

食品中放射性物质检验 镅-241 的测定

1 范围

本标准规定了各类食品中镅-241(^{241}Am)的测定方法。

本标准适用于各类食品中镅-241 的测定。方法检测下限为每克样品灰为 3×10^{-5} Bq。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准所引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的文件,其最新版本适用于本标准。

GB 14883.1 食品中放射性物质检验 总则

3 原理

食品样品经炭化、高温炉中 450°C 灰化后,用硝酸和高氯酸破坏有机物,氢氟酸脱硅,以全溶法处理成 6 mol/L 硝酸的样品溶液。用 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5(PMBP)—苯萃取分离 Fe^{3+} 及其他三价杂质,用二(2-乙基己基)磷酸酯(HDEHP)—五氧化二磷(P_2O_5)-苯(C_6H_6)萃取保留在水相中的镅,有机相用苯稀释一倍后,用碳酸铵溶液反萃取镅,以进一步与杂质分离。反萃液蒸干后,以 1 mol/L HNO_3 - $93\% \text{CH}_3\text{OH}$ 体系溶解,用阴离子交换柱吸附镅,经分级淋洗纯化后,用 1.5 mol/L HCl - $86\% \text{CH}_3\text{OH}$ 解吸镅。在 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4 - HCl 体系中定量电沉积镅,以 α 谱仪测量 ^{241}Am 道址的 α 放射性。计算出所测食品中 ^{241}Am 活度浓度值。

4 试剂和材料

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

4.1 硝酸:质量分数为 $65.0\% \sim 68.0\%$ 。

4.1.1 硝酸:(3+2)。

4.1.2 硝酸:(1+1)。

4.1.3 硝酸: 6 mol/L 。

4.1.4 硝酸: 4 mol/L 。

4.2 盐酸:质量分数为 $36.0\% \sim 38.0\%$ 。

4.2.1 盐酸: 6.2 mol/L 。

4.3 硫酸: 0.1 mol/L 。

4.4 过氧化氢:浓度不低于 30% (质量分数)。

4.5 氨水:浓度 $25\% \sim 28\%$ (质量分数)。

4.5.1 氨水:(1+1)。

4.5.2 氨水:1%(质量分数)。

4.6 草酸铵:5%(质量分数)。

WS/T 234—2002

- 4.7 氢氟酸:48%(质量分数)。
- 4.8 高氯酸:70.0%~72.0%(质量分数)。
- 4.9 五氧化二磷。
- 4.10 苯。
- 4.11 丙酮。
- 4.12 无水乙醇:含量不少于99.5%(质量分数)。
- 4.13 二(2-乙基己基)磷酸酯(HDEHP)。
- 4.14 碳酸铵:2.5 mol/L。
- 4.15 甲醇。
- 4.16 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑啉酮-5(PMBP)。
- 4.17 1 mol/L HNO₃-93%CH₃OH(4.1,4.15):准确量取62.5 mL硝酸于1 L容量瓶中,加入930 mL甲醇,用去离子水稀释至刻度。贮存于冰箱中备用。
- 4.18 1.5 mol/L HCl-86%CH₃OH(4.2,4.15):准确量取125 mL盐酸于1 L容量瓶中,加入860 mL甲醇,用去离子水滴加至刻度。贮存于冰箱中备用。
- 4.19 0.1 mol/L PMBP-C₆H₁₂(4.16,4.10):准确称取PMBP2.783 g,于100 mL烧杯中,加入20 mL苯,溶解后转移至100 mL容量瓶中,用苯稀释至刻度。
- 4.20 0.3 mol/L HDEHP-0.1 mol/L P₂O₅-C₆H₁₂(4.13,4.9,4.10):准确称取P₂O₅1.419 g于100 mL烧杯中,加入10 mL HDEHP和20 mL苯,溶解后转移至100 mL容量瓶中用苯稀释至刻度(用前新配)。
- 4.21 ²⁴¹Am 收率标示剂溶液:约10 Bq/mL 1 mol/L HNO₃ 保存液。
- 4.22 ²⁴³Am 收率标示剂溶液:约0.2 Bq/mL 1 mol/L HNO₃ 保存液。
- 4.23 201×4 阴离子交换树脂:100目~200目。
- 4.24 聚四氟乙烯棉。

