



中华人民共和国国家标准

GB 14883.7—2016

食品安全国家标准

食品中放射性物质天然钍和铀的测定

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 14883.7—1994《食品中放射性物质检验 天然钍和铀的测定》。

本标准与 GB 14883.7—1994 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品中放射性物质天然钍和铀的测定”;
- 梳理和调整了部分条款和公式的次序;
- 删除了天然铀测定方法中的乙酸乙酯萃取-光电荧光光度法、三烷基氧膦(TRPO)萃取-光电荧光光度法和目视荧光法;
- 将天然钍和天然铀测定方法中的 N₂₃₅ 萃取-分光光度法中的“N₂₃₅”以“三正辛胺”代替。

食品安全国家标准

食品中放射性物质天然钍和铀的测定

1 范围

本标准适用于各类食品中天然钍和铀的测定。

天然钍的测定 第一法 三正辛胺萃取-分光光度法

2 原理

食品灰用硝酸和高氯酸浸取,溶液经磷酸盐沉淀浓集铀和钍,在盐析剂硝酸铝的存在下以三正辛胺从硝酸溶液中同时萃取钍和铀,首先用 8 mol/L 盐酸溶液反萃取钍,再用水反萃取铀,分别以铀试剂Ⅲ显色,进行分光光度测定。本法可用于食品中铀和钍联合或单独检验。

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 三正辛胺($[CH_3(CH_2)_7]_3N$) : 工业纯。
- 3.1.2 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$)。
- 3.1.3 丙酮(CH_3COCH_3)。
- 3.1.4 环己烷(C_6H_{12})。
- 3.1.5 硝酸(HNO_3)。
- 3.1.6 硝酸铝($Al(NO_3)_3$)。
- 3.1.7 氨水($NH_3 \cdot H_2O$)。
- 3.1.8 硝酸铵(NH_4NO_3)。
- 3.1.9 铀试剂Ⅲ($C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$)。
- 3.1.10 草酸($H_2C_2O_4$)。
- 3.1.11 盐酸(HCl) : 优级纯。
- 3.1.12 尿素($CO(NH_2)_2$)。
- 3.1.13 正辛醇($C_8H_{18}O$)。

3.2 试剂配制

3.2.1 10%三正辛胺萃取剂:将 50 mL 三正辛胺、50 mL 乙酸乙酯、50 mL 丙酮、2.5 mL 正辛醇混合后,以环己烷稀释到 500 mL,再用 2 mol/L 硝酸溶液萃洗平衡后待用。

3.2.2 硝酸铝溶液:称取 500 g 硝酸铝,加少量水和 33 mL 氨水,加热溶解后用水稀释至 500 mL,过滤后使用。

3.2.3 饱和硝酸铵溶液:用 2 mol/L 硝酸溶液配制。

3.2.4 0.03% 铀试剂Ⅲ-草酸饱和溶液:称取 0.3 g 铀试剂Ⅲ,溶解于水中(若溶解不完全,可加少量氢氧化钠),稀释至 1 000 mL。使用前倒此溶液于小试剂瓶中,加入草酸至饱和。

3.2.5 8 mol/L 盐酸溶液:量取 333 mL 盐酸,用水稀释至 500 mL,加入约 1 g 尿素。

3.3 标准溶液配制

钍标准溶液:取 0.600 g 硝酸钍 $[Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O]$ 溶于 50 mL 5 mol/L 硝酸溶液中,转入 500 mL 容量瓶,用 0.5 mol/L 硝酸稀释至刻度。此贮备液用重量法标定。按标定结果用 1 mol/L 硝酸将一定量贮备液准确稀释成 1.00 $\mu\text{g Th}/\text{mL}$ 的钍标准溶液。

标定:准确吸取 30.0 mL 贮备液于烧杯中,加 70 mL 水,加热至 80 ℃ 左右,以酚酞作指示剂,用氨水沉淀钍。沉淀用无灰滤纸过滤,0.1% 氨水洗涤几次后,放入已恒量的坩埚中烘干,炭化,900 ℃ 灼烧成二氧化钍,恒量,计算出准确钍含量。

