

《环境样品中微量铀的分析方法》

(征求意见稿)

编制说明

项目编号: 1634.1 1634.2 1592 1609 1634.3

国标委编号: 222 223 227 242 313

计划年度: 2007年~2008年

编制单位: 浙江省辐射环境监测站

编制人: 倪士英

二〇〇八年十月

《环境样品中微量铀的分析方法》（征求意见稿）

编制说明

铀既是放射性毒物，又是化学毒物。在正常本底地区，天然辐射源对成年人造成的平均年有效剂量当量约为 2mSv。在年有效剂量当量中， ^{238}U 系起着重要作用，约占全部天然本底照射水平的 52.4%，对于环境介质中铀的监测，一直受到各国辐射环境监测部门的重视。《辐射环境监测技术规范》中将铀监测列为环境质量监测和铀矿山及水冶系统、伴生放射性矿物资源周围环境监测的必测项目。

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》，保护环境，保障人体健康，规范生物样品灰中微量铀的监测方法，制定本指导性标准。

一、任务由来及计划要求

《空气中微量铀的分析方法 TBP 萃取荧光法》（修订 GB12378-90）、《空气中微量铀的分析方法 激光荧光法》（GB12377-90）、《生物样品灰中铀的测定 固体荧光法》（GB/T 11223.1-1989）、《水中微量铀分析方法》（GB/T 6768-1986）和《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/T 11220.1-1989）的修订由原国家环保总局标准司、核安全司提出，2007年初浙江省辐射环境监测站承担修订工作。下达的项目要求和说明中，明确要对原标准进行修订，同时要对相关标准进行整合。

项目具体计划要求见表 1。

表 1： 环境样品不同介质中铀的分析标准修订项目具体计划要求

项目统一编号	项目名称	项目要求和说明
1634.1	222 空气中微量铀的分析方法 TBP 萃取荧光法	<p>修订 GB12378-90 与 223(1634.2), 313 (1634.3)、(1634.4)、227 (1592)、242 (1609) 合并整合：</p> <p>GB/T 6768-1986 水中微量铀分析方法 (1609)、 GB/T 11220.1-1989 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(1634.3)、 GB/T 11220.2-1989 土壤中铀的测定 三烷基氧膦萃取-固体荧光法 (1634.4) GB/T 11223.1-1989 生物样品灰中铀的测定 固体荧光法 (1592)、 GB/T 12377-1989 空气中微量铀的分析方法 TBP 萃取荧光法 (1634.1)、 GB/T 12378-1990 空气中微量铀的分析方法 激光荧光法 (1634.2)</p>
1634.2	223 空气中微量铀的分析方法 激光荧光法	<p>修订 GB12377-90 与 222(1634.1), 313 (1634.3)、(1634.4)、227 (1592)、242 (1609) 合并整合：</p> <p>GB/T 6768-1986 水中微量铀分析方法 (1609)、 GB/T 11220.1-1989 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(1634.3)、 GB/T 11220.2-1989 土壤中铀的测定 三烷基氧膦萃取-固体荧光法 (1634.4) GB/T 11223.1-1989 生物样品灰中铀的测定 固体荧光法 (1592)、 GB/T 12377-1989 空气中微量铀的分析方法 TBP 萃取荧光法 (1634.1)、 GB/T 12378-1990 空气中微量铀的分析方法 激光荧光法 (1634.2)</p>
1592	227 生物样品灰中铀的测定 固体荧光法	<p>修订 GB/T 11223.1-1989 与 222(1634.1), 223(1634.2), 313 (1634.3)、(1634.4)、242 (1609) 合并整合：</p> <p>GB/T 6768-1986 水中微量铀分析方法 (1609)、 GB/T 11220.1-1989 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(1634.3)、 GB/T 11220.2-1989 土壤中铀的测定 三烷基氧膦萃取-固体荧光法 (1634.4) GB/T 11223.1-1989 生物样品灰中铀的测定 固体荧光法 (1592)、 GB/T 12377-1989 空气中微量铀的分析方法 TBP 萃取荧光法 (1634.1)、 GB/T 12378-1990 空气中微量铀的分析方法 激光荧光法 (1634.2)</p>
1609	242 水中微量铀分析方法	<p>修订 GB/T 6768-1986 与 222(1634.1), 223(1634.2), 313 (1634.3)、(1634.4)、227 (1592) 合并整合：</p> <p>GB/T 6768-1986 水中微量铀分析方法 (1609)、 GB/T 11220.1-1989 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(1634.3)、 GB/T 11220.2-1989 土壤中铀的测定 三烷基氧膦萃取-固体荧光法 (1634.4) GB/T 11223.1-1989 生物样品灰中铀的测定 固体荧光法 (1592)、 GB/T 12377-1989 空气中微量铀的分析方法 TBP 萃取荧光法 (1634.1)、 GB/T 12378-1990 空气中微量铀的分析方法 激光荧光法 (1634.2)</p>
1634.3	313 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	<p>修订 GB/T 11220.1-1989 与 222(1634.1), 223(1634.2), (1634.4)、227 (1592)、242 (1609) 合并整合：</p> <p>GB/T 6768-1986 水中微量铀分析方法 (1609)、 GB/T 11220.1-1989 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(1634.3)、 GB/T 11220.2-1989 土壤中铀的测定 三烷基氧膦萃取-固体荧光法 (1634.4) GB/T 11223.1-1989 生物样品灰中铀的测定 固体荧光法 (1592)、 GB/T 12377-1989 空气中微量铀的分析方法 TBP 萃取荧光法 (1634.1)、 GB/T 12378-1990 空气中微量铀的分析方法 激光荧光法 (1634.2)</p>

