

本标准规定了三种分析钾-40的标准方法：

- 1) 原子吸收分光光度法；
- 2) 火焰光度法；
- 3) 离子选择电极法。

它们的测量范围分别为：

- 1) $2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ g/L}$ ($6.2 \times 10^{-3} \sim 3.1 \times 10^{-1} \text{ Bq/L}$)
- 2) $7.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-2} \text{ g/L}$ ($2.2 \times 10^{-3} \sim 6.2 \times 10^1 \text{ Bq/L}$)
- 3) $8.0 \times 10^{-5} \sim 3.9 \text{ g/L}$ ($2.5 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^2 \text{ Bq/L}$)

1 主题内容与适用范围

本标准规定了水中钾-40的分析方法。

本标准适用于环境水样（河水、湖水、泉水、海水、井水、自来水和废水）中钾-40的分析。

第一篇 原子吸收分光光度法

2 方法提要

用乙炔-空气火焰原子吸收仪测定水样中元素钾，然后按公式计算钾-40。在各种元素或混合物存在下测定钾，均无干扰或影响，当和钠共存时，可加入一定量的铯消除影响。

3 试剂

所有试剂除非有特殊说明外，均为分析纯，作为试剂加入的水均指去离子水。

3.1 氯化钾：优级纯，含量大于99.8%。

3.2 盐酸：密度1.19g/mL。

3.3 钾标准溶液：将氯化钾（3.1）在500~550℃马福炉中灼烧1h后，放入干燥器中冷却30min。在分析天平上准确称取1.9070g，溶于1L容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。贮于塑料瓶中备用，该溶液为1.00mg K/mL。

3.4 氯化铯溶液：取0.20g氯化铯溶于500mL容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀。该溶液为400.0μg CsCl/mL。

4 仪器设备

4.1 原子吸收分光光度计。

4.2 钾空心阴极灯，波长大于66.49nm。

5 工作条件的选择

5.1 吸收值与乙炔用量

钾的吸收值随乙炔用量增加而增大，至乙炔用量达 1 L/min 后而降低。

5.2 吸收值与炬高

钾的吸收值随火炬高度稍有增加，一般选用 10 nm。

5.3 吸收值与酸度

盐酸浓度增大吸收值有降低的趋向。在 50 mL 溶液中加入 0.5 mL 盐酸。

5.4 工作曲线的绘制

吸取不同体积钾标准溶液 (3.3) 分别置于 50 mL 容量瓶中，各加 0.5 mL 盐酸 (3.2)，1 mL 氯化铯溶液 (3.4)，用水稀释至刻度，狭缝选择 0.5 mm，乙炔用量 0.66 L/min，空气用量 6.6 L/min。灯电流 5 mA。按上述条件进行测定，并绘制成工作曲线。

6 分析步骤

取定量水样于 50 mL 容量瓶中（如水样有悬浮物需过滤，或含有有机物，则加密度为 1.42 mg/mL 硝酸 10.0 mL 和少许密度为 1.84 mg/mL 硫酸。将水样蒸发至干，并生成三氧化硫烟雾，重复处理一次，冷却后移入 50 mL 容量瓶中。如水清澈不含有有机物则不必处理）加 0.5 mL 盐酸 (3.2)，1 mL 氯化铯溶液 (3.4) 用水样稀释至刻度，按仪器工作条件进行测量。从工作曲线上查出钾含量。

7 结果计算

钾-40 含量按式 (1) 计算：

$$A_r = k \cdot n \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中： A_r ——试样中钾-40 的含量，Bq/L；

k ——常数，为 31.2；

n ——试样中测出的钾含量，g/L。

常数 k 按式 (2) 求出：

$$k = \frac{\ln 2 \cdot N_A \cdot f}{M \cdot T_{1/2} \cdot \eta} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中： N_A ——阿佛加德罗常数；

f ——钾-40 在天然钾中的丰度；

M ——钾-40 的原子量；

$T_{1/2}$ ——钾-40 的半衰期；

η ——年换算成秒的数值。

8 精密度

本方法分析钾浓度为 1.0 $\mu\text{g/g}$ 的水样时，同一实验室的最大误差小于 6.0%，不同实验室之间的最大误差小于 15.0%。

本方法的精密度如表 1 所示：

表 1

试 样	钾浓度范围 $\mu\text{g/g}$	总平均值 m	重复性 (r)		再现性 (R)	
			绝对值	相对值	绝对值	相对值
		$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%
A	0.99~1.18	1.08	0.06	5.6	0.14	13.0
B	14.4~15.2	14.8	0.40	2.7	0.68	4.6
C	17.6~20.4	19.0	0.64	3.4	1.99	10.5

