

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 6830:2016**

**ISO 9698:2010**

Xuất bản lần 2

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC -  
XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ HOẠT ĐỘ TRITI -  
PHƯƠNG PHÁP ĐẾM NHẤP NHẢY LỎNG**

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

**HÀ NỘI - 2016**

## **Lời nói đầu**

**TCVN 6830:2016** thay thế TCVN 6830:2001 (ISO 9698:1989).

**TCVN 6830:2016** hoàn toàn tương đương với ISO 9698:2010.

**TCVN 6830:2016** do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 147 *Chất lượng nước* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

**Lời giới thiệu**

Triti trong môi trường có cả từ nguồn gốc tự nhiên và nhân tạo. từ kết quả của các vụ thử vũ khí hạt nhân, phát thải từ các công trình hạt nhân và việc ứng dụng và xử lý đồng vị, một lượng tương đối lớn triti được phát thải vào môi trường. Mặc dù hệ số liều phóng xạ liên quan đến triti là thấp, nhưng việc quan trắc nồng độ hoạt độ triti trong môi trường là cần thiết để theo dõi việc lưu chuyển chúng trong thủy quyển và sinh quyển.

## Chất lượng nước - Xác định nồng độ hoạt độ triti - Phương pháp đếm nhấp nháy lỏng

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

**CẢNH BÁO** – Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn liên quan đến người sử dụng. Trách nhiệm của người sử dụng là phải thiết lập thực hành về an toàn, bảo đảm sức khỏe phù hợp với các qui định của quốc gia.

**QUAN TRỌNG** – Chỉ những nhân viên đã qua đào tạo thích hợp mới được phép tiến hành phép thử theo tiêu chuẩn này.

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định các điều kiện cho phép xác định nồng độ hoạt độ triti trong mẫu nước môi trường hoặc nước có triti ( $[^3\text{H}]\text{H}_2\text{O}$ ) bằng phương pháp đếm nhấp nháy lỏng.

Việc lựa chọn quy trình phân tích, hoặc có hoặc không có quá trình chưng cất mẫu nước trước khi xác định, tùy thuộc vào mục đích của phép đo và đặc tính của mẫu (xem Tài liệu tham khảo [1], [2], [3]).

Đo trực tiếp mẫu nước thô sử dụng phương pháp đếm nhấp nháy lỏng phải xem xét đến sự xuất hiện tiềm ẩn của các nhân phóng xạ phát beta khác. Để tránh nhiễu gây bởi các nhân phóng xạ này khi chúng được phát hiện, việc định lượng triti sẽ được tiến hành sau khi xử lý mẫu bằng chưng cất (xem Tài liệu tham khảo [4], [5], [6], [7]). Ba quy trình chưng cất được trình bày trong Phụ lục B, Phụ lục D và Phụ lục E.

Phương pháp này không áp dụng để phân tích triti liên kết hữu cơ, phép xác định này cần thêm các quá trình xử lý hóa học (như quá trình oxi hoá hoặc đốt).

Với các điều kiện kỹ thuật phù hợp, giới hạn phát hiện có thể lên đến  $1 \text{ Bq L}^{-1}$ . Nồng độ hoạt độ triti dưới  $10^6 \text{ Bq L}^{-1}$  có thể được xác định mà không cần pha loãng mẫu. Bước làm giàu mẫu trước có thể làm giảm đáng kể giới hạn phát hiện (xem Tài liệu tham khảo [8], [9]).

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

## TCVN 6830:2016

TCVN 6663-1 (ISO 5667-1), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng dẫn thiết kế và kỹ thuật lấy mẫu.*

TCVN 6663-3 (ISO 5667-3), *Chất lượng nước – Lấy mẫu. Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.*

TCVN 6165:2009 (ISO/IEC Guide 99:2007), *Từ vựng quốc tế về đo lường học – Khái niệm, thuật ngữ chung và cơ bản (VIM).*

TCVN 7870-10 (ISO 80000-10), *Đại lượng và đơn vị – Phần 10: Nguyên tử và vật lý hạt nhân.*

TCVN 9595-3:2012 (ISO/IEC Guide 98-3:2008), *Độ không đảm bảo đo – Phần 3: Hướng dẫn trình bày độ không đảm bảo đo (GUM:1995).*

TCVN ISO/IEC 17025 (ISO/IEC 17025), *Yêu cầu chung về năng lực của phòng thử nghiệm và hiệu chuẩn.*

ISO 5667-14, *Water quality – Sampling – Part 14: Guidance on quality assurance of environment water sampling and handling (Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 14: Hướng dẫn đảm bảo chất lượng lấy mẫu và xử lý mẫu nước).*

### 3 Ký hiệu, định nghĩa và đơn vị

Trong tiêu chuẩn này, áp dụng các ký hiệu, định nghĩa và đơn vị được nêu trong TCVN 7870-10 (ISO 80000-10), TCVN 9595-3 (ISO/IEC Guide 98-3) và TCVN 6165 (ISO/IEC Guide 99) và các ký hiệu, định nghĩa và đơn vị sau:

$\beta_{max}$	Năng lượng cực đại của phát xạ beta, tính bằng kilô electronvôn
$V$	Thể tích mẫu thử, tính bằng lít
$m$	khối lượng mẫu thử, tính bằng kilogam
$\rho$	Tỉ trọng của mẫu, tính bằng gam trên lít
$c_A$	Nồng độ hoạt độ, tính bằng becquerel trên lít
$a$	Hoạt độ trên đơn vị khối lượng, tính bằng becquerel trên kilogam
$A$	Hoạt độ của nguồn hiệu chuẩn, tính bằng becquerel
$t_0$	Thời gian đếm phòng nền, tính bằng giây
$t_x$	Thời gian đếm mẫu, tính bằng giây
$t_s$	Thời gian đếm của mẫu hiệu chuẩn, tính bằng giây
$n$	Số lần lặp lại
$r_{0i}$	Tốc độ đếm phòng nền trong lần lặp lại $i$ , tính bằng nghịch đảo giây
$r_0$	Tốc độ đếm phòng nền đối với $i$ lần lặp lại, tính bằng nghịch đảo giây
$r_{xi}$	Tốc độ đếm mẫu trong lần nhắc lại $i$ , tính bằng nghịch đảo giây
$r_x$	Tốc độ đếm mẫu đối với $i$ lần lặp lại, tính bằng nghịch đảo giây
$r_s$	Tốc độ đếm mẫu hiệu chuẩn, tính bằng nghịch đảo giây
$\epsilon$	Hiệu suất phát hiện

$\varepsilon_q$	Hiệu suất đo được đối với từng dung dịch chuẩn làm việc để xây dựng đường hiệu ứng đập tắt
$f_q$	Hệ số đập tắt
$u(c_A)$	Độ không đảm bảo chuẩn của kết quả phép đo, tính bằng becquerel trên lít
$U$	Độ không đảm bảo mở rộng, được tính bằng $U = ku(c_A)$ với $k = 1, 2, \dots$ , tính bằng becquerel trên lít
$c_A^*$	Ngưỡng quyết định, tính bằng becquerel trên lít
$c_A^\#$	Giới hạn phát hiện, tính bằng becquerel trên lít
$c_{A^*}, c_{A^\#}$	Giới hạn trên và dưới của khoảng tin cậy, tính bằng becquerel trên lít

#### 4 Nguyên lý

Phần mẫu thử được trộn với hỗn hợp chất nhấp nháy trong lọ đếm để thu được một môi trường đồng nhất. Electron do triti phát truyền năng lượng của chúng vào môi trường nhấp nháy. Các phân tử được kích thích bởi quá trình này trở lại trạng thái nền của chúng bằng cách phát ra photon và được phát hiện bằng detector quang học.

