

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 814—2016

代替 GB 11225—89, GB 11219.1—89 和 GB 11219.2—89

水和土壤样品中钚的放射化学分析方法

Radiochemical analysis of Plutonium in water and soil samples

2016-10-12 发布

2016-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2016 年 第 62 号

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，规范辐射环境监测工作，现批准《水中钋-210 的分析方法》等四项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《水中钋-210 的分析方法》（HJ 813—2016）；
- 二、《水和土壤样品中钋的放射化学分析方法》（HJ 814—2016）；
- 三、《水和生物样品灰中镭-90 的放射化学分析方法》（HJ 815—2016）；
- 四、《水和生物样品灰中铯-137 的放射化学分析方法》（HJ 816—2016）。

以上标准自 2016 年 11 月 1 日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/）查询。

自以上标准实施之日起，下列国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、《水中钋-210 的分析方法 电镀制样法》（GB 12376—90）；
- 二、《水中钋的分析方法》（GB 11225—89）；
- 三、《土壤中钋的测定 萃取色层法》（GB 11219.1—89）；
- 四、《土壤中钋的测定 离子交换法》（GB 11219.2—89）；
- 五、《水中镭-90 的放射化学分析方法 二-（2-乙基己基）磷酸萃取色层法》（GB 6766—86）；
- 六、《水中镭-90 的放射化学分析方法 发烟硝酸沉淀法》（GB 6764—86）；
- 七、《水中镭-90 的放射化学分析方法 离子交换法》（GB 6765—86）；
- 八、《生物样品灰中镭-90 的放射化学分析方法 二-（2-乙基己基）磷酸酯萃取色层法》（GB 11222.1—89）；
- 九、《水中铯-137 放射化学分析方法》（GB 6767—86）；
- 十、《生物样品灰中铯-137 放射化学分析方法》（GB 11221—89）。

特此公告。

环境保护部
2016 年 10 月 12 日

目 次

前 言..... iv

1 适用范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 萃取色层法..... 1

4 离子交换法..... 5

附录 A（资料性附录） 关于实施标准的补充说明 9

附录 B（资料性附录） 仪器设备图 10

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》，保护环境，保障人体健康，规范环境监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水和土壤样品中钚的放射化学分析方法。

本标准是对《水中钚的分析方法》(GB 11225—89)、《土壤中钚的测定 萃取色层法》(GB 11219.1—89)、《土壤中钚的测定 离子交换法》(GB 11219.2—89)三项标准的整合修订，所采用的分析方法原理与原标准基本一致。

上述三项标准首次发布于1989年，原标准起草单位为中国原子能科学研究院。本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

- 对三项原标准进行了整合，合并为一项标准；
- 删除了原标准中关于采样部分的内容；
- 增加了水和土壤样品前处理和分析过程中的个别步骤；
- 增添了 ^{242}Pu 作为示踪剂测定全程放化回收率；
- 增加了对空白实验的要求；
- 补充了对样品量的和化学产额指示剂的使用说明。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1989年3月16日批准、发布的三项环境保护标准《水中钚的分析方法》(GB 11225—89)、《土壤中钚的测定 萃取色层法》(GB 11219.1—89)、《土壤中钚的测定 离子交换法》(GB 11219.2—89)废止。

本标准的附录A和附录B为资料性附录。

本标准由环境保护部核设施安全监管司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：环境保护部辐射环境监测技术中心（浙江省辐射环境监测站）。

本标准环境保护部2016年10月12日批准。

本标准自2016年11月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水和土壤样品中钷的放射化学分析方法

1 适用范围

本标准规定了测定地下水、地表水和土壤中钷的放射化学分析方法。核工业排放废水中钷的测定可参照本方法。

本标准中的萃取色层法适用于水和土壤样品中钷的分析测定，离子交换法适用于土壤样品中钷的分析测定。

本方法的最小可探测限：水样 1×10^{-5} Bq/L，土壤样 1.5×10^{-5} Bq/g。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

HJ 495 水质 采样方案设计技术规定

HJ 494 水质 采样技术指导

GB/T 6379 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 萃取色层法

3.1 方法原理

经过预处理的样品制备成 6~8 mol/L 的 HNO_3 样品溶液。经过还原、氧化调节钷的价态后，钷以 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_5^-$ 或 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ 阴离子形式存在于溶液中。用三正辛胺-聚三氟氯乙烯色层粉萃取色层吸附钷，用盐酸和硝酸淋洗以进一步纯化钷。用草酸-硝酸混合溶液解吸。在低酸度下进行电沉积制源。最后用低本底 α 谱仪测量钷的活度。

