

ICS 13.280
Z 33



中华人民共和国国家标准

GB/T ××××—××××

代替GB/T 6768-1986, GB/T11220.1-1989, GB/T11220.2-1989

GB/T11223.1-1989, GB/T12377-1989, GB/T12378-1990

环境样品中微量铀的分析方法

Methods of analysing microquantity of uranium in environmental samples

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局
环 境 保 护 部

发布

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国放射性污染防治法》，加强环境质量管理，规范环境监测方法，制定本标准。

本标准规定了水、空气、生物、土壤等环境样品中微量铀的分析方法。

本标准的技术内容以 GB/T6768-1986《水中微量铀分析方法》、GB/T12377-1989《空气中微量铀的分析方法 TBP 萃取荧光法》、GB/T12378-1990《空气中微量铀的分析方法 激光荧光法》、GB/T11223.1-1989《生物样品灰中铀的测定 固体荧光法》、GB/T11220.1-1989《土壤中铀的测定 CL-5209 萃淋树脂分离 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚分光光度法》、GB/T11220.2-1989《土壤中铀的测定 三烷基氧磷萃取-固体荧光法》整合为主。整合过程中参照了 HJ/T 168-2004《环境监测分析方法标准制定技术导则》等资料。

本标准主要修订内容如下：

- 对以上六项分散的标准进行了整合，合并为一项标准；
- 删除了固体荧光法；
- 删除了原标准中关于采样部分的内容；
- 增加了N-235萃取—分光光度法；
- 增加了样品前处理和分析过程中的个别步骤；
- 增加了对空白实验的要求；
- 对部分文字和参数单位表述进行规范。

自本标准实施之日起，GB/T6768-1986《水中微量铀分析方法》、GB/T12377-1989《空气中微量铀的分析方法 TBP萃取荧光法》、GB/T12378-1990《空气中微量铀的分析方法 激光荧光法》、GB/T11223.1-1989《生物样品灰中铀的测定 固体荧光法》、GB/T11220.1-1989《土壤中铀的测定 CL-5209萃淋树脂分离2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚分光光度法》、GB/T11220.2-1989《土壤中铀的测定 三烷基氧磷萃取-固体荧光法》废止。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准由环境保护部核安全司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：浙江省辐射环境监测站、青岛市环境监测中心站。

本标准环境保护部 年 月 日批准。

本标准自 年 月 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境样品中微量铀的分析方法

1 范围

本标准规定了水、空气、生物、土壤环境样品中微量铀的分析方法。对核设施营运单位、核技术利用单位、铀(钍)矿和伴生放射性矿开发利用单位的铀污染监测可参照本方法。

本标准适用于水、空气、生物、土壤环境样品中微量铀的分析。

本标准规定了液体荧光法和 N-235 萃取一分光光度法 2 种铀的分析方法。

液体荧光法对水、空气、生物、土壤环境样品中铀的测量范围分别为 $0.02 \times 10^{-6} \sim 0.20 \times 10^{-4} \text{g/L}$ 、 $7.5 \times 10^{-11} \sim 3.0 \times 10^{-8} \text{g/m}^3$ (空气取样体积为 10m^3 时)、 $2.5 \times 10^{-8} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{g/g}$ 灰和 $0.3 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{g/g}$ 。

N-235 萃取一分光光度法对水、空气、生物、土壤环境样品中铀的测量范围分别为 0.02×10^{-6} (分析用样品体积为 10L 时) $\sim 0.10 \times 10^{-4} \text{g/L}$ 、 $3.0 \times 10^{-10} \sim 1.5 \times 10^{-8} \text{g/m}^3$ (空气取样体积为 100m^3 时)、 $1.5 \times 10^{-8} \sim 7.5 \times 10^{-7} \text{g/g}$ 灰和 $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{g/g}$ 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- GB 12997 水质采样方案设计技术规范
- GB 12998 水质采样技术指导
- GB 12999 水质采样样品的保存和管理技术规范
- GB 12379 环境核辐射监测规定
- GB 6768 水中微量铀分析方法
- GB 12377 空气中微量铀的分析方法 激光荧光法
- GB 12378 空气中微量铀的分析方法 TBP萃取荧光法
- GB 11223.1 生物样品灰中铀的测定 固体荧光法
- GB 11223.2 生物样品灰中铀的测定 激光液体荧光法
- GB 14883.7 食品中放射性物质检验 天然钍和铀的测定
- GB 11220.1 土壤中铀的测定 CL-5209萃淋树脂分离2-(5-溴-2吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚分光光度法
- GB 11220.2 土壤中铀的测定 三烷基氧磷萃取-固体荧光法
- EJ/T 550 土壤、岩石等样品中铀的测定 激光荧光法
- HJ/T 61 辐射环境监测技术规范
- HJ/T 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