Các xung điện được phát ra bởi các detector quang học được khuếch đại, sắp xếp (để loại bỏ các sự kiện ngẫu nhiên) và được phân tích bằng hệ thống điện tử và phần mềm phân tích dữ liệu. Tốc độ đếm của các xung điện này cho phép xác định hoạt độ của phần mẫu thử, sau đó hiệu chỉnh về tốc độ đếm phòng nền và hiệu suất phát hiện.

Để xác định tốc độ đếm phòng nền, chuẩn bị mẫu trắng theo cách tương tự như đối với phần mẫu thử. Mẫu trắng được chuẩn bị khi sử dụng nước chuẩn có sẵn với hoạt độ thấp nhất, đôi khi được gọi là "nước chết".

Hiệu suất phát hiện được xác định với một mẫu chuẩn triti (nguồn hiệu chuẩn), hoặc một dung dịch pha loãng của chuẩn này bằng nước dùng cho mẫu trắng, được đo trong cùng điều kiện như đối với phần mẫu thử.

Cần phải thỏa mãn các điều kiện sau đây đối với mẫu trắng, phần mẫu thử và nguồn hiệu chuẩn:

- cùng loại lọ đếm;
- cùng cấu hình hình học nạp mẫu;
- cùng tỉ số giữa phần mẫu thử với hỗn hợp chất nhấp nháy;
- ổn định nhiệt độ của thiết bị phát hiện;
- bao gồm giá trị của thông số chỉ thị hiệu ứng đập tắt kể cả trong đường chuẩn.

**QUAN TRỌNG** – Hiệu chỉnh hiệu ứng đập tắt: Nếu kết quả đo bị tác động bởi các điều kiện đặc trưng của hiệu ứng đập tắt hóa học, nên thiết lập một đường cong về hiệu ứng đập tắt này. Điều quan trọng là lựa chọn tác nhân đập tắt hóa học phù hợp đối với loại hiệu ứng đập tắt nghi ngờ có trong mẫu.

## TCVN 6830:2016

CHÚ THÍCH: Đối với mẫu có hoạt độ lớn và hiệu ứng dập tắt lớn, có thể sử dụng một phương pháp nội chuẩn, như được mô tả trong Phụ lục C.

### 5 Thuộc thử và thiết bị

Chỉ sử dụng thuộc thử cấp độ phân tích được công nhận.

#### 5.1 Thuộc thử

##### 5.1.1 Nước dùng làm mẫu trắng

Nước dùng làm mẫu trắng phải không chứa các tạp chất hỗn hợp để tránh hiệu ứng tắt dần, tạp chất về hoạt độ phóng xạ (xem Tài liệu tham khảo [10]) và hoạt độ triti không đáng kể khi so sánh với hoạt độ đo được.

Ví dụ, mẫu nước có nồng độ hoạt độ triti thấp có thể thu được từ nước ngầm (sâu) được giữ trong chai thủy tinh borosilicat, để ở nơi tối tại nhiệt độ được kiểm soát TCVN 6663-3 (ISO 5667-3). Mẫu nước dùng làm mẫu trắng này cần phải được giữ cách xa khỏi các vật liệu có chứa triti (xem Điều 4, lưu ý quan trọng). Xác định hoạt độ triti ( $t = 0$ ), của nước tính bằng Bq L<sup>-1</sup> và ghi lại ngày xác định ( $t = 0$ ) (xem Điều 4, Chú thích).

Nên lưu giữ số lượng nước dùng làm mẫu trắng có sẵn và chia thành các lượng nhỏ để sử dụng ngay khi cần. Tránh nhiễm bẩn triti (ví dụ từ hơi nước trong không khí và từ các nguồn triti như đồng hồ dạ quang và sắc ký khí) hoặc các loại hoạt độ phóng xạ khác.

Vì hoạt độ trở nên đáng kể khi giá trị hoạt độ khoảng 1 Bq L<sup>-1</sup>, nên cần sử dụng nước làm mẫu trắng để đảm bảo "không có" triti. Hoạt độ triti trong nước dùng làm mẫu trắng có thể xác định được bằng cách làm giàu, sau đó đo bằng phương pháp đếm nhấp nháy lỏng hoặc đo <sup>3</sup>He theo phương pháp phổ khối lượng. Tốt hơn nên sử dụng nước dùng làm mẫu trắng với hoạt độ triti nhỏ hơn 0,5 Bq L<sup>-1</sup>.

Khi thể tích nước dùng làm mẫu trắng đủ lớn, ví dụ từ 10 L đến 20 L, và được đậy kín, hoạt độ triti sẽ ổn định được trong nhiều năm, mặc dù nên xác định lại hoạt độ triti định kỳ, ví dụ hàng năm.

##### 5.1.2 Dung dịch nguồn hiệu chuẩn

Để tránh nhiễm bẩn chéo, ở một nơi riêng biệt cách xa địa điểm phân tích triti, cân và cho vào bình định mức (ví dụ 100 mL) một lượng cần thiết dung dịch chuẩn triti đậm đặc (<sup>3</sup>H]H<sub>2</sub>O) sao cho nồng độ hoạt độ triti sẽ tạo ra số đếm đủ lớn để đạt được độ không đảm bảo đo theo yêu cầu sau khi pha loãng với nước dùng làm mẫu trắng và lắc đều. Tính nồng độ hoạt độ triti của dung dịch hiệu chuẩn nguồn ( $t = 0$ ). Ghi ngày chuẩn bị dung dịch chuẩn này ( $t = 0$ ).

Nồng độ hoạt độ triti của dung dịch hiệu chuẩn nguồn ở thời điểm  $t$  khi thực hiện đo các mẫu phải được hiệu chỉnh cho sự phân rã phóng xạ.

##### 5.1.3 Dung dịch chất nhấp nháy

Hỗn hợp chất nhấp nháy được chọn theo đặc tính của mẫu được phân tích và theo tính năng của thiết bị phát hiện (xem Tài liệu tham khảo [11]).

Nên sử dụng hỗn hợp chất nhấp nháy ưa nước, đặc biệt đối với phép đo nước môi trường thông thường.

Đặc tính của hỗn hợp chất nhấp nháy này phải cho phép hỗn hợp được đồng nhất và ổn định.

Khi đo trực tiếp nước thô có chứa các hạt lơ lửng, nên sử dụng hỗn hợp chất nhấp nháy có thể cho hỗn hợp dạng gel.

Nên:

- Bảo quản nơi tối, đặc biệt ngay trước khi sử dụng tránh ánh sáng mặt trời chiếu trực tiếp hoặc ánh sáng huỳnh quang để ngăn ngừa sự nhiễu phát quang.
- Tuân thủ các điều kiện bảo quản do nhà cung cấp hỗn hợp chất nhấp nháy quy định.

Hỗn hợp (hỗn hợp chất nhấp nháy và mẫu thử) phải được thải bỏ như là chất thải hóa học và tùy thuộc vào hoạt độ, có thể yêu cầu thải bỏ như là chất thải phóng xạ.

#### 5.1.4 Tác nhân dập tắt

Các chất sau đây là ví dụ về tác nhân dập tắt hóa học: axit nitric, axeton, hợp chất clo hữu cơ, nitrometan.

CHÚ THÍCH: Một số tác nhân dập tắt gây độc hoặc nguy hiểm.