4 仪器和设备

分光光度计:72 型或其他型号,3 cm 比色杯。

5 分析步骤

5.1 钍工作曲线的绘制

在 8 个分液漏斗中各加入 10 mL 1 mol/L 硝酸溶液,分别吸入相当于 0 μg 、0.3 μg 、0.5 μg 、0.7 μg 、1.0 μg 、2.0 μg 、3.0 μg 、4.0 μg 钍的钍标准溶液,按 5.3.4~5.3.5 测定钍的吸光度作为纵坐标,实际加入的钍量为横坐标作图。

5.2 采样和预处理

采样和预处理按 GB 14883.1 规定进行。

5.3 样品制备和测定

5.3.1 称取 2.00 g(精确至 0.001 g)样品灰于 60 mL 瓷蒸发皿中(大米、玉米和肉类等含钙少的样品灰按每克灰 50 mg Ca 的比例加入钙载体溶液),加入 10 mL 浓硝酸,在沙浴上缓慢蒸发至干(蒸发皿蒸发时需加盖表面皿防液体溅出)。将蒸发皿转入马弗炉 500 ℃ 灼烧 10 min(样品灰灼烧后若呈黑色或灰色时,可重复酸浸取,再灼烧处理 1 次),取出冷却后加入 10 mL 8 mol/L 硝酸,加热溶解后趁热过滤。用 8 mol/L 硝酸洗涤蒸发皿 2~3 次,再用热的稀硝酸洗涤蒸发皿和残渣 2~3 次。滤液和洗涤液合并于离心管中。

5.3.2 搅拌下滴加氨水于 5.3.1 浸取液中,调节溶液 pH=9 使生成白色沉淀,加热凝聚。冷却后离心,弃去上清液。沉淀用水洗涤 1 次,离心,弃去上清液。

5.3.3 滴加浓硝酸入离心管,使沉淀刚好溶解。将溶液移入 60 mL 分液漏斗中,用 15 mL 硝酸铝溶液分 2 次洗涤离心管,洗涤液合并入分液漏斗。

5.3.4 加 15 mL 10% 三正辛胺萃取剂入分液漏斗,萃取 5 min,静止分相后弃去水相。用 5 mL 饱和硝酸铵溶液萃洗一次。

5.3.5 萃洗后的有机相依次用 5.0 mL 和 3.5 mL 8 mol/L 盐酸反萃取,每次反萃取 5 min。二次反萃取液合并于 10 mL 比色管,加入 0.3 g 尿素,振荡完全溶解后,加入 1.00 mL 0.03% 铀试剂Ⅲ-草酸饱和

溶液,用8 mol/L盐酸稀释到刻度。摇匀后在分光光度计(波长665 nm,3 cm比色杯)以8.5 mL 8 mol/L盐酸代替样品液加显色剂作为零值,进行比色,测定钍的吸光度。从工作曲线上查出钍含量。有机相可用于测定铀(测定铀的步骤可按17.3.6)。

5.4 化学回收率的测定

准确称取与样品分析的用灰量相等的样品灰于 60 mL 瓷蒸发皿, 加入 2.0 mL 钇标准溶液和 10 mL 硝酸, 按 5.3.1~5.3.5 与未加钇标准溶液的样品平行操作。根据测得的钇含量, 按式(1)计算钇的化学回收率。

式中：

R —— 钇的化学回收率;

A' ——加入钍标准溶液的样品所测得的钍含量,单位为微克(μg);

N ——样品测定时从钍工作曲线上查得的钍含量,单位为微克(μg);

A_0 ——加入钍的量,单位为微克(μg)。

5.5 空白试验

不加样品灰按 5.3.1~5.3.5 测定程序,以 8.5 mL 8 mol/L 盐酸在比色管中加入显色剂后作为零值,在同样条件下测出吸光度作为试剂空白,应在计算结果中进行校正。

6 分析结果的表述

食品中天然钍的含量按式(2)计算：

式中：

A —— 食品中天然钍含量, 单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

N——样品测定时从钍工作曲线上查得的钍含量,单位为微克(μg);

M——灰鲜比,单位为克每千克(g/kg);

W——分析的样品灰质量,单位为克(g);

R —— 钇的化学回收率。

7 其他

典型条件下,该方法的检出限为 3.47×10^{-8} g/g 灰。

天然钍的测定 第二法 PMBP 萃取-分光光度法

8 原理

食品灰以硝基盐酸浸取，草酸盐沉淀载带针，1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮(简称 PMBP)萃取分离后，在6 mol/L 盐酸介质中，以铀试剂Ⅲ显色进行分光光度测定。