3.2 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

3.2.1 无水氯化钙：质量分数不低于 96.0%。

3.2.2 氯化镁：质量分数不低于 97.0%。

3.2.3 氨磺酸： $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ ，质量分数不低于 99.5%。

3.2.4 还原铁粉：质量分数不低于 97.0%。

3.2.5 亚硝酸钠：质量分数不低于 99.0%。

3.2.6 草酸： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，质量分数不低于 99.8%。

3.2.7 聚三氟氯乙烯粉：辐照合成，40~60 目。

3.2.8 硝酸：质量分数为 65.0%~68.0%。

3.2.9 盐酸：质量分数为 36.0%~38.0%。

- 3.2.10 氢氧化铵：质量分数为 25.0%~28.0%。
- 3.2.11 二甲苯： $C_6H_4(CH_3)_2$ ，质量分数不低于 80.0%。
- 3.2.12 乙醇：质量分数不低于 99.5%。
- 3.2.13 盐酸： $c=10\text{ mol/L}$ 。
- 3.2.14 硝酸：(1+1)。
- 3.2.15 硝酸： $c=3\text{ mol/L}$ 。
- 3.2.16 硝酸： $c=0.1\text{ mol/L}$ 。
- 3.2.17 氢氧化铵：(1+1)。
- 3.2.18 0.025 mol/L 草酸-0.150 mol/L 硝酸溶液。
- 3.2.19 亚硝酸钠溶液： $c=4\text{ mol/L}$ 。
- 3.2.20 三正辛胺 (TOA)： $[CH_3(CH_2)_7]_3N$ ，质量分数为 95.0%~99.0%。
- 3.2.21 氨基磺酸亚铁溶液。

称取 3.0 g 还原铁粉 (3.2.4) 和 12.0 g 氨基磺酸 (3.2.3)，用 40 ml 左右的硝酸 (3.2.16) 溶解，过滤除去不溶物，滤液用硝酸 (3.2.16) 稀释至 50 ml 棕色容量瓶中，在冰箱中保存，备用。使用期不得大于 30 d。

- 3.2.22 碘氢酸：质量分数不低于 45.0%。
- 3.2.23 0.4 mol/L 碘氢酸-6.0 mol/L 盐酸溶液。
- 3.2.24 精密试纸：测量范围为 $pH=0.5\sim 5.0$ 。
- 3.2.25 硫酸：质量分数为 95.0%~98.0%。
- 3.2.26 高氯酸：质量分数为 70.0%~72.0%。
- 3.2.27 氢氟酸：质量分数不低于 40.0%。
- 3.2.28 硝酸铝： $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ，质量分数不低于 99.0%。
- 3.2.29 TOA-二甲苯溶液：将 1 份 TOA 与 9 份二甲苯按体积比混合。
- 3.2.30 ^{239}Pu 、 ^{242}Pu 标准指示剂：不确定度 $\leq 2\%$ 。
- 3.2.31 ^{239}Pu 标准平面电镀源：不确定度 $\leq 2\%$ 。

3.3 仪器和设备

- 3.3.1 低本底 α 谱仪。
- 3.3.2 分析天平：可读性 0.1 mg。
- 3.3.3 离心机：最高转速 4 000 r/min，容量 250 ml $\times 4$ ，100 ml $\times 4$ 。
- 3.3.4 电动搅拌器：25~60 W，最高转速 2 000 r/min。
- 3.3.5 聚乙烯塑料桶：容量 60 L。
- 3.3.6 玻璃萃取色层柱：见附录 B (资料性附录) 图 B.1。
- 3.3.7 电沉积装置：见附录 B (资料性附录) 图 B.2。
- 3.3.8 聚四氟乙烯烧杯：容量 100 ml。
- 3.3.9 玻璃萃取色层柱的准备。
 - 3.3.9.1 色层粉的调制：每 1.0 g 聚三氟氯乙烯粉 (3.2.7) 加入 2.0 ml TOA-二甲苯溶液 (3.2.29) 充分搅拌均匀后放置或在红外灯下烘烤，使二甲苯挥发并呈现松散状，用水悬浮法除去悬浮的细粉后贮存在棕色的玻璃瓶中备用。
 - 3.3.9.2 色层柱的制备：用湿法将色层粉 (3.3.9.1) 装入色层柱 (3.3.6) 中，柱的上下两端用少量的聚四氟乙烯细丝填塞，床高 60 mm，使用前用 20 ml 硝酸 (3.2.14) 以 2 ml/min 流速通过柱子以平衡柱上的酸度。
 - 3.3.9.3 色层柱的再生：依次用 10 ml 0.025 mol/L 草酸-0.150 mol/L 硝酸溶液 (3.2.18)，20 ml 水，20 ml