## 5.2 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị phòng thử nghiệm, như pipet và cân, phải đảm bảo để đạt được mục tiêu chất lượng số liệu cần thiết, cũng như việc định lượng độ không đảm bảo của phép đo.

CHÚ THÍCH: Kiểm soát lượng hỗn hợp chất nhấp nháy lỏng được sử dụng trong chuẩn bị nguồn là cần thiết để đạt được chất lượng số liệu nhất quán.

### 5.2.1 Máy đếm nhấp nháy lỏng

Tốt nhất nên sử dụng máy đếm nhấp nháy lỏng có bộ phận chuyển mẫu tự động. Nên vận hành ở nhiệt độ không thay đổi theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Tùy thuộc vào giới hạn phát hiện cần đạt, có thể cần máy đếm nhấp nháy lỏng có cấu hình mức thấp. Phương pháp qui định trong tiêu chuẩn này liên quan đến các loại máy đếm nhấp nháy 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.

### 5.2.2 Lọ đếm

Có nhiều loại lọ chứa dung dịch chất nhấp nháy, được sản xuất bằng các vật liệu khác nhau. Phần lớn là lọ được làm bằng thủy tinh và polyetylen. Lọ thủy tinh cho phép nhìn được bằng mắt thường môi trường nhấp nháy; nhưng bị ảnh hưởng phóng nền vốn có do sự có mặt của  $^{40}\text{K}$ . Tuy nhiên, một số dung môi hữu cơ trong hỗn hợp chất nhấp nháy khuếch tán qua polyetylen, làm gia tăng sự phân hủy hỗn hợp.

## **TCVN 6830:2016**

Các loại lọ khác gồm có:

- Lọ thủy tinh có mức  $^{40}\text{K}$  thấp, sẽ có ảnh hưởng phòng nền thấp hơn so với lọ thủy tinh "thông thường";
- Đối với việc xác định nồng độ triti rất thấp, sử dụng lọ polytetrafluoroetylen (PTFE) hoặc nên sử dụng lọ polyetylen có thành phía trong tráng lớp PTFE. Sự khuếch tán dung môi hữu cơ qua PTFE sẽ chậm hơn qua polyetylen. Sử dụng tác lọ này đối với thời gian đếm dài và đo nồng độ hoạt độ thấp.

Nói chung, nên sử dụng các lọ một lần. Nếu lọ được sử dụng lại, cần áp dụng quy trình làm sạch hiệu quả.

Để tránh nhiễu phát quang, nên bảo quản các lọ đếm ở nơi tối và tránh ánh sáng mặt trời chiếu trực tiếp hoặc ánh sáng huỳnh quang, đặc biệt là ngay trước khi sử dụng.

Các dung dịch chất nhấp nháy nền toluen có thể làm biến dạng polyetylen và 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 hạn chế lớn của các lọ bằng polyetylen.

## **6 Lấy mẫu và bảo quản mẫu**

### **6.1 Lấy mẫu**

Điều kiện lấy mẫu phù hợp với TCVN 6663-1 (ISO 5667-1).

Không nên axit hóa mẫu vì hiệu ứng dập tắt hóa học cao do axit, và các triti tiềm ẩn trong axit, như quy định trong TCVN 6663-3 (ISO 5667-3).

Phòng thử nghiệm nhận được mẫu đại diện để trong hộp chứa không bị thay đổi trong quá trình vận chuyển hoặc bảo quản. Nên sử dụng bình thủy tinh và nạp đầy chúng đến mức tối đa để giảm thiểu việc trao đổi triti với độ ẩm không khí.

Đối với phép đo hoạt độ mức thấp, điều quan trọng là phải tránh mọi sự tiếp xúc của mẫu với không khí trong quá trình lấy mẫu.

### **6.2 Bảo quản mẫu**

Nếu cần, mẫu phải được bảo quản phù hợp với TCVN 6663-3 (ISO 5667-3). Nếu thời gian bảo quản vượt quá như quy định trong TCVN 6663-3 (ISO 5667-3), nên bảo quản mẫu trong bình thủy tinh.

## **7 Cách tiến hành**

### **7.1 Chuẩn bị mẫu**

#### **7.1.1 Quy trình trực tiếp**

Đo mẫu thử nói chung được thực hiện trên nước thô không loại bỏ chất rắn lơ lửng. Nếu đo hoạt độ mẫu đã lọc hoặc đã ly tâm, cần phải loại bỏ chất rắn lơ lửng càng sớm càng tốt ngay sau khi lấy mẫu (xem TCVN 6663-3 (ISO 5667-3)).

### 7.1.2 Chung cất

Ví dụ quy trình chung cất được đưa ra trong Phụ lục B, D và E.

Quy trình chung cất cần phải tránh cất phân đoạn đồng vị (xem Tài liệu tham khảo [12]).

Việc chung cất hoặc xử lý hóa lý mẫu nước là không phù hợp với phép đo đồng thời triti và  $^{14}\text{C}$ .

### 7.2 Chuẩn bị nguồn đo

Đưa lượng mẫu thử đã biết và hỗn hợp chất nhấp nháy vào lọ đếm.

Sau khi đầy nắp lọ đếm, cần phải lắc kỹ để hỗn hợp được đồng nhất.

Nhận dạng lọ phải được viết trên nắp lọ. Thời gian bảo quản tùy thuộc vào hỗn hợp chất nhấp nháy, độ bền của hỗn hợp và đặc tính của mẫu. Nên tiến hành phép đo ngay khi hiệu ứng huỳnh quang hoặc tính điện có thể bỏ qua, ví dụ sau 12 h.

Để giảm hiệu ứng phát quang, các thao tác nói trên nên được thực hiện trong ánh sáng mờ (tốt nhất là ánh sáng từ nguồn sợi đốt hoặc ánh sáng đỏ). Tránh ánh sáng trực tiếp của mặt trời hoặc ánh sáng huỳnh quang.

### 7.3 Quy trình đếm

Điều kiện đo (thời gian đo, mẫu trắng, số lượng chu kỳ hoặc lặp lại) được quyết định tùy theo độ không đảm bảo và giới hạn phát hiện cần đạt.

#### 7.3.1 Kiểm soát và hiệu chuẩn

Kiểm soát thống kê hệ thống phát hiện phải được giám sát bằng cách đo phòng nền chuẩn và nguồn chuẩn thích hợp, thường do nhà cung cấp thiết bị cung cấp, ví dụ phù hợp với TCVN 7076 (ISO 8258)<sup>[13]</sup>.

Đo mẫu trắng được tiến hành trước mỗi phân tích hoặc mỗi loạt đo mẫu trong điều kiện đại diện của từng kiểu phép đo (Điều 4).

Hiệu suất phát hiện được xác định với một mẫu chuẩn triti lỏng (nguồn hiệu chuẩn), hoặc một mẫu pha loãng mẫu chuẩn bằng nước dùng cho mẫu thử trắng, đo trong điều kiện giống như đối với phần mẫu thử.

Sử dụng phép đo trực tiếp, cần thiết lập đường cong hiệu ứng dập tắt cho từng loại nước cần đo. Đường cong hiệu ứng dập tắt chỉ đúng đối với:

- một loại thiết bị đo đã cho;
- một loại hỗn hợp chất nhấp nháy đã cho;
- tỉ số giữa hỗn hợp chất nhấp nháy với mẫu thử đã cho.