3 液体荧光法

3.1 方法原理

水样经澄清处理；空气、生物、土壤样品经预处理转换为液态；向液态样品中加入荧光增强剂，在一定酸度下，加入的荧光增强剂与样品中铀酰离子形成稳定的络合物，能在窄脉冲光的照射激发下产生荧光，铀含量在一定范围内，该荧光强度与铀含量成正比，利用时间分辨荧光技术，使用液体荧光微量铀分析仪测定，计算获得铀含量。

3.2 试剂

本标准所用试剂除非另有说明,分析时均适用符合国家标准分析纯化学试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。其他等级的试剂只要预先确定其具有足够高的纯度,使用时不会降低测定准确度即可使用。在标明试剂含量时,按下述表示方法:

当溶液的浓度表示为物质的量浓度时,单位为摩尔每升(mol/L),量的符号为 c [例如 $c(\text{HNO}_3)=1\text{mol/L}$];当溶液的浓度表示为质量浓度时,单位为克每升(g/L)、微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)等,量的符号为 ρ [例如 $\rho(\text{U})=10.0\mu\text{g/mL}$];如果溶液浓度以质量分数给出量的符号为 ω [例如 $\omega(\text{NaCl})=10\%$,表示100g该溶液中含有10g氯化钠,即10g氯化钠溶于90g水中],单位无量纲;如果溶液浓度以体积分数给出,量的符号为 ψ [例如 $\psi(\text{HCl})=5\%$,表示100mL该溶液中含有浓盐酸5mL],单位无量纲。

3.2.1 荧光增强剂: 荧光增强倍数不小于100倍。

3.2.2 抗干扰型荧光增强剂使用液(土壤样品测定用):

取抗干扰型荧光增强剂100mL于1000mL的容量瓶中,加入2.5g氢氧化钠,用水稀释至标线,摇匀,置于塑料瓶中保存备用。

3.2.3 铀标准贮备溶液: $\rho(\text{U})=1.00\text{mg/mL}$

将基准或光谱纯八氧化三铀于马福炉中850℃灼烧0.5h,取出置于干燥器中冷却至室温。称取0.1179g于50mL烧杯内,用2~3滴水润湿后加入5mL硝酸,于电热板上加热溶解并蒸发至近干,然后用pH为2的硝酸酸化水溶解,定量转入100mL容量瓶内,用pH为2的硝酸酸化水稀释至标线。

3.2.4 铀标准溶液: $\rho(\text{U})=10.0\mu\text{g/mL}$

取1.00mL 1.00mg/mL的铀标准贮备溶液,用pH为2的硝酸酸化水稀释至100mL。

3.2.5 铀标准溶液: $\rho(\text{U})=0.500\mu\text{g/mL}$

取5.00mL 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的铀标准溶液,用pH为2的硝酸酸化水稀释至100mL。

3.2.6 铀标准溶液: $\rho(\text{U})=0.100\mu\text{g/mL}$

取1.00mL 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的铀标准溶液,用pH为2的硝酸酸化水稀释至100mL。