硝酸(3.2.14)以2 ml/min 流速通过色层柱, 备用。

3.4 样品

3.4.1 采集和保存

按照 HJ 495、HJ 494 和 HJ 493 中的相关规定进行样品的采集和保存。

3.4.2 样品的前处理

水样

3.4.2.1 将水样静置 12 h 以上。

3.4.2.2 从静置后的水样中抽取 50 L 上层清液放入 60 L 的聚乙烯塑料桶中, 加入一定量的钷化学产额指示剂 ^{242}Pu (3.2.30), 加入 50 ml 氢氧化铵 (3.2.10), 搅拌均匀后加入 15 g 无水氯化钙 (3.2.1), 30 g 氯化镁 (3.2.2), 待完全溶解, 搅拌均匀后, 再缓慢加入氢氧化铵 (3.2.10), 调节 pH 值为 9~10, 继续搅拌 60 min 以上, 然后静止 12 h 以上。

3.4.2.3 抽去上层清液, 将剩下的少量上层清液和沉淀一起转入 250 ml 离心管中, 离心 10~15 min (转速为 3 000 r/min) 弃去上层清液, 再用 200~300 ml 蒸馏水洗涤塑料桶后转入原离心管中, 并将沉淀物搅拌洗涤后再离心 10~15 min (转速 3 000 r/min), 弃去洗涤液。

3.4.2.4 用 80 ml 硝酸 (3.2.15) 洗涤搅拌棒和塑料桶壁, 然后将洗涤液倒入 250 ml 的玻璃烧杯中, 再用 70 ml 硝酸 (3.2.14) 重复洗涤一次, 合并两次洗涤液并用来溶解离心管中的沉淀, 将溶解后的溶液采用快速滤纸过滤, 并用 10 ml 硝酸 (3.2.14) 洗涤滤纸及残渣, 收集过滤液, 按 3.5 步骤分离纯化。

土壤样

3.4.2.5 硝酸浸取法: 从土壤试样中称取 30.0 g 的试样, 准确到 0.1 g, 置于 250 ml 烧杯中, 加入一定量的钷化学产额指示剂 ^{242}Pu (3.2.30), 缓慢加入硝酸 (3.2.14) 70 ml, 搅拌均匀后放在电炉上加热煮沸 10~15 min (防止崩溅和溢出), 冷却至室温后将浸取液和沉淀转移至 100 ml 离心管中离心 10~15 min (转速为 3 000 r/min), 收集上层清液。再用 40 ml 硝酸 (3.2.14) 将沉淀转移至原烧杯中再重复加热浸取一次, 将两次上层清液合并。沉淀用 30 ml 硝酸 (3.2.15)、30 ml 水分别洗涤一次, 离心, 上层清液与前两次上层清液合并 (称为 A 液) 按 3.5 步骤分离纯化。

3.4.2.6 硫酸-高氯酸-硝酸-氢氟酸-盐酸溶解法: 从土壤试样中称取 5.00 g 试样, 准确到 0.01 g, 置于 200 ml 烧杯中, 加入一定量的钷指示剂 ^{242}Pu (3.2.30), 加入 5 ml 硫酸 (3.2.25), 5 ml 高氯酸 (3.2.26) 搅拌均匀后盖上表面皿在电炉砂浴上消化 1 h, 再趁热加入 5 ml 高氯酸 (3.2.26) 继续加热消化 1~1.5 h, 去掉表面皿蒸干。然后将残渣转入 100 ml 聚四氟乙烯烧杯中, 依次用 10 ml 高氯酸 (3.2.26), 10 ml 硝酸 (3.2.8) 分多次洗涤原烧杯。洗涤液转入聚四氟乙烯烧杯中, 再加入 20 ml 氢氟酸 (3.2.27), 加盖在约 200℃ 砂浴上微沸 3~4 h 后去盖蒸发至干。残渣呈淡绿色或淡黄色。用 50 ml 硝酸 (3.2.15) 将残渣转至 100 ml 烧杯中加热溶解, 离心 (转速 3 000 r/min) 10~15 min, 收集上层清液。用 25 ml 硝酸 (3.2.15) 将沉淀转移至原烧杯中, 重复以上操作, 合并两次上层清液。用 10 ml 盐酸 (3.2.9) 再将沉淀转移至原烧杯中, 加热蒸发至干, 用 10~15 ml 硝酸 (3.2.15) 加热溶解残渣, 并与前两次上层清液合并。同时加入 5 g 硝酸铝 (3.2.28) (称为 B 液) 按 3.5 步骤分离纯化。

