



中华人民共和国国家标准

GB 14883.4—2016

食品安全国家标准 食品中放射性物质钷-147 的测定

2016-08-31 发布

2017-03-01 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

前　　言

本标准代替 GB 14883.4—1994《食品中放射性物质检验 钇-147 的测定》。

本标准与 GB 14883.4—1994 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品中放射性物质钷-147 的测定”;
- 按照食品安全国家标准的格式对文本进行了调整;
- 删除附录 A,将原附录 A 内容放置于正文相应条款中。

食品安全国家标准

食品中放射性物质钷-147 的测定

1 范围

本标准适用于各类食品中钷-147(^{147}Pm)的测定。

2 原理

以钕和钐作为 ^{147}Pm 的载体,食品灰用硝酸和过氧化氢浸取,钷和其他稀土元素以草酸盐形式沉淀,然后吸附在涂有二-(2-乙基己基)磷酸的聚三氟氯乙烯(简称 HDEHP-Kel-F)柱上。用纸上色层法将 ^{147}Pm 与其他稀土元素分离。用低本底 β 测量仪测量 ^{147}Pm 的 β 放射性。

3 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 GB/T 6682 规定的一级水。

3.1 试剂

- 3.1.1 二-(2-乙基己基)磷酸($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$):又名磷酸双异辛酯,化学纯。
- 3.1.2 正庚烷(C_7H_{16})。
- 3.1.3 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)。
- 3.1.4 无水乙酸钠($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$)。
- 3.1.5 铼试剂Ⅲ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$)。
- 3.1.6 一氯乙酸($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$)。
- 3.1.7 铼试剂Ⅰ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{AsN}_2\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{S}_2$)。
- 3.1.8 硫氰酸铵(NH_4SCN)。
- 3.1.9 丁酮($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)。
- 3.1.10 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)。
- 3.1.11 六次甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)。
- 3.1.12 硝酸(HNO_3)。
- 3.1.13 磺基水杨酸($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 3.1.14 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 3.1.15 2,4 二硝基酚($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$)。

3.2 试剂配制

3.2.1 盐酸羟胺-乙酸钠缓冲液:向 1 L 水中加入 10 g 盐酸羟胺和 9 g 无水乙酸钠,用硝酸调节溶液 pH 至 1.5。

3.2.2 一氯乙酸缓冲液-铀试剂Ⅲ混合液:将 1.00 g 铼试剂Ⅲ溶于 120 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液中。以 500 mL 水溶解 100 g 一氯乙酸,将两者混合,用水稀释至 1 L。

3.2.3 淋洗液:加 2.5 g 硫氰酸铵于 300 mL 丁酮中,溶解后加入 4 mL 水,不断搅拌下加入 3 mL 浓硝酸。取上清液使用。

3.2.4 钔试剂 I 显层剂:称取 0.10 g 钔试剂 I,溶于 35 mL 饱和六次甲基四胺水溶液,以无水乙醇稀释至 100 mL,混匀、澄清、过滤。使用时盛于容积约 150 mL 的喷雾器中。

3.3 标准品

^{147}Pm 标准溶液:放射性强度约为 1×10^3 衰变/(min • mL)。

3.4 标准溶液配制

钕、钐标准溶液:准确称取光谱纯的氧化钕(Nd_2O_3)和氧化钐(Sm_2O_3)各 1.000 0 g,溶于少量浓硝酸,用 0.5 mol/L 硝酸配制成 1 L,此溶液为每毫升含 Nd_2O_3 和 Sm_2O_3 各 1.0 mg 的标准储备液。用移液管准确移取 10.0 mL 标准储备液,用 0.5 mol/L 硝酸稀释至 100 mL。此溶液为每毫升含 Nd_2O_3 和 Sm_2O_3 各 100 μg 的标准溶液。

4 仪器和设备

4.1 色层柱:称取 3 g 粒径为 $180 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$ 的聚三氟氯乙烯粉,放入烘干的小烧杯中。加入 6 mL 25% 二-(2-乙基己基)磷酸-正庚烷溶液,充分混匀后放置 24 h,放入 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 烘箱烘干。用 0.1 mol/L 硝酸装入下端填有玻璃棉的 25 mL 酸式滴定管中,床高 13 cm~14 cm,床的上面用少量玻璃棉填充。使用前用 20 mL pH 1.5 的盐酸羟胺-乙酸钠缓冲溶液以 1 mL/min 的流速过柱。