3.2.7 氢氟酸: $\rho(\text{HF})=1.15\text{g/mL}$

3.2.8 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/mL}$

3.2.9 过硫酸钠: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

3.2.10 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3)=1\text{mol/L}$

3.2.11 硝酸溶液: 1+1

3.2.12 硝酸溶液: 1+2

3.2.13 硝酸溶液: 1+14

3.2.14 硝酸溶液: pH=1。

3.2.15 高氯酸: $\rho(\text{HClO}_4)=1.75\text{g/mL}$

3.2.16 氢氧化钠溶液: $\omega(\text{NaOH})=4\%$

3.3 主要仪器设备

3.3.1 微量铀分析仪

量程范围: $5\times 10^{-11}\sim 2\times 10^{-8}\text{g/mL}$

最低检出限: $\leq 3\times 10^{-11}\text{g/mL}$

线性: $r\geq 0.995$

3.3.2 微量注射器

3.3.3 分析天平: 感量0.1mg

3.3.4 石英比色皿

3.3.5 马福炉

3.3.6 空气取样器

3.3.7 铂坩埚, 20mL

3.3.8 聚四氟乙烯坩埚, 20mL~30mL

3.3.9 酸度计

3.4 样品采集、保存与预处理

3.4.1 样品采集和保存

水样、空气、生物样品及土壤样品的采集和保存应符合2规范性引用文件中所引用标准中的规定。其中空气样品采样滤膜为过氯乙烯树脂合成纤维滤布, 采样体积一般不少于 10m^3 (视铀含量定), 记录采样时气温、气压、采样体积, 换算成标准状况下体积。采样结束, 将滤布存放于样品盒内。

3.4.2 样品预处理

3.4.2.1 水样

将水样静置 12h 以上。以上清液为待测样品。

3.4.2.2 空气样品

撕开并弃去采样滤膜纱布, 将过氯乙烯树脂合成纤维滤布放入铂坩埚中, 置于马福炉内缓慢升温至 700°C , 灼烧1h, 取出坩埚冷却后, 加入 2mL $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/mL}$ 的硝酸, 在电热砂浴上加热, 冒烟后, 滴加 $\rho(\text{HF}) = 1.130\text{g/mL}$ 氢氟酸 0.5mL , 继续加热至近干。如果灰分大, 可再滴加氢氟酸直至脱硅完全。

取下坩埚, 再加入 $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/mL}$ 的硝酸 2mL , 蒸发至近干。

用酸化水洗涤坩埚三次, 合并于 10mL 容量瓶中, 根据所用荧光增强剂的使用条件, 以氢氧化钠和硝酸调节滤液 pH 值为合适范围, 达到所用荧光增强剂使用要求, 并定容至容量瓶标线, 摇匀后为待测样品。

3.4.2.3 生物样品

3.4.2.3.1 将所采集的生物样品通过样品预处理、前处理(包括干燥、炭化、灰化等)手段, 得到生物样品灰样。

本标准不要求生物样品灰在样品分析称重时已经处理至无明显碳粒, 但分析称重时样品应有与该生物样品的鲜或干重的换算系数灰鲜(干)比, 即 1kg 鲜(或干)生物样品经预处理、前处理后所得的灰重(g), 仅需要给出灰样含量结果的除外。

3.4.2.3.2 称取 $0.0200\sim 0.0500\text{g}$ (视铀含量而定)生物样品灰于 50mL 的瓷坩锅中, 置于马福炉中 600°C 灼烧至无明显碳粒, 取出稍冷后, 加入 20mL 水和 2.0g 过硫酸钠, 于电热板上加热, 搅拌, 直至气泡冒尽后蒸干。若在蒸干时仍有气泡, 可再加入约 15mL 水, 于电热板上加热直至无气泡后蒸干, 固体物完全熔融。

3.4.2.3.3 取下坩锅, 冷至室温, 加入 15mL 水, 固体溶解后, 稍微加热后转入离心管离心或过滤。用水洗涤容器与不溶物。收集滤液与洗涤液于 25mL 容量瓶中。弃去不溶物。

3.4.2.3.4 根据所用荧光增强剂的使用条件, 以氢氧化钠和硝酸调节滤液 pH 值为合适范围, 达到所用荧光增强剂使用要求, 并定容至容量瓶标线, 摇匀后为待测样品。

3.4.2.4 土壤样品

3.4.2.4.1 取一定量通过 140 目筛的土壤样品, 于恒温干燥箱内, 在 $105^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 温度条件下烘烤 2h , 取出置于干燥器冷却至室温。

3.4.2.4.2 准确称取 $0.0100\text{g}\sim 0.1000\text{g}$ 样品于 $20\text{mL}\sim 30\text{mL}$ 聚四氟乙烯坩埚中, 用小许水润湿, 加入 $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/mL}$ 的硝酸 5mL 、 $\rho(\text{HClO}_4) = 1.75\text{g/mL}$ 的高氯酸 3mL 、 $\rho(\text{HF}) = 1.15\text{g/mL}$ 的氢氟酸 2mL , 缓缓摇匀, 加坩埚盖, 在调温电热板上加热 1h (注意控制温度不超过 300°C), 待样品完全分解后, 去坩埚盖蒸发至白烟冒尽。

