



中华人民共和国国家标准

GB 14883.3—2016

食品安全国家标准

食品中放射性物质锶-89 和锶-90 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 14883.3—1994《食品中放射性物质检验 铯-89 和铯-90 的测定》。

本标准与 GB 14883.3—1994 相比,主要变化如下:

- 标准名称修订为“食品安全国家标准 食品中放射性物质铯-89 和铯-90 的测定”;
- 将铯-90 测定方法中二-(2-乙基己基)磷酸萃取法调整为第一法,将离子交换法调整为第二法,将发烟硝酸法调整为第三法。

食品安全国家标准

食品中放射性物质锶-89 和锶-90 的测定

1 范围

本标准适用于各类食品中锶-89(^{89}Sr)和锶-90(^{90}Sr)的测定。

锶-90 测定方法 第一法 二-(2-乙基己基)磷酸萃取法

2 原理

硝酸浸取食品灰,二-(2-乙基己基)磷酸(简称 HDEHP)萃取分离钷和其他稀土杂质。水相 14 d 后用 HDEHP 再萃取生成的 ^{90}Y ,以 6 mol/L 硝酸反萃取钷后进行草酸钷沉淀。在低本底 β 测量仪上测量 ^{90}Y 的放射性,计算出 ^{90}Sr 放射性浓度。在肯定食品灰 ^{90}Sr - ^{90}Y 已达到平衡及没有 ^{91}Y 污染时,可直接用第一次萃取出的 ^{90}Y 经 6 mol/L 硝酸反萃取并经进一步纯化后,同样制样测量 ^{90}Y 放射性,以快速测定 ^{90}Sr 放射性浓度。

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 甲苯(C_7H_8)。

3.1.4 氯化三烷基甲铵 $\{[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{6\sim 10}\text{CH}_2]_3\text{CH}_3\text{NCl}\}$:简称 N263,使用前用等体积的 6 mol/L 硝酸溶液(若用 HDEHP-甲苯萃取,则用 3 mol/L 硝酸溶液)萃洗 1 次。

3.1.5 氢氧化钠(NaOH)。

3.1.6 碳酸钠(Na_2CO_3)。

3.1.7 硝酸(HNO_3)。

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

3.1.9 过氧化氢(H_2O_2)。

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

3.1.11 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)。

3.1.12 盐酸(HCl)。

3.1.13 胰岛素($\text{C}_{257}\text{H}_{383}\text{N}_{65}\text{O}_{77}\text{S}_6$)。

3.2 试剂配制

3.2.1 氢氧化钠(NaOH)溶液

3.2.1.1 50%溶液:称取 50.00 g 氢氧化钠,溶至稍加热的水(约 50 °C, 50 mL)中,冷却至室温。

3.2.1.2 6 mol/L 溶液:称取 24.00 g 氢氧化钠,用水稀释至 100 mL。

3.2.2 碳酸钠(Na_2CO_3)溶液

3.2.2.1 饱和溶液:称取 45.50 g 碳酸钠,溶于 100 mL 水中,加盖煮沸后冷却至室温,用带橡皮塞的试剂瓶保存备用。

3.2.2.2 1%溶液:称取 1.00 g 碳酸钠,溶于适量水中,加水稀释至 100 mL。

3.2.3 硝酸(HNO_3)溶液

3.2.3.1 6 mol/L 溶液:量取 41.0 mL 硝酸,加水稀释至 100 mL。

3.2.3.2 3 mol/L 溶液:量取 21.0 mL 硝酸,加水稀释至 100 mL。

3.2.3.3 1%溶液:量取 1.5 mL 硝酸,加水稀释至 100 mL。

3.2.4 盐酸(HCl)溶液

3.2.4.1 6 mol/L 溶液:量取 50.0 mL 盐酸,加水稀释至 100 mL。

3.2.4.2 3 mol/L 溶液:量取 25.0 mL 盐酸,加水稀释至 100 mL。

3.2.5 胰岛素溶液:20 单位/mL。

3.2.6 1%火棉胶溶液。

3.3 标准品

^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液:含 ^{90}Sr 约为 1×10^3 衰变/(min · mL),含锶、钇载体各为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 左右的 0.1 mol/L 硝酸溶液(有证标准物质)。

3.4 标准溶液配制

3.4.1 锶载体溶液(50 mg Sr^{2+}/mL):称取 150 g 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),用 1%硝酸溶液溶解,用水稀释至 1 L。

标定:2.00 mL 锶载体溶液置于锥形瓶中,加入 25 mL 水,用氨水调至碱性,加入 10 mL 饱和碳酸铵溶液,加热煮沸,冷却 30 min。将沉淀过滤于已恒重过的 4 号砂芯玻璃坩埚中,用水、无水乙醇各 10 mL 依次洗涤 2 次,105 °C 干燥 0.5 h,称至恒重。

3.4.2 钇载体溶液(10 mg Y^{3+}/mL):称取 43.1 g 硝酸钇 [$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$],加热溶解于 50 mL 6 mol/L 的硝酸溶液中,用水稀释至 1 L。

标定:2.00 mL 钇载体溶液置于锥形瓶中,加入 30 mL 水和 2 mL 饱和草酸溶液,用氨水或 2 mol/L 硝酸溶液调节溶液 pH 至 1.5,加热凝聚,冷却。将草酸钇沉淀过滤于可拆卸漏斗中已恒重的滤纸上,用水、无水乙醇各 10 mL 依次洗涤 2 次,置干燥箱 45 °C ~ 50 °C 下干燥,称至恒重。在该温度时,草酸钇沉淀组成为 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