第二篇 火焰光度法

9 方法提要

当被测样品溶液喷入火焰时,钾原子受激发,其中的电子由基态跃迁至较高能级的轨道上。当电子由较高能级的轨道恢复到基态时,发射出具有固定波长766nm的辐射线。经单色仪照到光电池上,产生光电效应,从而把被测元素的谱线光强转换成电讯号,通过检流计测量出电流的大小。而谱线光强与钾的含量成正比。

当钠、铯离子浓度大于 10^{-3}mol/L 时,钙离子浓度大于 10^{-2}mol/L 时,产生正干扰。

10 试剂

所有试剂除非有特殊说明外,均为分析纯,加入的水均指去离子水。

10.1 氯化钾:优级纯,含量大于99.8%。

10.2 硝酸:浓度65.0%~68.0%,密度为 1.42g/cm^3 。

10.3 硝酸1:1:将250mL硝酸(10.2)倒入500mL容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。

10.4 钾标准溶液:将氯化钾(10.1)在500~550℃马福炉中灼烧1h后,放入干燥器中冷却30min,在分析天平上准确称取1.9070g,溶于1L容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。贮于聚乙烯瓶中备用,该溶液为 1.00mg K/mL 。

11 仪器设备

11.1 火焰光度计。

11.2 空气压缩泵。

11.3 120号汽油或80号汽油。

12 标准曲线的绘制

分别吸取2, 4, 6, 8, 10, 12, 15mL稀释后的钾标准溶液(10.4)于100mL容量瓶中,加入1mL 1:1硝酸(10.3),用去离子水稀释至刻度,以蒸馏水作空白,分别取部分溶液在火焰光度计(11.1)上测量,绘制成标准曲线。

13 分析步骤

取适量试样于 50 mL 容量瓶中 (若试样有悬浮物需过滤), 加 0.5 mL 1:1 硝酸 (10.3), 用试样稀释至刻度。在火焰光度计上测量, 将测得的读数, 在标准曲线上查得相应的钾含量。

14 结果计算

钾-40 的含量按式 (3) 计算:

$$A_r = k \cdot n \quad (3)$$

式中: A_r ——试样中钾-40 的含量, Bq/L;

k ——常数为 31.2;

n ——试样中测出的钾含量, g/L。

常数 k 按式 (4) 求出:

$$k = \frac{\ln 2 \cdot N_A \cdot f}{M \cdot T_{1/2} \cdot \eta} \quad (4)$$

式中: N_A ——阿佛加德罗常数;

f ——钾-40 在天然钾中的丰度;

M ——钾-40 的原子量;

$T_{1/2}$ ——钾-40 的半衰期;

η ——年换算成秒的数值。

15 精密度

本方法分析钾浓度为 1.0 $\mu\text{g/g}$ 的试样时, 同一实验室的最大误差小于 9.0%, 不同实验室间的最大误差小于 26.0%。

本方法的精密度如表 2 所示:

表 2

试 样	钾浓度范围 $\mu\text{g/g}$	总平均值 \bar{m}	重复性 (r)		再现性 (R)	
			绝对值	相对值	绝对值	相对值
		$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	%	$\mu\text{g/g}$	%
A	0.89~1.21	1.07	0.08	8.7	0.26	25.9
B	13.3~15.4	14.4	0.55	3.8	1.63	11.3
C	17.8~20.4	18.9	0.72	3.8	1.98	10.5

第三篇 离子选择电极法

16 方法提要

试样pH值在3.5~10.5范围内,钾离子电极与双液接参比电极在溶液中组成化学电池。在共离子存在下,不需分离纯化,可迅速准确地测出结果。钾离子浓度在 $8.0 \times 10^{-5} \sim 3.9 \text{ g/L}$ 范围内呈线性关系。

当铵离子浓度超过钾离子浓度3倍时,有30%的正误差,铵离子浓度越高,误差越大。

17 试剂

所有试剂除非有特殊说明外,均为分析纯;作为试剂加入的水均指去离子水。

17.1 氯化钾:优级纯,含量大于99.8%。

17.2 乙二胺($\text{CH}_2\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{NH}_2$)。

17.3 乙酸锂($\text{LiCH}_3\text{CO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)。

17.4 硝酸:浓度65.0%~68.0%,密度1.42g/mL。

17.5 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)。

17.6 氯化钙(CaCl_2)。

17.7 氯化钠(NaCl)。

17.8 5%乙二胺:量取5 mL乙二胺(17.2)溶液用水稀释到100mL。

17.9 0.1mol/L乙酸锂溶液:称取5.1g乙酸锂(17.3)溶于500mL容量瓶中,用水稀释至刻度。

17.10 10^{-2} mol/L混合离子强度缓冲液:称取2.0330g氯化镁(17.5),1.4703g氯化钙(17.6),0.5844g氯化钠(17.7)于1 L容量瓶中,加水溶解,并稀释至刻度。