如果残渣用 50 ml 和 25 ml 硝酸 (3.2.15) 两次加热能完全溶解时, 则可省去 10 ml 盐酸 (3.2.9) 处理这一步骤。

3.5 分析步骤

3.5.1 分离纯化

3.5.1.1 按每 100 ml 上述溶液 (3.4.2.4 或 3.4.2.5 A 液或 3.4.2.6 B 液) 加入 0.5 ml 氨基磺酸亚铁溶液 (3.2.21), 进行还原, 放置 5~10 min, 再加入 0.5 ml 亚硝酸钠溶液 (3.2.19), 进行氧化, 放置 5~10 min, 然后在电炉上煮沸溶液, 使过量的亚硝酸钠完全分解, 冷却至室温。

3.5.1.2 将上述溶液 (3.5.1.1) 的酸度调至 6~8 mol/L, 并以 2 ml/min 的流速通过已装好的色层柱。用 10 ml 硝酸 (3.2.14) 分多次洗涤原烧杯, 洗涤液以相同的流速通过色层柱。

3.5.1.3 依次用 20 ml 盐酸 (3.2.13), 30 ml 硝酸 (3.2.15) 以 2 ml/min 的流速洗涤色层柱, 最后用 2 ml 蒸馏水以 1 ml/min 的流速洗涤色层柱。

3.5.1.4 在不低于 10℃ 条件下, 用 0.025 mol/L 草酸-0.150 mol/L 硝酸溶液 (3.2.18), 以 1 ml/min 的流速解吸铀, 并将解吸液收集到已准备好的电沉积槽中 (3.3.7), 用氢氧化铵 (3.2.17) 调节电沉积槽中的解吸液的 pH 值为 1.5~2.0。

3.5.2 电沉积制源与测量

3.5.2.1 将上述电沉积槽 (3.5.1.4) 置于流动的冷水浴中, 极间距离为 4~5 mm, 电流密度在 500~800 mA/cm² 下, 电沉积 60 min, 然后加入 1~2 ml 氢氧化铵 (3.2.10), 继续电沉积 1~3 min, 断开电源, 弃去电沉积液, 并依次用水和乙醇 (3.2.12) 洗涤镀片, 而后在红外灯下烘干。在电炉上 400℃ 下灼烧 1~3 min。

3.5.2.2 将镀片 (3.5.2.1) 置于低本底 α 谱仪 (3.3.1) 上测量。

3.6 结果计算

样品中铀的放射性活度浓度, 按照式 (1) 进行计算。

$$A = \frac{N}{E \cdot Y \cdot V (\text{或 } m)} \quad (1)$$

式中: A ——试样中铀的放射性活度浓度 (或质量活度), Bq/L (或 Bq/kg);

N ——试样源的净计数率, s⁻¹;

E ——仪器对铀的探测效率, s⁻¹·Bq⁻¹;

Y ——铀的全程放化回收率, %;

V ——分析试样所用的体积, L (或 m ——土壤试样质量, kg)。

3.7 铀的全程放化回收率的测定

在分析水样中 (或经烘干、研磨后定量分析的土壤样中), 加入一定量的铀 (²⁴²Pu) 指示剂, 按本标准 3.4.2~3.5.2 条操作, 并按照式 (2) 计算铀的全程放化回收率 Y 。

$$Y = \frac{N_1}{N_0} \quad (2)$$

式中: N_1 ——试样源中 ²⁴²Pu 的活度, Bq;

N_0 ——试样中加入 ²⁴²Pu 的活度, Bq。

3.8 方法验证

3.8.1 空白实验

定期进行空白实验; 每当更换试剂时, 应进行空白实验; 每批样品分析时, 应进行空白实验。

3.8.1.1 水样

样品数不能少于 5 个。量取 50 L 蒸馏水于聚乙烯桶中，按本标准 3.4.2.1~3.4.2.4 和 3.5.1~3.5.2 操作，并计算空白样品的平均计数率和标准偏差。