4 仪器和设备

4.1 可拆卸漏斗。

4.2 低本底 β 测量仪:本底不大于 3 计数/min。

4.3 离心机:离心管容积 80 mL 以上。

4.4 分液漏斗:250 mL。

5 分析步骤

5.1 采样和预处理

采样和预处理按 GB 14883.1 规定进行。

5.2 样品制备和测量

5.2.1 称取 1 g~10 g(精确至 0.001 g)食品灰于 300 mL 烧杯,加入 2.00 mL 铈载体溶液、2.00 mL 钇载体溶液,加入少量水润湿灰。搅拌下慢慢加入 50 mL 6 mol/L 硝酸溶液和 5 mL 过氧化氢,加热煮沸 20 min,用水稀释至 100 mL。

5.2.2 如食品灰灰化不完全,或在 6 mol/L 硝酸溶液浸取后残渣过多的样品,可转入蒸发皿,加 30 mL 硝酸,在沙浴上蒸干,马弗炉中 450 °C 灼烧 0.5 h,冷却后加入 50 mL 6 mol/L 硝酸溶液和 5 mL 过氧化氢,加热煮沸 20 min,用水稀释至 100 mL。

5.2.3 用 50% 氢氧化钠溶液调节溶液 pH 为 7~8,加入 30 mL 饱和碳酸钠溶液,在沸水浴中加热 0.5 h 左右,加几滴饱和碳酸钠溶液检查沉淀是否完全。冷却离心后,每次用 30 mL 10% 碳酸钠溶液洗涤沉淀 2 次。用 6 mol/L 硝酸溶液溶解沉淀,过滤,用少量热的 1% 硝酸溶液洗涤 3 次,合并滤液和洗涤液,弃去残渣。

5.2.4 用 6 mol/L 硝酸溶液或 6 mol/L 氢氧化钠溶液调节溶液 pH 至 1.0 ± 0.2 (用精密 pH 试纸),控制溶液体积不超过 100 mL,转入分液漏斗,用同等体积 0.1 mol/L 硝酸平衡的 20% HDEHP-正庚烷溶液(或 20% HDEHP-甲苯溶液)萃取 2 次,每次 50 mL,振摇 5 min。弃去有机相或合并有机相,供直接萃取测定⁹⁰Y 用(见 5.2.9)。在水相中加入 2.00 mL 钇载体溶液,放置 14 d 以上。

5.2.5 调节放置后的溶液 pH 至 1.0 ± 0.2 ,用 10% HDEHP-正庚烷溶液(或 10% HDEHP-甲苯溶液)萃取 2 次,每次 30 mL,振摇 5 min,记录⁹⁰Y 分离时间。保留水相于烧杯中。合并的有机相用 0.5 mol/L 盐酸溶液(若用 HDEHP-甲苯溶液萃取,则用 0.3 mol/L 盐酸溶液)洗涤 2 次,每次 30 mL,振摇 2 min,弃去洗涤液。

5.2.6 用 6 mol/L 硝酸溶液(若用 HDEHP-甲苯溶液萃取,则用 3 mol/L 硝酸溶液)反萃取钇 2 次,每次 30 mL,振摇 5 min,合并反萃取液。用 20 mL 正庚烷(或甲苯)洗水相 1 次,振摇 2 min,弃去有机相。

5.2.7 在水相中加入 1.5 g 草酸,加热溶解后用氨水调 pH 至 1.5,加热至 80 °C 左右,放置冷却,将草酸钇沉淀抽滤于可拆卸漏斗内已恒量的滤纸上,用 20 mL 水、5 mL 无水乙醇依次洗涤沉淀,在低本底 β 测量仪上测量⁹⁰Y 放射性(记录测量时间),接着测量⁹⁰Sr-⁹⁰Y 监督源(5.3.1)。测量后将草酸钇沉淀在 45 °C~50 °C 干燥至恒量。

5.2.8 将 5.2.5 所得水相准确稀释到 100 mL,吸取 1.00 mL 溶液,在原子吸收分光光度计上测定铈含量(附录 A),计算铈的化学回收率。

5.2.9 对于确定样品中⁹⁰Sr 和⁹⁰Y 已达平衡和不存在⁹¹Y 污染时,本法可被简化,以供快速检验⁹⁰Sr。将 5.2.4 条所得有机相用 0.5 mol/L 盐酸溶液(若用 HDEHP-甲苯溶液萃取,则用 0.5 mol/L 盐酸溶液)洗涤 2 次,每次 50 mL,振摇 2 min,弃去洗涤液。按 5.2.6 用 6 mol/L(或 3 mol/L)硝酸溶液反萃取 2 次,弃去有机相,合并水相。用 50 mL 20% N263-二甲苯溶液萃洗 5 min,弃去有机相。以下操作同 5.2.7。

注:当⁹¹Y 存在时应当用放置法或衰变扣除法对结果进行校正,使用本法时还需注意²¹⁰Pb-²¹⁰Bi 对⁹⁰Y 的污染。

5.2.10 若本方法用于稳定铈含量较高的样品分析,必要时应测食品灰的稳定铈含量。用于校正铈化学回收率(方法参见附录 A)。

5.3 标准源校正监督源

5.3.1 ^{90}Sr - ^{90}Y 监督源的制备:在内面光滑洁净的不锈钢测量盘上一直径与样品源相同的圆面积内,均匀滴入 0.1 mL 胰岛素溶液,铺匀晾干,再滴入 ^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液,铺匀晾干,然后滴上 1 滴 1% 火棉胶溶液覆盖表面,晾干备用。源的强度约为 2×10^2 衰变/min。使用活性区直径与样品源相同的平面标准源更好。

5.3.2 ^{90}Y 标准源的制备

5.3.2.1 移取 2.00 mL 钇载体溶液、2.00 mL ^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液和 2.00 mL 锶载体溶液。

