

吉林省第二次污染源普查领导小组办公室文件

吉污普办〔2018〕2号

吉林省第二次污染源普查领导小组办公室 关于转发《第二次全国污染源普查伴生 放射性矿普查监测技术规定》的通知

各市（州）、长白山管委会第二次污染源普查领导小组办公室，梅河口市、公主岭市、珲春市第二次污染源普查领导小组办公室：

现将国务院第二次全国污染源普查领导小组办公室《关于印发〈第二次全国污染源普查伴生放射性矿普查监测技术规定〉的通知》（国污普〔2018〕1号）转发给你们，请认真组织学习并协助省辐射环境监督站抓好落实。

联系人：王青东

电 话：0431-89963193 13304338558

传 真：0431-89963191

邮 箱：jlwrpc@163.com

附件：关于印发《第二次全国污染源普查伴生放射性矿普查
监测技术规定》的通知



吉林省第二次污染源普查领导小组办公室

2018年3月1日

2018 2 9 12
507

国务院第二次全国污染源普查 领导小组办公室 文件

国污普〔2018〕1号

关于印发《第二次全国污染源普查 伴生放射性矿普查监测技术规定》的通知

各省、自治区、直辖市第二次全国污染源普查领导小组办公室，环境保护部核与辐射安全中心，环境保护部各地区核与辐射安全监督站：

为贯彻落实《国务院关于开展第二次全国污染源普查的通知》（国发〔2016〕59号）和《国务院办公厅关于印发第二次全国污染源普查方案的通知》（国办发〔2017〕82号）精神，做好第二次全国污染源普查伴生放射性矿普查工作，现将《第二次全国污染源普查伴生放射性矿普查监测技术规定》印发给你们，请

根据技术规定要求，认真组织开展相关工作。

联系人：环境保护部第二次全国污染源普查工作办公室

郑国峰 （010） 50911105

附件：第二次全国污染源普查伴生放射性矿普查监测技术
规定



附件

第二次全国污染源普查伴生放射性矿 普查监测技术规定

为规范第二次全国污染源普查伴生放射性矿普查监测工作，根据《国务院关于开展第二次全国污染源普查的通知》（国发〔2016〕59号）和《国务院办公厅关于印发第二次全国污染源普查方案的通知》（国办发〔2017〕82号），制订本规定。

一、编制目的

- （一）明确伴生放射性矿普查的对象、范围和内容；
- （二）规范和统一伴生放射性矿普查监测方法与要求；
- （三）确保全国伴生放射性矿普查监测工作顺利开展。

二、监测对象和普查对象筛查

（一）监测对象

伴生放射性矿普查监测对象是全国伴生放射性矿产资源开发利用过程中产生的含放射性的原料和废物，即伴生放射性矿采选、冶炼过程产生的原矿、精矿、固体废物（尾矿、废渣）和废水中的放射性核素。根据《国民经济行业分类》（GB/T 4754-2017），涉及的行业如表1。

表1 放射性污染物调查的行业

行业代码	行业名称
06	煤炭开采和洗选业
08	黑色金属矿采选业
09	有色金属矿采选业
10	非金属矿采选业
11	开采辅助活动
26	化学原料和化学制品制造业
31	黑色金属冶炼和压延加工业
32	有色金属冶炼和压延加工业

在上述 8 个行业中，根据第一次全国污染源普查结果和目前掌握的伴生放射性矿产资源开发利用过程中的放射性水平，确定本次普查监测的伴生放射性矿产种类如表 2。

表2 伴生放射性矿污染物调查矿产种类

序号	矿产种类	相关企业类别	普查监测对象
1	稀土	稀土矿（包括独居石、氟碳铈矿、磷钇矿、离子型稀土矿）开采、选矿、冶炼（包括酸法和碱法冶炼）和分离；稀土氧化物和碳酸稀土的生产。	开采：原矿和废石； 选矿：原矿、尾渣、精矿和废水； 冶炼：废渣和废水； 分离：废渣和废水。
2	铌/钽	铌/钽矿开采、选矿； 利用烧绿石通过高温化学处理生产铌和铁铌； 用铌铁矿、钽铁矿提取铌和钽； 利用铌/钽精矿生产氧化铌、氧化钽或其他产品。	开采：原矿和废石； 选矿：原矿、尾渣、精矿和废水； 冶炼：废渣和废水。
3	锆石和氧化锆	锆石砂开采和选矿； 利用锆石生产氧化锆和金属锆。	开采和分离：原矿和废渣； 化学法生产氧化锆：废渣和废水。
4	锡	锡矿开采、选矿和冶炼。	开采：原矿、废石和废水； 选矿：原矿、尾渣、精矿和废水； 冶炼：炉渣和废水。
5	铅/锌	铅/锌矿开采、选矿和冶炼（包括湿法冶炼和火法冶炼）。	开采：原矿、废石； 选矿：精矿、尾渣和废水； 冶炼：炉渣和废水。

序号	矿产种类	相关企业类别	普查监测对象
6	铜	铜矿（包括铜氧化物、硫化物和碳酸盐）开采、选矿、冶炼和精炼。	开采：原矿和废石； 浮选、生物浸出（堆浸）：精矿、尾矿、残渣和废水； 冶炼：炉渣、废渣和废水。
7	钢铁	铁矿开采、选矿和冶炼。	开采：原矿和废石； 选矿：原矿、尾矿、精矿和废水； 冶炼：铁矿渣、高炉矿渣和钢渣，熔炼炉的底灰，废水。
8	钒	钒矿开采、选矿和冶炼。	开采：原矿和废石； 选矿：原矿、尾矿、精矿和废水； 冶炼：钒矿渣、冶炼渣，熔炼炉的底灰，废水。
9	磷酸盐	磷酸盐矿开采； 用酸处理磷酸盐生产磷酸或直接生产磷肥； 用磷酸盐高温焚烧形成磷，再用来生产高纯度磷酸。	开采：原矿和废石； 磷酸湿法生产：磷石膏和废水； 磷酸盐热处理：矿渣和废水。
10	煤	煤、石煤和煤矸石的开发利用。	煤和煤矸石煤矿开采过程中产生的固体物料（原矿、废渣）和废水； 石煤开采和开发利用过程中产生的固体物料（原矿、精矿、废渣等）和废水。
11	铝	铝矿开采和冶炼。	开采：原矿和废石； 冶炼：赤泥和废水。
12	钨	钨矿开采、选矿和冶炼。	开采：原矿和废石； 选矿：原矿、尾矿、精矿和废水； 冶炼：废渣和废水。
13	镍	镍矿开采、选矿和冶炼。	开采：原矿和废石； 选矿：原矿、尾矿、精矿和废水； 冶炼：废渣和废水。

序号	矿产种类	相关企业类别	普查监测对象
14	锆/钛	锆/钛矿开采、选矿和冶炼。	开采：原矿和废石； 选矿：原矿、尾矿、精矿和废水； 冶炼：废渣和废水。
15	金	金矿开采、选矿和冶炼。	开采：原矿和废石； 选矿：原矿、尾矿、精矿和废水； 冶炼：废渣和废水。

（二）普查对象筛查

1. 建立伴生放射性矿普查初测初步名录

从国土资源、工商和统计等部门，获取可能伴生天然放射性核素的 8 类重点行业 15 个类别矿产采选、冶炼活动单位名录，整合建立伴生放射性矿普查初测初步名录。

2. 建立伴生放射性矿普查详查名录

对纳入初测初步名录的企业按要求进行 γ 辐射剂量率现场监测或采样检测， γ 辐射剂量率现场监测筛选标准是固体表面 1m 处的 γ 辐射剂量率超过“当地本底水平”+150nGy/h，采样检测筛选标准是固体样中 U、Th 系任一核素活度浓度大于 0.3Bq/g。无论采用哪种技术路线进行初测，只要达到筛选标准，就必须对该企业进行详查。初测按照附 1 至附 3 要求执行，企业相关信息、现场监测数据及分析检测数据按照附 5 至附 7 填写。

在按照初测初步名录组织开展初测的同时，对各普查地区进行排查，补充遗漏企业、排除重复企业，对发现的遗漏企业同时开展初测。根据初测结果，筛查确定详查企业名单。

三、普查详查

按照详查企业名单进行企业相关数据调查、现场监测和采样分析检测。

(一) 详查企业基本情况

纳入详查的伴生放射性矿产资源开发利用企业情况：企业详细名称、统一社会信用代码（组织机构代码或工商注册登记代码）、涉及矿种、单位类型和生产情况等。

(二) 现场监测和采样分析检测项目

1. γ 辐射空气吸收剂量率；
2. 废水：总 U、总 Th、 ^{226}Ra 、总 α 、总 β 放射性比活度；
3. 原料： ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 放射性活度浓度；
4. 固体废物（尾矿、废渣）： ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 放射性活度浓度（对于钍系子体放射性平衡破坏的应进行总 Th 的分析）。

详查按照附 1 至附 3 要求执行，现场监测数据及分析检测数据按照附 5 至附 7 填写。

四、数据填报和审核

(一) 伴生放射性矿普查表的填报

伴生放射性矿监测由各省（区、市）省级辐射监测机构组织实施，原始记录数据按照附 5 至附 7 留存备案，便于质量保证检查。经审核后录入至《伴生放射性矿普查表》中，各级普查机构对相应的报送数据进行审核，审核后数据进行汇总并报国家普查机构，国家普查机构

对各省份数据进行汇总审核，形成普查数据库。

（二）普查质量保证

1. 各省（区、市）省级辐射监测机构制定本监测区域质量保证方案，负责本监测区域质量保证工作，包括对实验室进行资质认定和质量把关，并接受部级质量保证监督检查。

2. 承担第二次全国污染源普查伴生放射性矿监测单位的实验室须通过 CMA 资质认定或 CNAS 认可。资质认定的检测能力范围必须涵盖本次普查检测项目。

3. 所有参与此次普查工作的监测和分析仪器必须经过计量检定，且仪器使用时间在检定有效期内。

伴生放射性矿普查监测质量保证工作的具体要求在附 4 中进行详细说明。

附： 1. 现场 γ 辐射剂量率监测技术方法

2. 分析测量技术方法

3. 采样技术方法

4. 质量保证

5. 现场监测 γ 剂量率监测原始记录表

6. 采样检测原始记录表

7. 伴生放射性矿普查实验室样品分析原始记录表

附 1

现场 γ 辐射剂量率监测技术方法

1. 方法依据

《环境地表 γ 辐射剂量率测量规范》GB/T 14583-93

2. 仪器设备

2.1 应采用高气压电离室型、闪烁探测器（点）型和具有能量补偿的计数管型 γ 辐射剂量率仪等仪表。

2.2 测量 γ 辐射剂量率的仪表应具备以下主要性能和条件：

2.2.1 量程范围：

低量程： $1 \times 10^{-8} \text{Gy/h} \sim 1 \times 10^{-5} \text{Gy/h}$ 。

高量程： $1 \times 10^{-5} \text{Gy/h} \sim 1 \times 10^{-2} \text{Gy/h}$ 。

2.2.2 相对固有误差： $< \pm 15\%$ 。

2.2.3 能量响应： $50 \text{keV} \sim 3 \text{MeV}$ 相对响应之差 $< \pm 30\%$ （相对 ^{137}Cs 参考 γ 辐射源）。

2.2.4 角响应： $0^\circ \sim 180^\circ$ ； $\bar{R}/R \geq 0.8$ （ ^{137}Cs 参考 γ 辐射源）。其中 $\bar{R}$ ：角响应平均值； R ：刻度方向上的响应值。

2.2.5 温度： $-10 \sim +40^\circ\text{C}$ （即时测量仪表）， $-25 \sim +50^\circ\text{C}$ （连续测量仪表）。

2.2.6 相对湿度： 95% （ $+35^\circ\text{C}$ ）。

3. 监测方法

3.1 点位选择

3.1.1 一般情况下，对于污染源先采用巡测的方式，根据巡测结果，选取监测点进行监测，并确定对污染源是否进行详查，即表面 1 米处的 γ 辐射剂量率有超过“当地本底水平”+150nGy/h 的点位，应该纳入详查；对于临近详查界限的监测点位（监测结果在详查界限附近），可采取现场采样带回实验室分析的方式确定是否列入详查。

3.1.2 当地本底水平（对照点）选择。在没有当地本底水平数据的企业进行监测时，当地本底水平应采取现场监测的方法确定，监测点尽量选择在未受污染附近区域内。如果该厂址所在区域为本底地区，还应补充该地区（更大范围，如“中国环境天然放射性水平(2015)”有关该地区）的天然辐射水平。

3.1.3 在室内或工作场所测量时，测量点位应根据监测项目选择，应具有代表性，并根据实际需要确定测量点位。

3.2 测量时间

测量时间的选择应该具有代表性，野外测量时，雨、雪天、雨后 6 小时内一般不进行测量，其他情况则根据实际需要确定。

3.3 测量方法与步骤

仪器的操作方法参考《环境地表 γ 辐射剂量率测量规范》(GB/T 14583-93)。

3.4 仪器的宇宙射线响应

3.4.1 每年仪器经国家计量部门检定以后，都应在选定的水面上测量

一次仪器的宇宙射线响应及其自身本底。

3.4.2 测量仪器的宇宙射线响应及其自身本底,应在距岸大于 1000 米、水深超过 3 米的湖面上的木制小船上进行,测量时应考虑到大气中氦及水中放射性核素对测量数据的影响。

3.4.3 测量仪器的宇宙射线响应及其自身本底时应至少读 50 个读数,或使读数平均值的误差小于 1%。宇宙射线响应还应考虑海拔高度以及地磁纬度的影响。

4. 数据处理

4.1 每次读数都应该记录在规定的记录表内。测量之后及时处理所测数据,发现数据异常时,应及时查找原因,确保测量值的准确性和代表性。

4.2 数据的有效位数和计数相对偏差或不确定度的表达方式应符合有关误差理论的规定。保留的有效数字位数一般应比监测依据中技术参数有效位数多 1 位。

5. 质量控制

5.1 对于监测点位,均在现场设有标志或对确定该点位的特征物拍照备案,保证点位的可重现性。

5.2 带有检验源的仪表应该在使用前用仪器所带的检验源检验仪器的工作效率,对效率变化大于 15%的仪器停止使用,重新检修、检定。

5.3 使用的仪器定期在稳定辐射场内检查仪器的可靠性或通过与新

检定的设备进行比对来检查仪器的可靠性。

5.4 投入使用的仪器在调查期间均进行过检定且有效，完成一次宇宙射线的测定。

5.5 送交计量部门检定前，应对仪器的工作状况做一次全面的检查，确保仪器工作状况正常后送交检定。

5.6 每个测量点位读数稳定后记录 5 个测量数据。

附 2

分析测量技术方法

一、水样总 α 分析测量技术方法

1. 方法依据

《水中总 α 放射性浓度的测定 厚源法》EJ/T 1075-1998

2. 原理

总 α 放射性是指水样中除氦以外的所有天然和人工放射性核素的 α 辐射体。水中总 α 放射性浓度一般较低，用蒸发法使水中放射性核素浓集到少量固体物质上，再把固体物质制成样品源测定 α 放射性。

在固体介质中， α 粒子射程极短，当测量源厚度达到“有效厚度”时，由测量源发射的 α 粒子数不再随固体介质的厚度增加而变化。若已知水样体积、浓缩后固体物质重量和测量仪器计数效率，直接测量水样浓缩制成大于“有效厚度”的样品源的 α 净计数率，便可计算水中总 α 放射性。

本方法的探测下限约为： $2 \times 10^{-2} \text{Bq/L}$ 。

3. 仪器、设备

3.1 红外灯。

3.2 干燥器。

3.3 天平（感量 0.1mg）。

3.4 马福炉。

3.5 不锈钢测量盘。

3.6 ^{239}Pu 标准参考源：活性区面积与待测样品源相同，强度为 10^3 表面粒子/ $2\pi\cdot\text{min}$ 。

3.7 低本底 α 测量仪。

4. 试剂、消耗材料

所用试剂除特别注明者外，均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。试剂中的放射性必须保证空白样品测得的计数率低于探测仪器本底的统计误差。

4.1 2000mL 烧杯。

4.2 50mL 瓷坩埚。

4.3 硝酸溶液：(1+9)，1 体积硝酸和 9 体积水混合。

4.4 无水乙醇。

5. 分析步骤

5.1 样品处理

5.1.1 取 1L 过滤后的水样倒入 2000mL 烧杯中，缓慢加热至沸，蒸发浓缩后水样转移至较小体积烧杯，继续蒸发浓缩后转入坩埚。若水样中残渣量不够制样品源时，在蒸发过程中可以添加水样，但要控制加水样后体积不得超过烧杯容积的一半。

5.1.2 将烧杯中少量浓缩液连同沉淀一并转入已灼烧称量的瓷坩埚中，用少量硝酸(4.3)洗涤烧杯 2~3 次，洗涤液一并转入瓷坩埚中，

应同时加入 1mL 硫酸，在红外灯下蒸干，将瓷坩埚移到电热板上，缓慢加热炭化。

5.1.3 将瓷坩埚置于马福炉中，在 350℃ 下灼烧灰化 1 小时，取出放入干燥器中冷却至室温，准确称量灰样（残渣）总重量。

5.1.4 用玻璃棒或角匙在瓷坩埚中研细残渣，混匀。

5.2 测量

5.2.1 准确称取适量残渣（5.1.4），均匀铺在测过 α 放射性本底值的不锈钢测量盘内，加入数滴无水乙醇制成厚度大于有效厚度的样品源。

5.2.2 用低本底 α/β 测量仪分别测量标准源和样品源的 α 计数率及本底计数率。

6. 标准源的制备

6.1 ^{241}Am 标准粉末源

直接从有标准物质生产资质的单位购买，其比活度在证书中给出。

6.2 ^{239}Pu 标准参考源

活性区面积与待测样品源相同，强度为 10^3 表面粒子/ $2\pi\cdot\text{min}$ 。

7. 效率的标定

7.1 准确称取适量标准粉末源（6.1），均匀铺在测过 α 放射性本底值的不锈钢测量盘内，加入数滴无水乙醇制成厚度大于有效厚度的标准源。因为源的重量严重影响 α 粒子的计数效率，因此刻度 α 测量仪用的标准源必须与样品源有相同的重量。

