

**DB36**

**江 西 省 地 方 标 准**

DB36/T 2168—2025

**固体废物 铀、钍的测定  
电感耦合等离子体质谱法**

Solid waste-Determination of uranium and thorium-Inductively  
coupled plasma mass spectrometry

2025- 08 -27 发布

2026- 03 - 01 实施

江 西 省 市 场 监 督 管 理 局      发 布

目 次

前言 ..... II

1 范围 ..... 1

2 规范性引用文件 ..... 1

3 术语和定义 ..... 1

4 方法原理 ..... 1

5 干扰和消除 ..... 1

6 试剂和材料 ..... 2

7 仪器设备 ..... 2

8 样品 ..... 3

9 分析步骤 ..... 3

10 结果计算与表示 ..... 4

11 精密度和正确度 ..... 5

12 质量保证和质量控制 ..... 6

13 废物处理 ..... 6

附录 A（规范性）重复分析相对偏差允许限 ..... 7

附录 B（资料性）核素铀-238、钍-232 比活度或活度浓度的计算 ..... 8

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由江西省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：江西省辐射环境监督站、核工业二七〇研究所、南昌大学、江西省景德镇生态环境监测中心、核工业二八〇研究所、核工业二九〇研究所。

本文件主要起草人：齐玲、李茜、金琴、程绍鹃、黄颖翀、张瀚中、郭岚、柳英霞、李汉菲、彭元艺、巢磊、袁语霜、黄龙、欧阳权根、李晓燕、田晓照、潘伟超、李海燕。

# 固体废物 铀、钍的测定电感耦合等离子体质谱法

**警告：**配制及测定铀、钍标准溶液时，应避免与皮肤直接接触。实验中使用的高氯酸、硝酸、氢氟酸、盐酸等或具有强氧化性，或具有挥发性和腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护用品，并在通风橱中进行，避免酸雾吸入呼吸道和接触皮肤、衣物。

## 1 范围

本文件规定了用电感耦合等离子体质谱法测定固体废物和固体废物浸出液中铀、钍方法原理、试剂材料、仪器设备、样品采集和制备、分析测试和质量控制等技术内容。

本文件适用于固体废物和固体废物浸出液铀（U）、钍（Th）的测定。

本文不适用于同位素分离企业、核燃料元件生产企业固体废物和固体废物浸出液中铀-238、钍-232的测定。

**注：**当固体废物样品量在0.05 g时，固体废物铀的检出限0.008 mg/kg，测定下限0.03 mg/kg；钍的检出限0.2 mg/kg，测定下限0.6 mg/kg。当固体废物浸出液取样体积25 mL时，固体废物浸出液铀的检出限0.009 µg/L，测定下限0.03 µg/L；钍的检出限0.2 µg/L，测定下限0.6 µg/L。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 11338 水中钾-40的分析方法  
HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范  
HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范  
HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法  
HJ/T 300 固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法  
HJ 557 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法  
EJ/T 751 放射性矿产地质分析测试实验室质量保证规范

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 方法原理

固体废物或固体废物浸出液经消解预处理后，采用电感耦合等离子体质谱仪进行检测，根据元素的质谱图或特征离子进行定性，内标法定量。

## 5 干扰和消除

### 5.1 质谱型干扰

质谱型干扰主要包括多原子离子干扰、同量异位素干扰、氧化物和双电荷干扰等。多原子离子干扰是电感耦合等离子体质谱最主要的干扰来源,可以利用干扰校正方程、仪器优化以及碰撞反应池技术加以解决。同量异位素干扰可以使用干扰校正方程进行校正,或在分析前对样品进行化学分离等方法进行消除。氧化物和双电荷干扰可通过调节仪器参数降低影响。

## 5.2 非质谱型干扰

非质谱干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效应干扰、物理效应干扰等。非质谱干扰程度与样品基体性质有关,可通过内标法、仪器条件最佳化或标准加入法等措施消除。