5.3.2.2 煮沸溶液 2 min~5 min 以去除二氧化碳。用无二氧化碳氨水调溶液至碱性,离心,弃去上清液,记录锶、钇分离时间。

5.3.2.3 用 2 mol/L 硝酸溶液将氢氧化钇沉淀溶解,加几滴锶载体溶液,用水稀释至 30 mL,加热片刻,用无二氧化碳的氨水调溶液至酸性,离心,弃上清液。

5.3.2.4 用 2 mol/L 硝酸溶液将氢氧化钇沉淀溶解,用水稀释至 30 mL。加入 2 mL 饱和草酸溶液,用 2 mol/L 硝酸溶液或 6 mol/L 氢氧化铵溶液调节溶液 pH 至 1.5,加热凝聚沉淀,冷却,将沉淀抽滤于拆卸漏斗内已恒量的滤纸上,用 10 mL 水和 5 mL 无水乙醇依次洗涤沉淀,在低本底 β 测量仪上测量草酸钇的 ^{90}Y 放射性,记录测量时间,接着测量 ^{90}Sr - ^{90}Y 参考源。测量后的草酸钇置于 45 °C~50 °C 下干燥,称至恒量,同样按 $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 组成计算钇化学回收率。

5.3.3 用 ^{90}Y 标准源校正 ^{90}Sr - ^{90}Y 监督源:制得的 ^{90}Y 标准源(草酸钇)稍干后在低本底 β 测量仪上测量,再测量 ^{90}Sr - ^{90}Y 监督源,监督源强度 A_1 按式(1)计算:

$$A_1 = \frac{N_1 A_2}{N_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A_1 ——经 ^{90}Y 标准源校正的 ^{90}Sr - ^{90}Y 监督源强度,单位为衰变每分(dpm);

N_1 —— ^{90}Y 标准源标定时测得监督源的净计数率,单位为计数每分(cpm);

A_2 ——加入 ^{90}Y 标准源的 ^{90}Y 放射性活度,单位为衰变每分(dpm);

N_2 ——经锶、钇分离至测量的时间间隔和钇回收率校正后标准源的净计数率,单位为计数每分(cpm)。

6 分析结果的表述

放置法的食品中 ^{90}Sr 的放射性活度浓度按式(2)计算:

$$A = \frac{NA_1 M}{60W\delta R_{\text{Sr}} R_{\text{Y}} N_3 (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t_1}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A ——食品中 ^{90}Sr 浓度,单位为贝可每千克(Bq/kg);

N ——样品的 ^{90}Y 净计数率,单位为计数每分(cpm);

A_1 ——经 ^{90}Y 标准源校正的 ^{90}Sr - ^{90}Y 监督源强度,单位为衰变每分(dpm);

M ——灰鲜比,单位为克每千克(g/kg);

W ——分析的食品灰质量,单位为克(g);

δ —— ^{90}Y 的自吸收系数,本方法中样品的 ^{90}Y 标准源的钇回收率相近,近似于 1;

R_{Sr} ——锶的化学回收率;

R_{Y} ——钇的化学回收率;

N_3 ——样品测量时测得监督源的净计数率,单位为计数每分(cpm);

λ —— ^{90}Y 的衰变常数,单位为每小时(h^{-1}); $\lambda=0.693/T$, T 为 ^{90}Y 的半衰期,64.06 h;

t ——第一次 HDEHP 萃取到放置后铈、钇分离的时间间隔,单位为小时(h);

t_1 ——铈、钇分离到测量的时间间隔,单位为小时(h)。

直接法的食品中 ^{90}Sr 的放射性活度浓度按式(3)计算:

$$A = \frac{NA_1M}{60W\delta R_Y N_3 e^{-\lambda t_1}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

A ——食品中 ^{90}Sr 浓度,单位为贝可每千克(Bq/kg);

N ——样品的 ^{90}Y 净计数率,单位为计数每分(cpm);

A_1 ——经 ^{90}Y 标准源校正的 ^{90}Sr - ^{90}Y 监督源强度,单位为衰变每分(dpm);

M ——灰鲜比,单位为克每千克(g/kg);

W ——分析的食品灰质量,单位为克(g);

δ —— ^{90}Y 的自吸收系数,本方法中样品的 ^{90}Y 标准源的钇回收率相近,近似于 1;

R_Y ——钇的化学回收率;

N_3 ——样品测量时测得监督源的净计数率,单位为计数每分(cpm);

λ —— ^{90}Y 的衰变常数,单位为每小时(h^{-1}); $\lambda=0.693/T$, T 为 ^{90}Y 的半衰期,64.06 h;

t_1 ——铈、钇分离到测量的时间间隔,单位为小时(h)。

7 其他

典型条件下,该方法的检出限为 $1.6 \times 10^{-2} \text{ Bq/g}$ 灰。

铈-90 测定方法 第二法 离子交换法

8 原理

硝酸浸取食品灰,利用乙二胺四乙酸和柠檬酸钙与钙、铈、钇络合能力的差别,在阳离子交换树脂柱上相互分离,在含铈的乙二胺四乙酸流出液中,用铜置换法使铈以碳酸盐的形式沉淀,再经氢氧化铁去污后放置 14 d。用低本底 β 测量仪测量 ^{90}Y 放射性,计算 ^{90}Sr 的浓度。

9 试剂和材料

9.1 试剂

9.1.1 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$)。

9.1.2 乙二胺四乙酸($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$):简称 EDTA。

9.1.3 氯化铵(NH_4Cl)。

9.1.4 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)。

9.1.5 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)。

9.1.6 氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

9.1.7 磷酸(H_3PO_4)。

9.1.8 过氧化氢(H_2O_2)。

9.2 试剂配制

9.2.1 732 型苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂:150 μm ~300 μm 。