7.2 用低本底 α 测量仪测量标准源的 α 计数率，同时测量本底计数率，计算出计数效率。

7.3 计算

α 计数效率计算公式如下：

$$E = \frac{n_s - n_0}{a_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

E ——计数效率，%；

n_s ——标准源计数率，计数/min；

n_0 ——本底计数率，计数/min；

a_s ——标准粉末源的比活度，dpm。

8. 结果计算

水样总 α 放射性活度计算公式如下：

$$C_\alpha = \frac{(n - n_0) \times W}{60 \times w \times E \times V} \quad (2)$$

式中：

C_α ——水样总 α 放射性，Bq/L；

n ——样品源计数率，计数/min；

n_0 ——本底计数率，计数/min；

W ——灰样（残渣）总重量，g；

w ——测量灰样（固体）残渣重量，g；

E ——计数效率，%；

V ——水样体积，L。

9. 报告

9.1 报告格式

报告样品分析结果时,应报告样品中活度超过探测下限的总 α 活度浓度及相应的标准偏差。

9.2 标准偏差

计数涨落引起的水样放射性活度的标准偏差 S_ε 由下式计算:

$$S_\varepsilon = \sqrt{\frac{R_x}{t_x} + \frac{R_0}{t_0}} \times \frac{a_s \times m \times 1.02}{(R_s - R_0) \times 1000 \times V} \quad (3)$$

式中:

t_x ——样品源的测量时间, s;

t_0 ——本底的测量时间, s;

R_x ——样品源的总计数率, 计数/s;

R_s ——标准源的总计数率, 计数/s;

R_0 ——样品盘的本底计数率, 计数/s;

a_s ——标准固态物的比活度, 计数/s;

m ——V 升水样灼烧后的残渣质量, mg。

标准源的计数标准偏差比起样品源的标准偏差可以忽略, 因此, 报出的结果的标准偏差应注明“只计及计数误差”。

10. 质量控制

10.1 测量仪器在检定的有效周期内使用。

10.2 10%的样品做平行样。

10.3 用于辐射测量的仪器、仪表、刻度源及放化分析所用的标准溶

液均按规定定期到具有资质的单位进行检定/校准，制订检定/校准计划并按计划执行。对于使用频率高或漂移较大的仪器设备，在两次检定/校准周期之间进行期间核查，以保持仪器设备良好的检定或校准状态的可信度。

10.4 对总放射性测量装置，定期进行本底（效率）的测定，并画在质量控制图上。当测量数据落在控制限内但超出警戒线时，可能存在“失控的倾向”，应进行初步检查，以及采取稳定质量的相应措施。用于检验仪器的数据不应参与质量控制图的绘制，应采用以往测量的累积数据，且不少于 20 个。

10.5 每个样品从采样、预处理、分析测量到结果计算的全过程，都需要清楚、详细、准确的记录，不得随意涂改，记录使用规程规定的格式和内容，监测结果应长期保存。

二、水样总 β 分析测量技术方法

1. 方法依据

《水中总 β 放射性测定 蒸发法 》 EJ/T 900-1994

2. 原理

水中总 β 放射性浓度一般较低，可用蒸发方式使水中放射性核素浓集到少量固体残渣上，再把固体残渣制成源，测量其总 β 放射性。

若已知氯化钾标准源重量、浓缩后的水样残渣铺样重量及水样体积，在相同的几何条件下直接测量标准源和样品源的 β 计数，便可计算出样品总 β 放射性活度浓度。

本方法的探测下限约为： $5 \times 10^{-2} \text{Bq/L}$ 。

3. 仪器、设备

3.1 电热恒温干燥箱。

3.2 天平（感量 0.1mg）。

3.3 干燥器。

3.4 2000mL 烧杯。

3.5 50mL 瓷坩埚。

3.6 马福炉。

3.7 玛瑙研钵。

3.8 50mL 瓷蒸发皿。

3.9 低本底 β 测量仪。

3.10 不锈钢测量盘。

4. 试剂、消耗材料

所用试剂除特别注明者外，均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。试剂中的放射性必须保证空白样品测得的计数率低于探测仪器本底的统计误差。

4.1 硝酸溶液：5% (V/V)。

4.2 氯化钾标准粉末源。

5. 分析步骤

5.1 样品处理

5.1.1 取 1L 过滤后的水样倒入 2000mL 烧杯中，缓慢加热至沸，蒸发浓缩后水样转移至较小体积烧杯，继续蒸发浓缩后转入坩埚。若水样残渣不够制源时，可以添加水样，但要控制每次加入水样后体积不要超过烧杯容积的 2/3。

5.1.2 将烧杯中少量浓缩液连同沉淀一并转入已灼烧称量的瓷坩埚中，用少量硝酸溶液（4.1）洗涤烧杯 2~3 次，洗涤液转入坩埚中，在红外灯下蒸干。将瓷坩埚移到电热板上，缓慢加热炭化。

5.1.3 将坩埚置于马福炉中，在 350℃ 下灼烧灰化 1 小时，放入干燥器中冷却至室温，准确称量灰样（残渣）总重量。

5.1.4 研细残渣，混匀。

5.2 测量

准确称取适量残渣（5.1.4），铺在测过 β 放射性本底值的不锈钢

测量盘内，加数滴无水乙醇制成均匀的样品源，烘干后供测量。

6. 标准源的制备

6.1 氯化钾标准粉末源

直接从有标准物质生产资质的单位购买，其比活度在证书中给出。

6.2 ^{90}Sr - ^{90}Y 标准参考源：活性区面积与待测样品源相同，强度为 10^3 表面粒子/ $2\pi\cdot\text{min}$ 。

7. 效率的标定

7.1 取一定量氯化钾标准粉末源（6.1）放入玛瑙研钵内研细，转移至瓷蒸发皿中，并置于电热恒温干燥箱内 120°C 烘 30 分钟。取出放入干燥器中冷却至室温。

7.2 称取适量的氯化钾标准粉末源（7.1），均匀铺在测过 β 放射性本底值的不锈钢测量盘内，加入数滴无水乙醇制成与样品源厚度相等的标准源。在与样品源相同的几何条件下，用低本底 β 测量仪测量标准源的 β 计数率。算出 β 计数效率。

7.3 计算

β 计数效率计算公式如下：

$$E = \frac{n_s - n_0}{a_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

E ——计数效率，%；

n_s ——标准源计数率，计数/min；

n_0 ——本底计数率，计数/min；

a_s ——氯化钾标准粉末源的比活度，dpm。

8. 结果计算

水样总 β 放射性活度计算公式如下：

$$C_{\beta} = \frac{(n-n_0) \times W}{60 \times wEV} \quad (2)$$

式中：

C_{β} ——水样总 β 放射性，Bq/L；

n ——样品源计数率，计数/min；

n_0 ——本底计数率，计数/min；

W ——灰样（残渣）总重量，g；

w ——测量灰样（残渣）重量，g；

E ——计数效率，%；

V ——水样体积，L。

9. 测量结果的报告

按下列形式报告测量结果：

$(\times\times.\times\times\pm0.0\times)$ Bq/L（用氯化钾为参考源），结果的误差只包含计数的统计涨落，按 2σ 给出。

10. 质量控制

10.1 测量仪器在检定的有效周期内使用。

10.2 10%的样品做平行样。

10.3 用于辐射测量的仪器、仪表、刻度源及放化分析所用的标准溶液均按规定定期到具有资质的单位进行检定/校准，制订检定/校准计划并按计划执行。对于使用频率高或漂移较大的仪器设备，在两次检定/校准周期之间进行期间核查，以保持仪器设备良好的检定或校准状态的可信度。

10.4 对总放射性测量装置，定期进行本底（效率）的测定，并画在质量控制图上。当测量数据落在控制限内但超出警戒线时，可能存在“失控的倾向”，应进行初步检查，以至采取稳定质量的相应措施。用于检验仪器的数据不应参与质量控制图的绘制，应采用以往测量的累积数据，且不少于 20 个。每年对仪器做 1 次期间检验，包括长期（质量控制图）和短期稳定性（泊松分布检验）检验。

10.5 每个样品从采样、预处理、分析测量到结果计算的全过程，都需要清楚、详细、准确的记录，不得随意涂改，记录使用规程规定的格式和内容，监测结果应长期保存。

三、水中 ^{226}Ra 分析方法——硫酸钡共沉淀射气闪烁法

1. 方法依据

《水中镭-226 的分析测定》GB/T 11214-89

2. 原理

硫酸钡共沉淀射气闪烁法以硫酸钡作载体，共沉淀水中镭。沉淀物溶解于碱性 EDTA 溶液，封闭于扩散器积累氡，转入闪烁室，测量、计算镭含量。

测定的 ^{226}Ra 浓度范围为 $2\text{mBq/L} \sim 3\text{kBq/L}$ 。

3. 仪器设备和试剂

3.1 仪器设备

3.1.1 室内氡钍分析仪。

3.1.2 闪烁室：500mL。

3.1.3 定标器。

3.1.4 扩散器（100mL）。

3.1.5 真空泵（30L/min）。

3.1.6 干燥管（30~40mL）。

3.2 试剂

3.2.1 液体镭标准源：0.5~50Bq。

3.2.2 硫酸溶液：1:1，量取 1840g/L 的硫酸 500mL，缓慢倒入水中，并用水稀释至 1L。

3.2.3 氯化钡溶液：100g/L，称取氯化钡 100g，用水溶解后稀释至 1L。

3.2.4 碱性 EDTA 溶液：称取 150g 乙二胺四乙酸二钠和 45g 氢氧化钠，溶解于 800mL 水中，用水稀释至 1L。

4. 闪烁室 K 值的刻度

4.1 准备仪器

检查定标器是否符合仪器说明书所给定的指标，达不到要求者不得使用；保证探测器与闪烁室连接部位不漏光，闪烁室及其进气系统不漏气。

4.2 探测器阈电压和工作电压的确定

将扩散器中液体镭标准源所积累的氦，送入已抽成真空的闪烁室。放置 3h 后，用氦钍分析仪测定不同甄别阈值下的高压—计数率关系曲线和相应甄别阈值下的高压—本底计数关系曲线，从中选取本底计数率较低、“坪”长大于 60V、“坪”斜小于 10% 的曲线的阈电压和相应的高压，作为探测器的阈电压和工作电压。

4.3 封源

将装有镭标准源的扩散器，用真空泵或双链球排 10~15 分钟，驱尽扩散器中的氦。旋紧扩散器两口的螺丝夹，积累氦。记录镭源活度和封闭时间。

氦在扩散器中的积累时间，视镭源活度而定。镭源活度在 30Bq 左右封闭 1~2 天；镭源活度在 0.5~1.0Bq 封闭 3~5 天。

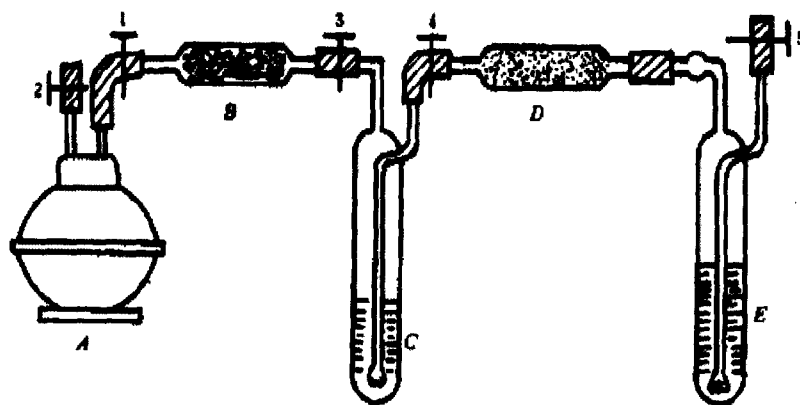
4.4 进气

如图 1 所示：用真空泵将闪烁室 A 和干燥管 B，抽成真空，旋

紧螺丝夹 1、2、3，按图 1 所示与已封闭好的装镭标准源的扩散器 C、活性炭管 D、氯化钡饱和溶液 E 等连接好，向闪烁室送气。

首先打开螺丝夹 1 和 3，使扩散器中所积累的氡及其子体进入闪烁室。然后打开 5，调节 4，使进气速度为每分钟 100~120 个气泡（或每分钟进气 40~50mL）。进气 5~10 分钟后，加快进气速度，在 15 分钟内全部进气完毕。旋紧螺丝夹 1 和 3，记录进气时间和闪烁室编号。

扩散器中氡的积累时间为封闭时起至进气结束时止的时间间隔。



A-闪烁室；B-氯化钙干燥管；C-镭标准源；D-活性炭管；E-氯化钡饱和溶液；1-5-螺旋夹

图 1 进气系统联接图

4.5 测量

进气完毕后，放置 3 小时进行测量。测量时取三次读数。每次测量时间视镭的活度而定，一般为 5~10 分钟。当读数 I 不符合 $\bar{I} \pm \sqrt{\bar{I}}$ 时，则应取第 4 次读数，弃去超差的读数后，取其平均值。

如下列公式所示计算闪烁室 K 值：

$$K = \frac{a(1-e^{-\lambda t})}{\bar{I} - I_0} \quad (1)$$

式中:

K——闪烁室的 K 值, Bq/cpm;

a——镭标准源的活度, Bq;

$\bar{I}$ ——测得的平均计数率, cpm;

I_0 ——闪烁室的本底计数率, cpm;

$1-e^{-\lambda t}$ ——氡的积累系数;

λ —— $0.693/T$, 氡的衰变常数;

T——氡的半衰期, 91.8h;

t——氡的积累时间, h;

e——自然对数的底。

5. 水样分析步骤

5.1 样品的化学处理 (硫酸钡共沉淀射气闪烁法)

(1) 取 1~5L 澄清水样 (视镭含量而定) 于烧杯中, 加热近沸。

(2) 加入 1.0~1.5mL 氯化钡溶液, 然后在搅拌中滴加 5mL 硫酸溶液 (此时溶液 pH 值必须近似为 2)。

(3) 加热微沸 1~2 分钟, 取下放置 4 小时以上, 虹吸去上层清液。

(4) 沿烧杯壁加入 30mL 碱性 EDTA 溶液, 加热溶解沉淀物, 使之成为透明液体。

(5) 蒸发至 30mL 左右, 移入扩散器, 用少量水洗涤烧杯, 并

入同一扩散器，控制溶液体积为扩散器的三分之一。

(6) 封存。用氮气将扩散器中空气驱尽，进气 10 分钟左右，旋紧扩散器螺丝夹，积累氦。记录封闭时间和扩散器编号。

视水中镭活度而定，封闭时间 3~20 天，积累氦。记录封闭时间和扩散器编号。

5.2 本底测量

5.2.1 仪器准备

按仪器操作规程打开定标器，预热半小时。

5.2.2 闪烁室本底测量

用真空泵将闪烁室抽成真空，用氮气冲洗闪烁室 5~10 分钟，放置 2 小时后，用氦钍分析仪测量。

环境样品测量，闪烁室本底 $\leq 1.0/\text{min}$ ；对于镭含量较高的水样，闪烁室本底值可略高于一般水平。

5.3 进气：（同 4.4）

5.4 测量：（同 4.5）

5.5 空白试验

取与待测样品同体积的纯净水，按 5.1~5.4 的分析步骤进行分析。

5.6 结果计算：

$$C = \left[\frac{K(\bar{I} - I_0)}{R(1 - e^{-\lambda t})} - C_b \right] / V \quad (2)$$

式中：

C——样品中 ^{226}Ra 的浓度, Bq/L;

K——闪烁室的 K 值, Bq/cpm;

Cb——试剂空白的 ^{226}Ra 值, Bq;

R——方法的回收率, %;

V——用样体积, L;

其他符号同式 (1)。

6. 回收率和精密度

回收率: 93%~98%。

变异系数: 同一实验室小于 15%。

7. 报告格式

报告样品分析结果时, 应报告样品中活度超过探测下限的 ^{226}Ra 活度浓度及相应的标准偏差。

8. 质量控制

8.1 在任何情况下, 氡钍分析仪探测器的测量位置上必须装好闪烁室, 绝对不能使探测器暴露在光线下, 以避免偶然接通高压把探测器的光电倍增管烧坏。

8.2 测量时, 在滑盘上装闪烁室的次序及滑盘转动的方向一定记清楚, 以免样品时间次序出错。

8.3 由于仪器灵敏度较高, 必须注意外界干扰。例如大功率的电机启动停止, 同一电源开关及真空泵在测量时进行启动停止, 都可能影响。因此在测样品时, 应尽力减少在测量时扳动开关。

8.4 外电源引入，必须有稳压器，保持电压稳定。

8.5 对于含镭较低的水样，可以适当加长测量时间，水样测量完毕后，应立即用真空泵排除闪烁室内的氡，再用无氡气体或氮气冲洗。当闪烁室本底值明显增高时，应设法使其降至所要求值以下，方可使用。