3.4.2.4.3 取下坩埚, 沿壁加入 $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/mL}$ 的硝酸 1mL , 再将坩埚置于调温电

热板上加热至样品呈湿盐状（注意防止干枯）。

3.4.2.4.4 取下坩埚稍冷后，趁热沿壁加入5mL已预热（60℃~70℃）的1+2硝酸，再于电热板上加热至溶液清亮时立即取下，用水冲洗坩埚壁，放至室温，转于50mL容量瓶中，用水洗涤坩埚三次，洗涤液合并于容量瓶中，并用水定容至容量瓶标线，摇匀，澄清。

3.4.2.4.5 移取5mL澄清样品溶液于50mL容量瓶中，用水稀释定容至容量瓶标线，摇匀后为待测样品。

3.5 分析步骤

3.5.1 工作曲线的绘制

以空白样品，按样品分析步骤操作，分数次加入铀标准溶液并分别测定记录荧光强度。以荧光强度为纵坐标，铀浓度为横坐标，绘制荧光强度—铀浓度标准曲线。要求在线性范围内， $r > 0.995$ 。计算荧光强度与铀浓度标准比值 B 。

3.5.2 样品测定

3.5.2.1 移取 5.00mL 样品溶液于石英比色皿中，置于微量铀分析仪测量室内。

3.5.2.2 调节补偿的旋钮，直至表头指示为最少，记录读数 N_0 。

3.5.2.3 向样品内加入 0.5mL 荧光增强剂（土壤样品测定用抗干扰型荧光增强剂使用液），充分混匀，观察样品如产生沉淀，则该样品报废（注意：必须将被测样品稀释或其它方法处理，直至无沉淀产生，方可进入测量步骤）。

3.5.2.4 测定记录荧光强度 N_1 。

3.5.2.5 再向样品内加入 50 μ L 0.100 μ g/mL 铀标准溶液，（铀含量较高时，加入 50 μ L 0.500 μ g/mL 铀标准溶液）充分混匀，测定记录荧光强度 N_2 。

3.5.2.6 检查 N_2 应处于标准曲线线性范围内，如超出线性范围，必须将样品稀释后重新测定。

3.5.2.7 检查 N_2-N_1 与加入的铀标准量的比值，应与标准曲线 B 值相符合。

3.5.3 结果计算

3.5.3.1 水样铀含量按式（1）计算：

$$C = \frac{(N_1 - N_0) c_1 V_1 K}{(N_2 - N_1) V_0} \times 1000 \dots \dots \dots (1)$$

式中：C——水样中铀的浓度， μ g/L；

N_0 ——样品未加荧光增强剂前的荧光强度；

N_1 ——加荧光增强剂后样品的荧光强度；

N_2 ——样品加标准铀后的荧光强度；

C_1 ——测定荧光强度 N_2 时加入铀标准溶液的浓度， μ g/mL；

V_1 ——测定荧光强度 N_2 时加入铀标准溶液的体积，mL；

V_0 ——分析用水样的体积，mL；

K ——水样稀释倍数。

3.5.3.2 空气样品中铀含量按式（2）计算：

$$c = \left(\frac{N_1 - N_0}{N_2 - N_1} - \frac{N'_1 - N'_0}{N'_2 - N'_1} \right) \times \frac{KC_1 V_1 V_2}{V_0 V Y} \dots \dots \dots (2)$$

式中：C——空气样品中铀的浓度， μ g/m³；

N'_0 、 N'_1 、 N'_2 ——试剂空白样相应的仪器读数；

V_2 ——样品处理时的定容体积, mL;
 V ——测定用样品体积, mL;
 V_0 ——测定用标准状况下采样体积, m^3 ;
 K ——稀释倍数(样品需要稀释测量时用);
 Y ——全程回收率, %

