

中华人民共和国国家标准

生物样品灰中铀的测定 固体荧光法

GB 11223.1—89

Analytical determination of uranium in ash
of biological samples—Solid fluorimetry

1 主题内容与适用范围

本标准规定了生物样品灰中铀的固体荧光测定方法。测定范围为 $5.0 \times 10^{-9} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{g/g}$ 灰；回收率大于80%。

本标准适用于各类动物和植物样品灰中铀的测定。

2 原理

生物样品经干式灰化，用王水处理，再用硝酸处理，然后将硝酸铀酰转化为硫氰酸铀酰络合物，用磷酸三丁酯-二甲苯溶液萃取，偶氮胂Ⅲ溶液反萃取，蒸干，烧制珠球，用光电荧光光度计测定铀。

3 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和蒸馏水或同等纯度的水。酸化水均为pH2的硝酸酸化水。

- 3.1 八氧化三铀(U_3O_8)：优级纯。
- 3.2 硝酸：密度为 1.42g/mL 。
- 3.3 盐酸：密度为 1.19g/mL 。
- 3.4 磷酸三丁酯 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4]$ ：密度为 0.97g/mL ，化学纯。
- 3.5 二甲苯 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2]$ ：密度为 0.86g/mL 。
- 3.6 碳酸钠。
- 3.7 硫氰酸铵(NH_4CNS)。
- 3.8 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)。
- 3.9 乙二胺四乙酸二钠盐($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 3.10 氨水：密度为 0.90g/mL 。
- 3.11 硝酸铵。
- 3.12 甲酸(CH_2O_2)：密度为 1.22g/mL 。
- 3.13 2,7-双-(2-苯砷酸偶氮)-1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸，简称偶氮胂Ⅲ，又名铀试剂Ⅲ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{O}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$)。
- 3.14 硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 。
- 3.15 乙醚($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)：密度为 0.71g/mL 。
- 3.16 氟化钠：优级纯。
- 3.17 王水：硝酸(3.2)和盐酸(3.3)按1+3混合。

国家环境保护局1989-03-16批准

1990-01-01实施

- 3.18 2%(V/V)硝酸(3.2)溶液。
- 3.19 50%(V/V)硝酸(3.2)溶液。
- 3.20 50g/L 碳酸钠(3.6)溶液。
- 3.21 50%(V/V)氨水(3.10)溶液。
- 3.22 400 g/L 硝酸铵(3.11)溶液。
- 3.23 1.00×10^{-3} g/mL 铀标准贮备液：将八氧化三铀(3.1)于马福炉(4.4)内在850℃灼烧0.5 h,取出放入干燥器中冷至室温,称取0.117 9 g于50 mL烧杯中,用2~3滴水润湿后,加入5 mL 硝酸(3.2),在电炉上加热溶解并蒸至近干,然后用酸化水溶解,转入100 mL容量瓶中,用酸化水稀释至刻度,摇匀。
- 3.24 铀标准系列溶液(用时配制)：用酸化水将铀标准贮备液(3.23)逐级稀释成如下的铀标准系列溶液：
- I($1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00$) $\times 10^{-6}$ 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。
- 3.25 20%磷酸三丁酯-二甲苯溶液：取一定体积的磷酸三丁酯(3.4),用等体积的碳酸钠溶液(3.20)洗涤2~3次,再用水洗到中性,与二甲苯(3.5)按1+4混合,贮存于棕色瓶中。
- 3.26 6 mol/L 硫氰酸铵(3.7)溶液。
- 3.27 2 mol/L 酒石酸(3.8)溶液。
- 3.28 7.5%乙二胺四乙酸二钠盐溶液：称取7.5g 乙二胺四乙酸二钠盐(3.9),加少量水,滴加氨水(3.10)使其完全溶解,用水稀释至100 mL。
- 3.29 甲酸缓冲液：在1 000 mL容量瓶中加入150 mL 甲酸(3.12),再加150 mL 氨水(3.10),用水稀释至刻度。
- 3.30 0.002%偶氮胂Ⅲ溶液：称取0.10 g 偶氮胂Ⅲ(3.13)于小烧杯中,用甲酸缓冲液(3.29)溶解,转入100 mL容量瓶中,用甲酸缓冲液稀释到刻度,此溶液的浓度为0.1%,将该溶液10 mL加入500 mL容量瓶中,用甲酸缓冲液稀释到刻度,贮存于棕色瓶中。
- 3.31 75%硝酸铝-2 mol/L 硝酸溶液：称取75 g 硝酸铝(3.14)溶于水,加入13 mL 硝酸(3.2),用水稀释至100 mL,用等体积的乙醚(3.15)萃取洗涤两次备用。