4.2 纸色层分离管:内径 20 cm、高 100 cm 的玻璃圆筒,筒内用玻璃三角架承托一个大玻璃培养皿盛放淋洗液。培养皿上放一个玻璃棒制的三角形框架供支持色层纸条用。分离筒上口用带孔的真空干燥器盖密封,盖上圆孔用带有一个分液漏斗的橡皮塞塞紧,分液漏斗供加入淋洗液用。为使整个筒内被淋洗液“蒸汽”所饱和,需在筒内悬挂几条浸有淋洗液的色层纸条。

4.3 色层纸条:用中速色层纸剪成长 60 cm、宽 7.5 cm 的长条。浸入 15% 硝酸铵后,立即取出晾干备用。在距纸端 6 cm 处折叠以便挂靠在三角形框架上。在距纸端 7.5 cm、距边缘 1.5 cm 处用铅笔轻轻划线,作为涂层析液的标线。距纸端 1 cm 处有两个小孔供穿挂玻璃钩加重用(见图 1)。

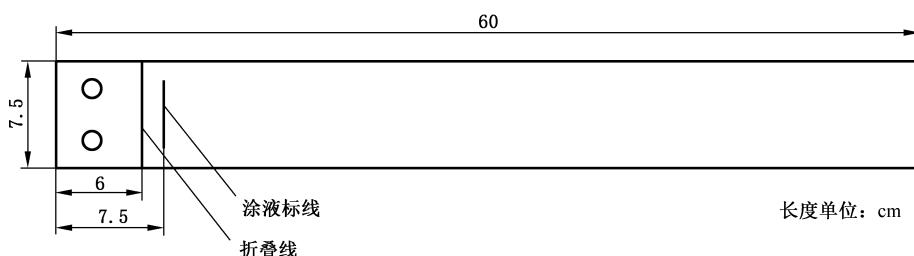


图 1 色层纸

4.4 分光光度计。

4.5 低本底 β 射线测量仪:用流气式正比计数器(本底计数率不大于 3 计数/min)或其他适于 ^{147}Pm 低能 β 射线测量仪器(如低本底 β 液体闪烁计数器)。

5 分析步骤

5.1 工作曲线的绘制

以微量移液器分别移取 0 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL、1.0 mL 钕、钐标准溶液(3.4)入

6只比色管。各加入1滴6 mol/L硝酸,用水稀释至10 mL。以下按照5.5.2的步骤测量吸光度。以计算机处理或在坐标纸上做出吸光度-钕、钐含量工作曲线。

5.2 计数效率的测定

在5个50 mL烧杯中加入不同量的¹⁴⁷Pm标准溶液(200衰变/min~1 500衰变/min),各加入0.5 mL钕、钐标准溶液。按照5.4.13在样品分析相同条件下制源和进行β放射性测量。以计算机处理或在坐标纸上作出β计数率与样品实际放射性活度的对画图,该直线的斜率即为¹⁴⁷Pm的计数效率。

5.3 采样和预处理

采样和预处理按GB 14883.1规定进行。

5.4 样品制备和测定

5.4.1 称取5 g~10 g(精确至0.001 g)食品灰于150 mL瓷坩埚,准确加入钕、钐标准溶液各1.0 mL。用水润湿灰样后加5 mL~10 mL硝酸和3 mL过氧化氢,沙浴上蒸干,在马弗炉中600 °C灰化30 min。

5.4.2 冷却至室温,加入50 mL硝酸,盖上表面皿加热煮沸,滴入5 mL过氧化氢,再加热15 min。离心,上清液倾入200 mL烧杯中。残渣再用40 mL硝酸和3 mL过氧化氢加热浸取,离心。用20 mL水洗残渣,离心。合并上清液,弃去残渣。

5.4.3 向上清液中加入4 g~6 g草酸(对含钙量少的食品,如发现草酸盐沉淀太少,可加入适当钙载体)。用氨水调溶液pH至1.5,水浴加热20 min,冷却,过滤。沉淀连同滤纸转入100 mL瓷坩埚。炭化后在600 °C高温炉中灼烧1 h。