其他符号同式(1)。

3.5.3.3 生物样品中铀含量按式(3)计算:

$$A = \left(\frac{N_1 - N_0}{N_2 - N_1} - \frac{N'_1 - N'_0}{N'_2 - N'_1} \right) \times \frac{KC_1 V_1 VM}{V_0 WY} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: A ——生物样品中铀含量, $\mu g/Kg$;
 V ——生物样品灰溶解后的定容体积, mL;
 V_0 ——测定用样品体积, mL;
 M ——灰鲜(干)比; g/kg;
 W ——分析用生物样品灰重量, g;
其他符号同式(2)。

3.5.3.4 土壤样品中铀含量按式(4)计算:

$$A = \left(\frac{N_1 - N_0}{N_2 - N_1} - \frac{N'_1 - N'_0}{N'_2 - N'_1} \right) \times \frac{KC_1 V_1 V_2}{VWY} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: A ——土壤样品中铀含量, $\mu g/g$;
 V_2 ——样品处理时的定容体积, mL;
 V ——测定用样品体积, mL;
 W ——样品称样量, g;
其他符号同式(2)。

3.5.4 回收率的测定

3.5.4.1 空气

使用空白滤膜, 撕开并弃去滤膜纱布, 加入铀标准溶液, 按样品处理与测定步骤操作, 按式(5)计算全程化学回收率 Y :

$$Y = \frac{C_2 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: C_2 ——样品铀含量测定值, μg ;
 C_1 ——空白样品铀含量测定值, μg ;
 C_0 ——铀标准加入量, μg 。

3.5.4.2 生物与土壤样品

以试剂空白, 加入铀标准溶液, 按样品处理与测定步骤操作, 按式(5)计算全程化学回收率 Y 。

3.6 方法验证

3.6.1 空白试验

每当更换试剂时,必须进行空白试验;每批样品分析时,至少应带2~3个空白样品进行空白实验;定期进行空白试验,样品数不能少于4个。

3.6.2 精密度

不包括取样误差,本方法的精密度如下表:

样品水平 μg	重复性偏差 S_r	重复性 r	再现性偏差 S_R	再现性 R
0.100	0.0081	0.023	0.0086	0.024
1.000	0.1001	0.280	0.1111	0.311
1.500	0.1191	0.334	0.1405	0.393

4 N-235 萃取——分光光度法

4.1 方法原理

N-235 是含8~10个碳原子的长链叔胺,在硝酸体系中,盐析剂硝酸铝的存在下,能从硝酸铝溶液中同时萃取铀和钍的络合物,镭和其它的杂质不被萃取而留在水相中。然后利用钍在盐酸介质中不能形成稳定络合物的特点,用8mol/L的盐酸溶液反萃取钍,此时铀的硝酸络合物转变成氯离子络合物而保留在有机相中,再用0.2mol/L的硝酸溶液反萃取铀。在掩蔽剂存在下,分别用偶氮胂III比色测定钍和铀。

本法可用于铀和钍联合或单独测定。

4.2 试剂

试剂要求及含量表示方法同3.2。

4.2.1 N-235—环己烷溶液: ψ (N-235) =10%

50mLN-235溶液用环己烷稀释到500mL,用250mL 2mol/L的硝酸溶液萃洗平衡后待用。

4.2.2 硝酸铝饱和溶液: ρ [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] =1g/mL

称取500g硝酸铝[$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]于800mL的烧杯中,加入160mL水,再加33mL氢氧化铵,在水浴中缓慢加热溶解后,冷却,用水稀释至500mL,混匀。若因温度降低出现结晶沉淀,应先在水浴加热使其溶解后,混匀再用。

4.2.3 硝酸-硝酸铵饱和溶液: 用2mol/L的硝酸溶液配制。

4.2.4 偶氮胂III-草酸饱和溶液: ω ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{S}_2\text{As}_2$) =0.03%

称取偶氮胂III($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{S}_2\text{As}_2$)0.300g溶于水中(若溶解不完全,可加少量氢氧化钠),稀释到1000mL。使用时取此溶液于小试剂瓶中,加入草酸至饱和。