## 6 试剂和材料

6.1 实验用水:电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

6.2 盐酸:  $\rho(\text{HCl})=1.169\text{ g/mL}$ ,优级纯及以上。

6.3 硝酸:  $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{ g/mL}$ ,优级纯及以上。

6.4 氢氟酸:  $\rho(\text{HF})=1.16\text{ g/mL}$ ,优级纯及以上。

6.5 高氯酸:  $\rho(\text{HClO}_4)=1.67\text{ g/mL}$ ,优级纯及以上。

6.6 硝酸溶液(5+95):取 50 mL 硝酸(见 6.3)缓慢加入 950 mL 水中。

6.7 硝酸溶液(2+98):取 20 mL 硝酸(见 6.3)缓慢加入 980 mL 水中。

6.8 铀标准贮备溶液:  $\rho(\text{U})=1.00\text{ mg/mL}$ ,直接购买有证标准溶液。

6.9 钍标准贮备液:  $\rho(\text{Th})=1.00\text{ mg/mL}$ ,直接购买有证标准溶液。

6.10 铀钍混合标准贮备液:  $\rho=100\text{ mg/L}$ 。分别移取标准溶液(见 6.8、6.9)各 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(见 6.6)稀释至刻度线,混匀。或可直接购买铀、钍混合有证标准溶液。

6.11 铀钍混合标准使用液:  $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。移取 5.00 mL 混合标准贮备液(见 6.10)于 500 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(见 6.7)稀释至刻度线,混匀。

6.12 内标标准溶液:  $\rho=1.00\text{ mg/L}$ 。选用  $^{103}\text{Rh}$ 、 $^{115}\text{In}$ 、 $^{185}\text{Re}$ 、 $^{209}\text{Bi}$  为内标元素。可直接购买有证标准溶液配制,介质为硝酸溶液(见 6.6)。

6.13 内标标准使用液:  $\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。移取 5.00 mL 内标标准溶液(见 6.12)于 500 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(见 6.7)稀释至刻度线,混匀。

6.14 质谱仪调谐液:  $\rho=1.00\text{ }\mu\text{g/L}$ 。选用含 In、Li、Be、Ce、Pb、U 等元素的溶液为质谱仪调谐液。直接购买有证标准溶液配制。

6.15 氩气:纯度不低于 99.999%。

## 7 仪器设备

7.1 电感耦合等离子体质谱仪:仪器工作环境和对电源的要求需根据仪器说明书规定执行。仪器扫描范围为  $5\text{ amu}\sim 250\text{ amu}$ ,质量分辨率:  $0.1\text{ amu}\sim 2\text{ amu}$ 。

7.2 温控电热板:温控精度 $\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ ,可控最高温度  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。

7.3 天平:感量  $0.1\text{ mg}$ 。

7.4 试样筛:孔径不大于  $0.15\text{ mm}$ (100 目)。

7.5 滤膜:水系微孔滤膜,孔径  $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 。

7.6 一般实验室常用仪器和设备。

## 8 样品

## 8.1 样品采集与保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定对固体废物进行样品的采集和保存。

## 8.2 样品制备

### 8.2.1 固体废物

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品的制备。对于固态废物或可干化的半固态固体废物样品，称取 10 g 样品 ( $m_1$ ，精确至 0.01 g)，自然风干或冷冻干燥后，再次称重 ( $m_2$ ，精确至 0.01 g)，研磨，全部过试样筛（见 7.4）备用。

### 8.2.2 固体废物浸出液

按照 HJ/T299、HJ/T300 和 HJ557 的相关规定进行浸出液的制备。

## 8.3 试样的制备

### 8.3.1 固体废物试样

对于固态样品或可干化的半固体样品，称取 0.05 g~0.1 g ( $m_3$ ) 过筛后的样品（见 8.2.1）；对于液态或不可干化的固态样品，直接称取样品 0.1 g ( $m_3$ )，精确至 0.0001 g。将样品置于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中，加入 1 mL 盐酸（见 6.1）、4 mL 硝酸（见 6.2）、1 mL 氢氟酸（见 6.3）和 1 mL 高氯酸（见 6.4），将坩埚放入温控电热板（见 7.2）上于 200 °C~230 °C 消解至白烟冒尽，加入 5.0 mL 硝酸溶液（见 6.6），加热使盐类溶解，冷却后将溶液移入 50.0 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 6.6）稀释至刻度。测定前使用滤膜（见 7.5）过滤或取上清液进行测定。