Thiết lập đường cong hiệu ứng dập tắt với một dãy dung dịch chuẩn làm việc (ví dụ 10), có hiệu ứng dập tắt khác nhau. Nền của dung dịch chuẩn làm việc đại diện cho nền của mẫu được đo (cùng chất

## TCVN 6830:2016

nhấp nháy lỏng, cùng tỉ số chất nhấp nháy lỏng-mẫu thử). Các dung dịch chuẩn làm việc có thể được chuẩn bị như sau:

- Lấy một lượng tương tự dung dịch chuẩn triti đã được chứng nhận vào từng lọ; hoạt độ của dung dịch chuẩn được chứng nhận phải đủ lớn để tỉ số đếm xác định được với độ chụm thống kê đã biết, thậm chí trong trường hợp hiệu ứng dập tắt mạnh;
- Dung dịch chuẩn được chuẩn bị bằng cách thêm nước chuẩn cho đến khi đạt được thể tích của mẫu thử;
- Hỗn hợp chất nhấp nháy được thêm vào để thu được tỉ số mong muốn;
- Ít nhất một dung dịch chuẩn làm việc sử dụng sẽ như vậy; trong dung dịch chuẩn làm việc khác, tăng lượng tác nhân hiệu ứng dập tắt được thêm vào để mô phỏng hiệu ứng dập tắt gặp phải trong mẫu được đo.

Đường cong hiệu ứng dập tắt liên quan  $\varepsilon_q$  và thông số dập tắt của thiết bị được sử dụng để xác định  $f_q$  như sau:

$$f_q = \frac{\varepsilon_q}{\varepsilon} \quad (1)$$

### 7.3.2 Điều kiện đo

Phòng đếm được dùng phải phù hợp với thiết bị đo và mức hoạt độ của mẫu.

Phép đo được thực hiện sử dụng cửa sổ năng lượng ở giữa ngưỡng phát hiện nhiễu và  $\beta_{max}$  của triti (18,6 keV). Nên chọn độ rộng của cửa sổ năng lượng để tối ưu hóa hệ số  $(\varepsilon^2/\varepsilon_0)$ .

Kiểm tra xác nhận việc không có nhân phóng xạ khác bằng cách kiểm tra tốc độ đếm trong vùng năng lượng lớn hơn năng lượng  $\beta_{max}$  của triti.

Để kiểm tra xác nhận phân bố thống kê của số liệu đếm, nên sắp xếp số đếm theo lặp lại: mẫu đầu tiên được đếm một vài lần theo hàng (số lần lặp lại), sau đó mẫu thứ hai được đếm theo cách tương tự, và tiếp tục như thế.

Đối với phép đo hoạt độ thấp, nên chia phần lần đếm theo vòng: tất cả mẫu được đếm một lần, sau đó bắt đầu đếm đối với vòng thứ hai và tiếp tục như thế.

Cách sắp xếp thời gian đếm này cho phép phát hiện nhiễu ngẫu nhiên hoặc hiệu ứng nhiễu không bền (phát quang, tĩnh điện) mà các thiết bị đo không thể hiệu chỉnh tự động được. Điều này cho phép bắt kỳ những nhiễu loạn nào, xảy ra chậm trễ hoặc theo chu kỳ (ví dụ luân phiên đêm và ngày) liên quan đến môi trường của thiết bị đo cũng cần phải được xem xét.

### 7.3.3 Kiểm soát nhiễu

#### 7.3.3.1 Nhiễu do phát quang

Sự gây nhiễu nghiêm trọng các phép xác định triti có thể xuất hiện do quá trình phát quang, ví dụ phát quang bằng phản ứng hoá học, lân quang, phát quang do ma sát và do tĩnh điện. Nên dùng máy đếm

nhấp nháy có thể nhận biết các sự có photon đơn này và thiết bị LSC hiện nay thậm chí có thể hiệu chỉnh tự động các nhiễu này. Trong trường hợp không có máy hiệu chỉnh tự động, triti được đo đồng thời với phép đo khác, kênh B có ngưỡng đo dưới giống như phép đo kênh A, nhưng ngưỡng trên được điều chỉnh sao cho hiệu suất đếm triti là bằng khoảng hai phần ba hiệu suất đếm triti của kênh A.

Khi không có hiện tượng nhiễu phát quang, thì tính toán cần cho hoạt độ triti tuyệt đối giống nhau trong mẫu cả với hai kênh đo A và B, sử dụng các hiệu suất phù hợp đối với từng kênh đo.

Khi có quá nhiều phát quang thì tính toán cần cho hoạt độ phóng xạ ở kênh B cao hơn ở kênh A, do các photon đơn trùng nhau 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 ghi nhận lại với cùng hiệu suất đếm. Sự xuất hiện các điểm lệch nhau như thế sẽ gây nhiễu phát quang và nên loại bỏ các số liệu đó.

### 7.3.3.2 Độ ổn định của thiết bị

Mỗi lần đo, cần điều chỉnh các kênh đo A và B, nên kiểm tra việc duy trì các thiết lập bằng cách đo lần lượt hai lọ đã không có hiệu ứng dập tắt được đậy kín, một lọ đựng dung dịch chuẩn triti và một lọ đựng mẫu trắng. Độ trôi của 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 TCVN 7076 (ISO 8258)).

## 8 Biểu thị kết quả

### 8.1 Khái quát

Trong trường hợp đặc biệt của phép đo nhân phóng xạ bằng dung dịch chất nhấp nháy lỏng, chỉ độ không đảm bảo sơ cấp của các thông số sau đây được giữ lại:

- Số đếm của mẫu và mẫu thử trắng;
- Hiệu suất phát hiện trong cửa sổ năng lượng cần xem xét đối với một thông số chỉ thị hiệu ứng dập tắt đã cho;
- Thể tích hoặc khối lượng mẫu thử.

Độ không đảm bảo khác có thể bỏ qua trong phép tính xấp xỉ đầu tiên (thể tích hoặc khối lượng dung dịch chất nhấp nháy lỏng, thời gian đếm,...).

Các ký hiệu không qui định ở Điều 3, xem Phụ lục A.

### 8.2 Tính nồng độ hoạt độ

Nồng độ hoạt độ mẫu của các nhân phóng xạ có trong mẫu được tính theo Công thức (2):

$$c_A = \frac{r_s - r_0}{V} \cdot \frac{1}{\varepsilon \cdot f_q} = (r_s - r_0) \cdot w \quad (2)$$

Trong đó:  $w = \frac{1}{V \cdot \varepsilon \cdot f_q}$  và  $\varepsilon = \frac{r_s - r_0}{A}$

$r_g$  và  $r_0$  được tính như sau:  $r_g = \sum_{i=1}^n \frac{r_{gi}}{n}$  và  $r_0 = \sum_{i=1}^n \frac{r_{0i}}{n}$  có xem xét đến số lần lặp lại giống như đối với mẫu và phòng nền.

Tính độ không đảm bảo kết hợp theo Công thức (3):

$$u(c_A) = \sqrt{w^2 [u^2(r_g) + u^2(r_0)] + c_A^2 \cdot u_{rel}^2(w)} = \sqrt{(w^2/n) \cdot (r_g/t_g + r_0/t_0) + c_A^2 \cdot u_{rel}^2(w)} \tag{3}$$

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(\varepsilon) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(f_q) \tag{4}$$

Và độ không đảm bảo chuẩn tương đối của  $\varepsilon$  đối với từng giá trị hiệu ứng đập tắt được tính theo Công thức (5):

$$u_{rel}^2(\varepsilon) = u_{rel}^2(r_s - r_0) + u_{rel}^2(A) = (r_s/t_s + r_0/t_0) / (r_s - r_0)^2 + u_{rel}^2(A) \tag{5}$$

Xem xét trong trường hợp  $r_s$  cũng như  $r_0$  từ một phép đo đơn lẻ.