4 仪器

- 4.1 光电荧光光度计：测定范围： $5.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ g。
- 4.2 酒精喷灯：温度可达1 050℃。
- 4.3 铂丝环：将直径为0.3~0.5 mm的铂丝一端绕成内径为3.0 mm的圆环,另一端熔入玻璃棒。
- 4.4 马福炉：温度可达1 000℃。

5 操作步骤

5.1 标准曲线的绘制

在20个20 mL的瓷坩埚内分别加入100 mg 氯化钠(3.16),再分别加入1.00mL不同浓度的铀标准溶液(3.24),缓慢蒸干,加2滴硝酸溶液(3.18),用玻璃棒搅匀拌成小团。用铂丝环(4.3)托起,从酒精灯(4.2)火焰的上方慢慢移入氧化焰中(980~1 050℃)熔融后,持续30s,把熔珠慢慢从火焰上方移出,熄火5~10s,冷却15 min后,用光电荧光光度计(4.1)测定其荧光强度。以荧光强度与相应珠球的铀含量作图,绘制四条不同量级的标准曲线。

5.2 样品处理

采来的生物样品及时洗净晾干,称量并记录总鲜重(误差不大于1%)。切成小块,放在搪瓷盘内铺

平,在恒温干燥箱内于105~110℃烘干,转入瓷蒸发皿中,在电炉上炭化到不冒烟,再放入马福炉(4.4)内,灰化至试样无黑色炭粒,取出放在干燥器中,冷至室温,去除明显异物,称量并记录总灰重(误差不大于1%),研细放入试样袋(或瓶),保存于干燥器内。

5.3 铀的分离与测定

称取试样0.200~1.000 g(视铀含量而定),于30 mL瓷坩埚中,滴加几滴水润湿,慢慢加入10 mL 王水(3.17),在砂浴上蒸干。再加入6 mL 硝酸(3.2)溶解,蒸干。加入6 mL 硝酸溶液(3.19),趁热用蓝带定量滤纸过滤于125 mL分液漏斗中,坩埚和滤纸用热的硝酸溶液(3.18)15 mL分次洗涤,洗液均收入同一分液漏斗中,向分液漏斗中加入20 mL水,再依次加入2 mL 硫氰酸铵溶液(3.26)、2 mL 酒石酸溶液(3.27)、6 mL 乙二胺四乙酸二钠盐溶液(3.28)和2 mL 硝酸铝-硝酸溶液(3.31),每加入一种试剂均应摇匀,用硝酸溶液(3.19)或氨水溶液(3.21)调节pH为2~3(用精密pH试纸指示),加入5 mL 磷酸三丁酯-二甲苯溶液(3.25),充分振荡5 min,静置分层,弃去水相。加入5 mL 硝酸铵溶液(3.22),洗涤有机相一次,振荡2 min,弃去水相。加入2 mL 偶氮胂Ⅲ溶液(3.30),振荡3 min,静置分层,将下层水相全部转入20 mL瓷坩埚中,缓慢蒸干。加入100 mg 氟化钠(3.16),烧制珠球及测定荧光强度的操作与5.1相同。

6 结果计算和精密度

6.1 结果计算

试样中铀含量按下式计算:

$$C = \frac{A - A_0}{mR}$$

式中: C ——试样中铀含量, g/g;

A ——从标准曲线上查得珠球的铀含量, g;

A_0 ——从标准曲线上查得珠球空白试验值, g;

m ——分析测定时称取试样的重量, g;

R ——方法回收率, %。

结果以两位有效数字表示。

6.2 精密度

用相对标准偏差表示,实验室内小于20%;实验室间小于25%。

附 录 A
正确使用标准的说明
(参考件)

- A1 采样方法参照有关国家标准和专业标准。
- A2 测定结果以 g/kg 鲜重报出时,将结果计算值再乘以灰鲜比〔即 m_2/m_1 , 其中: m_1 为试样总鲜重(kg); m_2 为试样总灰重(g)〕。
- A3 磷酸三丁酯的稀释剂也可用甲苯、煤油。
- A4 当样品灰中铀含量大于 1.0×10^{-7} g/g 时,可用 1.00 mL 磷酸三丁酯-二甲苯溶液萃取后直接取 0.050 mL 有机相烧制珠球。
- A5 烧制珠球的熔剂也可用 80 mg 氟化钠或 98 份氟化钠与 2 份氟化锂的混合熔剂。珠球的制备也可采用压片法。但是,试样珠球的制备方法必须与标准曲线珠球的制备方法完全一致。
- A6 在正常情况下,标准曲线的使用时间不得超过三个月。
- A7 测定试样时,必须同时作空白试验和回收试验。
-

附加说明:

本标准由国家环境保护局和核工业部提出。

本标准由核工业部国营 814 厂负责起草。

本标准主要起草人李善正。

本标准由国家环境保护局负责解释。