二、编制过程

2007年接受修订任务，成立了编制组，经过资料调研、专家咨询、论证，于2008年5月分别形成水、空气、生物和土壤样品中铀的测定方法送审稿，经单位审查后，对各环境介质中分析方法进行了进一步论证与整合，编制了包括对水、空气、生物和土壤样品中铀测定的《环境样品中微量铀的分析方法》征求意见稿。

三、编制原则

- 1、格式遵循国家对标准的具体格式要求。
- 2、与新近颁布的法规和标准的具体要求相协调。
- 3、充分考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。
- 4、充分考虑与水、空气、土壤铀标准监测方法的衔接，以使同一实验室建立一套铀监测方法，在主分析程序、所用的主要设备和试剂基本一致，避免重复投资，有利于监测人员掌握。

四、国内外采用方法及标准概况调研和分析情况

对国内外采用方法及标准概况进行了调研分析，大量的文献调研结果表明，国内外对于放射性核素铀的测定从富集分离到测定方法报道很多，在富集分离方面，主要有溶剂萃取法、色层分离法、离子交换法等，在测定方法方面，包括了重量法、容量法、分光光度法、固体荧光法、激光荧光法、极谱法、中子活化法，缓冲中子法、ICP—MS、ICP—AES等。

对于环境介质中铀的监测，已形成的国家标准包括对水、生物样

品灰、土壤和空气的标准监测方法，由于标准颁布实施多年，目前方法已不适应现实要求。主要有：

1、固体荧光法不但操作步骤熔珠烧制过程中，烧制温度、烧制时间、熔珠退火、冷却的时间和速度等条件，对监测结果的精度均可能造成影响，存在对操作人员素质及环境条件等要求较高等不足，同时随着荧光法的广泛应用和分析技术的改进，固体荧光法灵敏度较高的优势不复存在，而且调研情况表明，测定用关键仪器设备光电荧光光度计已无生产厂家。

2、激光荧光法中的激光荧光法使用的激光铀分析仪存在关键部件激光管在高压状态工作，故障发生率较高，激光管的使用寿命较短，而且更换成本高且目前购买困难等缺点，在近期被淘汰已成定局。

3、由于标准颁布实施时间过长，在试剂浓度的表述等方面与现行标准编制要求有差距。

根据对国内外采用方法及标准概况调研结果，由于本标准的主要使用对象是辐射环境监测机构，而国内现有监测机构目前已经配备极谱法、中子活化法，缓冲中子法、ICP—MS、ICP—AES 等所需的监测设备的不多，而且在今后 5-10 年内配备的可能性不大，固体荧光法因存在的问题主体程序已不能用，而对于环境样品测定，由于铀含量低，重量法和容量法难以满足要求，故排除了以上方法，重点考虑激光荧光法和分光光度法。

本标准编制过程对有关单位实际应用和需求情况进行了调研，课题组于2008年3月以国环辐函[2008]4号“关于向有关单位进行铀监测方法标准修订调研的函”向核工业部北京第五研究所、核工业部国营

八一二厂、核工业部国营八一四厂、广东省环境辐射研究监测中心、贵州省辐射环境监理站、中国辐射防护研究院、广西壮族自治区辐射环境监督管理站等单位征求书面意见，还开展了国外资料的调研，已收集到的资料有日本化学分析中心(JCAC)、美国环境监测实验室(EML)两个国际著名实验室的分析方法。从反馈结果看，各单位主要使用的也是激光荧光法和分光光度法。