- $u_{rel}^2(A_\alpha)$  bao gồm tất cả độ không đảm bảo đo có liên quan đến nguồn hiệu chuẩn, nghĩa là độ không đảm bảo của dung dịch chuẩn và chuẩn bị nguồn hiệu chuẩn;
- $u_{rel}^2(f_q)$  phụ thuộc vào mô hình toán học được dùng để làm khớp với đường hiệu ứng đập tắt.

Để tính giới hạn đặc tính, cần tính  $\tilde{u}(\tilde{c}_A)$  (xem ISO 11929) nghĩa là độ không đảm bảo chuẩn của  $c_A$  là hàm số của giá trị thực của nó, theo Công thức (6):

$$\tilde{u}(\tilde{c}_A) = \sqrt{(w^2/n) [(\tilde{c}_A/w + r_0)/t_g + r_0/t_0] + \tilde{c}_A^2 \cdot u_{rel}^2(w)} \tag{6}$$

CHÚ THÍCH: Nếu khối lượng được dùng thay cho thể tích, thì khối lượng của mẫu thử,  $m$ , được biểu thị bằng kilogram. Thực hiện các phép tính trung gian bằng các công thức tương tự. Hoạt tính có thể được biểu thị theo hoạt độ trên đơn vị khối lượng ( $m$  thay cho  $V$  trong công thức ở trên).

**8.3 Ngưỡng quyết định**

Ngưỡng quyết định,  $c_A^*$  được tính theo Công thức (6) với  $\tilde{c}_A = 0$  (Xem ISO 11929):

$$c_A^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{(r_0/n) \cdot (1/t_g + 1/t_0)} \tag{7}$$

$\alpha = 0,05$  với  $k_{1-\alpha} = 1,65$  thường được chọn mặc định.

**8.4 Giới hạn phát hiện**

Giới hạn phát hiện  $c_A^\#$  được tính theo Công thức (8) (xem ISO 11929):

$$\tilde{c}_A^\# = c_A^\# + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(c_A^\#) = c_A^\# + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{(w^2/n) \cdot [c_A^\#(w + r_0)/t_g + r_0/t_0] + c_A^{\#2} \cdot u_{rel}^2(w)} \tag{8}$$

$\beta = 0,05$  với  $k_{1-\beta} = 1,65$  thường được chọn mặc định.

Giới hạn phát hiện có thể được tính bằng cách giải Công thức (8) đối với  $c_A^{\#}$  hoặc, đơn giản hơn, bằng cách lập lại với phép xấp xỉ ban đầu  $c_A^{\#} = 2 \cdot c_A^{\circ}$

Khi lấy  $\alpha = \beta$ , thì  $k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$  và giải Công thức (8) được Công thức (9):

$$c_A^{\#} = \frac{2 \cdot c_A^{\circ} + (k^2 \cdot w) / n \cdot t_g}{1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)} \quad (9)$$

### 8.5 Giới hạn khoảng tin cậy

Giới hạn dưới,  $c_A^{\circ}$ , và trên,  $c_A^{\#}$ , được tính sử dụng Công thức (10) và (11) (xem ISO 11929):

$$c_A^{\circ} = c_A - k_p u(c_A); \quad p = \omega(1 - \gamma/2) \quad (10)$$

$$c_A^{\#} = c_A + k_q u(c_A); \quad q = 1 - (\omega\gamma/2) \quad (11)$$

Trong đó:

$\omega = \Phi[y / u(y)]$  với  $\Phi$  là hàm phân bố chuẩn của phân phối chuẩn chuẩn hóa.

$1 - \gamma$  là xác suất của khoảng tin cậy của phép đo;

$\omega = 1$  nếu  $c_A \geq 4 u(c_A)$ .

Trong trường hợp này:

$$c_A^{\circ}, c_A^{\#} = c_A \pm k_{1-\gamma/2} \cdot u(c_A) \quad (12)$$

$\gamma = 0,05$  và  $k_{1-\gamma/2} = 1,96$  thường được chọn mặc định.

### 8.6 Tính sử dụng hoạt độ trên đơn vị khối lượng

Có thể tính nồng độ hoạt độ bằng cách nhân hoạt độ trên đơn vị khối lượng với tỉ trọng khối lượng  $\rho$  tính theo gam trên lít, như sau:

$$c_A = \frac{r_s - r_0}{m \cdot 10^3} \cdot \frac{\rho}{\varepsilon \cdot f_q} = (r_s - r_0) \cdot w \quad \text{và} \quad w = \frac{\rho}{m \cdot 10^3 \varepsilon \cdot f_q} \quad (13)$$

$$u_{rel}^2(w) = u_{rel}^2(\varepsilon) + u_{rel}^2(m) + u_{rel}^2(\rho) + u_{rel}^2(f_q) \quad (14)$$

Độ không đảm bảo, giới hạn đặc tính và giới hạn của khoảng tin cậy có thể được tính sử dụng công thức ở trên [Công thức (3), (7), (8) và (9)] với Công thức (13) và (14).

## 9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải tuân thủ các qui định của TCVN ISO/IEC 17025. Báo cáo thử phải bao gồm các thông tin sau:

## TCVN 6830:2016

- a) Việc dẫn tiêu chuẩn này (TCVN 6830:2016 (ISO 9698:2010)) với phương pháp xử lý mẫu sơ bộ có hoặc không có chùng cát;
- b) Nhận dạng mẫu;
- c) Các đơn vị để biểu thị kết quả;
- d) Kết quả thử,  $c_A \pm u(c_A)$  hoặc  $c_A \pm U$ , với giá trị  $k$  có liên đới.

Có thể đưa ra các thông tin bổ sung như:

- e) Xác suất,  $\alpha, \beta$  và  $(1 - \gamma)$ ;
- f) Ngưỡng quyết định và giới hạn phát hiện;
- g) Tùy thuộc vào yêu cầu của khách hàng, có những cách khác nhau để thể hiện kết quả:
  - Nếu nồng độ hoạt độ phóng xạ,  $c_A$ , được so sánh với ngưỡng quyết định (xem ISO 11929) thì kết quả của phép đo cần phải thể hiện là  $\leq c_A^*$  nếu kết quả thấp hơn hoặc bằng ngưỡng quyết định;
  - Nếu nồng độ hoạt độ phóng xạ,  $c_A$ , được so sánh với giới hạn phát hiện, kết quả của phép đo cần phải thể hiện  $\leq c_A^*$  nếu kết quả thấp hơn hoặc bằng giới hạn phát hiện. Nếu giới hạn phát hiện lớn hơn giá trị hướng dẫn, thì phải lập thành tài liệu là phương pháp đo không phù hợp với mục đích của phép đo.
- h) Đề cập mọi thông tin liên quan có thể ảnh hưởng và/hoặc để giải thích kết quả.

**Phụ lục A**

(Tham khảo)

**Ứng dụng số học**

Bảng A.1 đưa ra các giá trị thông số cho ba trường hợp nồng độ hoạt độ. Bảng này có thể sử dụng để kiểm định việc tính toán của các công thức khác nhau. Số lần lặp lại,  $n$ , được cho  $=1$ .