5 仪器设备

- 5.1 低本底α谱仪:由金硅面垒型探测器和多道脉冲高度分析器组成。主要技术指标如下:
- α谱仪探测器直径不小于待测电沉积源活性区直径;
 - α谱仪在²⁴¹Am相应道宽内积分本底计数不大于2.0/h;
 - 对电沉积薄源能量分辨率优于1.0%,用多个α参考源检查非线性小于1%;
 - ²⁴¹Am特征道区测量效率不小于20%;
 - α谱仪连续使用稳定性良好,24 h漂移小于1%。
- 5.2 高温炉:带有温度自动控制器。
- 5.3 离心机:转速3 000 r/min~4 000 r/min。
- 5.4 阴离子交换树脂柱:参见附录A(资料性附录)。
- 5.5 电沉积槽:参见附录B(资料性附录)。
- 5.6 电动搅拌器。
- 5.7 直流稳压电源。
- 5.8 滑线变阻器。
- 5.9 250 mL 刻度分液漏斗。
- 5.10 1.00 mL,2.00 mL,5.00 mL,10.0 mL 移液管。
- 5.11 不锈钢片:φ24 mm,厚0.3 mm~0.5 mm。使用前用去污粉擦洗后,用温热的5%磷酸钠除油。用砂纸打磨抛光,再用脱脂棉擦净,于丙酮中泡10 min,依次用乙醇、去离子水冲洗后备用。
- 5.12 烘箱。

- 5.13 砂浴盘。
- 5.14 电炉。
- 5.15 聚四氟乙烯烧杯。

6 分析步骤

6.1 采样及样品前处理

按 GB 14883.1 食品中放射性物质检验总则部分的相关规定,进行采样和样品前处理。灰化温度不高于 450℃。

6.2 样品溶液制备

6.2.1 称取 5 g(±0.000 1 g)食品灰样于 250 mL 烧杯中,缓慢加入 30 mL 硝酸溶液(4.1.2)。待剧烈反应停止后,加盖表面皿,置于砂浴上加热,期间缓慢加入 3 mL H₂O₂(4.4),蒸干后,重复操作直至灰样呈白色。

6.2.2 加入 10 mL 硝酸(4.1)和 5 mL HClO₄(4.8)加盖表面皿,回流破坏有机物,蒸干,重复操作两次。用 20 mL 硝酸(4.1.1)加热溶解残渣,冷却后转移至 50 mL 离心管,离心(转速>3 000 r/min),清液倾入 150 mL 烧杯,残渣用 5 mL 硝酸(HNO₃)分两次转移至聚四氟乙烯烧杯中,再加入 5 mL 氢氟酸(4.7)和 2 mL 硝酸(4.1)加盖蒸发至干,重复一次,直到用 HNO₃(4.1.1)溶解得到全溶溶液,若溶液浑浊,则转移入离心管中离心。合并上清液,残渣用 HNO₃(4.1.1)洗涤一次,合并上清液,弃去残渣。

6.2.3 上清液于砂浴蒸发至近干。用 20 mL~30 mL 6 mol/L HNO₃(4.1.3)使全部溶解,冷却后,转移入 250 mL 带刻度分液漏斗,用 2 mL~3 mL 6 mol/L HNO₃ 分三次洗涤原烧杯,洗涤液一并转入分液漏斗。

6.3 分离纯化

6.3.1 加入等体积 PMBP-C₆H₁₂(4.19)溶液,手摇萃取 3 min,静置分相后,将水相转移入另一 250 mL 刻度分液漏斗,弃去有机相。

6.3.2 在分液漏斗中加入与水相等体积的 HDEHP-P₂O₅-C₆H₁₂(4.20)溶液,手摇萃取 3 min,静置分相后弃去水相。

6.3.3 用苯(4.10)将有机相稀释一倍,再加入等体积的碳酸铵(4.14),手摇反萃取 5 min,静置分相后,收集水相于 100 mL 烧杯中,弃去有机相。