9.2.1.1 树脂处理:将一定量的强酸性阳离子交换树脂用自来水浸泡一夜,用水漂去飘浮的树脂,倾弃溶液后用工业乙醇浸泡一夜。再用水浸泡 4 h,吸干后用等体积的 6 mol/L 盐酸溶液浸泡 2 次,每次 4 h。最后用水洗至中性。

9.2.1.2 装柱:量取 50 mL 树脂(9.2.1),倾入预先在底部填塞好玻璃棉的交换柱中。装上贮液槽后通过 200 mL 20%氯化钠溶液,使树脂转为钠型。再用 100 mL 水洗一次,流速不超过 5 mL/min。

9.2.1.3 树脂再生:用 100 mL 水洗去树脂上的乙二胺四乙酸,再用 200 mL 20%氯化钠溶液通过交换柱,使树脂转成钠型,流速不超过 5 mL/min。最后用 100 mL 水洗去多余的钠离子,交换柱即可重复使用。为提高再生程度,交换柱反复使用多次后,可在氯化钠溶液通过前,用 200 mL 6 mol/L 盐酸溶液淋洗一次,用水洗去盐酸后转为钠型。

9.2.2 10%乙二胺四乙酸溶液:称取 100 g 乙二胺四乙酸二钠溶解于含有 20 g 氢氧化钠的溶液中,用水稀释至 1 L。

9.2.3 10%柠檬酸溶液:称取 10 g 柠檬酸溶解于 90 mL 水中,用前配制。

9.2.4 缓冲溶液:称取 20 g 氯化铵,溶于 500 mL 水中,加 100 mL 氨水,用水稀释至 1 L(pH 应为 10)。

9.2.5 草酸-草酸铵溶液:在饱和草酸铵溶液中滴加饱和草酸溶液至 pH 4.0~4.5。

9.2.6 钙淋洗液:称取 14.6 g 乙二胺四乙酸和 23.1 g 乙酸铵,溶解于水,用水稀释至 1 L(用氨水调节 pH 到 4.9 ± 0.1)。

9.2.7 锶淋洗液:称取 14.9 g 乙二胺四乙酸二钠和 23.1 g 乙酸铵溶解于水,用水稀释至 1 L(用冰乙酸调节 pH 为 5.8 ± 0.1)。

9.2.8 3 mol/L 氯化铜溶液:称取 51 g 氯化铜溶解于水,用水稀释至 100 mL。

9.2.9 无二氧化碳氨水:蒸馏氨水,收集馏出液,密封备用。新鲜氨水用钙离子检查无二氧化碳亦可使用。

9.2.10 饱和碳酸铵溶液:20 °C 下,取 110 g 碳酸铵,溶于 100 mL 水中,充分搅拌,滤去沉淀。

9.3 标准品

^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液:同 3.3。

9.4 标准溶液配制

9.4.1 锶载体溶液:同 3.4.1。

9.4.2 钇载体溶液:同 3.4.2。

9.4.3 铁载体溶液($10 \text{ mgFe}^{3+}/\text{mL}$):称取 50 g 氯化铁($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),溶解于 1 L 0.5 mol/L 盐酸溶液中。

10 仪器和设备

10.1 可拆卸漏斗:同 4.1。

10.2 低本底 β 测量仪:同 4.2。

10.3 酸度计。

10.4 离子交换柱:内径 18 mm,高度 300 mm,安装如图 1。

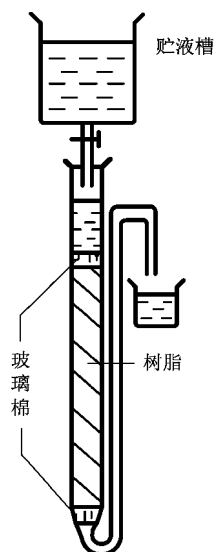


图 1 离子交换柱

11 分析步骤

11.1 采样和预处理

采样和预处理按 GB 14883.1 规定进行。

11.2 样品制备和测量

11.2.1 称取 1 g~10 g(精确至 0.001 g)灰样于蒸发皿,加入 2.00 mL 锶载体溶液,加少量水润湿灰,加入 30 mL 6 mol/L 硝酸,沙浴上蒸干,在马弗炉中 450 °C 灼烧 0.5 h 左右,冷却。加 20 mL 6 mol/L 盐酸溶液,煮沸 5 min 左右,再加入 20 mL 水煮沸,离心,上清液倒入 250 mL 烧杯。加 20 mL 6 mol/L 盐酸溶液,重复浸取残渣 1 次。用 40 mL 水分 2 次洗涤残渣,洗液与上清液合并,弃去残渣。

11.2.2 在溶液中加入 10 mL 磷酸,用水稀释到 300 mL 左右。用氨水调节 pH 至 8~9,加热近沸,放置 1 h~2 h。离心,水洗沉淀 2 次,弃去上清液和洗液(两种溶液合并可供¹³⁷Cs 分析用)。沉淀用最小量的 10% 柠檬酸溶液溶解,加入 2 倍于柠檬酸溶液体积的 10% 乙二胺四乙酸溶液,混匀,用水稀释至溶液的乙二胺四乙酸浓度为 1%,再用盐酸或氢氧化钠溶液调节溶液 pH 至 4.9±0.1。

11.2.3 将制备好的样品溶液通过离子交换柱,流速为 20 mL/min~30 mL/min,弃去流出液。

11.2.4 用约 350 mL 钙淋洗液(9.2.6)洗脱残余钙,流速 10 mL/min。对含钙量高的样品,为防止钙淋洗不尽,流出液可用草酸-草酸铵溶液检查无钙后再流过 50 mL 钙淋洗液。弃去流出液。