9 试剂和材料

9.1 试剂

- 9.1.1 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)。
- 9.1.2 磺基水杨酸($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。
- 9.1.3 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)。
- 9.1.4 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。
- 9.1.5 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。
- 9.1.6 盐酸(HCl)。
- 9.1.7 硝酸(HNO_3)。
- 9.1.8 高氯酸(HClO_4)。
- 9.1.9 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮 PMBP($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$)。
- 9.1.10 无水氯化钙(CaCl_2)。
- 9.1.11 铼试剂Ⅲ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_2\text{N}_4\text{O}_{14}\text{S}_2$)。

9.2 试剂配制

- 9.2.1 0.03% 铼试剂Ⅲ-草酸饱和溶液:同 3.2.4。
- 9.2.2 PMBP 萃取剂:PMBP 的 0.3% 二甲苯溶液。
- 9.2.3 草酸溶液
 - 9.2.3.1 10% 草酸溶液:称取 10 g 草酸溶于适量水中,加水稀释至 100 mL。
 - 9.2.3.2 0.8% 草酸溶液:称取 0.8 g 草酸溶于适量水中,加水稀释至 100 mL。
- 9.2.4 10% 磺基水杨酸溶液:称取 10 g 磺基水杨酸溶于适量水中,加水稀释至 100 mL。
- 9.2.5 10% 酒石酸溶液:称取 10 g 酒石酸溶于适量水中,加水稀释至 100 mL。
- 9.2.6 盐酸溶液
 - 9.2.6.1 0.1 mol/L 盐酸溶液:量取 1 mL 盐酸加水稀释至 120 mL。
 - 9.2.6.2 6 mol/L 盐酸溶液:量取 50 mL 盐酸加水稀释至 100 mL。
- 9.2.7 1:1 氨水:量取 50 mL 氨水加水稀释至 100 mL。
- 9.2.8 硝基盐酸:1 体积硝酸与 3 体积盐酸混合,又称王水。

9.3 标准溶液

- 9.3.1 钷标准溶液:同 3.3。
- 9.3.2 40 mgCa/mL 钙载体溶液:称取 111 g 无水氯化钙,溶解于 0.1 mol/L 盐酸中,用水稀释至 1 L。

10 仪器和设备

分光光度计:同第 4 章。

11 分析步骤

11.1 工作曲线的绘制

分别吸取相当于 0 μg 、0.3 μg 、0.5 μg 、0.7 μg 、1.0 μg 、2.0 μg 、3.0 μg 、5.0 μg 、7.0 μg 、9.0 μg 、10.0 μg

钍的钍标准溶液于 10 个 250 mL 烧杯中,加 20 mL 6 mol/L 盐酸溶液、2 mL 钙载体溶液,加水至 250 mL,按 11.3.2~11.3.4 操作。绘制吸光度值对于钍含量的工作曲线。

11.2 采样和预处理

采样和预处理按 GB 14883.1 规定进行。

11.3 样品制备和测定

11.3.1 浸取:称取 2.00 g(精确至 0.001 g)灰样于蒸发皿,用少量水将灰润湿,慢慢加入 5 mL 硝基盐酸,盖上表面皿,在电炉上缓缓蒸干,再放入马弗炉中,于 450 ℃灼烧 0.5 h,取出冷却。加入约 20 mL 6 mol/L 盐酸溶液,加热至沸,使样品溶解。稍冷,以中速定性滤纸过滤,以热酸性水洗涤蒸发皿,再洗残渣至滤液无色。控制滤液体积在 250 mL 左右。

11.3.2 浓集:往滤液中加入 2 g 草酸,微热使溶。以 1:1 氨水调节 pH 至 1 左右,使生成草酸盐沉淀。若未出现白色沉淀,则在搅拌下逐滴加入 2 mL 钙载体溶液,加热,以促使生成白色沉淀。加热陈化,冷却 0.5 h 以上,离心,弃去上清液。用 250 mL 1% 草酸溶液洗沉淀,离心,弃去上清液。沉淀以高氯酸和硝酸各 5 mL~10 mL 溶解并转移至小烧杯中,小火蒸干。

