M. Comments on the NBS tritiated water standards and their use. Int. J. Applied Radiat. Isotopes, 33 (1982), trang 383-386.
- [8] Sauzay, G. and Schell, W.R. Analysis of low level tritium concentrations by electrolytic enrichment and liquid scintillation counting. Int. J. Applied Radiat. Isotopes, 23 (1972), trang 25.
- [9] Standard methods for examination of water and waste water (15th ed.) Amer. Public Health Ass., (1980), trang 603-605.
- [10] Gilbert, R.O. and Kinnison, R.R. Statistical methods for estimating the mean and variance from radionuclide data sets containing negative, unreported or less than values. Health Physics, 40 (1981), trang 377-390.
- [11] Behaviour of tritium in the environment, IAEA (1981), Vienna.
- [12] Method of low-level counting and spectrometry, IAEA (1981), Vienna.
- [13] Low-level tritium measurements IAEA – Tecdoc – 246 (1981), Vienna.
- [14] LAnnunziata, M.F. Radionuclide tracers, their detection and measurement, Academic Press, (1987).