钙检查方法:用试管取 2 mL 流出液,与等体积草酸-草酸钙溶液混合,摇匀 1 min。与无离子水相比较,无混浊现象表示无钙。

11.2.5 用 350 mL 锶淋洗液(9.2.7)洗脱锶,流速 5 mL/min 左右,收集流出液于 600 mL 烧杯内。

11.2.6 在收集的锶流出液中加入 10 mL 3 mol/L 氯化铜溶液,用氨水调节溶液 pH 为 9~10。加入 5 g 碳酸钠,使溶解并加热至近沸,不时搅拌。冷至室温,离心。用水洗沉淀 1 次,弃去上清液和洗液。

11.2.7 滴加 2 mol/L 硝酸溶液使碳酸锶沉淀溶解,用水稀释至 30 mL,加入 1 mL 铁载体溶液和 3~5 滴过氧化氢,煮沸片刻,用无二氧化碳氨水调节溶液 pH 至 8~9,趁热过滤或离心,用 10 mL 热水洗沉淀 2 次,合并溶液和洗涤液,弃去氢氧化铁沉淀。记录除铁时间,作为⁹⁰Y 生长的起点。

11.2.8 向合并液中加入 10 mL 饱和碳酸铵溶液,加热至近沸。冷却,抽滤于可拆卸漏斗内已恒量的滤纸上,用水、无水乙醇各 10 mL 依次洗涤 2 次,110 °C 干燥 30 min,冷却,称重。

11.2.9 用 2 mol/L 硝酸溶液将碳酸锶沉淀溶解,加入 2.00 mL 钇载体溶液和 20 mL 水,盖上表面皿,放置 14 d 以上。

11.2.10 煮沸溶液 2 min~5 min 以去除二氧化碳。用无二氧化碳氨水调溶液至碱性,离心,弃去上清液,记录锶、钇分离时间。

11.2.11 用 2 mol/L 硝酸溶液将氢氧化钇沉淀溶解,加几滴锶载体溶液,用水稀释至 30 mL,加热片刻,用无二氧化碳氨水调溶液至碱性,离心,弃上清液。

11.2.12 用 2 mol/L 硝酸溶液将氢氧化钇沉淀溶解,用水稀释至 30 mL。加入 2 mL 饱和草酸溶液,用 2 mol/L 硝酸溶液或 6 mol/L 氢氧化铵溶液调节溶液 pH 至 1.5,加热凝聚沉淀,冷却,将沉淀抽滤于可拆卸漏斗内已恒量的滤纸上,用 10 mL 水和 5 mL 无水乙醇依次洗涤沉淀,在低本底 β 测量仪上测量草酸钇的⁹⁰Y 放射性,记录测量时间,接着测量⁹⁰Sr-⁹⁰Y 监督源。测量后的草酸钇置于 45 °C~50 °C 下干燥,称至恒量,同样按 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ 组成计算钇化学回收率。

11.2.13 参见 5.2.10 条。

11.3 标准源校正监督源

同 5.3。

12 分析结果的表述

食品中⁹⁰Sr 的放射性活度浓度按(4)式计算:

$$A = \frac{NA_1M}{60W\delta R_{Sr}R_Y N_3(1 - e^{-\lambda t})e^{-\lambda t_1}} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- A ——食品中⁹⁰Sr 浓度,单位为贝可每千克(Bq/kg);
- N ——样品的⁹⁰Y 净计数率,单位为计数每分(cpm);
- A₁ ——经⁹⁰Y 标准源校正的⁹⁰Sr-⁹⁰Y 监督源强度,单位为衰变每分(dpm);
- M ——灰鲜比,单位为克每千克(g/kg);
- W ——分析的食品灰质量,单位为克(g);
- δ ——⁹⁰Y 的自吸收系数,本方法中样品的⁹⁰Y 标准源的钇回收率相近,近似于 1;
- R_{Sr} ——锶的化学回收率;
- R_Y ——钇的化学回收率;
- N₃ ——样品测量时测得监督源的净计数率,单位为计数每分(cpm);
- λ ——⁹⁰Y 的衰变常数,单位为每小时(h⁻¹); $\lambda=0.693/T$, T 为⁹⁰Y 的半衰期,64.06 h;
- t ——从除铁到锶、钇分离的时间间隔,单位为小时(h);
- t₁ ——锶、钇分离到测量的时间间隔,单位为小时(h)。