11.3.3 萃取分离:蒸干物冷却后,加 10 mL 水、5 mL 10% 磺基水杨酸溶液、约 0.1 g 固体抗坏血酸,用 1:1 氨水调节 pH 至 1 左右,倒入分液漏斗,用少许水洗烧杯并倒入同一漏斗。加 15 mL 0.3% PMBP-二甲苯溶液,萃取 2 min~3 min,分层清晰后弃去水相。用 10 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液萃洗有机相,弃去水相。用 15 mL 6 mol/L 盐酸溶液反萃取 2 min~3 min,静置分层清晰后,将水相放入 25 mL 容量瓶中,再用 2 mL 6 mol/L 盐酸溶液反萃取有机相一次,合并反萃取液。

11.3.4 于 11.3.3 容量瓶中依次加入约 0.1 g 抗坏血酸、1 mL 10% 草酸溶液、1 mL 10% 酒石酸溶液和 2.00 mL 0.05% 钇试剂Ⅲ溶液,以 6 mol/L 盐酸溶液稀释至刻度。摇匀,放置 15 min 后,以 17 mL 6 mol/L 盐酸溶液代替样品液加显色剂作为零值,在 665 nm 波长下测定钍的吸光度。从工作曲线上查出相应的钍含量。

11.4 化学回收率的测定

在分析样品等量灰样中加入钍标准溶液 2.00 mL,按测定程序操作,测定吸光度,按式(1)计算回收率。

11.5 空白试验

不用样品灰按以上测定程序,以 17 mL 6 mol/L 盐酸溶液加入显色剂后作为零值,在同样条件下测出吸光度作为试剂空白,应在结果计算中进行校正。

12 分析结果的表述

同第 6 章。

13 其他

典型条件下,该方法的检出限为 1×10^{-8} g/g 灰。

天然铀的测定 第一法 三正辛胺萃取-分光光度法

14 原理

同第2章。经反萃取钍后的有机相用0.2 mol/L硝酸溶液反萃取铀。用锌粒还原铀为正4价后，以铀试剂Ⅲ显色进行分光光度法测定铀。

15 试剂和材料

15.1 试剂

15.1.1 无砷锌粒：直径为2 mm以下的圆形锌粒为宜。

15.1.2 高氯酸(HClO₄)。

15.1.3 同3.1。

15.2 试剂配制

同3.2。

15.3 标准溶液

铀标准溶液：准确称取1.179 g经850 ℃灼烧过的八氧化三铀(优级纯)，用10 mL盐酸和3 mL过氧化氢加热溶解，蒸至近干。再加入20 mL水，使完全溶解后转入1 000 mL容量瓶中，加0.1 mol/L盐酸溶液至刻度，摇匀成1.00 mgU/mL的贮备液。按需要的浓度再用0.1 mol/L盐酸溶液进一步稀释，准确配制一系列不同浓度的铀标准溶液。

16 仪器和设备

同第4章。

17 分析步骤

17.1 铀工作曲线的绘制

在8个分液漏斗中各加入10 mL 1 mol/L硝酸溶液，分别吸入相当于0 μg、0.3 μg、0.5 μg、0.7 μg、1.0 μg、2.0 μg、3.0 μg、4.0 μg铀的铀标准溶液，按5.3.4、5.3.5反萃取钍后的有机相按17.3.6与样品铀测定同方法测出铀的吸光度作为纵坐标，实际加入的铀量为横坐标，绘制工作曲线。

17.2 采样和预处理

采样和预处理按GB 14883.1规定进行。

17.3 样品制备和测定

17.3.1 同5.3.1。

17.3.2 同5.3.2。

17.3.3 同5.3.3。

17.3.4 同 5.3.4。

17.3.5 萃洗后的有机相依次用 5.0 mL 和 3.5 mL 8 mol/L 盐酸反萃取,每次反萃取 5 min(二次反萃取液合并可供钍测定用,测定钍的步骤可接 5.3.5)。保留反萃取钍后的有机相供铀测定用。