8.6 10%的样品做平行样。

四、水中 ^{226}Ra 分析测定方法— α 放射性核素测定法

1. 方法依据

《水中镭的 α 放射性核素的测定》GB 11218-89

2. 原理

用氢氧化铁—碳酸钙作载体，共沉淀浓集水中的镭，沉淀物用硝酸溶解。在有柠檬酸存在下的溶液中，再以硫酸铅钡为混合载体共沉淀镭，与其他 α 放射性核素分离。硫酸铅钡沉淀用硝酸溶液洗涤净化，并溶于氢氧化铵碱性乙二胺四乙酸二钠（EDTA）溶液中。加冰乙酸重沉淀硫酸钡（镭）以分离铅。将硫酸钡（镭）铺样，干燥，用低本底 α 探测装置测量，得出结果。

测定的 ^{226}Ra 浓度下限为 8mBq/L，精密度好于 15%。

3. 仪器、设备与试剂

3.1 仪器设备

3.1.1 低本底 α 探测装置。

3.1.2 离心机。

3.1.3 离心试管：10mL。

3.1.4 玻璃抽水泵。

3.1.5 过滤式铺样装置（见图 A2）或不锈钢样品盘。

3.2 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.2.1 盐酸：1190g/L。

3.2.2 硝酸：1410g/L。

3.2.3 冰乙酸：99%。

3.2.4 铁钙混合载体溶液：溶解144.6g 九水硝酸铁和208g 无水氯化钙于400mL 水中，加320mL 硝酸（3.2.2），用水稀至1L。

3.2.5 碳酸钠溶液：170g/L，溶解170g 无水碳酸钠于水中并稀释至1L。

3.2.6 硝酸溶液：（2+1），2体积硝酸和1体积水混合。

3.2.7 硝酸溶液：（1+100），1体积硝酸和100体积水混合。

3.2.8 柠檬酸溶液：350g/L，溶解350g 柠檬酸于水中，并稀至1L。

3.2.9 硝酸铅载体溶液：166g/L，溶解166g 硝酸铅[Pb(NO₃)₂]于水中，并稀至1L。

3.2.10 硝酸钡载体溶液：9.517g/L，溶解9.517g 硝酸钡[Ba(NO₃)₂]于水中，并稀至1L。

3.2.11 氢氧化铵溶液：（1+1），1体积氢氧化铵和1体积水混合。

3.2.12 硫酸溶液：（1+1），在不断搅拌下小心地将1体积硫酸加入1体积水中，混匀。

3.2.13 EDTA 溶液：93g/L，溶解93g 乙二胺四乙酸二钠于水中，并稀至1L。

3.2.14 碱性 EDTA 溶液：5体积 EDTA 二钠盐溶液（3.2.13）和2体积氢氧化铵溶液（3.2.11）混合。

3.2.15 甲基橙指示剂溶液：1g/L，溶解0.18g 甲基橙于100mL 水中。

4. 方法测定效率的标定

4.1 由于使用的 α 探测装置以及铺样测量等有关条件的差异, 必须对方法的测定效率进行标定, 以求得仪器的计数率与衰变率之间的比例关系。

4.2 选取数个衰变率已知的镭标准参考水样或加标准镭 (^{226}Ra), 按第5章操作步骤进行测定。

4.3 方法测定效率按式 (1) 计算:

$$E = \frac{C_t - C_b}{C_0 F} \quad (1)$$

式中:

E ——方法测定效率, cpm/dpm;

C_t ——水样加本底计数率, cpm;

C_b ——仪器和试剂本底计数率, cpm;

C_0 ——镭标准的已知衰变率, dpm;

F ——重沉淀硫酸钡至测量完毕之间的子体增长系数。

5. 操作步骤

5.1 镭含量较低水样的操作

5.1.1 取5.0~10.0L 水样于适宜的容器中, 加入20mL 铁钙混合载体溶液 (3.2.4), 搅拌均匀。在不断搅拌下徐徐加入150mL 碳酸钠溶液 (3.2.5), 继续搅拌3~5分钟。静置沉淀后, 倾去上层清液。将沉淀转入500mL 烧杯中, 待沉淀物下沉, 吸去上层清液。

5.1.2 缓慢加入8~10mL 硝酸溶液 (3.2.6) 溶解沉淀, 过滤于250mL

烧杯中。用硝酸溶液(3.2.7)洗涤原烧杯和滤纸至滤纸上无黄色止,并控制溶液体积在200mL左右。

5.1.3 向溶液中加入5mL 柠檬酸溶液(3.2.8), 2mL 硝酸铅载体溶液(3.2.9), 2mL 硝酸钡载体溶液(3.2.10), 搅匀。用氢氧化铵溶液(3.2.11)调至溶液呈黄棕色, 使 pH 约为8。加热至沸, 在搅拌下滴加1mL 硫酸溶液(3.2.12), 取下冷却。

5.1.4 待沉淀完全后, 用抽水泵(3.1.4)吸去上层清液。将沉淀转入离心试管(3.1.3), 离心分离, 吸去上层清液。烧杯和沉淀用10mL 硝酸溶液(3.2.6)洗涤两次, 10mL 水洗涤一次。均离心分离, 弃去洗涤液。

5.1.5 用10mL 碱性 EDTA 溶液(3.2.14)将离心试管中的沉淀全部转入原250mL 烧杯中, 5mL 水洗涤离心管, 洗涤液并入同一烧杯中, 再用5mL 水淋洗烧杯壁。轻轻摇动烧杯, 使沉淀完全溶解。必要时可加热以加速溶解。

5.1.6 在不断摇动下逐滴加入冰乙酸(3.2.3)至硫酸钡沉淀重新生成后再过量3滴, 记下时间。用原离心管离心分离, 弃上层清液。然后用10mL 水将烧杯中剩余沉淀全部洗入离心管, 充分混匀、离心分离、弃去上层清液。

5.1.7 小心摇动离心试管, 使硫酸钡沉淀松散。用约10mL 水将硫酸钡沉淀全部洗入已装有两层滤纸小圆片的铺样装置(3.1.5)的盛样筒内。待水滤尽后(若抽滤, 速度不宜太快, 以免硫酸钡穿滤损失),

将其烘干。冷却至室温，置 α 探测装置 (3.1.1) 上测量计数，记下计数结束时间。

5.2 镭含量较高水样 ($>5\text{Bq/L}$) 的操作

5.2.1 视水样镭含量的不同取 1L 或较小体积的水样，按每升水样加 10mL 硝酸的比例加入一定体积的硝酸 (3.2.2)。

5.2.2 向水样中加入 5mL 柠檬酸溶液 (3.2.8)，用氢氧化铵溶液 (3.2.11) 调至碱性。然后加入 2mL 硝酸铅载体溶液 (3.2.9) 和 2mL 硝酸钡载体溶液 (3.2.10)。

5.2.3 将溶液加热至沸，加 10 滴甲基橙指示剂溶液 (3.2.15) 在搅拌下滴加硫酸溶液 (3.2.12) 至溶液呈粉红色，并过量 5 滴，取下冷却。以下按 (3.1.4–3.1.7) 叙述的步骤进行操作。

6. 结果计算

镭的 α 放射性核素的浓度按式 (2) 计算：

$$D = \frac{C_t - C_b}{60EVF} \quad (2)$$

式中：

D——水中镭的 α 放射性核素的浓度，Bq/L；

V——水样体积，L；

60——为换算成 Bq/min 的转换因子；

其他符号同式 (1)。

7. 报告格式

报告样品分析结果时，应报告样品中活度超过探测下限的 ^{226}Ra

活度浓度及相应的标准偏差。

8. 质量控制

8.1 测量仪器在检定的有效周期内使用，并处于受控状态。

8.2 10%的样品做平行样。

8.3 每年做 1~2 次加标分析，检验测量结果的精确性。

8.4 本方法测定的为 ^{226}Ra 、 ^{223}Ra 和 ^{224}Ra 的混合浓度，其结果以 ^{226}Ra 当量表示。

附录 A 使用本方法的注意事项

(参考件)

A1 水样的采集、处理与保存按《核设施水质监测分析采样规定》执行。

A2 本方法所用的化学试剂,尤其是氯化钙、硝酸铅、硝酸钡,要求镭的本底低。在更换使用不同厂家出品的试剂时,应测定所用试剂的空白值。

A3 在沉淀硫酸铅、钡时,硫酸溶液不能过量太多,以免硫酸钙析出。必要时可减少铁钙混合载体溶液中的钙量。

A4 如果仅取部分硫酸钡进行铺样测量,那么测量后要将硫酸钡在750~800℃的高温炉中灼烧后称重,得出硫酸钡的化学产率 R , $R = m/m_0 \times 100\%$

(m 为用于铺样测量的硫酸钡质量, m_0 为应生成的硫酸钡的理论质量)。

在计算中予以修正。方法测定效率计算式为: $E = (C_t - C_b) / C_0 FR$; 结果计算式为: $D = (C_t - C_0) / 60 EV FR$, 并且尽量使标定和水样测定时所用铺样测量的硫酸钡的量,即 R 基本一致。

A5 本方法所测定的镭的 α 放射性同位素的结果可按 ^{226}Ra 的当量来表示,因此在 ^{226}Ra 、 ^{223}Ra 和 ^{224}Ra 三者比例关系不明的情况下,可取 ^{226}Ra 的子体增长系数,见附录 A (参考件)表 A1和图 A1进行修正。要是测量水样时的计数相当低,计数的统计误差远超过子体增长系数值时,可考虑不作修正。

A6 如需了解镭的单个 α 放射性同位素的相对浓度,可在用本方法测定它们的混合浓度的同时,用射气闪烁法测定其中 ^{226}Ra 浓度。并根据 ^{223}Ra 与 ^{226}Ra 在自然界中的比例关系求得 ^{223}Ra 的浓度。将它们的混合浓度减去

^{226}Ra 和 ^{223}Ra 的浓度即为 ^{224}Ra 的浓度。当然，用计算求得的 ^{223}Ra 和 ^{224}Ra 的结果没有用单独测定的方法得出的结果准确。

表 A1 镭-226中 α 活性随时间的增长

时间 h	修正系数 F
0	1.0000
1	1.0160
2	1.0363
3	1.0580
4	1.0798
5	1.1021
6	1.1238
24	1.1892
48	1.9054
72	2.2525

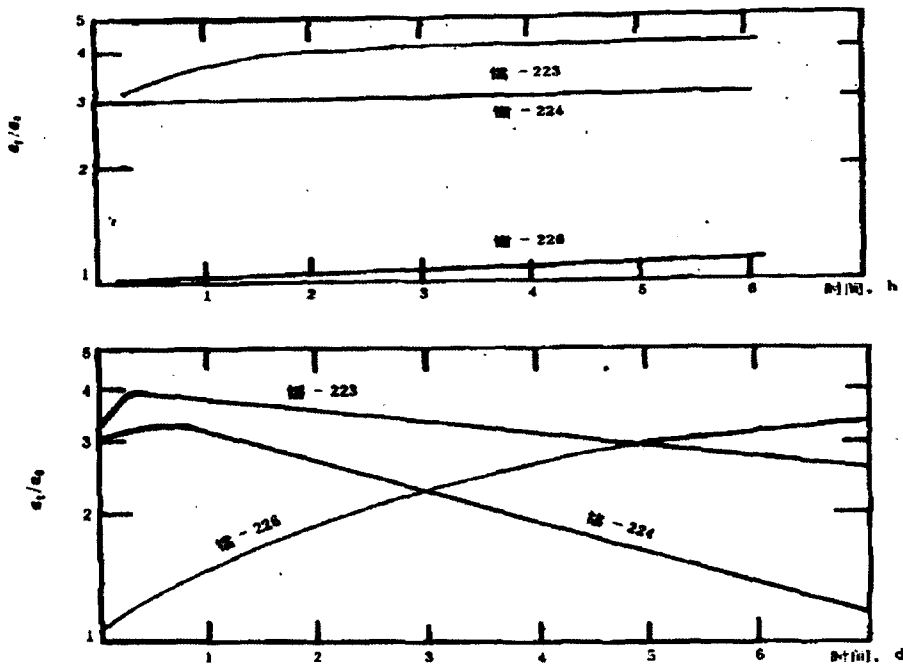
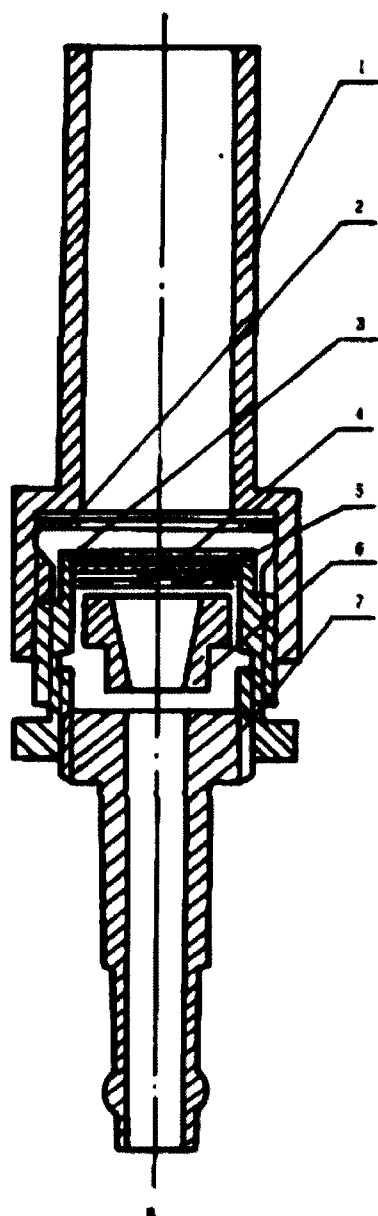
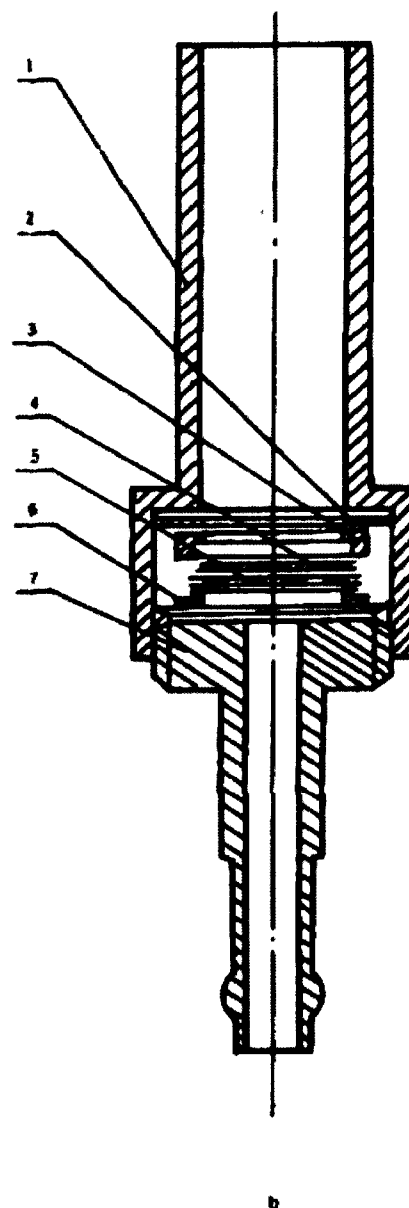


图 A1 镭同位素中 α 活性增长图



1—盛样筒；2—橡皮垫圈；
3—铺样头；4—过滤纸；
5—铜筛网；6—托垫；
7—紧固螺栓



1—盛样筒； 2—橡皮垫圈；
3—滤纸压环上；4—过滤纸；
5—铜筛网；6—滤纸压环下；
7—紧固螺栓

图 A2 过滤式铺样装置

五、水中钍分析测量技术方法——三正辛胺萃取法

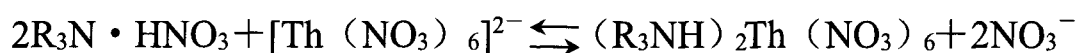
1. 方法依据

《食品安全国家标准 食品中放射性物质天然钍和铀的测定》

GB 14883.7-2016

2. 原理

在盐析剂硝酸铝存在下，含 8~10 个碳原子的长链胺 N235 能从硝酸溶液中萃取钍的络合物。



然后利用钍在盐酸介质中不能形成稳定阴离子络合物的特点，用 8mol/L 盐酸选择性反萃钍。在掩蔽剂存在下，以偶氮胂 III 为显色剂，分光光度法测定钍。

该方法的水中钍测出限为 0.014μg/L。

3. 仪器、设备

3.1 分光光度计。

3.2 10mL、100mL 离心机。

3.3 分析天平：感量 0.1mg。

3.4 100mL 离心管。

3.5 60mL、1000mL 梨形分液漏斗。

3.6 3cm 比色皿。

3.7 10mL 容量瓶。

4. 试剂、消耗材料

所用试剂，除特别注明者外，均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 10%N235(工业纯)+10%丙酮+10%乙酸乙酯-二甲苯混合萃取液。用 2 mol/L 硝酸平衡后使用。

4.2 饱和硝酸铝溶液：500 克 A·R 级的硝酸铝加入少量水和浓氨水 33mL，加热、溶解后，用水稀释至 500mL。

4.3 0.05%偶氮胂 III 溶液：称取 0.5000g 偶氮胂 III，加 pH 为 2 的酸化水溶解并稀释至 1000mL。

4.4 铁载体 (20mg Fe³⁺/mL)：10g 六水氯化铁溶于 100mL 0.1mol/L 硝酸中。

5. 分析步骤

5.1 取 5L 过滤后水样，调 pH 约为 1，置电炉上加热至沸约 5 分钟。加入 60mg 铁载体，在不断搅拌下滴加浓氨水，至 pH 为 8~9 取下烧杯，待沉淀凝聚后，抽去上清液，沉淀转入 100mL 离心管，离心弃去上清液。在水浴上用热浓硝酸溶解沉淀，过滤，用 2mol/L 硝酸洗涤滤纸 2~3 次，收集滤液及洗涤液。调节其酸度约为 2mol/L 左右，体积约为 10mL。