13 其他

典型条件下,该方法的检出限为 1.6×10^{-2} Bq/g 灰。

锶-90 测定方法 第三法 发烟硝酸法

14 原理

硝基盐酸浸取食品灰,发烟硝酸沉淀方法分离锶,经硝酸洗涤,铬酸钡和氢氧化铁纯化后,放置

14 d,以低本底 β 测量仪测量钇-90(^{90}Y)的放射性,从而计算 ^{90}Sr 的放射性浓度。

15 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。

15.1 试剂

15.1.1 发烟硝酸(HNO_3):浓度 95%或密度 1.495 g/mL 以上。

15.1.2 硝酸(HNO_3)。

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

15.1.4 碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ 。

15.1.5 铬酸钠(Na_2CrO_4)。

15.1.6 过氧化氢(H_2O_2)。

15.1.7 甲基橙($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$)。

15.1.8 胰岛素($\text{C}_{257}\text{H}_{383}\text{N}_{65}\text{O}_{77}\text{S}_6$)。

15.1.9 盐酸(HCl)。

15.2 试剂配制

15.2.1 无二氧化碳氨水:同 9.2.9。

15.2.2 饱和草酸溶液:20℃下,取 10 g 草酸,溶于 100 mL 水中,充分搅拌,滤去沉淀。

15.2.3 饱和碳酸铵溶液:同 9.2.10。

15.2.4 0.1%甲基橙指示剂:称取 1.00 g 甲基橙,溶于 1 000 mL 水中。

15.2.5 1.5 mol/L 铬酸钠溶液:称取 24.30 g 铬酸钠,用水稀释至 100 mL。

15.2.6 胰岛素溶液:同 3.2.5。

15.2.7 1%火棉胶溶液:同 3.2.6。

15.2.8 硝基盐酸:1 体积硝酸与 3 体积盐酸混合,又称王水。

15.3 标准品

^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液:同 3.3。

15.4 标准溶液配制

15.4.1 锶载体溶液:同 3.4.1。

15.4.2 钇载体溶液:同 3.4.2。

15.4.3 铁载体溶液:同 9.4.3。

15.4.4 钡载体溶液(10 mg Ba^{2+} /mL):称取 17.8 g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶解于 0.1 mol/L 盐酸中,用水稀释至 1 L。

16 仪器和设备

16.1 可拆卸漏斗、低本底 β 测量仪:同 4.1 和 4.2。

16.2 砂芯玻璃坩埚:G4 号。

16.3 离心机:离心管容积 80 mL。

17 分析步骤

17.1 采样和预处理

采样和预处理按 GB 14883.1 规定进行。

17.2 样品制备和测量

17.2.1 称取 1 g~10 g(精确至 0.001 g)食品灰于蒸发皿,加 2.00 mL 锶载体溶液和少量水润湿灰,慢慢滴入 40 mL 硝基盐酸,在沸水浴上蒸干,在电热板上低温加热到无烟后,于马弗炉中 450 °C 灼烧 0.5 h。冷却,用 30~50 mL 6 mol/L 盐酸溶液浸煮并趁热离心,保留上清液。然后用热的 2 mol/L 盐酸溶液和水 20 mL 交替洗涤残渣 2 次,重复前述浸煮一次,弃去残渣,上清液与洗液合并。

17.2.2 上清液中加入足量固体草酸(加入量视样品含钙量而定,分析 10 g 灰时一般为 4 g~6 g),加水至 150 mL。溶解后用 50% 氢氧化钠溶液调节溶液 pH 至 4,冷至室温。用饱和草酸溶液检查草酸盐沉淀是否完全。转入离心管中离心,沉淀每次用 20 mL 水洗 1~2 次(上清液与洗涤液合并,可供 ^{137}Cs 分析用)。

17.2.3 沉淀中缓缓加入 40 mL 发烟硝酸(若沉淀全被溶解或沉淀很少,可再加 1~2 倍量发烟硝酸),放离心管在冰浴中冷却 5 min,并不时搅拌,离心倾去上清液,用 100 mL~120 mL 硝酸分 3~4 次洗涤转化成的硝酸锶沉淀和管壁,充分搅碎沉淀,放置 5 min 后离心,弃去上清液,本步骤应连续操作完成。

17.2.4 向硝酸锶沉淀中加入 30 mL 水,1 mL 钡载体溶液和几滴甲基橙指示剂,用 6 mol/L 氢氧化铵溶液或 6 mol/L 盐酸溶液调节溶液至刚呈黄色,加入 1 mL 6 mol/L 乙酸溶液和 2 mL 3 mol/L 乙酸铵溶液,加热至沸,搅拌下逐滴加入 1 mL 1.5 mol/L 铬酸钠溶液,继续加热 3 min,冷至室温后过滤,用少量水洗沉淀。弃去铬酸钡沉淀。

17.2.5 用氨水调节溶液 pH 至 8,加入 10 mL 饱和碳酸铵溶液,加热近沸。冷却,离心,弃去上清液。

17.2.6 以下步骤同 11.2.7~11.2.13。

17.3 标准源校正监督源

同 5.3。

18 分析结果的表述

同第 12 章。

19 其他

典型条件下,该方法的检出限为 1.6×10^{-2} Bq/g 灰。

锶-89 测定方法 第一法 锶-90 扣除法

20 原理

^{89}Sr 的分离纯化步骤与 ^{90}Sr 完全相同,其衰变率通过将总锶的放射性计数率减去 ^{90}Sr 计数率(用草酸钡样品源测得的 ^{90}Y 计数率来换算)除以 ^{89}Sr 的计数效率而获得。

21 试剂和材料

^{89}Sr 放射性标准溶液:配制成药 2×10^3 衰变/(min · mL)。其余同第 15 章。

22 仪器和设备

同第 16 章。

23 分析步骤

23.1 计数效率的标定

23.1.1 ^{90}Sr 计数效率-质量曲线的绘制

23.1.1.1 取 4 个 100 mL 烧杯,准确加入锶载体溶液 0.40 mL、0.35 mL、0.30 mL、0.25 mL,各加入 1 mL 已知活度的 ^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液和 1 mL 钇载体溶液,用 0.1 mol/L 盐酸稀释至 30 mL 左右。煮沸片刻,加入无二氧化碳氨水调节溶液呈碱性,过滤,并用热水洗 1 次沉淀,沉淀可保留做 ^{90}Y 计数效率的标定。

23.1.1.2 收集滤液于 100 mL 烧杯中,滤液用盐酸酸化后,再加入 1 mL 钇载体溶液,煮沸片刻,用无二氧化碳氨水调节溶液呈碱性,再次进行锶、钇分离。收集锶溶液于烧杯中,弃去氢氧化钇沉淀。

23.1.1.3 向锶溶液中加入 5 mL 饱和碳酸钠溶液,加热使沉淀凝聚后,冷至室温,然后将沉淀抽滤于可拆卸漏斗已恒量滤纸上,用水、无水乙醇依次洗涤,干燥后计数(整个操作过程应在 2 h 内完成)。105 °C 干燥至恒量。