**Bảng A.1**

Ký hiệu	Đơn vị	$c_A < c_A^*$	$c_A^* < c_A < c_A^{\#}$	$c_A > c_A^{\#}$
$N_z$	–	210	225	390
$t_z$	s	3600	3600	3600
$r_z$	s <sup>-1</sup>	0,0583	0,0625	0,1083
$N_0$	–	180	180	180
$t_0$	s	3600	3600	3600
$r_0$	s <sup>-1</sup>	0,050	0,050	0,050
$V$	L	0,010	0,010	0,010
$u(V)$	L	0,0025	0,0025	0,0025
$\varepsilon$	–	0,25	0,25	0,25
$u_{rel}(\varepsilon)$	–	0,035	0,035	0,035
$\alpha, \beta, \gamma$	%	5	5	5
$w$	L <sup>-1</sup>	400	400	400
$u_{rel}(w)$	–	0,252	0,252	0,252
$\omega$	–	0,9220	0,9742	0,9998
$p$	–	0,8989	0,9499	0,9749
$q$	–	0,9770	0,9756	0,9750
$k_p$	–	1,275	1,644	1,957
$k_q$	–	1,994	1,971	1,960
$c_A$	Bq L <sup>-1</sup>	3,33	5,00	23,33
$u(c_A)$	Bq L <sup>-1</sup>	2,35	2,57	6,46
$c_A^*$	Bq L <sup>-1</sup>	3,47	3,47	3,47
$c_A^{\#}$	Bq L <sup>-1</sup>	8,74	8,74	8,74
$c_A^*$	Bq L <sup>-1</sup>	0,34	0,78	10,69
$c_A^{\#}$	Bq L <sup>-1</sup>	8,02	10,06	36,00

$N_z$  và  $N_0$  là số xung đếm được tương ứng đối với mẫu và phòng nền.

Ví dụ, hàm số để tính  $\omega$ ,  $k_p$ ,  $k_q$  trong Excel<sup>1)</sup> là:

$$\omega = \text{NORMSDIST} [u(c_A/c_A)];$$

$$k_p = \text{NORMSINV} (p);$$

$$k_q = \text{NORMSINV} (q).$$

<sup>1)</sup> Microsoft Excel là một ví dụ về sản phẩm có bán sẵn. Thông tin này được đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này mà không phải là ấn định của tiêu chuẩn về sản phẩm này.

## Phụ lục B

(Tham khảo)

### Chưng cất mẫu thể tích lớn

#### B.1 Nguyên lý

Mẫu có thể tích từ 100 mL đến 500 mL được coi như là mẫu thể tích lớn. Trước khi chưng cất mẫu nước, oxy hóa và thêm tác nhân kiềm hóa phù hợp để phân hủy chất hữu cơ và chuyển iốt thành iodin. Phần mẫu nhỏ chưng cất sau đó được hỗn hợp với dung dịch chất nhấp nháy trong lọ đếm (xem Tài liệu tham khảo [14]).

**CHÚ THÍCH:** Phần lớn các hợp chất gây nhiễu làm dập tắt quá trình nhấp nháy, nằm lại trong cặn chưng cất cùng với các nhân phóng xạ gây nhiễu (iốt phóng xạ, cacbon 14, xêzi 137,...).

#### B.2 Thuốc thử và thiết bị

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử cấp độ phân tích được công nhận.

##### B.2.1 Thuốc thử

Đối với môi trường oxi hóa/kiềm sử dụng một trong các chất sau đây được nêu trong B.2.1.1.

**B.2.1.1 Natri thiosunphat, khan,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , và natri cacbonat, khan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hoặc kali pemanganat,  $\text{KMnO}_4$  và natri hydroxyt  $\text{NaOH}$ .**

Natri hydroxyt phải không có triti.

##### B.2.1.2 Dung dịch chuẩn triti

##### B.2.1.3 Dung dịch chất nhấp nháy

##### B.2.1.4 Nước dùng làm mẫu trắng.

##### B.2.1.5 Hạt silicacbonat hoặc hạt thủy tinh.

#### B.2.2 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng thiết bị phòng thử nghiệm thông thường và:

##### B.2.2.1 Hệ thống làm mát, bao gồm

- Bể làm mát quay (5 °C)
- Bình Dewar phù hợp với bình thu nhận.

##### B.2.2.2 Hệ thống gia nhiệt, bao gồm

- Bộ gia nhiệt, phù hợp với bình chưng cất;
- Máy sấy cầm tay.

## **TCVN 6830:2016**

**B.2.2.3 Thiết bị chưng cất, bao gồm các thành phần sau:**

**B.2.2.3.1 Bình chưng cất, có dung tích 500 mL.**

**B.2.2.3.2 Đầu bán tõe**

**B.2.2.3.3 Cột chưng cất, chiều dài 40 cm**

**B.2.2.3.4 Bộ ngưng tụ**

**B.2.2.3.5 Bộ chuyển đổi, loại cong**

Thiết bị phải được sấy trước khi sử dụng.

**B.2.2.3.6 Chai làm bằng thủy tinh borosilicat hoặc polyetylen, có dung tích 100 mL.**

### **B.3 Chưng cất**

Đặt mẫu thử trong thiết bị chưng cất. Thêm một lượng tác nhân oxy hóa để chuyển iốt thành iốtđin và tác nhân kiềm đủ để làm kiềm hóa mẫu. Thêm các hạt sứ xốp hoặc kim cương nhân tạo hoặc thủy tinh để tạo thuận lợi cho dung dịch đồng nhất và tránh sôi mạnh.

Lắp thiết bị chưng cất và bắt đầu quá trình chưng cất.

Chưng cất, gạn bỏ phần chưng cất đầu tiên, và thu lấy khoảng nửa phần đoạn giữa vào chai sạch và khô. Loại bỏ phần còn lại trong bình chưng cất.

#### **B.3.1 Chuẩn bị mẫu**

Cho mẫu thử (100 mL đến 250 mL) vào bình chưng cất.

Nếu quan sát thấy chất lơ lửng, có thể loại bỏ chúng bằng cách lọc.

Tất cả các vật liệu dùng phải được sấy khô.

Không được axit hóa mẫu ban đầu và phải lưu giữ trong bình thủy tinh kín.

##### **B.3.1.1 Oxy hóa môi trường kiềm**

Thêm thuốc thử cần thiết để thu được môi trường đầy đủ cho quá trình oxy hóa. Có thể sử dụng các chất sau:

a) 0,1 g kali pemanganat và 0,5 g natri hydroxyt; hoặc

b) 0,25 g natri thiosunphat và 0,50 g natri cacbonat.

**CHÚ THÍCH:** Nếu không thêm các thuốc thử ở trên, các chất hữu cơ và/hoặc các đồng vị dễ bay hơi có trong mẫu có thể ảnh hưởng đến kết quả.

##### **B.3.1.2 Đồng nhất hóa**

Thêm hạt sứ xốp hoặc kim cương nhân tạo hoặc thủy tinh để tạo thuận lợi cho quá trình đồng nhất và tránh để sôi mạnh.

**B.3.2 Gạn bỏ**

Những mililit nước cất đầu tiên (10 % đến 30 % phần mẫu thử ban đầu) có thể được giữ lại để kiểm tra đồng vị nếu cần.

**B.3.3 Thu mẫu**

Thu phần giữa (khoảng 50 % của phần mẫu thử ban đầu) và thu thể tích còn lại trong bình để kiểm tra sau cùng.

**B.3.4 Kiểm soát**

Phải kiểm soát giá trị pH hoặc độ dẫn của phần chưng cất ở giữa. Giá trị pH phải trung hòa và độ dẫn thấp hơn  $100 \mu\text{S cm}^{-2}$ . Phải thực hiện lại quá trình chưng cất khi điều kiện pH hoặc độ dẫn này không thỏa mãn.