5.2 将溶液转入 60mL 分液漏斗，加 15mL 饱和硝酸铝，按体积比(有机相:水相=1:2)加 N235-二甲苯混合萃取剂，震荡 5 分钟，静置分相后，弃去水相。

5.3 以 5mL 饱和硝酸铵洗涤有机相。

5.4 分别以 5mL、3mL 的 8mol/L 盐酸反萃钍，每次震荡 5 分钟，反萃液收集于含有 0.1g 抗坏血酸、0.5mL40%尿素及 0.5mL 10%草酸的 10mL 容量瓶中，摇匀。加入显色剂 0.5mL，用 8mol/L 盐酸稀释至刻度。

5.5 溶液转入 3cm 比色皿，以试剂空白为参比，于 660nm 测定其吸光度，在工作曲线上查得其钍含量。

6. 标准钍溶液

直接从有标准物质生产资质的部门购买，其浓度在证书中给出。

7. 工作曲线

取 8 只 60mL 的分液漏斗，加 10mL 2mol/L 的硝酸，分别准确加入 0.00、0.30、0.50、0.70、1.00、2.00、3.00、4.00 μ g 钍，以下按分析程序 5.2 至 5.5 绘制工作曲线。

8. 结果计算

$$C = \frac{N}{W \cdot V}$$

式中：

N——由工作曲线上查得钍含量， μ g；

V——水样体积，L；

W——方法回收率，%；

C——钍的浓度， μ g/L。

9. 报告格式

报告样品分析结果时，应报告样品中活度超过探测下限的钍的活度浓度及相应的标准偏差。

10. 质量控制

10.1 测量仪器在检定的有效周期内使用。

10.2 10%的样品做平行样。

10.3 每年做 1~2 次加标分析。

六、水中钍分析测量技术方法——TRPO 萃取法

1. 方法依据

《水中钍的分析方法》GB 11224-89

2. 原理

水样中加入镁载体和氢氧化钠后，钍和镁以氢氧化物形式共沉淀。用浓硝酸溶解沉淀，溶解液通过三烷基氧膦萃淋树脂萃取色层柱选择性吸附钍；草酸—盐酸溶液解吸钍；在草酸—盐酸介质中，钍与偶氮胂III生成红色络合物，于分光光度计 660nm 处测量其吸光度。

该方法的水中钍测定范围 0.01~0.5μg/L。

3. 干扰

水样锆、铀总量分别超过 10μg、100μg 时，会使结果偏高。

4. 试剂

4.1 氯化镁： $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

4.2 盐酸溶液：10% (V/V)。

4.3 硝酸：浓度 65.0~68.0%。

4.4 硝酸溶液：3mol/L。

4.5 硝酸溶液：1mol/L。

4.6 0.025mol/L 草酸—0.1mol/L 盐酸溶液。

4.7 0.1mol/L 草酸—6mol/L 盐酸溶液。

4.8 偶氮胂III溶液：1g/L。

4.9 氢氧化钠溶液：10mol/L，称取 200g 氢氧化钠，用水溶解，稀释

至 500mL。贮存于聚乙烯瓶中。

4.10 钍标准溶液：10mg 钍—10%盐酸溶液，最大相对误差不大于 0.2%。用盐酸溶液（4.2）将上述 10mg 钍标准溶液稀释至 1000mL，此溶液每毫升含 10 μ g 钍。

4.11 三烷基氧膦（TRPO）萃淋树脂：50%（m/m），60~75 目。

5. 仪器、设备

5.1 玻璃色层交换柱：内径 7mm。

5.2 分光光度计。

5.3 离心沉淀机。

6. 分析步骤

6.1 萃取色层柱的准备

6.1.1 树脂的处理

用去离子水将三烷基氧膦（4.11）浸泡 24 小时后弃去上层清液。用硝酸溶液（4.4）搅拌下浸泡 2 小时，而后用去离子水洗至中性，自然晾干，保存于棕色玻璃瓶中。

6.1.2 萃取色层柱的制备

用湿法将树脂装入玻璃色层交换柱（5.1）中，床高 70mm。床的上、下两端少量聚四氟乙烯丝填塞，用 25mL 硝酸溶液（4.5）以 1mL/min 流速通过玻璃色层交换柱（5.1）后备用。

6.1.3 萃取色层柱的再生

依次用 20mL 草酸—盐酸溶液（4.6）、25mL 水、25mL 硝酸溶液

(4.5) 以 1mL/min 流速通过萃取色层柱后备用。

6.2 样品分析

6.2.1 取水样 10L，加氢氧化钠溶液（4.9）调节至 pH=7，加 5.1g 氯化镁（4.1）。在转速为 500r/min 搅拌下，缓慢滴加 10mL 氢氧化钠溶液（4.9）。加完后继续搅拌半小时，放置 15 小时以上。

6.2.2 弃去上层清液，沉淀转入离心管中，在转速为 2000r/min 下离心 10 分钟。弃去上层清液。用约 6mL 硝酸（4.3）溶解沉淀。溶解液在上述转速下离心 10 分钟，上层清液以 1mL/min 流速通过萃取色层柱。

6.2.3 用 200mL 硝酸溶液（4.5）以 1mL/min 流速洗涤萃取色层柱，然后用 25mL 水洗涤，洗涤速度为 0.5mL/min。

6.2.4 用 30mL 草酸—盐酸溶液（4.6）以 0.3mL/min 流速解吸钍。收集解吸液于烧杯中，在电砂浴上缓慢蒸干。

6.2.5 将上述烧杯中的残渣用草酸—盐酸溶液（4.7）溶解并转入 10mL 容量瓶中，加入 0.50mL 偶氮胂III（4.8）。用草酸—盐酸溶液（4.7）稀释至刻度。10 分钟后，将此溶液转入 3cm 比色皿中。以偶氮胂III 溶液作参比液，于分光光度计（5.2）660nm 处测量其吸光度，从工作曲线上查出相应的钍量。

6.3 工作曲线绘制

准确移取 0、0.05、0.10、0.30、0.50mL 钍标准溶液（4.10.1）置于一组盛有 10L 自来水的塑料桶中，按 6.2.1~6.2.5 进行。以偶氮胂

III溶液作参比液，于分光光度计（5.2）660nm 处测量其吸光度。数据经线性回归处理后，以钍量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

7. 结果计算

试样中钍的浓度按下式计算：

$$C = \frac{W}{V}$$

式中：

C——试样中钍的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

W——从上作曲线上查得的钍量， μg ；

V——试样体积，L。

8. 报告格式

报告样品分析结果时，应报告样品中活度超过探测下限的钍的浓度及相应的标准偏差。

9. 质量控制

9.1 显色剂偶氮胂III溶液的使用期不得超过 1 个月，否则会影响钍的测定。

9.2 在分析中，若需要更换试剂或分光光度计需要调整、更换零件时，必须重作工作曲线。

9.3 若水样中碳酸根含量较高，碳酸根与钍形成五碳酸根络钍阴离子 $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{5-}]$ ，从而影响钍的定量沉淀。此时，可在水样中加入过氧化氢，使钍形成溶度积小得多的水合过氧化钍 $(\text{Th}_2\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O})$ 沉淀。

9.4 用硝酸溶解沉淀时，要缓慢加入，硝酸用量以恰好溶解沉淀为宜。

此溶解液在上柱前，一定要离心，防止硅酸盐胶体及其残渣堵塞柱子。

9.5 解吸液在蒸至近干时，应防止通风。

9.6 测量仪器在检定的有效周期内使用。

9.7 10%的样品做平行样。

9.8 每年做 1~2 次加标分析。

七、水中铀分析方法

1. 方法依据

依据《环境样品中微量铀的分析方法》HJ 840-2017 中激光荧光法、固体荧光法（磷酸三丁酯萃取或三正辛基氧膦萃取）、分光光度法（磷酸三丁酯萃取）。

2. 激光荧光法

本方法适用于环境水样（包括地表水、地下水、污染源排放废水）中微量铀的测定。激光荧光法对环境水样品中铀的测量范围为 $2.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{g/L}$ 。

2.1 原理

向液态样品中加入的荧光增强剂与样品中铀酰离子生成一种简单的络合物，在紫外脉冲光源的照射下被激发产生荧光，并且铀含量在一定范围内时，荧光强度与铀含量成正比，通过测量荧光强度，计算获得铀含量。

2.2 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水和蒸馏水。所用酸在没有注明浓度时均指分析纯浓酸。硝酸酸化水均为 $\text{pH}=2$ 的硝酸溶液。在需标明试剂含量时，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 $\rho(\text{U})=1\text{mg/mL}$]；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。

对于微量铀分析方法中使用的试剂应进行铀含量测定，铀含量高于环境水平的试剂不能用于实验过程。

2.2.1 硝酸：质量浓度 65.0%~68.0%。

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

2.2.3 铀荧光增强剂：荧光增强倍数不小于 100 倍。

2.2.4 八氧化三铀（基准或光谱纯，八氧化三铀含量大于 99.97%）。

2.2.5 铀标准贮备溶液： $\rho(\text{U})=1\text{mg/mL}$ 。

2.2.5.1 外购铀标准贮备溶液

购买有标准物质证书的铀标准溶液作为铀标准贮备溶液。

2.2.5.2 配置铀标准贮备溶液

将八氧化三铀放至马福炉中 850℃灼烧 0.5 小时，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（控制温度防止溅出），然后用硝酸酸化水溶解，定量转入 100mL 容量瓶中，用硝酸酸化水稀释至标线。

2.2.6 铀标准中间溶液： $\rho(U)=10.0\mu\text{g}/\text{mL}$

取 1mL 1mg/mL 铀标准贮备溶液，用 pH=2 的硝酸酸化水稀释至 100mL。

2.2.7 铀标准工作溶液： $\rho(U)=0.5\mu\text{g}/\text{mL}$

取 5 mL $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铀标准中间溶液，用 pH=2 的硝酸酸化水稀释至 100 mL。

2.2.8 铀标准工作溶液： $\rho(U)=0.1\mu\text{g}/\text{mL}$

取 1mL $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铀标准中间溶液，用 pH=2 的硝酸酸化水稀释至 100mL。

2.3 仪器设备

2.3.1 铀分析仪：量程范围： $1\times 10^{-11}\sim 2\times 10^{-8}\text{g}/\text{mL}$ ；

检出下限： $\leq 2\times 10^{-11}\text{g}/\text{mL}$ ；

线性： $r\geq 0.995$ 。

2.3.2 微量注射器： $50\mu\text{L}$ ， $100\mu\text{L}$ 。

2.3.3 分析天平：可读性 0.1mg。

2.3.4 石英比色皿： $(1\times 2\times 4)\text{cm}$ 。

2.3.5 马福炉：控温精度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

2.3.6 酸度计。

2.4 样品采集、运输、保存与预处理

2.4.1 样品采集、运输与保存

按照 GB12997、GB12998、GB12999、GB12379 和 HJ/T61 等标

准中的相关规定进行水样的采集和保存。

2.4.2 样品预处理

将水样静置后取上清液为待测样品。如水样有悬浮物，需用孔径 $0.45\mu\text{m}$ 的过滤器除去，以滤液为待测样品。

2.5 分析步骤

2.5.1 线性范围确定

以空白样品，按样品分析步骤操作，测量前按照仪器使用要求，将仪器的光电管负高压调节到合适范围，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，铀含量为横坐标，绘制荧光强度-铀含量标准曲线，确定荧光强度-铀含量线性范围，要求在线性范围内， $r>0.995$ 。计算荧光强度与铀含量标准比值 B 。

实际样品采用标准加入法进行测量，应当在线性范围内进行。

不要求每次测定时都重新确定线性范围，但如果仪器光电管负高压调整等指标变化或者铀荧光增强剂等试剂更换，以及荧光强度测定值在原确定的线性范围边界时，应当重新确定线性范围。

2.5.2 样品测定

按照仪器操作规程开机并至仪器稳定，检查确认仪器的光电管负高压等指标与确定线性范围时的状态相同。

取 5mL 待测样品溶液于石英比色皿内，置于微量铀分析仪测量室内，测定并记录读数 N_0 。

向样品内加入 0.5mL 铀荧光增强剂，充分混匀，注意观察，如产

生沉淀，则该样品报废（注意：应将被测样品稀释或进行其他方法处理，直至无沉淀产生，方可进入测量步骤）。

测定荧光强度为 N_1 。

再向样品内加 $50\mu\text{L}$ $0.1\mu\text{g/mL}$ 铀标准工作溶液（铀含量较高时，加入 $50\mu\text{L}$ $0.5\mu\text{g/mL}$ 铀标准溶液），充分混匀，测定荧光强度为 N_2 。

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

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。

2.6 结果的表示

2.6.1 铀含量的计算

铀含量按式（1）计算：

$$c = \frac{(N_1-N_0)c_1V_1K}{(N_2-N_1)V_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

c ——水样中铀的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

N_0 ——样品为铀加荧光增强剂前测得的荧光强度；

N_1 ——加铀荧光增强剂后样品测得的荧光强度；

N_2 ——样品加铀标准工作溶液后测得的荧光强度；

c_1 ——荧光强度 N_2 时加入铀标准工作溶液的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

V_1 ——荧光强度 N_2 时加入铀标准工作溶液的体积， mL ；

V_0 ——分析用水样的体积， mL ；

K——水样稀释倍数。

2.6.2 报告格式

报告样品分析结果时，应报告样品中活度超过探测下限的铀的浓度及相应的标准偏差。

3. 固体荧光法

本方法适用于环境水样（包括地表水、地下水、污染源排放废水）中微量铀的测定。测定范围为 $0.05 \sim 100 \mu\text{g/L}$ ；回收率大于 90%；相对标准偏差优于 $\pm 20\%$ 。

3.1 原理

在硝酸介质中，铀酰离子与硫氰酸根生成的络合物被磷酸三丁酯定量萃取后，经铀试剂 III 反萃取后，以固体荧光法测定铀或在硝酸介质中，铀酰离子被三正辛基氧磷定量萃取分离后，以固体荧光法测定铀。

3.2 试剂

试剂要求及含量表示方法同 2.2。

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

同 2.2.5.2。

3.2.2 铀标准系列工作溶液（临用时配制）

用硝酸酸化水将 $\rho(\text{U})=1.00\text{mg/mL}$ 铀标准贮备溶液逐级稀释成不同浓度的铀标准溶液。

$I (1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00) \times 10^{-6} \text{g/mL};$

II (1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00) $\times 10^{-7}$ g/mL;

III (1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00) $\times 10^{-8}$ g/mL;

IV (1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00) $\times 10^{-9}$ g/mL。

3.2.3 碳酸钠溶液: $\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)=50\text{mg/mL}$

称取 50g 无水碳酸钠, 用水溶解, 稀释至 1000mL。

3.2.4 硫氰酸钾溶液: $c(\text{KSCN})=6\text{mol/L}$

称取 291g 硫氰酸钾 (KSCN), 用水溶解, 稀释至 500mL。

3.2.5 酒石酸溶液: $c(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=2\text{mol/L}$

称取 150 g 酒石酸, 用水溶解, 稀释至 500mL。

3.2.6 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 质量浓度 25%~28%。

3.2.7 乙二胺四乙酸二钠溶液: $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8)=75\text{mg/mL}$

称取 7.5g 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 简称 EDTA 二钠), 加少量水, 滴加氨水使之完全溶解后, 用水稀释至 100mL。

3.2.8 硝酸铵溶液: $\rho(\text{NH}_4\text{NO}_3)=400\text{mg/mL}$

称取 400g 硝酸铵, 用水溶解, 稀释至 1000mL。

3.2.9 偶氮胂III溶液: $\rho(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{S}_2\text{As}_2)=0.02\text{g/L}$

称取 0.1000g 偶氮胂III, 用 pH 为 2 的硝酸酸化水溶解后, 转入 100mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 此溶液浓度为 0.1%。取 10.0mL 该溶液于 500mL 容量瓶中, 用 pH 为 2 的硝酸酸化水稀释至刻度。

3.2.10 二甲苯。

3.2.11 环己烷。

3.2.12 磷酸三丁酯。

3.2.13 三正辛基氧磷。

3.2.14 1, 2-环己二胺四乙酸。

3.2.15 氟化钠，优级纯。

3.2.16 氟化锂。

3.2.17 氢氧化钠。

3.2.18 氢氧化钠溶液： $\psi(\text{NaOH})=20\%$ 。

3.2.19 硝酸：质量浓度 $65.0\%\sim 68.0\%$ 。

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

3.2.21 磷酸三丁酯-二甲苯溶液：

$\psi[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}/\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2]=20\%$

取一定体积的磷酸三丁酯 $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}]$ ，用等体积的 50mg/mL 的碳酸钠溶液洗涤 2~3 次，再用水洗至中性。取洗涤过的磷酸三丁酯与二甲苯 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2]$ 按体积比 1:4 混匀。