3.8.1.2 土壤样

样品数不能少于 4 个。

(1) 酸浸取法：量取 120 ml 硝酸（3.2.14）置于 200 ml 烧杯中，按本标准 3.4.2.5 和 3.5.1~3.5.2 条操作，采取和样品相同的条件测量空白样品的计数率。计算空白样品的平均计数率和标准偏差。检验其与仪器的本底计数率在 95% 的置信水平下是否有显著性的差异。

(2) 酸溶解法：不加试样而按本标准 3.4.2.6~3.5.2 条操作，其测量、计算和检验均同本标准 3.7 条。

3.8.2 精密度

3.8.2.1 水样

根据 GB/T 6379 的相关规定，实验确定的精密度，见表 1。

表 1 方法的精密度

活度水平/ 10^{-3} Bq	函数关系式	
	$\lg(r) = \lg(0.65) + 0.821 \lg(m)$	$\lg(R) = \lg(0.81) + 0.89 \lg(m)$
m	重复性 (r)	再现性 (R)
589	124	216
61.8	19.4	29.3
7.30	3.34	4.42
0.296	0.239	0.258

3.8.2.2 土壤样

重复性和再现性应达到表 2 所列的要求。

表 2 方法的重复性和再现性

钚的总活度/ Bq	重复性/%		再现性/%	
	酸浸取法	酸溶解法	酸浸取法	酸溶解法
<0.01	15	15	25	25
0.01~<10	10	10	20	20

4 离子交换法

4.1 方法原理

经过预处理的样品制备成 7~8 mol/L 的 HNO_3 样品溶液，然后用强碱性阴离子交换树脂分离纯化钚，用盐酸和硝酸淋洗以进一步纯化钚。用盐酸-氢氟酸溶液解吸钚。在硝酸-硝酸铵溶液中电沉积制源。用低本底 α 谱仪测量。

4.2 试剂和材料

除非另有说明外，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.2.1 亚硝酸钠：质量分数不低于 99.0%。

HJ 814—2016

- 4.2.2 氢氧化铵：质量分数为 25.0%~28.0%。
- 4.2.3 无水乙醇：质量分数不低于 99.5%。
- 4.2.4 盐酸：质量分数为 36.0%~38.0%。
- 4.2.5 硝酸：质量分数为 65.0%~68.0%。
- 4.2.6 氢氟酸：质量分数不低于 40.0%。
- 4.2.7 精密试纸：测量范围为 pH=0.5~5.0。
- 4.2.8 氨磺酸： $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ ，质量分数不低于 99.5%。
- 4.2.9 还原铁粉：质量分数不低于 97.0%。
- 4.2.10 氢氧化胺：(1+1)。
- 4.2.11 盐酸： $c=8.0 \text{ mol/L}$ 。
- 4.2.12 硝酸：(1+1)。
- 4.2.13 硝酸： $c=3.0 \text{ mol/L}$ 。
- 4.2.14 硝酸： $c=0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 4.2.15 亚硝酸钠溶液： $c=4.0 \text{ mol/L}$ 。
- 4.2.16 0.36 mol/L 盐酸- 0.01 mol/L 氢氟酸溶液。
- 4.2.17 氨基磺酸亚铁溶液

称取 3.0 g 还原铁粉 (4.2.9) 和 12.0 g 氨磺酸 (4.2.8) 用硝酸溶液 (4.2.14) 溶解，过滤除去不溶物，滤液用水稀释至 50 ml，密闭于棕色瓶中低温保存，备用。使用期不得大于 30 d。

- 4.2.18 阴离子交换树脂 251×8。
- 4.2.19 0.150 mol/L 硝酸铵- 0.150 mol/L 硝酸溶液。
- 4.2.20 ^{239}Pu 、 ^{242}Pu 标准指示剂：不确定度 $\leq 2\%$ 。
- 4.2.21 ^{239}Pu 标准平面电镀源：不确定度 $\leq 2\%$ 。

4.3 仪器和设备

- 4.3.1 低本底 α 谱仪。
- 4.3.2 分析天平：可读性 0.1 mg。
- 4.3.3 离心机：最高转速 4 000 r/min，容量 400 ml×4。
- 4.3.4 玻璃交换柱：见附录 B（资料性附录）图 B.1。
- 4.3.5 电沉积装置：见附录 B（资料性附录）图 B.2。
- 4.3.6 聚四氟乙烯烧杯：容量 100 ml。
- 4.3.7 离子交换树脂的活化：将阴离子交换树脂 (4.2.18) 研磨过筛 60~80 目，用无水乙醇 (4.2.3) 浸泡 24 h，倾出漂浮物，并用蒸馏水洗涤若干次，漂去悬浮物，最后用硝酸 (4.2.14) 浸泡，装瓶备用。
- 4.3.8 离子交换树脂的装柱：用湿法将离子交换树脂 (4.3.7) 自然下沉装入交换柱中，柱的上下两端用少量的聚四氟乙烯细丝填塞，床高 70 mm。然后用 20 ml 硝酸 (4.2.12) 以 3 ml/min 流速通过柱子，以备分离纯化用。