6.3.4 砂浴蒸干上述溶液,用 5 mL HNO₃(4.1)和 1 mL~2 mL H₂O₂(4.4)处理残渣,重复 1~2 次,至仅剩少量残渣时,蒸至近干。

6.3.5 向烧杯中加入 10 mL HNO₃-CH₃OH 溶液(4.17),在砂浴上加热至沸,冷却后以 0.5 mL/min~1.0 mL/min 流速通过已处理好的阴离子交换树脂柱,参见附录 A(资料性附录)。用 10 mL HNO₃-CH₃OH 溶液(4.17)分三次洗涤原烧杯,洗涤液以相同流速过柱。

6.3.6 以 1 mL/min~2 mL/min 流速,每次用 20 mL HNO₃-CH₃OH 溶液(4.17)分四次洗涤阴离子交换树脂。

6.3.7 以 0.5 mL/min~1 mL/min 流速,每次用 20 mL HCl-CH₃OH 溶液(4.18)分四次解吸镭。解吸液收集于 100 mL 烧杯中。

6.3.8 在砂浴上蒸干解吸液,残渣中加入 5 mL HNO₃(4.1.1)和 1 mL~2 mL H₂O₂(4.4),加热蒸干,重复操作 1~2 次,直到残基很少时,再加入 1 mL HClO₄(4.8)加热至不冒白烟为止,再用 1 mL HNO₃ 溶解残基,蒸至近干。

6.4 电沉积

6.4.1 用 1.4 mL 温热 H₂SO₄(4.3)溶液分两次溶解残基,转入电解槽中。每次用 4 mL 5% 草酸铵(4.6)洗烧杯二次,洗涤液合并转入电解槽,向电解槽中加入 0.5 mL HCl(4.2),0.25 mL NH₄OH(4.5.1)溶液。

WS/T 234—2002

- 6.4.2 将电沉积槽放入以流动自来水冷却的水槽内,连接直流稳压电源,电流计和滑线变阻器,以 Pt 丝为阳极,不锈钢片作阴极,调节极间距约 5 mm。
- 6.4.3 接通电源,调节滑线电阻,在起始电流 800 mA 下,电沉积 3 h。
- 6.4.4 电沉积结束前,由排气孔加入 1 mL~2 mL 浓 NH_4OH (4.5),继续电沉积 1 min~2 min 后,切断电源取出电沉积源。
- 6.4.5 依次用去离子水,1% NH_4OH (4.5.2),无水乙醇冲洗电沉积源。
- 6.4.6 将沉积源置于红外灯下烘干。
- 6.4.7 冷却后,在低本底 α 谱仪(5.1)测量 ^{241}Am 相应道址的计数率。

7 结果计算

食品中 ^{241}Am 的活度浓度按式(1)计算:

$$A = \frac{NM}{3.6 \times 10^3 WYE} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- A——食品中 ^{241}Am 活度浓度,单位为 Bq/kg;
- E—— α 谱仪在收率示踪剂 ^{241}Am 或 ^{243}Am 相应能区的探测效率,可用相同活性区面积的 ^{241}Am 或 ^{243}Am 标准面源测出;
- M——样品灰鲜比,单位为 g(灰样)/kg(鲜样);
- N——样品源在 ^{241}Am 相应能区道址的净积分计数率, h^{-1} ;
- Y——全程回收率,%;
- W——分析样品灰重,单位为 g;

3.6×10^3 ——h 换算为 s 的换算因子。

8 全程回收率的测定

对每批样品应进行全程回收率的测定,全程回收率最好用不含 ^{241}Am 的 ^{243}Am (或 ^{243}Cm)作标示剂,在缺少这些标示剂时,可采用 ^{241}Am 代替。

具体方法是:当采用 ^{243}Am (或 ^{243}Cm)时,用移液管准确加入 1.00 mL ^{243}Am 标示剂溶液(4.22)于已称重测定 ^{241}Am 的样品灰中。当采用 ^{241}Am 代替时,应另行准确称取与测定 ^{241}Am 样品等重的食品灰,同样用移液管准确加入 1.00 mL ^{241}Am 标示剂溶液(4.21)。按推荐程序操作,用 α 谱仪测出相应 ^{243}Am (或 ^{243}Cm)或 ^{241}Am 能谱道区的净计数率,按公式(2)计算全程回收率。

$$Y = \frac{N_1}{N_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- Y—— ^{241}Am 全程回收率,%;
- N_1 ——相应道区净计数率,当样品中本身所含 ^{241}Am 含量与测定全程回收率加入 ^{241}Am 量相比不可忽略时应扣除样品本身 ^{241}Am 的含量贡献,单位为 cph。
- N_0 ——加入 ^{243}Am (或 ^{243}Cm)或 ^{241}Am 通过滴样、烘干制备相同大小不锈钢片源,在相同测定条件下所测出净计数率,单位为 cph。