3.2.22 混合溶剂，将 98 份氟化钠粉末与 2 份氟化锂粉末均匀混合。

3.2.23 三正辛基氧磷-环己烷溶液

称取 19.33g 三正辛基氧磷，溶于环己烷中，并稀释至 500mL 。

3.2.24 混合掩蔽剂溶液

(1) 1, 2-环己二胺四乙酸（简称 CyDTA）溶液： $\rho(\text{CyDTA})=60\text{mg/mL}$ ，称取 30g CyDTA，放入 500mL 烧杯中，加水 100mL ，滴加 20% 氢氧化钠溶液至其完全溶解。然后，用 1mol/L 硝酸或氢氧化

钠溶液调至中性，再用水稀释至 500mL；

(2) 氟化钠溶液： $\rho(\text{NaF})=30\text{mg/mL}$

称取 15 g 氟化钠，用水溶解，稀释至 500mL；

(3) 取等体积的 1, 2-环己二胺四乙酸溶液 (1) 和氟化钠溶液

(2) 混匀，即成混合掩蔽剂溶液。

3.3 仪器设备

3.3.1 光电荧光光度计：具有激发波长范围 320~370nm；测定范围 $5\times 10^{-9}\sim 1\times 10^{-5}\text{g}$ 铀/珠。

3.3.2 酒精喷灯或液化石油气灯：温度可达到 1100℃。

3.3.3 铂丝环：将直径为 0.5mm 的铂丝一端熔入玻璃棒，另一端绕成内径为 3mm 的圆环。

3.3.4 铂皿：内径 10mm，深 2mm。

3.3.5 氟化钠压片器；

3.3.6 马福炉：控温精度 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。

3.4 样品采集、运输、保存与预处理

3.4.1 样品采集、运输与保存

同 2.4.1。

3.4.2 样品预处理

同 2.4.2。

3.5 步骤

3.5.1 标准曲线绘制

将氟化钠或混合熔剂分别和 3.2.2 中所配制的铀标准溶液烧制熔珠或熔片，其操作方法见附录 A。烧制熔珠的条件为：火焰（氧化焰）温度 980~1050℃，全熔后持续 20~30 秒，退火 5~10 秒，冷却 15 分钟后，在光电荧光光度计上测定其荧光强度。用荧光强度与对应的铀浓度作图，绘制成四条不同量级的标准曲线。

3.5.2 样品分析

3.5.2.1 磷酸三丁酯萃取-铀试剂III反萃取

取 100mL（视铀含量而定）水样放入 150mL 分液漏斗中，依次加入 2mL 硫氰酸钾溶液、2mL 酒石酸溶液、6mL 乙二胺四乙酸二钠溶液（含氟较高的水样，可再加 1mL 饱和硝酸铝溶液，以消除氟的干扰），每加入一种试剂均应摇匀。用 1:1 硝酸或 1:1 氢氧化铵溶液调节 pH 为 2~3（精密 pH 试纸指示），加入 5mL 磷酸三丁酯-二甲苯溶液，充分振荡 5 分钟，静置分层后，弃去水相。用 5mL 硝酸铵溶液洗涤有机相二次，每次振荡 2 分钟，弃去水相。加 1mL 偶氮胂 III 溶液，振荡 3 分钟，静置分层后，将下层水相全部或定量分取部分与氟化钠或混合熔剂烧制熔珠或熔片。以下操作同 3.5.1。

3.5.2.2 三正辛基氧膦萃取

取 100mL（视铀含量而定）水样放入 150mL 分液漏斗内，加入 7mL 硝酸和 0.5mL 混合掩蔽剂溶液，摇匀，加入 1mL 三正辛基氧膦-环己烷溶液。充分振荡 5 分钟，静置分层后，弃去水相，定量分取有机相部分与氟化钠或混合熔剂烧制熔珠或熔片，以下操作同 3.5.1。

3.6 结果的表示

3.6.1 铀含量的计算

铀含量按式 (2) 计算:

$$c = \frac{(A-A_0) V_1}{V_0 \cdot V_2 \cdot R} \quad (2)$$

式中:

c ——水样中铀的浓度, $\mu\text{g/L}$;

A ——从标准曲线上查得样品熔珠或熔片的铀量, μg ;

A_0 ——方法空白铀量, μg ;

V_1 ——反萃取 (或萃取) 液总体积, mL ;

V_2 ——用于测定的反萃取 (或萃取) 液体积, mL ;

V_0 ——分析用水样体积, L ;

R ——全程回收率, %。

3.6.2 报告格式

报告样品分析结果时, 应报告样品中活度超过探测下限的铀的浓度及相应的标准偏差。

4. 分光光度法

本方法适用于污染源排放废水中微量铀的测定。测定范围为 $2 \sim 100 \mu\text{g/L}$; 相对标准偏差优于 $\pm 10\%$; 全程回收率大于 90% 。

4.1 原理

在硝酸介质中, 铀酰离子与硫氰酸根生成的络合物被磷酸三丁酯定量萃取后, 经铀试剂III反萃取, 以分光光度法测定铀。

4.2 试剂

试剂要求及含量表示方法同 2.2。

4.2.1 铀标准贮备溶液： $\rho(\text{U})=1\text{mg/mL}$

同 2.2.5。

4.2.2 铀标准中间溶液： $\rho(\text{U})=10\mu\text{g/mL}$

同 2.2.6。

4.2.3 磷酸三丁酯-煤油溶液： $\psi[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}]=20\%$

取 20mL 磷酸三丁酯（已纯化过的）与 80mL 氢化煤油混匀。

4.2.4 硫氰酸钾溶液： $c(\text{KSCN})=6\text{mol/L}$

同 3.2.4。

4.2.5 酒石酸溶液： $c(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=2\text{mol/L}$

同 3.2.5。

4.2.6 乙二胺四乙酸二钠溶液： $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8)=75\text{mg/mL}$

同 3.2.7。

4.2.7 硝酸铵溶液： $\rho(\text{NH}_4\text{NO}_3)=400\text{mg/mL}$

同 3.2.8。

4.2.8 碳酸钠溶液： $\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)=50\text{mg/mL}$

同 3.2.3。

4.2.9 偶氮胂III溶液： $\rho(\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{S}_2\text{As}_2)=0.02\text{g/L}$

同 3.2.9。

4.3 仪器设备

4.3.1 分光光度计;

4.3.2 电动离心机;

4.3.3 酸度计。

4.4 样品采集、运输、保存与预处理

4.4.1 样品采集、运输与保存

同 2.4.1。

4.4.2 样品预处理

同 2.4.2。

4.5 步骤

4.5.1 工作曲线绘制

在 7 个 150mL 分液漏斗内, 分别加入 0、1、2、4、6、8、10 μ g 铀标准溶液用水加至 100mL, 摇匀。依次加入 2mL 硫氰酸钾溶液、2mL 酒石酸溶液、6mL 乙二胺四乙酸二钠溶液, 每加入一种试剂均应摇匀。用 1:1 硝酸或 1:1 氢氧化铵溶液调节 pH 为 2~3 (精密 pH 试纸指示)。加入 10mL 磷酸三丁酯-煤油溶液, 充分摇荡 5 分钟, 静置分层后弃去水相。用 5mL 硝酸铵溶液洗涤有机相二次, 每次振荡 2 分钟, 弃尽洗涤液, 加入 10mL 偶氮胂III溶液, 振荡 2 分钟, 静置分层后, 将水相转入 10mL 离心试管内, 离心 3 分钟, 移入 3cm 比色皿内, 于 655nm 波长处, 以试剂空白作参比, 测定吸光度, 并绘制工作曲线。

4.5.2 样品分析

取 100mL 水样（视铀含量而定）于 150mL 分液漏斗内，以下操作按 4.5.1 进行。

如果水样中含有机物较多，应将水样蒸干，反复用硝酸和过氧化氢处理，蒸干，直至残渣变白为止。最后，用 100mL pH=2 的硝酸酸化水溶解残渣，并转入 150mL 分液漏斗中，以下操作同 4.5.1。

4.6 结果的表示

4.6.1 铀含量的计算

铀含量按式（3）计算：

$$c = \frac{A}{V} \quad (3)$$

式中：

c——水样中铀的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

A——由工作曲线上查得铀量， μg ；

V——分析用水样体积，L。

4.6.2 报告格式

报告样品分析结果时，应报告样品中活度超过探测下限的铀的浓度及相应的标准偏差。

附录 A

使用本方法的注意事项

(参考件)

A1 固体荧光法中, 烧制熔珠的方式可酌情选择下列方式中任意一种:

a) 将 $80\pm 5\text{mg}$ 氟化钠用压片器压制成片, 取 0.050mL 含铀溶液滴在片上烧制熔珠;

b) 用 $80\pm 5\text{mg}$ 氟化钠与含铀溶液蒸至近干, 拌成滚球样的团, 再烧制熔珠;

c) 取 0.1mL 含铀溶液滴入加有 100mg $98\%\text{NaF}-2\%\text{LiF}$ 混合熔剂的铂坩埚内, 于烘箱内 105°C 温度下烘干, 转入马福炉内, 在 900°C 温度下熔融 5 分钟, 制取熔片, 取出冷至室温后, 测量其荧光强度。

不管采用何种方式, 每种样品均需烧制 3 个熔珠或熔片, 而且分析样品烧制熔珠或熔片的方式必须与标准曲线烧制熔珠或熔片的方式一致。

标准曲线必须进行直线回归处理, 并定期 (最多不得超过三个月) 进行校正。在分析中, 更换制作标准曲线时所用的任何试剂或光电荧光光度计进行调整、更换零件等, 都必须重作标准曲线。测定样品时, 必须同时作空白试验和回收试验。

烧制熔珠的熔剂也可采用 $98\%\text{NaF}$ 和 $2\%\text{LiF}$ 的混合熔剂。

A2 固体荧光法中, 当样品铀含量大于 $0.1\mu\text{g/L}$ 时, 可用 1.00mL $\psi(\text{TBP})=20\%$ 的磷酸三丁酯-二甲苯溶液萃取后, 直接取 0.050mL $\psi(\text{TBP})=20\%$ 的磷酸三丁酯-二甲苯溶液滴在氟化钠片上烧制熔珠。

A3 固体荧光法中，磷酸三丁酯的稀释剂可用煤油、甲苯、二甲苯中任意一种。

A4 固体荧光法和分光光度法中，用 $\rho(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 400\text{mg/mL}$ 的硝酸铵溶液洗涤有机相时，如含铁量太高，不易洗至无色，可采用 $\rho(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 400\text{mg/mL}$ 硝酸铵加 5%抗坏血酸的混合溶液洗涤。

八、固体样品中 ^{238}U 、 ^{226}Ra 和 ^{232}Th 的 γ 能谱分析

1. 方法依据

《土壤中放射性核素的 γ 能谱分析方法》GB/T 11743-2013

《高纯锗 γ 能谱通用方法》GB/T 11713-2015

2. 原理

γ 射线与 HPGe 晶体中原子相互作用产生的电子-空穴对，在高电压下被收集，经前置放大器放大，输出一个脉冲信号，再经主放大器使脉冲成形（信噪比最佳），形成幅度与吸收能量成正比的脉冲；再经脉冲幅度分析器 MCA 及模数转换器 ADC，最后送入计算机由相关软件处理，形成 γ 能谱。应用计算机解谱程序给出天然放射性核素的放射性活度。

本方法的探测下限约为： $5 \times 10^{-1} \text{Bq/kg}$ （干）（ ^{137}Cs ）。

3. 仪器装置

3.1 γ 谱仪

3.1.1 探测器

应根据 γ 射线能量范围采用不同材料和不同类型的半导体探测器。测量固体样品可优先采用单开端同轴高纯锗探测器，其对 ^{60}Co 1332.5keV γ 射线的能量分辨率（FWHM）应优于 2.5keV。

3.1.2 屏蔽

探测器装置应置于等效铅当量不小于 10cm 的金属屏蔽室中，屏蔽室内壁距晶体表面的距离大于 13cm，在铅室的内表面应有原子序

数逐渐递减的多层内屏蔽材料，内屏蔽从外向里依次衬有厚度 $\geq 1.6\text{mm}$ 的镭或锡、 $\geq 0.4\text{mm}$ 的铜、 1.6mm 的镭及 $2\sim 3\text{mm}$ 厚的有机玻璃等组成。屏蔽室应有便于取、放样品的门或窗。

3.1.3 高压电源

应有保证探测器稳定工作的高压电源，其相对纹波电压不大于 $\pm 0.01\%$ ，对半导体探测器高压应在 $0\sim \pm 5\text{kV}$ ， $1\sim 100\mu\text{A}$ 范围内连续可调，不能有间断点。

3.1.4 谱放大器

应有与前置放大器及脉冲高度分析器匹配的具有波形调节的放大器。

3.1.5 脉冲高度分析器

高纯锗 γ 能谱仪道数应不少于 8192 道。

3.1.6 计算机系统

要求与整套谱仪系统硬件相匹配，并已安装适合整套谱仪系统的获谱、解谱软件，以及配套输出终端，如打印机等。

3.2 测量容器

根据样品的多少及探测器的形状、大小选用不同尺寸及形状样品盒，如：容器底部直径等于或小于探测器直径的圆柱型样品盒或与探测器尺寸相匹配的环形样品盒。容器应选用天然放射性核素含量低、无人工放射性污染的材料制成，如 ABS（丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物）树脂或聚乙烯。

4. γ 谱仪的刻度

4.1 能量刻度

4.1.1 用已知核素的刻度源刻度 γ 能谱系统

能量刻度范围应从 40keV $\sim$ 2000keV。适于能量刻度的单能或多能核素参加附录 A。能量刻度至少包括四个能量均匀分布在所需刻度能区的刻度点。记录刻度源的特征 γ 射线能量和相应全能峰峰位道址，可在直角坐标纸上作图或对数据作最小二乘直线或抛物线拟合。高纯锗 γ 能谱仪的能量非线性绝对值不应超过 0.5%。

4.1.2 能量和道址关系的变化

若能量刻度曲线的斜率和截距的变化绝对值不超过 0.5%，可利用已有的刻度数据，否则应重新刻度。 γ 能谱仪的稳定性越好，能量刻度变化的可能性就越小。

4.2 效率刻度

4.2.1 效率刻度体标准源

对于一般固体样品测量用铀、镭、钍的体标准源进行效率刻度。用作效率刻度的标准源其几何形状要与被测样品相同，基质密度和有效原子序数要尽量与被测样品相近。

4.2.2 效率刻度曲线

当级联和跨越效应可忽略， γ 射线全吸收峰探测效率是 γ 射线能量的函数。求出若干个不同能量单能 γ 射线的全能峰探测效率后可在坐标纸上作出探测效率与 γ 射线能量的关系曲线（效率曲线）或用

计算机对实验点作加权最小二乘法曲线拟合求效率曲线。在 40keV~2000keV 范围内用 n 次对数多项式拟合可达到满意的效果。表达式如式 (1):

$$\ln \varepsilon = \sum_{i=0}^{n-1} a_i (\ln E_\gamma)^i \quad (1)$$

式中:

ε ——实验 γ 射线全吸收峰效率值;

a_i ——拟合常数;

E_γ ——相应的 γ 射线能量, keV。

效率刻度的相对标准不确定度应小于 $\pm 5\%$ 。

5. 体标准源制备

5.1 体标准源要求

γ 能谱效率刻度用的体标准源应满足均匀性好、核素含量准确、稳定、密封等要求,既可以用模拟基质加特定核素的标准溶液或标准矿粉均匀混合后制成,也可以用国家一级标准物质如纯铀粉末源、铀镭平衡粉末源、钍粉末源、 ^{40}K 粉末源或其他含铀钍镭钾的标准物质制成。由于伴生放射性矿种类繁多,成分差异大,若没有相应的伴生矿标准物质,可采用已知活度的普通土壤或岩石标准物质制备的体标准源,前提是必须保持标准源的几何形状与被测样品一致。

5.2 模拟基质

选用放射性本底低,容易均匀混合,与待测样品密度相近的物质作为模拟基质。对于填充密度在 $0.8\text{g/cm}^3 \sim 1.6\text{g/cm}^3$ 的固体样品的体

标准源以一定比例的氧化铝和二氧化硅作为模拟基质。

5.3 体标准源活度

体标准源的活度要适中，一般为被测样品的 10~30 倍，具体倍数根据样品量的多少及强弱而定。

5.4 体标准源密封

制备好的铀、镭体标准源应放入样品盒中密封 3~4 周，使铀、镭及其短寿命子体达到平衡后再使用。

5.5 体标准源的不确定度

体标准源的总不确定度应在 5% 以内。

6. 样品的制备

剔除杂草、碎石等异物的固体样品经 105℃ 烘干至恒重，压碎过筛（40~60 目）称重后装入与刻度 γ 能谱仪的体标准源相一致的样品盒中，密封，放置 3~4 周后测量。

7. 测量

7.1 测量的前期准备

7.1.1 测量前仪器需预热 8 小时以上。

7.1.2 仪器使用不间断电源供电，保证电压在 $220V \pm 10\%$ 以内。

7.1.3 检查待测样品密封性并表面去污 2~3 次。

7.2 本底测量

应测量模拟基质本底谱和空样品盒本底谱，在求体标准源全能峰净面积时，应将体标准源全能峰计数减去相应模拟基质本底计数，

固体样品的全能峰计数应扣除相应空样品盒本底计数。

7.3 体标准源测量

测量体标准源时，其相对探测器的位置应与测量固体样品时相同。

7.4 测量时间及测量计数不确定度

测量时间根据被测标准源或样品的强弱而定。体标准源的测量计数统计误差应小于 5%，固体样品中放射性核素活度的扩展不确定度（包含因子为 1）应满足：铀小于 20%，镭、钍小于 10%。