Mẫu đã chưng cất phải được lưu giữ trong bình chứa bằng thủy tinh, kín khí và tốt nhất bảo quản trong tủ lạnh và phòng tối.

**B.4 Đo**

Các bước đo được tiến hành như mô tả ở 7.2 và 7.3.

## Phụ lục C

(Tham khảo)

### Phương pháp nội chuẩn

#### C.1 Nguyên lý

Một dung dịch tiêu chuẩn triti có thể được thêm vào mẫu. Phương pháp này được khuyến nghị đối với mẫu có giá trị hóa học và/hoặc dập tắt màu sắc cao để đánh giá hiệu suất đếm.

#### C.2 Chuẩn bị mẫu

Đối với từng mẫu nước, cho vào hai lọ đếm, tốt nhất là thực hiện trong ánh sáng mờ, hai chai đếm, thể tích  $V_1$ , tính bằng mililit (xem chú thích) dung dịch chất nhấp nháy sau đó cho một thể tích mẫu có  $V = 20 - V_1$ , tính bằng mililit. Nhận dạng riêng rẽ hai lọ đếm, ví dụ N và S. Dùng pipet (ví dụ 100  $\mu\text{L}$ ), thêm lượng đã biết dung dịch tiêu chuẩn triti vào một trong các lọ đếm này, đánh dấu S. Hoạt độ được thêm vào được gọi là  $A_s$ . Theo cách tương tự, cho vào một số lượng phù hợp lọ đếm phông nền, như qui trình đếm yêu cầu, một thể tích dung dịch chất nhấp nháy  $V_1$ , tính bằng mililit, sau đó cho một thể tích nước dùng làm mẫu trắng,  $V_2 = 20 - V_1$ , tính bằng mililit. Sai số tổng của từng dung dịch được thêm nhỏ hơn hoặc bằng 1 %. Đánh dấu lên nắp của các lọ đếm này, ví dụ bằng cách ghi rõ  $N_1, S_1, N_2, S_2, N_3, S_3...$  Lắc kỹ các lọ đếm và làm đồng nhất hỗn hợp, ví dụ như dùng máy lắc.

Thực hiện các thao tác như nêu ở trên trong ánh sáng mờ (tốt nhất là ánh sáng từ nguồn sợi đốt hoặc ánh sáng đỏ). Tránh ánh sáng mặt trời chiếu trực tiếp hoặc huỳnh quang vì có thể gây nhiễu bởi phát quang trong một số mẻ lọ đếm.

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

Nên sử dụng nội chuẩn khí dùng lọ đếm bằng polyetylen. Khi sử dụng kỹ thuật ngoại chuẩn trong các lọ đếm bằng polyetylen có thể xuất hiện nhiễu vì tốc độ đếm của ngoại chuẩn hay đổi theo thời gian, do thất thoát các thành phần của dung dịch chất nhấp nháy 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).

CHÚ THÍCH: Dưới các điều kiện đếm tối ưu, nhiều dung dịch chất nhấp nháy có thể kết hợp đến khoảng 50 % nước, trong trường hợp này  $V_1 = 10 \text{ mL}$ .

#### C.3 Quy trình đếm

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

Đặt các lọ đếm theo thứ tự cố định trong máy đếm nhấp nháy như sau: lọ phòng nền, mẫu 1, mẫu 1 có bổ sung dung dịch chuẩn nội, mẫu 1, phòng nền, mẫu 2, .v.v..

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

Thời gian đếm thường 100 min trên một lọ 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, ví dụ thay cho một lần đếm dài 100 min bằng năm lần đếm, mỗi lần 20 min; để thực hiện được cần có thiết bị đưa mẫu tự động. Phương pháp này giúp cho việc kiểm soát tốt hơn độ ổn định của các mẫu và giảm khả năng đếm sai không phát hiện được.

Trước khi đếm nên cân bằng các lọ đếm trong máy đếm nhấp nháy lỏng để phù hợp với ánh sáng và nhiệt độ, ví dụ như để qua đêm, do vậy giảm được khả năng nhiễu phát quang xuất hiện trong quá trình đếm.

#### C.4 Biểu thị kết quả

Công thức tổng quát được sử dụng có tính đến hiệu suất đếm được tính theo Công thức (C.1):

$$\varepsilon = \frac{r_s - r_g}{A_s} \quad (\text{C.1})$$

Trong đó:

$r_s$  là tốc độ đếm của mẫu có bổ sung dung dịch chuẩn nội, tính bằng số xung trên giây (s);

$r_g$  là tốc độ đếm của mẫu không có bổ sung dung dịch chuẩn nội, tính bằng số xung trên giây (s);

$A_s$  là hoạt độ được thêm vào.

## Phụ lục D

(Tham khảo)

### Chung cất mẫu có thể tích nhỏ

#### D.1 Nguyên lý

Mẫu có thể tích nhỏ hơn 100 mL được coi như mẫu thể tích nhỏ. Chung cất khô là dễ dàng hơn để có thể nhận biết mẫu nước có thể tích nhỏ. Hệ thống gần như kín sẽ tránh được các phân đoạn đồng vị phóng xạ. Tất cả các thiết bị chung cất, kể cả các hạt phải được sấy trước khi sử dụng (100 °C).

Nếu cần, có thể sử dụng thêm canxi cacbonat khô để trung hòa nước trước khi chưng cất.

Nếu cần, thêm natri thiosunphat hoặc pemanganat mẫu nước để oxy hóa kiềm hóa mẫu và chưng cất.

CHÚ THÍCH: Hợp chất gây nhiễu chính, làm dập tắt quá trình nhấp nháy vẫn còn trong dư lượng khô của quá trình chưng cất cũng với nhân phóng xạ gây nhiễu (lôt phóng xạ, cacbon 14, xêzi 137,...).

#### D.2 Thuốc thử và thiết bị

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử cấp độ phân tích được công nhận.

##### D.2.1 Thuốc thử

D.2.1.1 Canxi cacbonat, khô,  $\text{CaCO}_3$ .

D.2.1.2 Natri thiosunphat, khan,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , và natri cacbonat, khan,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , hoặc kali pemanganat,  $\text{KMnO}_4$  và natri hydroxyt ( $\text{NaOH}$ ).

Natri hydroxyt phải không có triti.

D.2.1.3 Dung dịch chuẩn làm việc triti

D.2.1.4 Dung dịch chất nhấp nháy

D.2.1.5 Nước dùng để dùng làm mẫu trắng

D.2.1.6 Hạt cacbon hoặc hạt thủy tinh.

##### D.2.2 Thiết bị

Sử dụng thiết bị phòng thử nghiệm thông thường và các thiết bị như sau:

D.2.2.1 Hệ thống làm mát, bao gồm

- Bể làm mát quay (5 °C)
- Bình Dewar phù hợp với bình nhận.

D.2.2.2 Hệ thống gia nhiệt, bao gồm

- Bộ gia nhiệt, phù hợp với bình chưng cất;

- Máy sấy cầm tay.

**D.2.2.3 Thiết bị chưng cất, sấy khô trước khi dùng, bao gồm các thành phần sau:**

**D.2.2.3.1 Bình chưng cất, có dung tích 25 mL.**

**D.2.2.3.2 Cột chưng cất, loại Vigreux, chiều dài 15 cm.**

**D.2.2.3.3 Bình ngưng, chiều dài 10 cm.**

**D.2.2.3.4 Bộ chuyển đổi, loại cong, có một ống.**

**D.2.2.3.5 Bình nhận, có dung tích 25 mL, có nút.**

### **D.3 Chưng cất**

#### **D.4.1 Oxy hóa môi trường kiềm**

Thêm tác nhân cần thiết để thu được môi trường đủ cho quá trình oxy hóa. Có thể sử dụng các chất sau đây cho 10 mL mẫu nước:

- a) 0,01 g kali pemanganat và 0,05 g natri hydroxyt; hoặc
- b) 0,025 g natri thiosunphat và 0,050 natri cacbonat.