注 1：对于特殊基体样品，若使用上述消解液消解不完全，可适当增加酸用量。

注 2：若通过验证能满足本标准的质量控制和质量保证要求，也可以使用微波消解等其他消解方法。

### 8.3.2 固体废物浸出液试样

移取固体废物浸出液 25.0 mL，置于 150 mL 烧杯中，加入 4 mL 硝酸（见 6.2）和 1 mL 盐酸（见 6.1），将烧杯放入温控电热板（见 7.2）上于 200 °C~230 °C 消解至近干，呈湿盐状，取下冷却至室温，加入 5.0 mL 硝酸溶液（见 6.6），加热使盐类溶解，冷却后将溶液转移至 50.0 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 6.6）稀释至刻度。测定前使用滤膜（见 7.5）过滤或取上清液进行测定。

## 8.4 空白试样

用去离子水代替试样，采用与试样制备相同的步骤和试剂，制备空白试样。

## 9 分析步骤

### 9.1 仪器操作参考条件

不同型号仪器的最佳工作条件不同，标准模式、碰撞模式应按照仪器使用说明书进行操作。

### 9.2 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器预热稳定 30 min。用质谱仪调谐溶液（见 6.14）对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，质谱仪给出的调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差 $\leq 5\%$ 。在涵盖铀、钍的质量数范围内进行质量校正和分辨率校验，

如果质量校正结果与真实值差别超过 $\pm 0.1u$  或调谐元素信号的分辨率在 10%峰高处所对应的峰宽超过 0.6 amu~0.8 amu 的范围, 应按照仪器使用说明书的要求对质谱进行质量校正。

### 9.3 校准曲线的建立

分别取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、25.0 mL 的混合标准使用液(见 6.11)于一组 50.0 mL 容量瓶中, 用硝酸溶液(见 6.7)进行稀释, 配制成铀、钍浓度分别为 0.00  $\mu\text{g/L}$ 、10.0  $\mu\text{g/L}$ 、20.0  $\mu\text{g/L}$ 、50.0  $\mu\text{g/L}$ 、100  $\mu\text{g/L}$ 、500  $\mu\text{g/L}$  的校准系列。内标溶液可直接加入工作溶液中, 也可在样品雾化之前通过蠕动泵自动加入。内标浓度应远高于试样本身所含内标元素的含量。推荐使用  $^{103}\text{Rh}$  为内标溶液, 铀、钍的质量数分别选择 238 和 232 进行分析。以标准溶液的浓度为横坐标, 以响应值和内标响应值的比值为纵坐标, 建立校准曲线。校准曲线的浓度范围可根据测量需要进行调整。

### 9.4 试样测定

试样测定前, 用硝酸溶液(见 6.6)冲洗系统直到信号降至最低, 待分析信号稳定后才可开始测定。制备好的试样在与校准曲线测定相同的仪器分析条件下进行测定。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围, 需经硝酸溶液(见 6.7)稀释后再重新测定。

### 9.5 空白试样测定

按照与试样相同的测定条件测定空白试样。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 固体废物测定结果的计算

10.1.1 固态和可干化的半固态固体废物中待测元素的含量 $\omega$  (mg/kg) 按照公式 (1) 进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho_x - \rho_0) \times V \times n}{m_3} \times \frac{m_2}{m_1} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $\omega$ —固体废物中待测铀或钍元素的含量, mg/kg;

$\rho_x$ —由校准曲线计算测定试样中待测元素的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\rho_0$ —空白试样中待测元素浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$V$ —消解后试样的定容体积, mL;

$n$ —稀释倍数;

$m_1$ —样品的称取量, g;

$m_2$ —干燥后样品的质量, g;

$m_3$ —称取过筛后试样的质量, g。

注: 核素铀-238, 钍-232 比活度或活度浓度的计算详见附录 A

10.1.2 液态和不可干化的半固态固体废物中待测元素的含量  $\omega$  (mg/kg) 按照公式 (2) 进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho_x - \rho_0) \times V \times n}{m_3} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (2)$$

式中:  $\omega$ —固体废物中待测铀或钍元素的含量, mg/kg;

$\rho_x$ —由校准曲线计算测定试样中待测元素的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;

$\rho_0$  —空白试样中待测元素浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;  
 $V$ —消解后试样的定容体积,  $\text{mL}$ ;  
 $n$ —稀释倍数;  
 $m_3$ —称取样品质量,  $\text{g}$ 。