17.11 钾标准溶液:将氯化钾(17.1)置于500~550℃马福炉中灼烧约1 h后,放入干燥器中冷却30min,在分析天平上准确称取7.4550g,于100mL容量瓶中,加水溶解并稀释至刻度,摇匀。此溶液为39g/L钾标准溶液。以后将此溶液逐级稀释成3.9, 3.9×10^{-1} , 3.9×10^{-2} , 3.9×10^{-3} , 3.9×10^{-4} g/L系列标准溶液。

18 仪器设备

18.1 钾离子电极。

18.2 双液接参比电极(外充液为0.1mol/L乙酸锂)。

19 标准曲线的绘制

在6个50mL容量瓶中,分别准确地加入不同量的钾标准溶液(17.11),使其钾浓度分别为0, 3.9, 3.9×10^{-1} , 3.9×10^{-2} , 3.9×10^{-3} , 3.9×10^{-4} g/L的标准系列,再在各瓶中分别加入25mL混合离子强度缓冲液(17.10),加水至刻度,摇匀,倒入100mL烧杯中。放入钾离子选择电极(18.1)和双液接参比电极(18.2),在磁力搅拌器上搅拌1 min,静置1 min后读取稳定电位值。用半对数坐标纸绘成标准曲线。

20 分析步骤

取25L试样(若有悬浮物需过滤)于100mL烧杯中,用酸度计测定其pH值,并用5%乙二胺(17.8)或5%硝酸调节试样pH为3.5~10.5。加入25mL混合离子强度缓冲液(17.10),放入钾离子选择电极(18.1)和双液接参比电极(18.2)。在磁力搅拌器上搅拌1 min,静置1 min后读取稳定电位值。在标准曲线上查出相应的钾含量。

21 结果计算

钾-40的含量按式(5)计算:

$$A_r = k \cdot n \quad (5)$$

式中: A_r ——试样中钾-40的含量, Bq/L;

k ——常数为31.2;

n ——试样中测出的钾含量, g/L。

常数 k 按式(6)求出:

$$k = \frac{\ln 2 \cdot N_A \cdot f}{M \cdot T_{1/2} \cdot \eta} \quad (6)$$

式中: N_A ——阿佛加德罗常数;

f ——钾-40在天然钾中的丰度;

M ——钾-40的原子量;

$T_{1/2}$ ——钾-40的半衰期;

η ——年换算成秒的数值。

22 精密度

本方法分析钾浓度为1.0 μ g/g的试样时, 同一实验室的最大误差小于8.0%, 不同实验室间的最大误差小于22.0%。

本方法的精密度如表3所示:

表 3

试 样	钾浓度范围 μ g/g	总平均值 m	重复性 (r)		再现性 (R)	
			绝对值	相对值	绝对值	相对值
		μ g/g	μ g/g	%	μ g/g	%
A	0.75~0.92	0.85	0.06	7.6	0.18	21.3
B	14.5~17.5	15.2	0.34	2.2	3.28	21.6
C	17.0~19.0	18.1	0.54	3.0	3.17	17.5

附 录 A
正确使用第一篇的说明
(参考件)

钾含量在0.2~10.0mg/L之间呈现线性关系。钾含量高的试样要逐级稀释后测量。

附 录 B
正确使用第二篇的说明
(参考件)

- B1** 试样若含有有机物,可用硝酸-过氧化氢法硝化破坏后再溶解测量。
- B2** 当试样中钾含量很低时,可用苯做燃料,并加入20%的酒精,能提高灵敏度。
- B3** 考虑到气体压力的变化,每次测量试样时,应带标准试样。

附 录 C
正确使用第三篇的说明
(参考件)

- C1** 试样若含有有机物,可用硝酸-过氧化氢湿法硝化破坏后再溶解测量。
- C2** 混合离子强度缓冲液可改用5 mL 0.1mol/L 乙酸锌,这样可不必调节溶液pH值。
- C3** 试样加标回收率为98.0%~104.0%。

附加说明:

本标准由国家环境保护局和核工业部提出。

本标准由江西省工业卫生研究所和核工业部辐射防护研究所负责起草。

本标准主要起草人:钱位成、朱震南、武清华、宋毅、于祖光、李莹、牛忠毅、焦志兰、周连珠。

本标准由国家环境保护局负责解释。