9 空白实验

用绝对无污染的器皿,按推荐操作程序作全程实验,用低本底 α 能谱仪长时间(12 h~24 h)测量,计算 ^{241}Am 相应道址区的试剂空白平均净计数率和标准偏差。每当更换试剂时,必须进行空白试验,样品数不得小于 5 个。

附录 A
(资料性附录)
离子交换树脂柱

A.1 离子交换树脂柱

离子交换树脂柱见图 A.1。

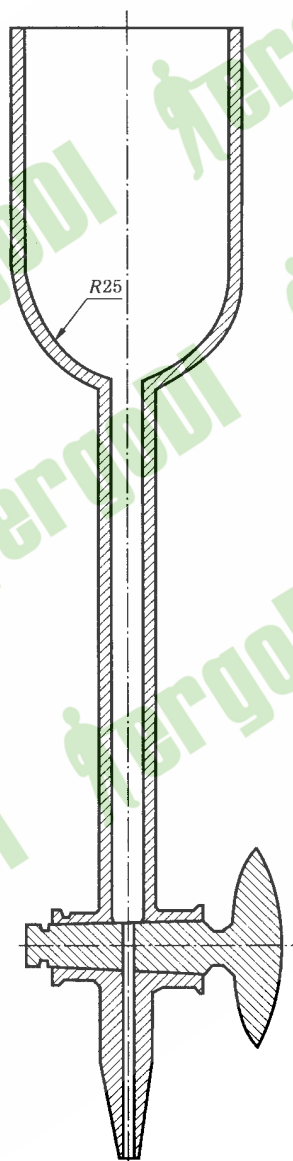


图 A.1 离子交换树脂柱示意图

A.2 树脂处理

在烧杯中用去离子水和 95%乙醇各浸泡一昼夜。倾去乙醇后,用去离子水冲洗数次,直至无醇味为止。用 6 mol/L 氢氧化钠浸泡 1 h,水洗到中性后,保存于去离子水中备用。

WS/T 234—2002

A.3 树脂装柱与转型

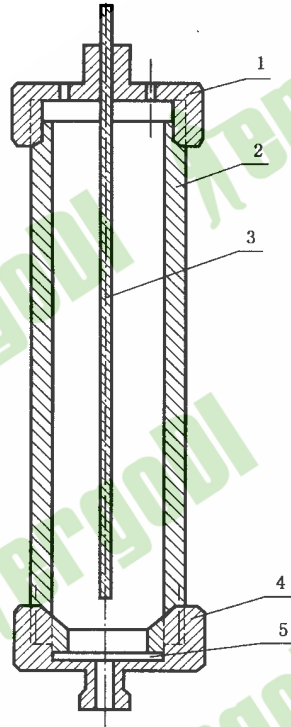
将处理好的树脂搅匀后,用吸管连续转入底部已装有聚四氟乙烯棉的交换柱内,直至所需要高度(约 10 cm),排出多余水,树脂上端覆盖聚四氟乙烯棉,以约 1 mL/min 流速用 20 mL 1 mol/L HNO₃-93% CH₃OH 过柱,转成醇酸体系,备用。

A.4 树脂柱再生

以约 1 mL/min 流速,用 20 mL 6 mol/L 氢氧化钠溶液洗涤树脂柱,随后用水洗至流出液 pH 为 8 后,用 20 mL 1 mol/L HNO₃-93% 甲醇转为醇酸体系,备用。

附录 B
(资料性附录)
电沉积槽的装配图

电沉积槽的装配图见图 B.1。



- 1——盖(有机玻璃或聚四氟乙烯)；
- 2——电沉积槽体(有机玻璃或聚四氟乙烯)；
- 3——铂电极；
- 4——底座(嵌入不锈钢盘的有机玻璃)；
- 5——镀片(不锈钢片,厚 0.5 mm)。

图 B.1 电沉积槽装配示意图