8. γ 能谱分析方法

8.1 相对比较法

8.1.1 方法描述

相对比较法适用于有待测核素体标准源可利用情况下样品中放射性核素活度浓度的分析。

利用多种计算机解谱方法如：总峰面积法、函数拟合法、逐道最小二乘拟合法等，计算出体标准源和样品谱中各特征峰的全能峰净面积，标准源中的 j 种核素的第 i 个特征峰的刻度系数 C_{ji} 见式 (2)。

$$C_{ji} = \frac{A_j}{Net_{ji}} \quad (2)$$

式中：

C_{ji} ——第 j 种核素在第 i 个特征峰处的刻度系数，Bq/(计数/s)；

A_j ——体标准源中第 j 种核素的活度，Bq；

Net_{ji} ——体标准源中第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰净面积

计数率，计数/s。

被测样品的第 j 种核素的比活度见式 (3)：

$$Q_j = \frac{C_{ji}(A_{ji} - A_{jib})}{W \cdot D_j} \quad (3)$$

式中：

Q_j ——被测样品第 j 种核素的活度浓度，Bq/kg；

A_{ji} ——被测样品第 j 种核素的第 i 个特征峰的全能峰净面积计数率，计数/s；

A_{jib} ——与 A_{ji} 相对应的特征峰本底净面积计数率，计数/s；

W ——被测样品的净重，kg；

D_j ——第 j 种核素校正到采样时的衰变校正系数。

8.1.2 全能峰面积确定

确定样品谱、刻度源谱中各特征峰的面积采用全能峰面积法。求刻度源全能峰净面积时，应将刻度源全能峰计数减去相应模拟基质本底计数；求样品谱中全能峰净面积时，应扣除相应空样品盒本底计数。

8.2 效率曲线法

效率曲线法适用于已有效率刻度曲线可利用求被测样品中放射性核素的活度浓度。

根据效率刻度后的效率曲线或效率曲线的拟合函数求出某特定能量 γ 射线所对应的效率值 η_i ，被测样品中第 j 种核素的活度浓度 Q_j 见式 (4)：

$$Q_j = \frac{A_{ji} - A_{jib}}{P_{ji} \times \eta_i \times D_j \times W} \quad (4)$$

式中：

η_i ——第 i 个 γ 射线全吸收峰所对应的效率值；

P_{ji} ——第 j 种核素发射第 i 个 γ 射线的发射概率。常用的 γ 射线发射概率大于 1% 的天然放射性核素参见附录 B。

A_{ji} 、 A_{jib} 、 W 和 D_j 的意义同 8.1 所述。

8.3 γ 能谱分析的逆矩阵法

8.3.1 适用条件

逆矩阵法主要用于样品中核素成分已知而能谱又部分重叠的情况。

8.3.2 特征道区选择原则

逆矩阵法应先确定响应矩阵。确定响应矩阵的体标准源应包括待测样品中的全部待求核素，且与待测样品有相同的几何和相近的机体组成，不同核素所选特征道区不得重合。特征道区选择原则为：

(1) 对于发射多种能量 γ 射线的核素，特征峰道区应选择发射概率最大的 γ 射线全能峰道区；

(2) 若几种能量的 γ 射线的发射概率接近，应选择其他核素 γ 射线的康普顿贡献少、能量高的 γ 射线特征峰道区；

(3) 如果两种核素发射概率最大的 γ 射线特征峰道区重叠，那么其中一种核素就只能取其次要的 γ 射线作为特征峰；

(4) 特征道区宽度的选取是使多道分析器的漂移效应以及相邻

峰的重叠保持最小。

8.3.3 适用的特征峰道区

用逆矩阵求解固体样品中放射性核素的活度浓度，各核素选用的特征峰道区可为 63.3keV (N 型探头)、92.6keV (^{238}U)、352keV 或 609.4keV (^{226}Ra)、238.6keV 或 583.1 keV 或 911.1keV (^{232}Th)、1460.8 keV (^{40}K) 和 661.6 keV (^{137}Cs)。

8.3.4 计算方法

当求得多种核素混合样品的 γ 谱中某一特征道区的净计数率后，样品中的 j 种核素的活度浓度 Q_j 见式 (5)：

$$Q_j = \frac{1}{W \cdot D_j} \cdot X_j = \frac{1}{W \cdot D_j} \sum_{i=1}^m a_{ij}^{-1} \cdot C_i \quad j=1, 2, \dots, m \quad (5)$$

式中：

a_{ij} ——第 j 种核素对第 i 个特征道区的响应系数；

C_i ——混合样品 γ 谱在第 i 个特征道区上的计数率，计数/s；

X_j ——样品中第 j 种核素的活度，Bq；

W 、 D_j 的意义同 8.1 所述。

详细的计算方法参见附录 C。

8.4 干扰和影响因素

8.4.1 γ 射线能谱相近的干扰

当两种或两种以上核素发射的 γ 射线能量相近，全能峰重叠或不能完全分开时，彼此形成干扰；在核素的活度相差很大或能量高的核素在活度上占优势时，对活度较小、能量较低的核素的分析也带来

干扰。数据处理时应尽量避免利用重峰进行计算以减少由此产生的附加分析不确定度。如：铀系的主要 γ 射线是 ^{234}Th 的 92.6keV，钍系有一个 93.4keV 的 X 射线，当被测样品钍核素含量高时，93.4keV 的 X 射线峰将对铀系的 92.6keV 的峰产生严重干扰。

8.4.2 曲线基底和斜坡基底干扰

复杂 γ 能谱中，曲线基底和斜坡基底对位于其上的全能峰分析构成干扰。只要有其他替代全能峰，就不应利用这类全能峰。

8.4.3 级联加和干扰

级联 γ 射线在探测器中产生级联加和现象，增加样品（或刻度源）到探测器的距离可减少级联加和的影响。

8.4.4 全谱计数率限制

应将全谱计数率限制到小于 2000 计数/s，使随机加和损失降到 1% 以下。

8.4.5 密度差异

应使效率刻度源的密度与被分析样品的密度相同或尽量接近，以避免或减少密度差异的影响。

若待测样品组分密度大，且没有与其组分相近的标准物质作效率刻度标准源，由于低能端自吸收的影响将导致测量结果偏低，应避免选用低能部分（<200keV）的特征峰参与计算， ^{238}U 的测定选择与其平衡的呈放射性平衡的第二代子体— $^{234\text{m}}\text{Pa}$ 发射的特征 γ 射线，1001keV； ^{232}Th 的测定可以选择与其呈放射性平衡的子体— ^{208}Tl 和

^{228}Ac 发射的特征 γ 射线, 583.1keV 和 911.1keV 等; ^{226}Ra 的测定可以选择与其呈放射性平衡的子体— ^{214}Pb 和 ^{214}Bi 发射的特征 γ 射线, 如 295.2keV、352.0keV、609.4keV、1120.4keV、1764.7keV 等。

8.5 核素识别

根据 γ 能谱中谱线的能量、各谱线的相对关系、核素的特征能量和其他参数以及参考样品的性质等识别核素。

9. 报告

9.1 报告格式

报告固体样品分析结果时应报告样品中活度超过探测下限的 ^{238}U 、 ^{226}Ra 和 ^{232}Th 等所有核素的活度浓度及相应的不确定度。

9.2 计数不确定度

由统计计数引起的不确定度 μ 见式 (6):

$$\mu = \sqrt{\frac{N_s}{t_s^2} + \frac{N_b}{t_b^2}} \quad (6)$$

式中:

N_s ——全能峰净面积计数;

N_b ——相应全能峰的本底净面积计数;

t_s ——样品测量时间, s;

t_b ——本底测量时间, s。

9.3 扩展不确定度

测量结果的扩展不确定度包括: A 类不确定度 (μ_A), 由 μ 贡献; B 类不确定度 (μ_B), 主要由刻度源的不确定度贡献。扩展不确定度

U 由式 (7) 计算:

$$U = k\sqrt{\mu_A^2 + \mu_B^2} \quad (7)$$

式中:

k——包含因子, 一般取 1。

9.4 低于仪器测量探测下限的报告

在报告低活度固体样品分析结果时, 常遇到低于仪器探测下限的情况, 在这种情况下, 只需要把结果表示为“小于探测下限”。探测下限的计算方法参见附 D。

10. 质量控制

10.1 应尽量使被测样品源与刻度仪器所用体标准源的基体组成、密度、形状、质量等保持一致。

10.2 测量前应了解被测样品的来源, 了解样品的组成成分, 若被测样品为高密度伴生放射性矿, 则选择能量为 200keV 之后的特征峰进行数据处理; 若有相应的标准物质, 也可采用标准物质进行相对比较法计算。

10.3 试样的每个分析批次, 均应插入标准物质、重复试样, 并定期进行本底测量。

10.4 取 10% 的样品做平行样。

10.5 ^{238}U 的测定是以测定其子体 ^{234}Th 的活度来测定的, ^{234}Th 的半衰期为 24.1 天。现场采取样品应为堆置了半年、至少 3 月 (约为 ^{234}Th 的 4 个半衰期) 的老样品。如果所采样品为新加工或处理的样品, 按

上文所述将样品放置 3~4 周后的测量将会因母子尚未平衡而使 ^{238}U 测量结果偏低，因此，应选择一定数量的样品密封放置 3 个月后再次测量，然后用其测量结果修正放置 3~4 周的样品测量结果。也可根据 ^{238}U 和 ^{235}U 的同位素丰度比，借助封样 3~4 周后的 ^{235}U 测定结果推算 ^{238}U 的活度。

10.6 ^{232}Th 的 γ 谱测定是已知与其子体 ^{228}Ra 平衡条件下的测定，如果 ^{232}Th 与 ^{228}Ra 不处于平衡，则应采用化学分析法测定天然钍。

10.7 选用能溯源到国家计量基准的标准放射性物质和 IAEA 建议使用的核参数，建立本实验室标准源和核参数。

10.8 仪器效率每三年至少刻度一次。但每次调试或修理后重新刻度。

10.9 每个样品测量时进行能量刻度检查。

10.10 每次开机检查能量分辨率一次。

10.11 参加权威单位组织的比对。

10.12 参加实验室间的互检和比对。

10.13 测量过程中发现异常情况及时采取关机等紧急措施并报告。

附录 A

(资料性附录)

表 A.1 能量刻度用单能和多能核素

核素	半衰期	γ 射线能量 (KeV)	γ 射线发射概率 (%)
^{210}Pb	22.3a	46.50	4.250
^{241}Am	432.6a	59.54	35.780
^{109}Cd	461.4d	88.03	3.626
^{57}Co	271.80d	122.10	85.510
^{141}Ce	32.508d	145.40	48.290
^{51}Cr	27.703d	320.10	9.870
^{137}Cs	30.018a	661.70	84.990
^{54}Mn	312.13d	834.84	99.975
^{22}Na	2.6027a	1274.54	99.940
^{88}Y	106.626d	898.00	93.900
		1836.10	99.32
^{60}Co	5.271a	1173.20	99.850
		1332.50	99.983
^{152}Eu	13.522a	121.80	28.410
		344.30	26.590
		964.10	14.500
		1112.10	13.410
		1408.00	20.850

附录 B

(资料性附录)

表 B.1 常用的 γ 射线发射概率大于 1% 的天然放射性核素表

核素	能量 (keV)	发射概率 (%)	半衰期	产生方式
^{234}Th	63.3	4.8 (7)	L	^{238}U 衰变
^{235}U	143.8	10.96 (14)	703.8 (5) E6a	天然衰变
^{235}U	185.7	57.20 (8)	703.8 (5) E6a	天然衰变
^{226}Ra	186.2	3.53 (21)	1600 (7) a	天然衰变
^{212}Pb	238.6	43.60 (3)	L	^{232}Th 衰变
^{224}Ra	241.0	4.12 (4)	L	^{232}Th 衰变
^{208}Tl	277.4	6.60 (3)	L	^{232}Th 衰变
^{214}Pb	295.2	19.30 (2)	L	^{238}U 衰变
^{212}Pb	300.1	3.18 (13)	L	^{232}Th 衰变
^{228}Ac	338.3	11.30 (3)	L	^{232}Th 衰变
^{214}Pb	351.9	37.60 (4)	L	^{238}U 衰变
^{208}Tl	583.2	85.00 (3)	L	^{232}Th 衰变
^{214}Bi	609.3	46.10 (15)	L	^{238}U 衰变
^{212}Bi	727.3	6.74 (12)	L	^{232}Th 衰变
^{208}Tl	860.6	12.50 (1)	L	^{232}Th 衰变
^{228}Ac	911.2	26.60 (7)	L	^{232}Th 衰变
^{228}Ac	969.0	16.20 (4)	L	^{232}Th 衰变
^{214}Bi	1120.3	15.10 (2)	L	^{238}U 衰变
^{40}K	1460.8	10.66 (13)	1.265 (13) E9a	天然衰变
^{212}Bi	1620.7	1.51 (3)	L	^{232}Th 衰变
^{214}Bi	1764.5	15.40 (2)	L	^{238}U 衰变

注：圆括号中数值为前面相应数据的不确定度，其不确定度值参照圆括号前数值按照最后一位小数点对齐原则给出，如：4.8 (7) 表示 4.8 (7) 数；L 表示该核素的半衰期取其母体核素的半衰期；当由能量为 583.2keV 的 ^{208}Tl 来计算母体 ^{232}Th 活度时，应将其发射概率乘以 0.36。

附录 C

(资料性附录)

γ 能谱分析中的逆矩阵法

在多种核素混合样品的 γ 能谱中, 某一能峰特征道区的计数率除了该峰所对应的核素的贡献外, 还叠加了发射更高能量 γ 射线核素的 γ 辐射的康普顿贡献, 以及能量接近的其他同位素 γ 射线的光电峰贡献, 因此混合 γ 辐射体的 γ 能谱扣除空样品盒本底后, 某一能峰道区的计数率应是各核素在该道区贡献的总和, 见式 (C.1)。

$$C_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} X_j \quad (\text{C.1})$$

式中:

j ——混合样品中核素的序号;

i ——特征道区序号;

m ——混合样品所包含的全部核素种数;

C_i ——混合样品 γ 能谱在第 i 个特征峰道区上的计数率, 计数/s;

X_j ——样品中第 j 种核素的未知活度;

a_{ij} ——第 i 个特征峰道区对第 j 种核素的响应系数, 见式 (C.2)。

$$a_{ij} = \frac{\text{Net}_{ji}}{A_j} \quad (\text{C.2})$$

式中:

Net_{ji} ——第 j 种核素标准谱在第 i 特征道区上的计数率, 计数/s;

A_j ——第 j 种同位素标准源的放射性活度, Bq。

由式 (C.1), 样品中第 j 种核素的活度 X_j 可用 (C.3) 计算:

$$X_j = \sum_{i=1}^m a_{ij}^{-1} C_j \quad (C.3)$$

由实验可测定响应矩阵 a_{ij} ，从而求得逆矩阵 a_{ij}^{-1} ，因此只需测得样品各个相应的特征道区的计数率就可计算出各种核素的活度。当固体样品中含有且仅含有天然放射性核素和 ^{137}Cs 时，通过 5 个特征峰道区的逆矩阵程序可同时求出固体样品中 ^{238}U 、 ^{232}Th 、 ^{226}Ra 、 ^{40}K 和 ^{137}Cs 的活度。

附录 D

(资料性附录)

γ 能谱测量的探测下限

探测下限 (LLD) 可近似表示为式 (D.1):

$$LLD \cong (K_{\alpha} + K_{\beta})\sigma \quad (D.1)$$

式中:

K_{α} ——与预选的错误判断放射性存在的风险几率 (α) 相应的标准正态变量的上限百分位数值;

K_{β} ——与探测放射性存在的预选置信度 ($1-\beta$) 相应的值;

σ ——净样品放射性的标准偏差。

如果 α 和 β 值在同一水平上, 则 $K_{\alpha} = K_{\beta} = K$, 见式 (D.2):

$$LLD \cong 2K\sigma \quad (D.2)$$

若总样品放射性与本底接近, 则可进一步简化, 见式 (D.3):

$$LLD \cong \frac{2.83K}{t_b} \sqrt{N_b} \quad (D.3)$$

式中:

t_b ——本底谱测量时间, s;

N_b ——本底谱中相应于某一全能峰的本底计数。

式 (D.3) 中探测限是以计数率为单位的。考虑到核素特性、探测效率、用样量, 即可把计数率转换成活度表示的探测下限。

对于不同的 α 值, K 值见表 D.1。

表 D.1 α 、K 值表

α	$1-\beta$	K	$2\sqrt{2} K$
0.01	0.99	2.326	6.58
0.02	0.98	2.082	5.89
0.05	0.95	1.645	4.65
0.10	0.90	1.282	3.63
0.20	0.80	0.877	2.48
0.50	0.50	0	0

九、固体样品中天然钍和天然铀分析测量技术方法——三正辛胺萃取-分光光度法

1. 适用范围

本技术规定适用于待测原矿、废石、精矿、尾矿（渣）、废渣、滤渣、土壤等固体样品中天然铀和天然钍的联合或单独分析测量。

天然钍的测定

2. 方法依据

《食品安全国家标准 食品中放射性物质天然钍和铀的测定》

GB 14883.7-2016

3. 原理

固体样品用硝酸和高氯酸浸取，溶液经磷酸盐沉淀浓集铀和钍，在盐析剂硝酸铝的存在下以三正辛胺（N235）从硝酸溶液中同时萃取钍和铀，首先用 8mol/L 盐酸溶液反萃取钍，再用水反萃取铀，分别以铀试剂III显色，进行分光光度测定。

4. 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为《国家实验室用水标准》GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 试剂