注: 核素铀-238, 钍-232 比活度或活度浓度的计算详见附录 A

10.2 固体废物浸出液测定结果的计算

10.2.1 固体废物浸出液中待测元素的质量浓度 $\rho$  ( $\mu\text{g/L}$ ) 按照公式 (3) 进行计算。

$$\rho = \frac{(\rho_x - \rho_0) \times V}{V_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $\rho$ —固体废物浸出液中待测铀或钍元素的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;  
 $\rho_x$ —由校准曲线计算测定试样中待测元素的浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;  
 $\rho_0$ —空白试样中待测元素浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;  
 $V$  —消解后试样的定容体积,  $\text{mL}$ ;  
 $V_1$ —浸出液取样体积,  $\text{mL}$ 。

注: 核素铀-238, 钍-232 比活度或活度浓度的计算详见附录 A

10.3 结果表示

对于固体废物, 铀测定结果小于  $1 \text{ mg/kg}$  时, 小数位数的保留与检出限保持一致; 当结果大于或等于  $1 \text{ mg/kg}$  时, 保留三位有效数字。钍测定结果小于  $10 \text{ mg/kg}$  时, 小数位数的保留与检出限保持一致; 当结果大于或等于  $10 \text{ mg/kg}$  时, 保留三位有效数字。对于固体废物浸出液, 铀测定结果小于  $1 \mu\text{g/L}$  时, 小数位数的保留与检出限保持一致; 当结果大于或等于  $1 \mu\text{g/L}$  时, 保留三位有效数字。钍测定结果小于  $10 \mu\text{g/L}$  时, 小数位数的保留与检出限保持一致; 当结果大于或等于  $10 \mu\text{g/L}$  时, 保留三位有效数字。

11 精密度和正确度

11.1 精密度

六家实验室分别对实际固体废物样品进行了 6 次重复测定, 铀的实验室内相对偏差为  $0.46\% \sim 5.5\%$ 、实验室间相对偏差为  $1.5\% \sim 3.1\%$ , 重复性限  $r$  为  $1.9 \text{ mg/kg} \sim 34 \text{ mg/kg}$ , 再现性限为  $2.8 \text{ mg/kg} \sim 34 \text{ mg/kg}$ ; 钍的实验室内相对偏差为  $0.56\% \sim 6.1\%$ 、实验室间相对偏差为  $5.2\% \sim 6.9\%$ , 重复性限  $r$  为  $0.36 \text{ mg/kg} \sim 3.5 \text{ mg/kg}$ , 再现性限为  $0.99 \text{ mg/kg} \sim 4.9 \text{ mg/kg}$ ; 六家实验室分别对含铀  $112 \mu\text{g/L}$  的固体废物浸出液进行 6 次重复测定, 实验室内相对偏差  $RSD$  为  $0.80\% \sim 3.9\%$ , 实验室间相对偏差  $RSD'$  为  $4.0\%$ , 重复性限  $r$  为  $6.5 \mu\text{g/L}$ , 再现性限  $R$  为  $14 \mu\text{g/L}$ ; 六家实验室分别对含钍  $79.4 \mu\text{g/L}$  的固体废物浸出液进行 6 次重复测定, 实验室内相对偏差  $RSD$  为  $1.1\% \sim 4.3\%$ , 实验室间相对偏差  $RSD'$  为  $3.8\%$ , 重复性限  $r$  为  $4.7 \mu\text{g/L}$ , 再现性限  $R$  为  $6.2 \mu\text{g/L}$ 。

11.2 正确度

六家实验室分别对固体废物、固体废物浸出液实际样品加标和有证标准物质进行了 6 次重复测定, 固体废物实际样品中铀的加标回收率为  $89.3\% \sim 110\%$ 。钍的加标回收率为  $89.7\% \sim 107\%$ 。固体废物浸出液实际样品中铀的加标回收率为  $90.0\% \sim 106\%$ 。钍的加标回收率为  $93.5\% \sim 111\%$ 。有证标准物质中铀的实验室内相对误差为  $0.57\% \sim 11\%$ ; 钍的相对误差分别为  $0.11\% \sim 4.4\%$ 。