23.1.1.4 将各质量的样品源在选定测量条件下测量,将计数率换算成计数效率,绘制计数效率-质量曲线图。

23.1.2 ^{89}Sr 计数效率-质量曲线的绘制

取 4 个 100 mL 烧杯,准确加入锶载体溶液 0.40 mL、0.35 mL、0.30 mL、0.25 mL,各加入 1 mL 已知活度的 ^{89}Sr 标准溶液,用 0.1 mol/L 盐酸稀释到 30 mL 左右。煮沸片刻,用氨水调节溶液至碱性,以下按 23.1.1.3~23.1.1.4 操作绘制出 ^{89}Sr 计数效率-质量曲线图。如没有 ^{89}Sr 标准溶液,可用研磨至 250 μm 的氯化钾粉末 100 mg~200 mg 范围内制 4~5 个不同厚度的源。制源时可与少量丙酮混合,抽滤于可拆卸漏斗已称量滤纸上。样品源用几滴 1% 火棉胶溶液润湿,空气中干燥,通过铝吸收片测量并绘制计数效率-质量曲线图。氯化钾的 ^{40}K 比活度按 880 衰变/(min · g) 计算。

23.1.3 ^{90}Y 计数效率的标定

23.1.3.1 准确吸取 1.00 mL 已知强度的 ^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液于 100 mL 烧杯内,并准确地加入锶、钇载体溶液各 2.00 mL,用 2 mol/L 硝酸将总体积稀释到 30 mL 左右。

23.1.3.2 用无二氧化碳氨水调节溶液呈碱性,离心,弃去上清液,并用热水洗一次沉淀,记录锶、钇分离时间。

23.1.3.3 其后操作同 11.2.11~11.2.12。

23.1.3.4 计数效率 E_Y 按式(5)计算:

$$E_Y = \frac{I}{D} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

E_Y —— ^{90}Y 的计数效率;

I ——四份平行样品分别经过 ^{90}Y 衰变系数和化学回收率校正后净计数率的平均值,单位为计数每分(cpm);

D ——所加入 1.00 mL ^{90}Sr - ^{90}Y 标准溶液中 ^{90}Sr 的衰变率,单位为衰变每分(dpm)。

23.1.4 监督源制备及用标准源校正监督源

同 5.3。

23.2 采样和预处理

采样和预处理按 GB 14883.1 规定进行。

23.3 样品制备与测定

23.3.1 除为了减少自吸收,只加入 0.4 mL 锶载体溶液外,其余同 17.2.1。

23.3.2 同 17.2.2。

23.3.3 同 17.2.3。

23.3.4 同 17.2.4。

23.3.5 同 17.2.5。

23.3.6 同 11.2.7。

23.3.7 向合并液中加入 10 mL 饱和碳酸铵溶液。加热至近沸,冷却,抽滤于可拆卸漏斗已恒量的滤纸上,用水、无水乙醇每次各 10 mL 依次洗涤 2 次后在干燥箱内 105 °C 干燥 0.5 h,在标定过计数效率的测量仪器上测量总锶放射性。从除去氢氧化铁到总锶放射性测量相隔不超过 2 h,以防 ^{90}Y 干扰。随后测量监督源,以校正测量效率变动。样品在 105 °C 干燥至恒量,以求得锶回收率。

23.3.8 以下操作同 11.2.9~11.2.13。

24 分析结果的表述

24.1 样品源中 ^{89}Sr 的衰变率按式(6)计算:

$$D = \frac{I - \frac{I_1 E_2}{R_Y (1 - e^{-\lambda_1 t_1}) e^{-\lambda_1 t_2} E_1}}{E_3} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

D ——样品源中 ^{89}Sr 的衰变率,单位为衰变每分(dpm);

I ——总锶样品测出净计数率,单位为计数每分(cpm),应校正测量效率波动的影响,即乘以一个校正因子。这个校正因子等于监督源在样品测量与标准源标定时测出计数效率的比值;

I_1 ——样品 ^{90}Y 源的净计数率,单位为计数每分(cpm),测量效率波动校正同上;

E_2 —— ^{90}Sr 计数效率,从 ^{90}Sr 的计数效率-质量曲线图中查出;

R_Y ——钇的化学回收率;

λ_1 —— ^{90}Y 衰变常数,单位为每小时(h^{-1}), $\lambda_1 = 0.693/T_1$, T_1 为 ^{90}Y 的半衰期,64.06 h;

t_1 ——从氢氧化铁沉淀至锶、钇分离的间隔时间,单位为小时(h);

- t_2 ——锶、钇分离到 ^{90}Y 测量间隔时间,单位为小时(h);
 E_1 —— ^{90}Y 计数效率;
 E_3 —— ^{89}Sr 计数效率,从 ^{89}Sr 的计数效率-质量曲线图中查出。

24.2 食品中 ^{89}Sr 放射性活度浓度按式(7)计算:

$$A = \frac{DM}{60WR_{\text{Sr}}e^{-\lambda t}} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

- A ——样品中 ^{89}Sr 浓度,单位为贝可每千克(Bq/kg);
 D ——样品源中 ^{89}Sr 的衰变率,单位为衰变每分(dpm);
 M ——样品灰鲜比,单位为克每千克(g/kg);
 W ——分析样品灰质量,单位为克(g);
 R_{Sr} ——锶的化学回收率;
 λ —— ^{89}Sr 衰变常数,单位为每天(d^{-1}), $\lambda=0.693/T$, T 为 ^{89}Sr 的半衰期,50.5 d;
 t —— ^{89}Sr 衰变时间,单位为天(d)。