4.1.1 三正辛胺（ $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$ ）：工业纯。

4.1.2 乙酸乙酯（ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ）。

4.1.3 丙酮（ CH_3COCH_3 ）。

4.1.4 环己烷 (C_6H_{12})。

4.1.5 硝酸 (HNO_3)。

4.1.6 硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$)。

4.1.7 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

4.1.8 硝酸铵 (NH_4NO_3)。

4.1.9 铀试剂III ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$)。

4.1.10 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)。

4.1.11 盐酸 (HCl)：优级纯。

4.1.12 尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)。

4.1.13 正辛醇 ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$)。

4.2 试剂配制

4.2.1 10%三正辛胺萃取剂：将50mL三正辛胺、50mL乙酸乙酯、50mL丙酮、2.5mL正辛醇混合后，以环己烷稀释到500mL，再用2mol/L硝酸溶液萃洗平衡后待用。

4.2.2 硝酸铝溶液：称取500g硝酸铝，加少量水和33mL氨水，加热溶解后用水稀释至500mL，过滤后使用。

4.2.3 饱和硝酸铵溶液：用2mol/L硝酸溶液配制。

4.2.4 0.03%铀试剂III—草酸饱和溶液：称取0.3g铀试剂III，溶解于水中（若溶解不完全，可加少量氢氧化钠），稀释至1000mL。使用前倒此溶液于小试剂瓶中，加入草酸至饱和。

4.2.5 8mol/L盐酸溶液：量取333mL盐酸，用水稀释至500mL，加入约

1g尿素。

4.3 标准溶液配制

钍标准溶液：取0.600g硝酸钍 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于50mL 5mol/L硝酸溶液中，转入500mL容量瓶，用0.5mol/L硝酸稀释至刻度。此贮备液用重量法标定。按标定结果用1mol/L硝酸将一定量贮备液准确稀释成 $1.00\mu\text{g Th/mL}$ 的钍标准溶液。

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，恒量，计算出准确钍含量。

5. 仪器和设备

分光光度计：72型或其他型号，3cm比色杯。

6. 分析步骤

6.1 钍工作曲线的绘制

在8个分液漏斗中各加入10mL 1mol/L硝酸溶液，分别吸入相当于 $0\mu\text{g}$ 、 $0.3\mu\text{g}$ 、 $0.5\mu\text{g}$ 、 $0.7\mu\text{g}$ 、 $1.0\mu\text{g}$ 、 $2.0\mu\text{g}$ 、 $3.0\mu\text{g}$ 、 $4.0\mu\text{g}$ 钍的钍标准溶液，按6.2.4~6.2.5测定钍的吸光度作为纵坐标，实际加入的钍量为横坐标作图。

6.2 样品制备和测定

6.2.1 称取2.00g(精确至0.001g)固体样品(粒径不大于100目)于60mL瓷蒸发皿中，加入10mL浓硝酸，在沙浴上缓慢蒸发至干(蒸发皿蒸

发时需加盖表面皿防液体溅出)。将蒸发皿转入马福炉, 500℃灼烧10分钟(固体样品灼烧后若呈黑色或灰色时, 可重复酸浸取, 再灼烧处理1次), 取出冷却后加入10mL 8mol/L硝酸, 加热溶解后趁热过滤。

用8mol/L硝酸洗涤蒸发皿2~3次, 再用热的稀硝酸洗涤蒸发皿和残渣2~3次。滤液和洗涤液合并于离心管中。

6.2.2 搅拌下滴加氨水于6.2.1浸取液中, 调节溶液pH=9使生成白色沉淀, 加热凝聚。冷却后离心, 弃去上清液。沉淀用水洗涤1次, 离心, 弃去上清液。

6.2.3 滴加浓硝酸入离心管, 使沉淀刚好溶解。将溶液移入60mL分液漏斗中, 用15mL硝酸铝溶液分2次洗涤离心管, 洗涤液合并入分液漏斗。

6.2.4 加15mL 10%三正辛胺萃取剂入分液漏斗, 萃取5分钟, 静止分相后弃去水相。用5mL饱和硝酸铵溶液萃洗一次。

6.2.5 萃洗后的有机相依次用5.0mL和3.5mL 8mol/L盐酸反萃取, 每次反萃取5分钟。二次反萃取液合并于10mL比色管, 加入0.3g尿素, 振荡完全溶解后, 加入1.00mL 0.03%铀试剂III-草酸饱和溶液, 用8mol/L盐酸稀释到刻度。摇匀后在分光光度计(波长665nm, 3cm比色杯)以8.5 mL 8mol/L盐酸代替样品液加显色剂作为零值, 进行比色, 测定钍的吸光度。从工作曲线上查出钍含量。

有机相可用于测定铀(测定铀的步骤可按12.2.6)。

6.3 化学回收率的测定

准确称取与样品分析的用灰量相等的样品灰于60mL瓷蒸发皿，加入2.0mL 钍标准溶液和10mL硝酸，按6.2.1~6.2.5与未加钍标准溶液的样品平行操作。根据测得的钍含量，按式（1）计算钍的化学回收率。

$$R = \frac{A' - N}{A_0} \quad (1)$$

式中：

R ——钍的化学回收率， %；

A' ——加入钍标准溶液的样品所测得的钍含量， mg；

N ——样品测定时从钍工作曲线上查得的钍含量， mg；

A₀ ——加入钍的量， mg。

6.4 空白试验

不加固体样品按6.2.1~6.2.5测定程序，以8.5mL 8mol/L盐酸在比色管中加入显色剂后作为零值，在同样条件下测出吸光度作为试剂空白，应在计算结果中进行校正。

7. 分析结果的表述

7.1 固体样品中天然钍的计算

固体样品中天然钍的含量按式（2）计算：

$$A = \frac{N}{WR} \quad (2)$$

式中：

A ——固体样中天然钍含量， mg/kg；

N ——样品测定时从钍工作曲线上查得的钍含量， mg；

W ——分析的固体样品质量, g;

R ——钍的化学回收率, %。

7.2 报告格式

报告样品分析结果时, 应报告样品中活度超过探测下限的天然钍的活度浓度及相应的标准偏差。

7.3 计数的标准偏差

8. 方法的检出限

典型条件下, 该方法的检出限为 $1 \times 10^{-8} \text{g/g}$ 固体。

天然铀的测定

9. 原理

同第2章。经反萃取钍后的有机相用0.2mol/L硝酸溶液反萃取铀。用锌粒还原铀为正4价后, 以铀试剂III显色进行分光光度法测定铀。

10. 试剂和材料

10.1 试剂

10.1.1 无砷锌粒: 直径为2mm 以下的圆形锌粒为宜。

10.1.2 高氯酸 (HClO_4) 。

10.1.3 其余试剂同4.1。

10.2 试剂配制

同4.2。

10.3 标准溶液

铀标准溶液: 准确称取1.179g经850℃灼烧过的八氧化三铀 (优

级纯)，用10mL盐酸和3mL过氧化氢加热溶解，蒸至近干。再加入20mL水，使完全溶解后转入1000mL容量瓶中，加0.1mol/L盐酸溶液至刻度，摇匀成1.00mg铀/mL的贮备液。按需要的浓度再用0.1mol/L盐酸溶液进一步稀释，准确配制一系列不同浓度的铀标准溶液。

11. 仪器和设备

同第5章。

12. 分析步骤

12.1 铀工作曲线的绘制

在8个分液漏斗中各加入10mL 1mol/L硝酸溶液，分别吸入相当于0 μ g、0.3 μ g、0.5 μ g、0.7 μ g、1.0 μ g、2.0 μ g、3.0 μ g、4.0 μ g铀的铀标准溶液，按6.2.4、6.2.5反萃取钍后的有机相按12.2.6与样品铀测定同方法测出铀的吸光度作为纵坐标，实际加入的铀量为横坐标，绘制工作曲线。

12.2 样品制备和测定

12.2.1 同6.2.1。

12.2.2 同6.2.2。

12.2.3 同6.2.3。

12.2.4 同6.2.4。

12.2.5 萃洗后的有机相依次用5.0mL和3.5mL 8mol/L盐酸反萃取，每次反萃取5分钟（二次反萃取液合并可供钍测定用，测定钍的步骤可接6.2.5）。保留反萃取钍后的有机相供铀测定用。

12.2.6 在12.2.5有机相中加入25mL 0.2mol/L硝酸，反萃取5分钟，静止分层后将水相放入100mL烧杯。在沙浴上蒸干水相，加入硝酸和高氯酸各2mL（沿烧杯壁加入）。蒸干后再加2mL硝酸，蒸干后冷却。分别用4mL、2mL和2mL 8mol/L盐酸依次溶解残渣并转入10mL比色管。加入约0.2g抗坏血酸和0.5g锌粒和0.3g尿素，不时摇动，反应完全停止后加1.00mL铀试剂III—草酸溶液，以8mol/L盐酸稀释至刻度，摇匀。在测钍相同的条件下测定铀的吸光度。从铀的工作曲线上查出相应铀含量。

12.3 化学回收率测定

准确称取与样品分析的固体用量相等的固体样品于60mL 瓷蒸发皿，加入2.0mL 铀标准溶液和10mL硝酸，按12.2.1~12.2.6与未加铀标准溶液的样品平行操作。根据测得的铀含量，按式（3）计算铀的化学回收率。

$$R = \frac{A' - N}{A_0} \quad (3)$$

式中：

R ——铀的化学回收率，%；

A' ——加入铀标准溶液的样品所测得的铀含量，mg；

N ——样品测定时从铀工作曲线上查得的铀含量，mg；

A₀ ——加入铀的量，mg。

12.4 空白试验

不加固体样品按12.2.1~12.2.6测定程序，以8.5mL 8mol/L盐酸在

比色管中加入显色剂后作为零值，在同样条件下测出吸光度作为试剂空白，应在计算结果中进行校正。

13. 分析结果的表述

13.1 固体样品中天然铀的浓度

固体样品中天然铀的浓度按式（4）计算：

$$A = \frac{N}{WR} \quad (4)$$

式中：

A —— 固体用品中天然铀的浓度，mg/kg；

N —— 同式（3）；

W —— 分析样品灰质量，g；

R —— 铀的化学回收率，同式（3）。

13.2 报告格式

报告样品分析结果时，应报告样品中活度超过探测下限的天然铀的浓度及相应的标准偏差。

14. 方法的检出限

典型条件下，该方法的检出限为 $1 \times 10^{-8} \text{g/g}$ 固体。

15. 质量控制

15.1 测量仪器在检定的有效周期内使用。

15.2 取 10% 的样品做平行样。

15.3 每年做 1~2 次加标分析。

附 3

采样技术方法

一、废水样品采集技术方法

1. 方法依据

《污水综合排放标准》GB 8978-1996

《水质 采样方案设计技术规范》GB 12997-1991

《水质 采样样品的保存和管理技术规定》HJ 493-2009

《水质 采样技术指导》HJ 494-2009

《水和废水监测技术分析方法》(第四版, 国家环境保护总局编, 2002)

《核设施水质监测采样规定》HJ/T 21-1998

2. 目的与要求

采样的目的是要获得能真正代表水体属性的样品, 能反应污染源排放的实际水平。采样方法确定后, 关键是选定采样位置、确定采样频率、分析前样品的预处理、保存与运输方式。采样方法必须具备以下原则:

(1) 采集的样品必须有代表性;

(2) 样品必须保证具备复查的量;

(3) 采样(包括采集、包装、运输、转移)必须确保采样器和样品容器的清洁并防止交叉污染。

3. 采样工具和容器

3.1 采样工具应该保证能够取得具有代表性样品，首次使用前先用洗涤剂除去油污，用自来水冲洗干净，再用 10%硝酸或盐酸洗刷后用自来水冲洗干净后备用。

3.2 样品容器为聚乙烯塑料小口桶（25L），容器按照 HJ493-2009 中 2.2.2.4 节的方法进行清洗：

- （1）用自来水和清洗剂的混合稀释溶液清洗容器和容器帽；
- （2）用自来水彻底清洗；
- （3）用 10%硝酸溶液清洗；
- （4）控干后，注满 10%硝酸溶液；
- （5）密封，贮存至少 24 小时；
- （6）用实验室用水清洗，并立即盖好容器帽。

4. 采集方法与步骤

4.1 采样前准备工作

4.1.1 根据被调查单位的生产情况，制定采样计划，采样尽量在被调查单位的正常生产期间。

4.1.2 根据污染源普查工作计划，准备好现场采样表格及标签，样品标签设计可参照 HJ493-2009 中第 3 章的规定，一般包括采样目的，项目唯一性编号，监测点数目、位置，采样时间，日期，采样人员，保存剂的加入量等。

4.1.3 根据被采废水的排放方式，根据采样点位（废水贮存池或排放

口) 准备相应合适的采样器和样品容器。可参照 HJ494-2009 中第 5 章的要求选择, 自动采样器的性能应符合 HJ294-2009 中附录 A 的规定。

4.2 现场采样

4.2.1 采样点位

被调查企业有专门处理放射性废水车间的, 在处理车间的排放池和总排放池(总排放口)分别采样; 被调查企业没有专门放射性废水处理车间的, 在总排放池(排放口)采样。

4.2.2 采样准备

采样器具为聚乙烯塑料桶, 使用前先用待采水样清洗 3 次以上。排放池有搅拌装置的采样前要将池水搅拌, 确保水样混合均匀。

4.2.3 采样

4.2.3.1 在搅拌均匀的排放池采样, 用采样器取废水样品于样品桶中, 废水量不少于 20L。

4.2.3.2 在不具备搅拌条件的废水池采样, 应分别取废水池水面、废水池中部和废水池底部(距离池底 20cm)的水样各 7~8L, 放入样品桶。

4.2.3.3 在排放水渠或总排放口采样, 用采样器取水样不少于 20L 于样品桶中, 采样时尽量不要触动底部的泥沙。

5. 样品的保存

水样采集后, 用分析纯硝酸酸化到 $\text{pH}=1\sim 2$, 水样保存期一般不

得超过 1 个月。

6. 样品的标记和运输

6.1 样品的标记

在采样容器上要贴有标签纸（至少 2 处以上），采样原始记录表上必须记录以下内容：

测定项目种类（如 U、 ^{226}Ra 等）、采样企业、采样日期、样品编号、样品地点名称、采样点位，加入硝酸的量，采样人等。

6.2 样品的运输

采样容器要盖实密封好，防止运输时洒漏。

7. 样品的交接

常规样品由采样负责人将采集的样品、采样原始记录表及样品交接单同时交给相关岗位人员验收、签字后方可交接，其他样品交样品管理员。

二、固体样品采样技术方法

1. 方法依据

《辐射环境监测技术规范》HJ/T 61-2001

2. 目的与要求

从采样点的布设到样品前处理的全过程都必须在严格的质控措施下进行。在预定监测区域选取有代表性的样品，送实验室分析其中的放射性核素含量。具有代表性的点位和样品应满足以下条件：

(1) 样品须代表采样物料的实际情况；

(2) 采集的样品必须有足够的量，使监测结果具有充分的可靠性和代表性；

(3) 样品在采集、包装、运输以及分析前的任何一种处理过程中，必须确保监测项目的关键组份不发生变化。

3. 采样工具和采样容器

不锈钢铲和铁榔头，每次采样前都要保证采样器具无污物，必要时要进行清洗。对于有条件的可采用分层采样工具。

采样容器为聚乙烯塑料袋，外用小布袋装好，扎紧并贴上标签。

4. 样品的采集

4.1 点位的选择

选择有代表性的采样点，采取多点分层分散采样。

4.2 采样方法

4.2.1 散装样品

当采样对象为散装堆放样品时，可采用对角线型、梅花形、蛇形或棋盘型采样法进行，将各点采得的样品混合在一起成一个完整样。

对由多种不同来源或不同时期产生性质不完全相同的样品源（如来自不同矿山的矿石原料），且有较明显的分布特征，按其所占的比重进行采样，混合后装袋封存。

对于活度不均匀的固体样品不能混合采样；按 γ 辐射剂量率的高低分别进行采样。

4.2.2 袋装样品

样品源为袋装或较分散时，从不同批次的包装或不同点分别采样后混合，装袋封存。

4.2.3 采样量

采样量（混合样品）为 1.0kg。应采集不少于主样的 10% 的平行样。

5. 样品标识和运输

在样品袋上贴上标签并认真填写采样表，同时有多个样品时防止各样品交叉污染，采样表记录包括以下内容：单位名称、样品编号、样品名称、采样地点、样品形态与包装、样品重量、采样方式、分析项目、采样日期、采样人等。必要时对样品进行含水率的测定，样品采集完成后尽快运回实验室进行前处理，同时做好样品移交记录。