## 12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品至少应分析 1 个空白试样，空白值应低于方法检出限。

12.2 每次分析应建立校准曲线，曲线的相关系数应大于 0.999。

12.3 每分析 20 个样品，应分析一次校准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

12.4 在每次分析时，试样中内标元素的响应值应介于校准曲线响应值的 70%~130%，否则说明仪器发生漂移或有干扰产生，应查找原因后重新分析。如果是基体干扰，需要进行稀释后测定，如果是由于样品中含有内标元素，需要更换内标或提高内标元素浓度。

12.5 在每批样品中，应至少分析一个样品加标，其加标回收率应在 80%~120%之间。也可使用有证标准样品代替加标，其测定值应在标准值要求的范围内。

12.6 每批样品至少测定 10%的平行双样，重复分析结果的相对偏差允许限详见附录 B。重复性检查合格率应大于 90%。

## 13 废物处理

实验过程中产生的废液和废物，应置于密闭容器中分类保管，委托有资质的单位进行处理。

附录 A  
(资料性)

核素铀-238、钍-232比活度或活度浓度的计算

A. 1 固体废物中核素铀-238 或钍-232 比活度  $Ar$  (Bq/kg) 按照公式 (A.1) 进行计算。

$$Ar = k \times \omega \times 10^{-3} \dots\dots\dots (A. 1)$$

式中:  $Ar$ ——固体废物中核素铀-238 或钍-232 比活度, Bq/kg;  
 $\omega$ ——固体废物中铀或钍元素的含量, mg/kg;  
 $k$ ——计算固体废物中铀-238 比活度时的常数,取  $1.224 \times 10^4$ , 计算固体废物中钍-232 比活度时的常数, 取  $4.075 \times 10^3$ 。  
常数  $k$  按公式 (A.2) 求出。

$$k = \frac{\ln 2 \times N_A \times f}{M \times T_{1/2} \times \eta} \dots\dots\dots (A. 2)$$

式中:  $N_A$ ——阿伏伽德罗常数;  
 $f$  —— $^{238}\text{U}$  或  $^{232}\text{Th}$  在天然铀或钍中的丰度, 分别为 0.9928、1;  
 $M$ —— $^{238}\text{U}$  或  $^{232}\text{Th}$  的原子量;  
 $T_{1/2}$ —— $^{238}\text{U}$  或  $^{232}\text{Th}$  的半衰期, 分别为  $4.51 \times 10^9$  年、 $1.40 \times 10^{10}$  年;

$\eta$  ——年换算成秒的数值。

A. 2 固体废物浸出液中核素铀-238 或钍-232 活度浓度  $Ar'$  (Bq/L) 按照公式 (A.3) 进行计算。

$$Ar' = k \times \rho \times 10^{-6} \dots\dots\dots (A. 3)$$

式中:  $Ar'$ ——固体废物浸出液中核素铀-238 或钍-232 活度浓度, Bq/L;  
 $\rho$ ——固体废物浸出液中铀或钍元素的质量浓度,  $\mu\text{g/L}$ ;  
 $k$  ——计算固体废物浸出液中铀-238 活度浓度时的常数,取  $1.224 \times 10^4$ , 计算固体废物浸出液中钍-232 活度浓度时的常数, 取  $4.075 \times 10^3$ 。

A. 3 核素铀-238、钍-232比活度或活度浓度的计算不适用于同位素分离企业、核燃料元件生产企业固体废物和固体废物浸出液中铀-238 ( $^{238}\text{U}$ )、钍-232( $^{232}\text{Th}$ )的测定。

附录 B  
(资料性)  
重复分析相对偏差允许限

## B.1 重复分析相对偏差允许限执行方法

## B.1.1 重复分析相对偏差允许限按以下方法执行：

## a) 固体废物重复分析相对偏差允许限

$$Y_c = C \times (14.37X^{-0.1263} - 7.659) \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：Y<sub>c</sub>—铀或钍重复分析相对偏差允许限，%；

C—铀或钍重复分析相对偏差允许限系数，对铀C=0.67，对钍C=1；

X—固废中铀或钍重复分析平均质量分数，%。

## b) 固体废物浸出液重复分析相对偏差允许限：

$$Y_{c'} = C \times 11.0X^{-0.28} \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：Y<sub>c'</sub>—固体废物浸出液中铀或钍重复分析相对偏差允许限，%；

C—固体废物浸出液中铀或钍重复分析相对偏差允许限系数，对铀C=0.67，对钍C=1；

X—固体废物浸出液中铀或钍重复分析平均浓度，mg/L。