4.4 样品

4.4.1 采集和保存

样品的采集和保存应符合 HJ 495、HJ 494 和 HJ 493 中的规定。

4.4.2 样品的前处理

土壤样 从土壤试样中称取 30.0 g，准确到 0.1 g，置于 250 ml 锥形瓶中，加入一定量的钪化学产

额指示剂 ^{242}Pu (4.2.20), 缓慢加入硝酸 (4.2.12) 70 ml, 搅拌均匀后放置电炉上加热, 锥形瓶上盖一个小漏斗。煮沸 15~20 min, 冷却至室温后, 将浸取液用快速滤纸过滤或用离心机离心分离。再用 50 ml 硝酸 (4.2.12) 重复上述操作一次。若土壤污染严重可用 50 ml 硝酸再重复一次。过滤上层清液, 沉淀用 30 ml 蒸馏水洗涤一次, 过滤, 合并滤液供分析用, 此液称为 C 液。按 4.5 步骤分离纯化。

4.5 分析步骤

4.5.1 分离纯化

4.5.1.1 C 液每 100 ml 加入 0.5 ml 氨基磺酸亚铁溶液 (4.2.17) 还原 5~10 min, 再加入 0.5 ml 亚硝酸钠溶液 (4.2.15) 氧化 5~10 min, 煮沸溶液使过量的亚硝酸钠完全分解, 冷却至室温。

4.5.1.2 控制溶液的酸度为 7~8 mol/L, 以 1 ml/min 的流速通过已装好树脂的交换柱, 用 10 ml 硝酸 (4.2.12) 分两次洗涤原烧杯。洗涤液以相同的流速通过交换柱。

4.5.1.3 依次用 30 ml 盐酸 (4.2.11) 和 40 ml 硝酸 (4.2.12), 3 ml 硝酸 (4.2.13) 和 1 ml 硝酸 (4.2.14) 洗涤交换柱, 其流速为 2 ml/min。

4.5.1.4 在不低于 20℃ 条件下, 用 8.0 ml 0.36 mol/L 盐酸-0.01 mol/L 氢氟酸溶液 (4.2.16) 以 0.2 ml/min 的流速解吸, 解吸液收集在 50 ml 小烧杯中, 在电砂浴上缓慢蒸干。用 8 ml 0.150 mol/L 硝酸铵-0.150 mol/L 硝酸溶液 (4.2.19) 分三次洗涤小烧杯, 并将其用滴管转移到电沉积槽中。

4.5.2 电沉积制源与测量

4.5.2.1 将上述电沉积槽 (4.5.1.4) 置于流动的冷水浴中, 极间距离为 10~15 mm, 电流密度为 900~1 200 mA/cm² 下电沉积 1.5 h。终止前加入 1~2 ml 氢氧化铵 (4.2.2) 继续电沉积 1~3 min, 断开电源, 弃去电沉积液, 依次用水和无水乙醇 (4.2.3) 洗涤镀片, 并在红外灯下烘干。在电炉上 400℃ 下灼烧 1~3 min。

4.5.2.2 将镀片 (4.5.2.1) 置于低本底 α 谱仪 (4.3.1) 上测量。

4.6 结果计算

土壤样品中钚的放射性质量活度, 按照式 (3) 进行计算。

$$A = \frac{N}{E \cdot Y \cdot m} \quad (3)$$

式中: A ——土壤中钚的放射性质量活度, Bq/kg;

N ——试样源的净计数率, s⁻¹;

E ——仪器对钚的探测效率, s⁻¹·Bq⁻¹;

Y ——钚的全程放化回收率, %;

m ——土壤试样质量, kg。

结果以两位小数表示。

4.7 钚的全程放化回收率的测定

在经烘干、研磨后需定量分析的土壤样中, 加入一定量的钚 (^{242}Pu) 指示剂, 按本标准 4.4.2~4.5.2 条进行操作, 并按照式 (4) 计算钚的全程放化回收率 Y 。

$$Y = \frac{N_1}{N_0} \quad (4)$$

式中: N_1 ——试样源中 ^{242}Pu 的活度, Bq;