**CHÚ THÍCH:** Nếu không thêm các thuốc thử ở trên, các chất hữu cơ và/hoặc các đồng vị dễ bay hơi có trong mẫu có thể ảnh hưởng đến kết quả.

#### **D.4.2 Trung hòa**

Nếu pH của mẫu nước là axit (ví dụ nước từ quá trình đốt), thêm đủ lượng canxi cacbonat để thu được pH trung tính.

Lấy một phần mẫu thử (12 g) vào bình chưng cất.

Cân mẫu thử trong bình chưng cất. Thêm hạt chống trào. Cân lại lần nữa.

Cân bình nhận, có nắp.

#### **D.4.3 Thu mẫu**

Cân bình nhận có nắp. Cân bình chưng cất.

#### **D.4.4 Kiểm soát**

Độ thu hồi của mẫu thử phải lớn hơn 95 %.

### **D.5 Chuẩn bị nguồn đo**

Đo các phần thông thường đã phân tích như phần mẫu thử đối với phép xác định trực tiếp và trộn đều với dung dịch chất nhấp nháy, như mô tả trong 7.2 và 7.3.

## Phụ lục E

(Tham khảo)

### Phương pháp sàng lọc đối với nền mẫu ẩm

#### E.1 Nguyên lý

Trong một thể tích tương đối nhỏ, tăng cường bay hơi một lượng nước nhỏ từ các nền mẫu khác nhau bằng cách sử dụng một bếp điện và làm ngưng tụ bằng cách sử dụng đá khô.

Điều quan trọng là đánh giá kết quả của quy trình chưng cất này bằng cách phân tích dung dịch chuẩn đã được chứng nhận theo cách giống như đối với phần mẫu thử.

#### E.2 Thuốc thử và thiết bị

##### E.2.1 Thuốc thử

###### E.2.1.1 Tác nhân làm mát

- Đá khô;
- Propan-2-ol (isopropanol)

###### E.2.1.2 Dung dịch chuẩn làm việc triti

###### E.2.1.3 Dung dịch chất nhấp nháy

###### E.2.1.4 Nước dùng để dùng làm mẫu trắng.

##### E.2.2 Thiết bị

Sử dụng thiết bị phòng thử nghiệm thông thường và các thiết bị sau:

###### E.2.2.1 Tủ chiết

###### E.2.2.2 Bếp điện

###### E.2.2.3 Thiết bị chưng cất, sấy khô trước khi sử dụng, bao gồm các phần sau.

###### E.2.2.3.1 Đĩa Petri, có nắp

###### E.2.2.3.2 Đĩa thủy tinh.

###### E.2.2.3.3 Cốc, ví dụ 600 mL.

#### E.3 Chưng cất

##### E.3.1 Chuẩn bị

Bật bếp điện và đặt ở khoảng 60 °C (nhiệt độ của bề mặt).

Lấy một lượng vừa đủ mảnh đá khô.

Chuẩn bị bể đá bằng cách cho vào 200 mL propan-2-ol (còn isopropan) và đá khô đầy đến miệng của bình dung tích 600 mL.

Lấy một phần mẫu nhỏ, ví dụ 14 mL từ phần mẫu thử để phân tích, và rót chúng vào đĩa Petri; đậy nắp.

### **E.3.2 Tạo thấu kính băng và thu nhận nước ngưng cất**

Đặt đĩa Petri lên trên bếp điện và đặt bình có chứa bể đá lên phía trên của đĩa.

Khi nước bay hơi, sẽ hình thành một thấu kính băng lồi dưới nắp đĩa.

Thêm đá khô trong quá trình bay hơi, nếu cần.

Làm bay hơi 14 mL nước cần khoảng 1 h 30 min.

Cuối cùng của thao tác này, lấy bể đá ra khỏi bếp, mở nắp đĩa, đặt một tấm thủy tinh lên trên và đặt chúng lên bề mặt làm việc.

Nhanh chóng làm tan thấu kính băng (không sử dụng bếp gia nhiệt hoặc máy sấy), cho đến nhiệt độ phòng.

Làm đồng nhất dung dịch và đo thể tích tương ứng.

## **E.4 Chuẩn bị nguồn đo**

Đo phần thông thường được phân tích như một phần mẫu thử đối với phép đo trực tiếp (ví dụ 10 mL) và lắc đều chúng với dung dịch chất nháp nháy, như được mô tả trong 7.2 và 7.3.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] NCRP, *Tritium measurement techniques*. Report N° 47, 1976.
- [2] EPA-520/5-84-006, *Eastern environmental radiation facility*. Radiochemistry procedures manual. Ref. pb84-215581, Methods H-02, H-03, 1984.
- [3] EU, Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Off. J. Eur. Commun.* L330, 5 December 1998, European Union, 1998.
- [4] EPA-600/4-80-032, *Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in Drinking Water*, Method 906.0, "Tritium in drinking water", 1980.
- [5] ASTM D 4107-91, *Standard Test Method for Tritium in Drinking Water*, 2008.
- [6] HASL, *Tritium in water-liquid scintillation counting*, Method H 3/04-RC, HASL300, 28th edition, 1997.
- [7] APHA-AWWA-WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*. 20th Edition. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.
- [8] FLORKOWSKI, T. *Low level Tritium assay in water samples by electrolytic enrichment and LSC in the IAEA laboratory*. IAEA, Vienna, April 1981.
- [9] TAYLOR, C. B. *Current status and trends in electrolytic enrichment of low level tritium in water*. Institute of Nuclear Sciences, New Zealand, April 1981.
- [10] VILLA, M., MANJON, G. Low-level measurements of tritium in water. *Appl. Radiat. Iso.*, 61, 2004, pp. 319-323.
- [11] MESTRES, J.S., RAJADELL, P., RAURET, G. A study of several commercial liquid scintillation cocktails for measurement of low levels of tritium in water. In: *Liquid Scintillation Spectrometry 1992*, (ed. Noakes, J.E., Schönhofer, F. and Polach, H.A.), Radiocarbon 1993, pp. 165-171.
- [12] MAJOUBE, M., Fractionnement en Oxygène 18 et en Deutérium entre l'eau et la vapeur. *Journal de Chim. Phys.*, 1971, pp. 1 423-1 436.
- [13] TCVN 7076<sup>2)</sup> (ISO 8258), *Biểu đồ kiểm soát Shewhart*.
- [14] LLAURADÓ, M., VALLÉS, I., ABELAIRAS, A., ALONSO, A., DIAZ, M.F., GARCÍA, R., DE LUCAS, M.J., SUÁREZ-NAVARRO, J.A. *Procedimiento para la determinación de la actividad de tritio en muestras de agua por centelleo líquido con destilación previa*. Colección informes Técnicos. Serie Vigilancia Radiológica Ambiental. Publicación del Consejo de Seguridad Nuclear (CSN), 2007.
- [15] ISO 11929:2010, *Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation — Fundamentals and application*.

---

<sup>2)</sup> TCVN 7076 (ISO 8258) được thay thế bằng TCVN 9945-2 (ISO 7870-2).