4.2.5 无砷锌粒: 颗粒大小均匀,直径约2毫米。

4.2.6 盐酸溶液: c (HCl) =8mol/L

取333mL浓盐酸加入1g尿素,用水稀释到500mL。

4.2.7 铀标准贮备溶液: ρ (U) =1.00mg/mL, 见3.2.3。

4.2.8 铀标准溶液: 见3.2。

4.2.9 钍标准贮备溶液: ρ (Th) \approx 0.5mg/mL

称取0.6000g硝酸钍($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于50mL0.5mol/L的硝酸溶液中,转移到500mL容量瓶内,用0.5mol/L硝酸溶液稀释到标线,用重量法标定。

准确吸取30.0mL贮备液于烧杯中,加70mL水,加热至80℃左右,以酚酞作指示剂,用

氨水沉淀钍，沉淀用无灰滤纸过滤，0.1%氨水洗涤几次后，放入已恒量的坩埚中烘干，炭化，900℃灼烧成二氧化钍，恒重，计算出准确钍含量。

4.2.10 钍标准工作溶液： $\rho(\text{Th})=5.0\mu\text{g/mL}$

用钍贮备溶液配制，根据需要以硝酸或盐酸溶液作稀释剂。

4.2.11 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/mL}$

4.2.12 硝酸溶液： $c(\text{HNO}_3)=8\text{mol/L}$

4.2.13 硝酸溶液： $c(\text{HNO}_3)=2\text{mol/L}$

4.2.14 硝酸溶液： $c(\text{HNO}_3)=0.2\text{mol/L}$

4.2.15 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{g/mL}$

4.2.16 氢氧化铵： $\rho(\text{NH}_4\text{OH})=0.90\text{g/mL}$

4.2.17 过氧化氢： $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$

4.3 主要仪器设备

4.3.1 分光光度计

4.3.2 离心机：60mL×4

4.3.3 电动振荡器

4.3.4 马福炉

4.3.5 砂心漏斗：100mL。

4.3.6 可调定量加热器：5.00mL 内装式。

4.3.7 锥形分液漏斗：60mL。

4.4 样品采集、保存与预处理

4.4.1 样品采集和保存

水样、空气、生物样品及土壤样品的采集和保存应符合2规范性引用文件中所引用标准中的规定。其中空气样品采样滤膜为过氯乙烯树脂合成纤维滤布，采样体积一般不少于100m³(视铀含量定)，记录采样时气温、气压、采样体积，换算成标准状况下体积。采样结束，将滤布存放于样品盒内。

4.4.2 样品预处理

4.4.2.1 水样

4.4.2.1.1 将水样静置 12h 以上。取 1.00~10.00L 上清液于相应的玻璃或塑料容器中，按每升水样 0.51g 的比例加入氯化镁，再加入 1g 氯化铁，搅拌均匀，用 6mol/L 的氢氧化钠调节 pH 为 8 ~ 9，继续搅拌 30min，静置 15h 以上。

4.4.2.1.2 先虹吸并弃去上清液；再离心或过滤分离沉淀与上清液，弃上清液。

4.4.2.1.3 滴加硝酸使沉淀刚好溶解，控制硝酸浓度为 1mol/L 以上、溶液体积在 10mL 左右（如有不溶物，用快速滤纸过滤除去）。

4.4.2.1.4 将溶液定量转移到 60mL 的分液漏斗中，加入 15mL 硝酸铝溶液。摇匀。

4.4.2.2 空气样品

4.4.2.2.1 撕开并弃去采样滤膜纱布，将过氯乙烯树脂合成纤维滤布放入铂坩埚中，置于马福炉内缓慢升温至 700℃，灼烧 1h。

4.4.2.2.2 取出坩埚冷却后，加入 5 mL $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/mL}$ 的硝酸，在电热砂浴上加热，冒烟后，滴加 $\rho(\text{HF})=1.130\text{g/mL}$ 氢氟酸 0.5mL，继续加热至近干。如果灰分大，可再滴加氢氟酸直至脱硅完全。

4.4.2.2.3 取下坩埚，再加入 $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/mL}$ 的硝酸 2 mL，蒸发至近干。

4.4.2.2.4 用 $c(\text{HNO}_3)=6\text{mol/L}$ 硝酸约 6mL 浸取铀，过滤，收集浸取液；再用 $c(\text{HNO}_3)=1\text{mol/L}$ 硝酸约 4 mL 分 2 次洗涤坩埚和滤纸，过滤，合并洗涤液与浸取液于 60mL 的分液漏斗中，加入 15mL 硝酸铝溶液。摇匀。