6. 样品的移交

常规样品由采样负责人将采集的样品、采集记录表及样品交接单交给相关岗位人员验收、签字后方可交接，其他样品交样品管理员。

三、底灰采样技术方法

1. 范围

适用于第二次全国污染源普查辐射监测中金属冶炼、煅(焙)烧工艺中底灰样品的采集。

2. 方法依据

《辐射环境监测技术规范》HJ/T 61-2001

《飞灰和炉渣样品的采集》DL/T 567.3-95

3. 术语和定义

底灰：整个鼓风系统停机 2~4 小时后，在除灰系统底部出料口处采集的样品。

4. 采样工具和采样容器

不锈钢铲，每次采样前都要保证采样器具无污物，必要时要进行清洗。

采样容器为聚乙烯塑料袋，外用小布袋装好，扎紧并贴上唯一性标签。

5. 样品的采集

5.1 在除灰系统出灰口的位置进行采样。

5.2 采样深度为底灰厚度的 1/2 处。如需采集底灰混合样时，将等量各点采集的底灰样品充分混拌后，采用四分法得到底灰混合样。

5.3 将采集的样品装入采样袋中并贴好标签，采集的样品不少于 1kg。

6. 样品的交接

由采样负责人将采集的样品、底灰采样记录表及样品交接单同时交给相关岗位人员验收、签字后方可交接。

7. 质量控制

在样品的采集、保存、运输、交接等过程应建立完善的管理程序。为避免采样设备及外部环境条件等因素对样品产生影响，应注重现场采样过程中的质量保证和质量控制。

7.1 应防止采样过程中的交叉污染。

7.2 在采样过程中，应采集不少于主样的 10% 的平行样。

附 4

质量保证

一、质量保证工作要求

1. 参考文件

《第二次全国污染源普查方案》（国办发〔2017〕82号）

《辐射环境监测技术规范》HJ/T 61-2001

《核设施流出物和环境放射性监测质量保证计划的一般要求》

GB 11216-1989

《2017 年全国辐射环境监测质量保证方案》（环境保护部，2016 年 11 月）

2. 目的

为保证按时完成本次普查的全部内容，并达到既定质量要求，明确了伴生放射性矿普查质量保证工作要求。

伴生放射性矿普查小组制定质量保证的各项要求，开展对全国相关普查工作的质量监查和质量指导，确定比对和抽查监查方案，对争议质量问题进行处理，对监查中发现的问题，分析原因并采取纠正和预防措施。

3. 承担监测单位质量保证要求

3.1 资质

承担监测单位实验室须通过CMA资质认定或CNAS认可，有较完善的监测质量保证体系。

3.2 人员

各单位从事普查监测的人员应具备与其承担工作相适应的能力，获得辐射环境监测上岗证，持证上岗。未取得上岗证者只能在持证人员的指导下开展工作，监测质量由相应持证人员负责。

3.3 监测方法

应按照本次普查制定的监测技术规定或通过实验室计量认证的方法进行现场监测、采样和分析测量。

3.4 仪器设备

监测仪器应严格按照国家计量法的要求完成检定和检验； γ 辐射剂量率监测仪、 γ 谱仪、低本底 α/β 测量仪等大型精密仪器应按照《辐射环境监测技术规范》（HJ/T 61-2001）的要求进行泊松分布和长期可靠性检验，绘制质量控制图。

标准物质应在证书规定的有效期内使用。

3.5 记录和留样

妥善保存监测、采样、分析的原始记录，确保能复原再现采样监测过程。完成分析的样品，样品留样需保存到普查活动结束。

3.6 数据处理

实验室内、实验室间的质量控制和数据进行代表性、完整性、准确性、精密性、可比性的审核，按本次普查相关技术规定上报。

3.7 内部质量控制

监测机构应严格内部质量控制措施，此外还应执行监测方法规定的其他质量保证与质量控制措施。其中：

3.7.1 放化分析

3.7.1.1 空白样测定

空白样一般为实验室空白，频次为不少于 1 次/年，更换试剂时，应进行空白样测定。一般情况下，不应从样品测定结果中扣除空白样品的测量结果。

3.7.1.2 平行样测定

平行样质控样品数按各监测项 10% 的样品（向上取整）控制，平行样主要为实验室平行双样，平行样相对偏差控制指标 30% 以内。若平行双样的相对偏差在允许范围内，取双样的平均值报告测定结果；若平行双样的相对偏差超允许范围，在样品允许的保存期内，再加测一次，取符合相对偏差质控指标的双样平均值报告测定结果。否则，该批次监测数据失控，应予以重测。

3.7.1.3 加标回收率测定

加标回收率测定一般在样品处理前加标，质控样品数按各监测项 10% 的样品（向上取整）控制，加标样品与样品在相同的处理和测定条件下分析，加标量一般为样品活度的 0.5~3 倍，加标后总活度不得超出分析方法的测定上限，加标回收率控制指标为 80%~120%。若加标回收率符合质控指标，表示该批次监测数据受控；若加标回收率不符合质控指标，再加测一次，加测的加标回收率若还超允许范围，则该批次监测数据失控，应予以重测。

3.7.1.4 留样复测

对稳定的、测定过的样品保存一段时间后，进行重新测定，测量结果的评价参照“平行样测定”。

3.7.1.5 “盲样”测定

根据《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》(CNAS-GL02, 2014)的要求,使用 E_n 值来评价“盲样”测定结果。

3.7.2 γ 能谱分析

3.7.2.1 定期测量本底,绘制 50keV~3MeV 本底计数率质控图,对于相对效率 40%的 50keV~3MeV 平均积分本底应小于 2 计数/s,频次为 1 次/月。

3.7.2.2 对 ^{60}Co 的 1332.5keV γ 射线的全吸收峰置于 5000 道附近时,24 小时内峰位漂移应不超过 2 道。

3.7.2.3 定期测量校验源,绘制效率质量控制图。

3.7.2.4 按照放化分析中的要求开展平行样测定和留样复测。

4. 质量保证监查

4.1 普查准备阶段质量监查

4.1.1 听取被监查单位关于普查准备工作情况的介绍。

4.1.2 查阅文件、记录等材料。

4.1.3 现场监查普查试点工作的程序和质量控制是否按要求执行,对试点普查过程进行监查。

4.1.4 现场检查普查宣传、培训效果。

4.1.5 监查各地区普查质量控制方案,包括普查能力、人员配备、监测设备、承担单位资质等方面的要求和落实情况。

4.2 全面普查阶段质量监查

4.2.1 听取被监查单位关于全面普查工作执行情况的介绍。

4.2.2 查阅普查文件、记录等材料。

4.2.3 现场监查普查地区全面普查工作的程序和质量控制是否按要

求执行。

4.2.4 现场检查普查采样、分析、监测内容和方法是否合理，质量控制要求是否落实，数据填报是否及时准确。

4.2.5 监查各地区是否按实施方案筛选普查企业。

4.3 监查结果处理

4.3.1 监查人员应依据监查情况，做好监查记录。监查记录应清晰、真实、详尽、可追溯。

4.3.2 监查人员应在现场监查活动完成后，统一监查意见并给出综合评价结果，提出发现问题。

4.3.3 对于监查中发现的共性问题，及时研究解决方案，并告知未监查地区和单位。

4.3.4 被监查单位负责实施纠正措施，尽量挽回因质量制造成的影响。

4.3.5 质量保证小组对采取纠正措施后的完成情况进行跟踪验证。

二、实验室比对

1. 目的和要求

主要用于检查实验室间的系统误差,核实实验室对普查监测项目的监测能力,提高实验室的监测分析水平和质量管理水平,及早发现监测中存在的问题,对不合格的实验室提出改进要求或取消其参与普查的资格,以确保监测数据的可靠性。

2. 实验室间比对实施

实验室间比对由第三方监测能力较强的单位协助完成。要求承担比对组织实施的单位,具备从事能力验证计划的设计、组织和实施的能力,其管理体系、技术、设施、经验等方面满足实验室比对的要求。

2.1 实验室间比对准备

根据《第二次全国污染源普查方案》完成比对准备工作,主要包括编制比对方案、制备比对样品、确定采用的监测方法、提供对监测结果及不确定度的记录和报告等。

2.2 水和固体比对样品的制备

- (1) 按比对样品的相关要求制备比对样品;
- (2) 比对样品应以恰当的方式获得、收集、制备、处置和储存;
- (3) 比对样品的基体、被测项目和浓度等尽可能与项目检测样品的类型相似;
- (4) 参加实验室比对的整批比对样品必须充分混匀,对样品要进行均匀性和稳定性检验,并给出样品均匀性和稳定性检验结果;
- (5) 比对样品的包装、标识方法必须恰当,并保证检测样品的

稳定性，以确保符合安全和运输要求；

(6) 比对样品的包装上贴有标识，并保证在整个比对期间保持清晰和完整。

2.3 实验室间比对

2.3.1 γ 辐射空气吸收剂量率比对

γ 辐射剂量率监测比对采取各参与单位携带拟用于普查监测的仪器到选定辐射场集中进行现场测量的比对方式。

比对测点的选择，要求其辐射场能全面反映比对仪器的性能，尽可能地接近本次普查的监测水平，同时还能满足进行宇宙射线响应值测量的要求。

拟选择高、低剂量率两个辐射场进行现场比对，高剂量率辐射场拟选择辐射水平较高的矿山现场，低剂量率辐射场拟选择辐射水平为正常辐射环境水平的原野。

宇宙射线响应值在比对现场附近湖面测定。

组织单位在比对前寻找确定合适的地点，以便进行高、低剂量率测量和宇宙射线响应值测量，并在比对前对比对场所进行测量，给出这些场所环境监测值的范围和平均值。

2.3.2 水和固体样室内分析比对

将实验室间比对的不同浓度的水和固体样品随机分发给各省份参加比对的实验室，参加比对的实验室在规定期限内进行检测，并将检测结果返回规定单位。

2.3.3 比对结果处理

实验室间比对完成后，对所有实验室检测结果进行评价。

在规定的时间内向参加比对的实验室通报比对结果。

比对过程中发现问题的实验室，应及时采取必要的整改措施，对整改后不合格的实验室取消其参与普查的资格。

实验室间比对项目如下表。

表 1 实验室比对项目表

序号	比 对 项 目
1	γ 辐射空气吸收剂量率
2	水中总 U、总 Th、 ^{226}Ra 、总 α 、总 β 放射性比活度
3	固体样中 ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 放射性活度浓度

三、质量保证抽查检查

1. 质量保证抽检总体原则

本规定是涵盖样品的采集、贮存、运输、实验室分析测量及现场测量等全过程的控制要求。

样品的抽检原则：基于国家有关标准规范、本次普查的要求，并根据伴生放射性矿普查实施方案确定质量保证抽检的时间和内容，一般要求包括所有普查行业、普查监测和分析项目。抽检时间应分布在整個普查周期內。对于一次质量保证抽样应该尽可能涵盖各项普查内容，侧重于对分析介质的抽样。

为保证数据的真实性和可靠性，抽样应确保一定的数量和代表性，采取对一定比例的单位进行样品采样分析和对一定监测单位的样品进行复测的抽样方式。同时，在普查中组织质量核查人员对部分行业或地区的监测工作进行现场核查，核查小组随机抽取监测点对原测量结果进行实测核查，偏差达到规定要求后，才能进行验收。

质量保证单位对抽检的每个样品每一种核素的分析测量结果进行单独统计，当每个样品每一种核素测量结果的相对偏差控制在 30%以内视为合格，对外部质量保证样品合格率要求达到 ≥80%。其中：

$$\text{测量结果的相对偏差} = \frac{\text{质保单位测量结果} - \text{被质保单位测量结果}}{\text{质保单位测量结果}} \times 100\%$$

对于未达到合格率要求的承担单位，及时采取纠正措施。

2. 抽检分析项目及介质

根据《第二次全国污染源普查—伴生放射性矿普查实施方案》

主要监测分析项目包括： γ 辐射空气吸收剂量率；废水中总 U、总 Th、 ^{226}Ra 、总 α 、总 β 放射性比活度；固体样中 ^{238}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 放射性活度浓度等。质量保证单位应合理选择分析介质和项目。

3. 现场监测的抽检实施

3.1 仪器设备的抽检

质量保证人员应首先抽检伴生放射性矿监测实施单位使用的测量仪器，抽检至少包括以下项目：

(1) 仪器是否已按照相关法规标准的要求进行检定并在有效期内；

(2) 仪器的信息与检定证书是否一致；

(3) 设备使用是否正常；

(4) 是否有设备稳定性记录；

(5) 仪器表面是否清洁、外形是否有损坏或变形等影响测量结果的异常情况；

(6) 现场使用前是否进行检验确认工作状态良好，并做好相关记录。

3.2 现场测量抽检

质量保证人员应对 γ 辐射剂量率水平现场抽取一定比例的测量点位，与承担监测单位在同一地点同时进行测量，测量结果相对偏差小于 30% 视为合格。

对质量保证现场测量项目，合格率要求达到 $\geq 80\%$ 。对于未达到合格率要求的承担单位，应采取纠正措施并保证措施的有效性。

4. 采样分析测量的抽检实施

采样分析测量的质量保证抽检，一般应包括抽检样品的现场采样、实验室分析测量等过程。

4.1 现场采样抽检

质量保证人员应与承担监测单位在相同地点同时采集抽检样品，并对承担监测单位的现场采样进行完整的过程监督检查，并做好相应的监督检查记录，监督检查项目至少包括：

- (1) 采样设备是否符合规范；
- (2) 采样设备和样品容器是否清洁；
- (3) 是否严格遵守采样操作规范采集足够的样品量；
- (4) 是否详细填写采样记录；
- (5) 采样后是否按规定方法进行暂存；
- (6) 样品的标识、运输是否符合相关的规定；

(7) 质量保证人员抽取承担监测单位每类样品分析测量的一定数量作为质量保证抽检样进行分析测量。

4.2 实验室分析测量过程监督检查

质量保证人员应对被抽查的实验室分析测量过程进行全过程监督，并做好相应的监督检查记录，监督检查项目至少包括：

- (1) 样品的接收是否按照实验室相关管理执行；
- (2) 样品的前处理是否按照相关的前处理操作规范完成；
- (3) 实验室分析测量仪器是否按照国家检定规程定期检定，并在有效期内使用，工作状态正常；
- (4) 测量仪器是否绘制质控图；
- (5) 样品的实验室分析是否采用伴生放射性矿普查实施方

案规定的国标、行标或技术规定；

(6) 实验室记录是否清晰，数据是否进行复审，记录是否按要求保存；

(7) 测量分析人员是否有从事相关分析测量的资质；

(8) 承担单位的质量保证措施实施情况；

(9) 对实验室留样按一定比例进行抽检。

4.3 抽检过程的合格评价规则

质量保证人员在现场采样监督检查和实验室分析测量过程监督检查过程中发现任何违反规章制度、操作规程等行为，应及时与承担单位沟通，并督促承担单位严格按照实施方案和要求进行实施。质量保证人员应将检查中发现的其他问题，及时告知承担单位。

质量保证抽检样品的分析测量结果相对偏差控制在规定要求以内视为合格，合格率要求达到 $\geq 80\%$ 。对于未达到合格率要求的承担单位，应制定并实施纠正措施，质量保证单位负责验证纠正措施的有效性，并记录。

附 5

现场监测 γ 剂量率监测原始记录表

编号:

单位名称								
统一社会信用代码								
地 址	省 (区、市)		地 (区、市、州、盟)		县 (区、市、旗)			
	乡 (镇)		街 (村)、门牌号					
法 人		联系电话						
涉 及 矿 种	☐ 稀土、 ☐ 铌/钽、 ☐ 锆石和氧化锆、 ☐ 锡、 ☐ 铅/锌、 ☐ 铜、 ☐ 镍、 ☐ 钢铁、 ☐ 钒、 ☐ 磷酸盐、 ☐ 煤、 ☐ 铝、 ☐ 钼、 ☐ 金、 ☐ 锗/钛、 ☐ 其他_____							
单位类型	☐ 开采、 ☐ 选矿、 ☐ 冶炼、 ☐ 分离、 ☐ 其他_____							
生产情况	☐ 正常、 ☐ 停产、 ☐ 其他_____							
仪器型号		仪器编号		仪器校准系数				
天气条件	☐ 晴天、 ☐ 阴天、 ☐ 雨、 ☐ 雪、 ☐ 其他_____							
备注								
γ 剂量率监测原始记录								
序号	监测对象	监测区 描述 经纬度	环境地表 γ 辐射剂量率 (nGy/h)					统计值
			测量值					
			1	2	3	4	5	
1	对照点							
2								
3								
4								
5								
6								
7								

监测人员: _____

被监测单位负责人: _____

监测日期: _____

附 6

采样检测原始记录表（保留联）

编号：

单位名称					
统一社会信用代码					
地址	省（区、市）地（区、市、州、盟）县（区、市、旗）乡（镇）街（村）、门牌号				
单位类型	☐ 采矿、 ☐ 选矿、 ☐ 冶炼、 ☐ 分离、 ☐ 其他_____				
备注					

初测（详查）采样情况

序号	样品种类	采样区	样品份数	经纬度	样品编号
1					
2					
3					
4					
5					

采样人员：_____
采样日期：_____

被采样单位负责人：_____

采样检测原始记录表（装袋联）

编号：

单位名称					
统一社会信用代码					
地址	省（区、市）地（区、市、州、盟）县（区、市、旗）乡（镇）街（村）、门牌号				
单位类型	☐ 采矿、 ☐ 选矿、 ☐ 冶炼、 ☐ 分离、 ☐ 其他_____				
备注					

初测（详查）采样情况

序号	样品种类	采样区	样品份数	经纬度	样品编号
1					
2					
3					
4					
5					

采样人员：_____
采样日期：_____

被采样单位负责人：_____

附 7

伴生放射性矿普查实验室样品分析原始记录表

检测批号:

采样单位名称									
统一社会信用代码									
地址	省(区、市) 乡(镇)	地(区、市、州、盟)	县(区、市、旗) 街(村)、门牌号						
固体样分析									
序号	统一编号	采样地点	样品原编号	分析结果(Bq/Kg)			μg/g	日期	
				²³⁸ U	²³² Th	²²⁶ Ra	Th		
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
分析方法									
水样分析									
序号	统一编号	采样地点	样品原编号	分析结果(mg/L)		分析结果(Bq/L)			日期
				U	Th	²²⁶ Ra	总α	总β	
1									
2									
3									
4									
5									
分析方法									

分析人员: _____

审核人员: _____