5.4.4 冷却至室温,加入30 mL硝酸,加热至沸。滴入2 mL~3 mL过氧化氢,继续加热15 min,过滤。依次用10 mL硝酸和水洗涤。弃去不溶物,收集滤液于150 mL烧杯中。

5.4.5 向滤液中加入500 mg盐酸羟胺和450 mg无水乙酸钠,用氨水调节溶液pH至1.5。

5.4.6 将溶液以2 mL/min的流速通过色层柱(4.1),用20 mL pH 1.5的盐酸羟胺-乙酸钠缓冲溶液洗涤色层柱,弃去流出液。用40 mL 2 mol/L硝酸以1 mL/min流速洗脱稀土元素。流出液收集于100 mL烧杯中。

5.4.7 用氨水调节溶液pH至9~10。加热至沸,冷却至室温。用中速定量滤纸过滤,用pH 9~10的氨性水洗涤。

5.4.8 沉淀连同滤纸转入5 mL坩埚中。炭化后在高温炉中600 °C灼烧20 min。冷却后滴入10滴硝酸和2滴过氧化氢,沙浴蒸至近干。冷却至室温。

5.4.9 滴入3滴0.1 mol/L硝酸,在红外灯下用毛细管将溶液涂于色层纸的涂液标线上。再分别以2滴和1滴0.1 mol/L硝酸洗涤坩埚,洗涤液亦涂于标线上。将纸条上端穿上玻璃钩加重,放入层析筒浸泡于盛有淋洗液的大培养皿中。

5.4.10 下行层析时间一般为40 h~80 h(视室温及筒内密闭程度等而定)。

5.4.11 取出纸条,晾干。用铀试剂I显层剂向纸条喷雾,直至显示蓝色斑层为止。

5.4.12 剪下钕和钐的两个蓝色斑层,放入15 mL坩埚中(坩埚I)。剪下钕和钐蓝斑之间的紫红色纸段,放入另一坩埚(坩埚II),加钕、钐标准溶液各0.5 mL,两个坩埚炭化后转移入高温炉600 °C灼烧20 min。取出冷却,加1 mL硝酸和2滴~3滴过氧化氢,沙浴上蒸至近干,冷却。

5.4.13 用约10 mL 1 mol/L硝酸和10 mL水将坩埚II中的内容物转移入50 mL烧杯。用氨水调节溶液pH至9~10,加热至沸,冷却至室温。在垫有中速定量滤纸片(Φ20 mm)的可拆卸漏斗上抽滤,用pH 9~10的氨性水洗涤。取下纸片,在红外灯下烘干,用低本底β测量仪测量β放射性。

5.5 化学回收率的测定

5.5.1 将坩埚I内容物用水转移至带刻度的比色管中,用水稀释至10 mL,摇匀。

5.5.2 移取 5 mL 溶液放入容积为 25 mL 比色管中,加入 0.2 mL 10% 碘基水杨酸、0.2 mL 新配制的 1% 抗坏血酸和 1 滴 2,4 二硝基酚指示剂。用 2 mol/L 氢氧化钠溶液中和至黄色,再用 0.5 mol/L 盐酸中和至无色,用水稀释至 15 mL,加入 5 mL 一氯乙酸缓冲液-铀试剂Ⅲ混合液。用水稀释至 25 mL,摇匀。盛入 1 cm 比色杯,在分光光度计上($\lambda = 665$ nm)测量吸光度。

5.5.3 在工作曲线上查出钕、钐回收的微克数，除以钕、钐的加入量，即为¹⁴⁷Pm的化学回收率。

6 分析结果的表述

食品中¹⁴⁷Pm 放射性活度浓度按式(1)计算:

$$A = \frac{NM}{60WER e^{-\lambda t}} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中：

A —— 食品中¹⁴⁷Pm 放射性活度浓度, 单位为贝可每千克(Bq/kg);

N ——样品的净计数率,单位为计数每分(cpm);

M ——灰鲜比,单位为克每千克(g/kg);

W——分析样品灰质量,单位为克(g);

E —— ^{147}Pm 的计数效率;

R ——化学回收率;

λ —— ^{147}Pm 的衰变常数, 单位为每天(d^{-1}), $\lambda = 0.693/T$, T 为 ^{147}Pm 的半衰期, 957.4 d;

t ——采样至测量的时间,单位为天(d)。

7 其他

典型条件下,该方法的检出限为 1.2×10^{-2} Bq/g 灰。