N_0 ——试样中加入 ^{242}Pu 的活度, Bq。

4.8 方法验证

4.8.1 空白实验

定期进行空白实验；每当更换试剂时，应进行空白实验；每批样品分析时，应进行空白实验。

量取 150 ml 硝酸（4.2.12）置于 250 ml 烧杯中，按本标准 4.5.1～4.5.2 条进行操作，采用和样品相同的条件测量空白样品的计数率。计算空白样品的平均计数率和标准偏差。检验其与仪器本底计数率在 95% 的置信水平下是否有显著的差异。

4.8.2 精密度

当钚的总活度小于 10 Bq 时，同一实验室的相对标准偏差小于 20%。

附 录 A
(资料性附录)
关于实施标准的补充说明

A.1 按式 (A.1) 决定试样的计数时间 (min)。

$$T_c = \frac{N_c + \sqrt{N_c \cdot N_b}}{N^2 \cdot E^2} \quad (\text{A.1})$$

式中: T_c ——试样的计数时间, min;

N_c ——试样加本底的计数率, min^{-1} ;

N_b ——本底的计数率, min^{-1} ;

N ——试样的净计数率, min^{-1} ;

E ——预定的相对标准偏差。

A.2 无法取得 ^{242}Pu 时, 可以用 ^{236}Pu 替代作为化学产额指示剂。

A.3 水或土壤分析的样品量可视钚的水平而定。样品量增加时, 样品前处理所用的试剂量可适当调整。

A.4 萃取色层法分析土壤样品时:

(1) 聚三氟氯乙烯粉 (辐照合成 40~60 目) 与硅烷化 102 白色担体 (60~80 目) 的效果相同。因此, 可根据各个实验室的具体条件任意选用。

(2) 采用三脂肪胺 (TAA) 作萃取剂时, 其效果与采用三正辛胺 (TOA) 一样。

(3) 当土壤中含有难溶性的钚时, 应采用硫酸-高氯酸-硝酸-氢氟酸溶解法对土壤试样进行前处理。

(4) 当 A 和 B 两种溶液由于离心不好仍有少量沉淀时, 可用快速滤纸过滤后, 再通过萃取色层柱。

(5) 当酸浸取液中出现不溶物质时, 需经过离心, 收集上层清液, 沉淀用酸溶解法 (见本标准 3.4.2.6) 处理后所得溶液与上层清液合并, 再通过萃取色层柱。

(6) 萃取色层法对钚的去污系数偏低, 当土壤试样中含有干扰核素镅时, 用 α 谱仪进行测量或用碘氢酸-盐酸溶液 (3.2.23) 解吸钚, 其步骤如下:

将 8.0 ml 0.025 mol/L 草酸-0.150 mol/L 硝酸溶液 (3.2.18) 改用 8.0 ml 0.4 mol/L 碘氢酸-6.0 mol/L 盐酸溶液 (3.2.23) 以 1 ml/min 流速解吸, 用小烧杯收集解吸液, 在电砂浴上缓慢蒸干 (防止崩溅)。

将蒸干的残渣用 8.0 ml 0.025 mol/L 草酸-0.150 mol/L 硝酸溶液 (3.2.18) 分多次溶解, 并转移到电沉积槽中, 以后操作步骤和测量、计算均见本标准 3.5.2 条及 3.6 条。