4.4.2.3 生物样品

4.4.2.3.1 准确称取 1.000~2.000g 样品灰于 50mL 瓷蒸发皿中，滴加少许水润湿，再慢慢加入 5mL 王水，搅拌均匀，置于电炉上加热至黄烟冒尽。

4.4.2.3.2 置于 600 °C 马福炉中灼烧约 10min。若灰化不完全(样品灰灼烧后呈黑色或灰色)，可加入王水重复处理，试样要处理至无碳粒为止。

4.4.2.3.3 取出冷却。加入 10mL $c(\text{HNO}_3)=6\text{mol/L}$ 硝酸溶液，在电炉上加热，离心或过滤分离溶液与不溶物，收集浸取液；再用 $c(\text{HNO}_3)=1\text{mol/L}$ 热硝酸洗涤蒸发皿和残渣 2~3 次，离心或过滤，合并浸取液与洗涤液。弃去不溶物。

4.4.2.3.4 搅拌下滴加氢氧化铵，调节溶液 pH 至 9，生成白色沉淀，加热凝聚。冷却后离心或过滤分离，沉淀用水洗涤，弃去上清液或滤液。

4.4.2.3.5 滴加硝酸使沉淀刚好溶解，控制硝酸浓度为 1mol/L 以上、溶液体积在 10mL 左右(如有不溶物，用快速滤纸过滤除去)。将溶液定量转移到 60mL 的分液漏斗中，加入 15mL 硝酸铝溶液。摇匀。

4.4.2.4 土壤样品

4.4.2.4.1 取一定量通过 140 目筛的土壤样品，于恒温干燥箱内，在 105°C~110°C 温度条件下烘烤 2h，取出置于干燥器冷却至室温。

4.4.2.4.2 准确称取 1.000~5.000g 土壤样品于 50mL 石墨坩锅中，按 1:3 的比例加入过氧化钠并与样品混匀，上部再加 3g 碳酸钠覆盖。

4.4.2.4.3 将坩锅置于马福炉中 600°C 灼烧 10min。

4.4.2.4.4 取出坩锅稍冷，将坩锅连同样品置于盛有 200mL 热水的烧杯中，立即盖上表面皿，当反应停止后，用水冲洗表面皿，冲洗液合并于原烧杯中。

4.4.2.4.5 取出坩锅，用快速滤纸过滤，将沉淀定量转移至滤纸上，弃去滤液。

4.4.2.4.6 用 1+1 的硝酸洗涤烧杯和坩锅，并用来溶解沉淀，过滤，以 2mol/L 的硝酸洗涤滤纸至滤出液无色为止。合并洗涤液与溶解液。弃去不溶物。

4.4.2.4.7 于浸取液中，搅拌下滴加氢氧化铵，调节溶液 pH 至 9，生成白色沉淀，加热凝聚。冷却后离心或过滤分离，沉淀用 pH=9 的水洗涤，弃去上清液或滤液。

4.4.2.4.8 滴加硝酸使沉淀刚好溶解，控制硝酸浓度为 1mol/L 以上、溶液体积在 10mL 左右(如有不溶物，用快速滤纸过滤除去)。

4.4.2.4.9 将溶液定量转移到 60mL 的分液漏斗中，加入 15mL 硝酸铝溶液。摇匀。

4.5 分析步骤

4.5.1 于盛有样品预处理溶液的分液漏斗中加入 15mL 10% 的 N-235—环己烷溶液，振荡 5min，静置分相。弃水相。用 5mL 饱和硝酸铵萃洗一次，弃去萃洗液。

4.5.2 萃洗后的有机相依次用 5.0mL 和 3.5mL 8mol/L 的盐酸溶液分别反萃取一次。每次振荡 5min。单独测定铀时弃去反萃取液，保留反萃取钍后的有机相供铀测定用。需要同时测定钍时按下述步骤进行：

4.5.2.1 两次反萃取液合并于 10mL 比色管中，加入 1.00mL 0.03% 偶氮胂 III—草酸饱和溶液，用 8mol/L 的盐酸溶液稀释到标线，摇匀。