激光荧光法使用激光铀分析仪解决了多种样品中微量铀的分析问题，得到了广泛应用，并且有 GB/T 6768-1986《水中微量铀分析方法》、GB/T 12378-1990《空气中微量铀的分析方法 激光荧光法》GB 11223.2-89《生物样品灰中铀的测定 激光液体荧光法》、GB 14883.7-94《食品中放射性物质检验 天然钍和铀的测定》等现行标准使用，从分析技术角度应当说比较成熟可靠。但近 20 年的应用证明，该类仪器的最大缺点是由于激光铀分析仪的关键部件激光管在高压状态工作，故障发生率较高。而且激光管的保质期一般为 3 个月，其使用寿命较短，一般不足一年，而且更换成本高且目前购买困难，上述缺点，给分析工作带来很大不便。

随着近年来技术的发展和不断改进，目前市场已有 MUA 型等微量铀分析仪等商品仪器供应，MUA 型微量铀分析仪的性能指标皆不亚于激光铀分析仪。此类产品采用了更先进的光源，该光源最主要的特点是几乎无故障，使用寿命在 5 年以上。如果采用标准加入法测量样品，可以分析五万个以上的样品，如果采用标准曲线法测量样品，可以分析十万个以上的样品，克服了激光微量铀分析仪的不足，是激光微量铀分析仪的优选换代产品。

随着 MUA 型等微量铀分析仪等商品仪器的出现，目前激光铀分析仪的生产和销售已不乐观，激光铀分析仪在近期被淘汰已成定局，而且对有关单位实际应用调研表明，一些单位已使用了 MUA 型微量铀分析仪，故标准编制在对激光荧光法的修订时，主要仪器设备采用的是微量铀分析仪，由于该类仪器能指标与激光铀分析仪相差不大，目前使用激光铀分析仪仍可继续使用。但在测定方法名称上，使用的是“液体荧光法”而不再使用“激光荧光法”。

分光光度法由于使用通用设备，其应用相当广泛，使用分光光度法测定生物样品灰铀依然必要，对有关单位实际应用和需求调研情况表明，由于在自然界中铀和钍伴生，且钍也是常规监测指标，一些单位希望能给出实现铀、钍联合测定的方法。

GB 14883.7-94《食品中放射性物质检验 天然钍和铀的测定》中给出了 N-235 对食品灰中铀钍联合分析的程序，食品中放射性物质检验实际是对食品样品灰的分析，亦属于环境生物样品灰中铀的测定范畴；《海洋监测技术规范》对海洋生物中铀的测定也给出了利用性质与 N-235 相似的三正辛胺进行铀钍联合分析的程序，从技术上角度来说比较成熟可靠，故标准修订时选用了 N-235 铀钍联合分析方法。

从可获得的有关铀分析方法的资料分析，目前标准的修订基本上都是把同一核素在不同介质中的不同分析方法标准整合成一个标准。由于国内外试剂、材料、设备等方面存在着不同情况，不但应考虑在国内的可操作性，而且也应考虑国内不同行业在有关铀分析方法的一致性，保证分析结果的可比性。

根据国内以往开展环境样品中铀分析的相关单位发现的问题，在

综合资料调研结果的基础上，结合本项目对标准修订要求和说明，在编制征求意见稿时，确定的基本思路是：对6个分散的标准进行整合，合并为一个标准。考虑到国内对铀监测的实际情况，保留了有关标准的适用部分，引用借鉴了《食品中放射性物质检验 天然钷和铀的测定》和《海洋监测技术规范》等标准规范中的适用部分，并对实际工作中发现有明显问题的方面以及标准中不适宜的方面进行了修改。

五、主要技术内容修订说明

1、总体框架的变更

依据国家环保总局2004年12月9日发布并实施的《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168-2004)，在本标准修订时，依据国家标准的一般格式要求，对本标准的总体框架进行了调整，修订后增加了标准的封面和前言，并将所有必备要素进行了添加或修改。

2、规范性引用文件

原标准中没有这一部分内容，本次修订中按照国家标准的格式，增加了规范性引用文件内容。在规范性引用文件导语表述为“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。”，并列举了主要参考性技术文件。

3、方法整合

原标准分别以 GB/T 6768-1986《水中微量铀分析方法》、GB/T 11220.1-1989《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/T 11220.2-1989《土壤中铀的测定 三烷基氧磷萃取-固体荧光法》、GB/T 11223.1-1989《生物样品灰中铀的测定 固体荧光法》、GB/T 12377-1989《空气中微量铀的分析方法 TBP 萃取荧光法》、GB/T 12378-1990《空气中微量铀的分