25 其他

典型条件下,该方法的检出限为 2.3×10^{-2} Bq/g 灰。

锶-89 测定方法 第二法 铝片吸收法

26 原理

本法适用于 ^{89}Sr 放射性活度较高时的快速测定。锶分离纯化与 ^{90}Sr 扣除法完全相同,其计数率是将总锶样品源用 100 mg/cm^2 的铝吸收片吸收 ^{90}Sr β 射线而测出。计数效率用相同质量的 ^{89}Sr 标准源(或用 0.200 g 氯化钾代替)在同样通过该厚度铝吸收片测量条件下测得。

27 试剂和材料

同第 21 章。

28 仪器和设备

同第 22 章。

29 分析步骤

29.1 ^{89}Sr 计数效率-质量曲线的绘制

加上 100 mg/cm^2 铝吸收片测量,其余同 23.1.2。

29.2 测定

除测量时加上 100 mg/cm^2 铝吸收片覆盖外,其余同 23.3.1~23.3.8。

30 分析结果的表述

30.1 样品源中⁸⁹Sr 的衰变率按式(8)计算:

$$D = \frac{I}{E} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

- D* ——样品源中⁸⁹Sr 的衰变率,单位为衰变每分(dpm);
- I* ——样品源通过铝吸收片后⁸⁹Sr 的净计数率,单位为计数每分(cpm);
- E* ——⁸⁹Sr 标准源或氯化钾标准源的计数效率-质量曲线上查得的⁸⁹Sr 计数效率。

30.2 食品中⁸⁹Sr 放射性活度浓度的计算同式(7)。

31 其他

典型条件下,该方法的检出限为 4.2×10^{-2} Bq/g 灰。

附录 A
锶的测定

A.1 原理

用 6 mol/L 盐酸浸取食品灰中锶,采用原子吸收分光光度计以增量法测定。

A.2 试剂和材料

A.2.1 锶标准溶液:10 μgSr²⁺/mL。可用已标定过的锶标准溶液(3.4.1)用 1 mol/L 盐酸稀释。

A.2.2 氯化镧溶液:30 mgLa³⁺/mL。称取 80.2 g 三氯化镧(LaCl₃·7H₂O),溶于水中,转入 1 L 容量瓶,用水稀释至刻度。

A.3 仪器和设备

原子吸收分光光度计。

A.4 测定锶的工作条件

测定锶的工作条件见表 A.1。

表 A.1 测定锶的工作条件

波长	460.7 nm
狭缝	0.1 mm
灯用电流	12 mA
燃烧器高度	光轴下 10 mm
乙炔流速	1 500 mL/min
空气流速	4 500 mL/min

A.5 分析步骤

A.5.1 称取 1 g(精确至 0.001 g)灰样于 100 mL 烧杯,加 5 mL 6 mol/L 盐酸蒸干,冷后再加 5 mL 6 mol/L 盐酸蒸干一次,残渣用 2 mL 1 mol/L 盐酸溶解,加 10 mL 水稍许加热后,用滤纸过滤入 25 mL 容量瓶,用热水洗残渣数次,弃去不溶物,合并洗出液入容量瓶,用水稀释至刻度。

A.5.2 等量地吸取样品溶液 2.00 mL~4.00 mL 三份,分别置于三个 10 mL 容量瓶中,各加 1.00 mL 氯化镧溶液。

A.5.3 第一个容量瓶中用水稀释至刻度;第二个容量瓶中加 2 mL 锶标准溶液,再用水稀释至刻度($m_1=20\text{ }\mu\text{g 锶}$);第三个容量瓶中加入 4 mL 锶标准溶液,用水稀释至刻度($m_2=40\text{ }\mu\text{g 锶}$)。另取一个 10 mL 容量瓶,只加入 1.00 mL 氯化镧溶液,用水稀释到刻度,供试剂本底测定用。

A.5.4 摇匀后将三个含样品及一个试剂本底的试液按 A.4 所列工作条件,分别测定样品和试剂本底的吸光度,第一至三个容量瓶中试液测出吸光度减去试剂本底吸光度分别得出 A_x 、 A_1 、 A_2 ,以此对样品中加入镉量作图(图 A.1)。将延长线交于横轴上的截距 m_x ,即为第一个容量瓶中试液含镉的微克数。

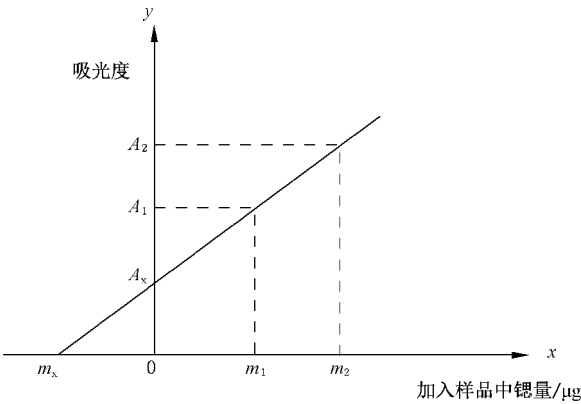


图 A.1 增量法测定镉

A.6 分析结果的表述

食品中镉的含量按式(A.1)计算:

$$G = \frac{V_1 m_x}{V_2 W} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- G ——样品稳定镉含量,单位为微克每克灰($\mu\text{g/g}$ 灰);
- V_1 ——样品浸取液稀释后体积,单位为毫升(mL);
- m_x ——第一个容量瓶中含镉量,单位为微克(μg);
- V_2 ——三个容量瓶中加入样品液的体积,单位为毫升(mL);
- W ——分析所用样品灰质量,单位为克(g)。