4.5.2.2 在分光光度计波长 665nm 处，用 3 厘米比色皿，以试剂空白调零，进行比色，测定钍的吸光值，从钍的工作曲线上查出相应的钍含量。

4.5.3 于反萃取钍后的有机相中加入 25mL 0.2mol/L 的硝酸溶液分两次反萃铀，各振荡 5min，合并反萃液于 100mL 烧杯中，于电热板上缓慢蒸干。加入 2mL 高氯酸和 2mL 硝酸，蒸干以破坏有机物。冷却。

4.5.4 加入 4mL8mol/L 的盐酸溶液溶解残渣，加入约 0.2g 抗坏血酸和 0.5g 锌粒，不时摇动。待反应完毕后，将溶液转移到 10mL 比色管中。用约 4mL 8mol/L 的盐酸溶液分两次洗涤烧杯，洗涤液合并于 10mL 比色管中。

4.5.5 加入 1.00mL0.03% 偶氮胂Ⅲ—草酸饱和溶液，用 8mol/L 的盐酸溶液稀释到标线，摇匀。

4.5.6 在分光光度计波长 665nm 处，用 3 厘米比色皿，以试剂空白调零，进行比色，测定铀的吸光值，从铀的工作曲线上查出相应的铀含量。

4.6 工作曲线的绘制

以试剂空白样，分别配制一系列含不同量的铀、钍标准溶液，按照样品操作步骤操作，测定铀、钍的吸光值。以吸光值 A 为纵坐标，铀、钍含量为横坐标，分别绘制铀、钍的工作曲线。

4.7 结果计算

4.7.1 水样和空气样品

按式 (6) 计算水样或空气样品中的铀、钍浓度：

$$C = \frac{m}{V} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：C——水样或空气样品中铀、钍的浓度， $\mu\text{g/L}$ 或 $\mu\text{g/m}^3$ ；

m——由工作曲线查得的所测样品铀或钍的量， μg ；

V——分析用水样体积(L)或标准状况下空气采样体积， m^3 。

4.7.2 生物和土壤样品

按式 (7) 计算生物或土壤样品中的铀、钍含量：

$$A = \frac{m \times M}{W} \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：A——生物或土壤样品中的铀、钍含量， $\mu\text{g/kg}$ ；

m——由工作曲线查得的所测样品铀或钍的量， μg ；

W——分析用样品灰重量，g；

M——换算系数，对于生物样品，M 为灰鲜比， g/kg ；对于土壤样品， $M=1000\text{g/kg}$ 。

4.8 回收率的测定

水样以试剂空白，加入铀、钍标准溶液，按样品处理与测定步骤操作，按式(5)计算全程化学回收率 Y。空气、生物与土壤样品同 3.5.4。

4.9 方法验证

4.9.1 空白试验

每当更换试剂时，必须进行空白试验；每批样品分析时，至少应带 2-3 个空白样品进行空白实验；定期进行空白试验，样品数不能少于 4 个。

4.9.2 精密度

不包括采样与前处理误差，重复性相对标准偏差小于 10%，再现性相对标准偏差小于 15%。

附录 A

(资料性附录)

正确使用本标准的说明

A1 使用液体荧光法时，待测样品溶液必须无色透明。当加入荧光增强剂进行样品测量时，如样品产生沉淀，必须将被测样品经稀释或其他方法处理，不再产生沉淀后，方可进行测量。

A2 使用 N-235 萃取一分光光度法时，可以以标准曲线代替工作曲线，但结果计算时应对回收率进行校正。

标准曲线的绘制方法：分别配制一系列含不同量的铀、钍标准溶液，以 8mol/L 的盐酸替代反萃取液，按照 4.5.2.1 和 4.5.2.2 操作，测定钍的吸光值。按照 4.5.4~4.5.6 操作，测定铀的吸光值。以吸光值 A 为纵坐标，铀、钍含量为横坐标，分别绘制铀、钍的标准曲线。

A3 分析的样品量可视铀的含量水平而定。样品量增加时，样品前处理所用的试剂量可适当调整。

A4 标准状况下空气体积按下式换算：

$$V_0 = \frac{PT_0V}{P_0T} \dots\dots\dots (A1)$$

式中：P——取样时的气压，Pa；

V——取样时空气体积，m³；

T——取样时气温，°K

P₀——标准状况下气压，1.01×10⁵Pa；

T₀——标准状况下的气温，273°K。