析方法 激光荧光法》等 6 个方法标准，本标准将题目更正为“环境样品中微量铀的分析方法”，并明确适用范围为水、空气、生物、土壤环境样品中微量铀的分析，将其整合到一个标准中。

修订整合时，保留了有关标准的适用部分，引用借鉴了《食品中放射性物质检验 天然钍和铀的测定》和《海洋监测技术规范》等标准规范中的适用部分，并对实际工作中发现有明显问题的方面以及标准中不适宜的方面进行了修改。并按国内现有标准格式进行修订，兼顾国际上通行的标准格式，对整合后的标准的章节和内容进行合理安排。

4、试剂含量的表述

按照现行标准，对所用试剂含量表述进行了修订，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 ϕ [例如 $\phi(\text{HCl})=5\%$ ，表示 100mL 该溶液中含有浓盐酸 5mL]，单位无量纲。

5、方法原理

原标准适用的是“方法提要”，本次修订修改为“方法原理”。

6、激光荧光法的修订

根据 GB 6768-86 《水中微量铀分析方法》、GB 12377-90 《空气中微量铀的分析方法 激光荧光法》、GB 11223.2-89 《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》、EJ/T 550-2000 《土壤、岩石等样品中铀的测定 激光荧光法》进行了修订。修订过程中参照了《标准化工作导则》(GB 1.1)、国家环保总局 2004 年 12 月 9 日发布并实施的《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T168-2004) 和《国家环保标准制修订工作管理办法》(国家环保总局公告 2006 年第 41 号) 等文件。其技术内容与所采用的分析方法与原标准一致, 做了如下修改:

(1) 方法名称

因使用仪器可选择激光铀分析仪或MUA型等微量铀分析仪, 方法由“激光荧光法”修订为“液体荧光法”。

(2) 主要仪器

原标准使用“激光铀分析仪, 测定范围 $0.05 \sim 20 \times 10^{-6} \text{g/L}$ 铀, 稳定性小于士 10%, 激光强度不小于 40%”, 本标准根据目前仪器发展情况, 修订为“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) 测定

对原标准测定步骤进行了进一步细化。

将原标准列入附录的“加入荧光增强剂后, 若产生沉淀, 必须把待测液经稀释或离心处理后, 不再混浊方可测量”内容, 修订到测定步骤中, 要求向样品内加入荧光增强剂后应观察样品是否产生沉淀。

增加了样品中铀含量较高时, 应加入高浓度铀标准溶液内容。

增加了仪器读数应处于标准曲线线性范围内检查内容及超出线性范围时的处理措施，增加了实际测定标准加入法的斜率与标准曲线斜率符合度检查内容，以保证结果准确可靠。

7、N-235 萃取一分光光度法的修订

主程序基本等效采用了 GB 14883.7-94《食品中放射性物质检验天然钍和铀的测定》中 N-235 萃取一分光光度法，各环境介质预处理程序主要引用了原标准适用部分，在格式等方面进行了调整。

六、主要参考资料清单

- (1) 潘自强主编,《电离辐射环境监测与评价》,原子能出版社,2007.12
- (2) 《辐射防护手册》
- (3) 陈竹舟,李学群、沙连茂,《环境放射性监测与评价》,中国辐射防护研究院,1991
- (4) 全国环境天然放射性水平调查中的“调查规定”和“暂行规定”
- (5) 吴成祥主编的《环境放射性》书中“环境样品中放射性核素的测定实验(铀的测定)”
- (6) 《放射性分析手册》(第二版)中“自动放射化学分离、分析和传感”
- (7) 《辐射卫生手册》中的“铀放射化学法”
- (8) 《长江水系放射性水平调查及评价》中有关铀的监测方法等
- (9) 日本化学分析中心铀监测方法日文版
- (10) 《土壤中放射性核素铀钍测定方法探讨》
- (11) 《铀钍分析方法某些进展》
- (12) 《环境地表水中痕量铀的监测》

- (13) 《水中铀的电感耦合等离子体发射光谱法测定》
- (14) 《离子交换法深度净化铀矿冶废水中铀的研究》
- (15) 《海洋食品放射性调查》，原子能出版社，1983
- (16) 刘书田，夏益华等，《环境污染监测使用手册》，原子能出版社，1997
- (17) 《海洋放射性调查方法》，海洋出版社，1981
- (18) HJ/T168-2004 《环境监测分析方法标准制订技术导则》
- (19) GB/T1.1 《标准化工作导则》