附录 B
(资料性附录)
仪器设备图

B.1 玻璃萃取色层柱/玻璃离子交换柱 见图 B.1。

B.2 电沉积槽装配图 见图 B.2。

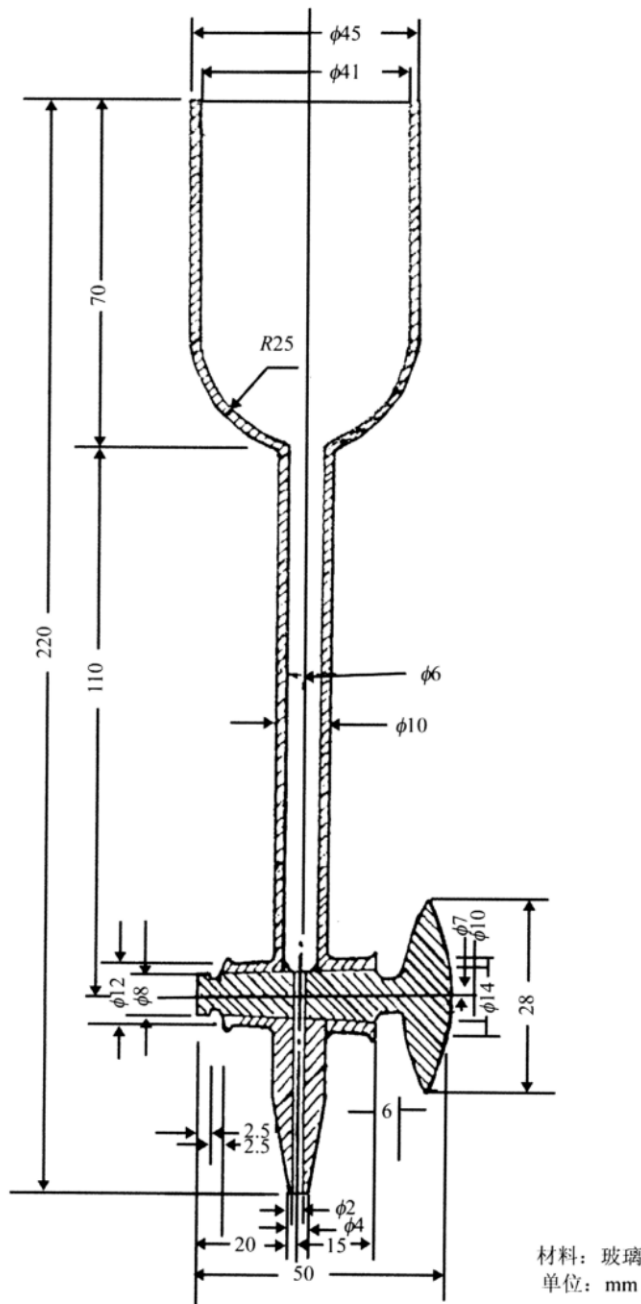


图 B.1 玻璃萃取色层柱/玻璃离子交换柱

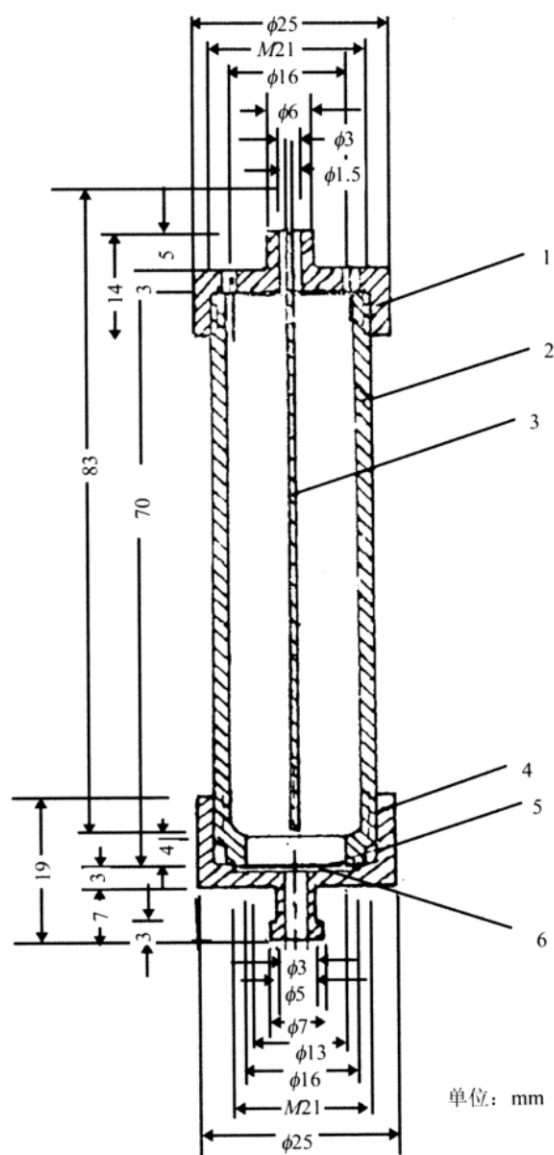


图 B.2 电沉积槽装配图

1. 盖 (有机玻璃或聚四氟乙烯); 2. 液槽 (有机玻璃或聚四氟乙烯); 3. 阳极 (铂金丝 $\phi 1.5$);
4. 底座 (不锈钢); 5. 阴极 (不锈钢片, 厚 0.5 mm); 6. 垫片 (不锈钢片, 厚 0.2 mm)