17.3.6 在 17.3.5 有机相中加入 25 mL 0.2 mol/L 硝酸, 反萃取 5 min, 静止分层后将水相放入 100 mL 烧杯。在沙浴上蒸干水相, 加入硝酸和高氯酸各 2 mL(沿烧杯壁加入)。蒸干后再加 2 mL 硝酸, 蒸干后冷却。分别用 4 mL、2 mL 和 2 mL 8 mol/L 盐酸依次溶解残渣并转入 10 mL 比色管。加入约 0.2 g 抗坏血酸和 0.5 g 锌粒和 0.3 g 尿素, 不时摇动, 反应完全停止后加 1.00 mL 铀试剂Ⅲ-草酸溶液, 以 8 mol/L 盐酸稀释至刻度, 摆匀。在测钍相同的条件下测定铀的吸光度。从铀的工作曲线上查出相应铀含量。

17.4 化学回收率测定

准确称取与样品分析的用灰量相等的样品灰于 60 mL 瓷蒸发皿, 加入 2.0 mL 铀标准溶液和 10 mL 硝酸, 按 17.3.1~17.3.6 与未加铀标准溶液的样品平行操作。根据测得的铀含量, 按式(3)计算铀的化学回收率。

式中：

R ——铀的化学回收率；

A' ——加入铀标准溶液的样品所测得的钍含量,单位为微克(μg);

N ——样品测定时从铀工作曲线上查得的铀含量,单位为微克(μg);

A_0 ——加入铀的量,单位为微克(μg)。

17.5 空白试验

不加样品灰按 17.3.1~17.3.6 测定程序,以 8.5 mL 8 mol/L 盐酸在比色管中加入显色剂后作为零值,在同样条件下测出吸光度作为试剂空白,应在计算结果中进行校正。

18 分析结果的表述

食品中天然铀的浓度按式(4)计算:

式中：

A —— 食品中天然铀的浓度, 单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

N ——同式(3);

M——样品的灰鲜比,单位为克每千克(g/kg);

W——分析样品灰质量,单位为克(g);

R —— 铀的化学回收率, 同式(3)。

19 其他

典型条件下,该方法的检出限为 9.47×10^{-8} g/g 灰。

天然铀的测定 第二法 激光荧光法

20 原理

食品灰用过硫酸钠处理,在一定酸度下,加入荧光增强剂,使之与样品溶液中铀酰离子生成络合物。在激光(波长 337 nm)辐射激发下产生荧光,采用“标准加入法”定量测定铀。

21 试剂和材料

21.1 试剂

- 21.1.1 过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$):也可用过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)。
- 21.1.2 荧光增强剂[抗干扰(铀)荧光试剂]:荧光增强倍数不小于 100 倍。
- 21.1.3 硝酸(HNO_3)。
- 21.1.4 氢氧化钠(NaOH)。

21.2 标准溶液

- 21.2.1 1.00 mgU/mL 铀标准贮备液:同 15.3。
- 21.2.2 1.00 $\mu\text{gU}/\text{mL}$ 铀标准溶液:以 pH=2 的酸化水将 1.00 mL 铀标准贮备液稀释至 1 000 mL。

22 仪器和设备

- 22.1 激光铀分析仪或者激光-时间分辨发光分析仪:测定下限 0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。
- 22.2 微量移液器:5 μL 。
- 22.3 石英杯。

23 分析步骤

23.1 采样和预处理

采样和预处理按 GB 14883.1 规定进行。

23.2 样品制备和测定

- 23.2.1 称取样品灰 50.0 mg, 放入 50 mL 锥形瓶内。加入 20 mL 水和 2.0 g 过硫酸钠, 盖上表面皿, 沙浴上加热并不时搅拌, 直至停止冒气泡后蒸干。若在蒸干时仍有气泡, 可再加入约 20 mL 水, 盖上表面皿, 在电炉上加热直至无气泡后蒸干。固体物熔融后, 加入 10 mL 水溶解。稍微加热后转入离心管离心或过滤。再向离心管或三角烧杯中加入 10 mL 蒸馏水和 3~5 滴硝酸, 稍加热后离心或过滤。上清液或滤液合并于 25 mL 容量瓶, 用 10 mol/L 氢氧化钠或硝酸调节溶液 pH 至 3~4, 用水稀释至刻度。
- 23.2.2 取 4.50 mL 样品溶液于石英杯中, 测量荧光强度, 仪器计数为 N_0 ; 向样品内加入 0.5 mL 荧光增强剂, 充分混匀, 测量荧光强度仪器计数为 N_1 ; 向样品内加入 5.0 μL 1.00 $\mu\text{gU}/\text{mL}$ 的铀标准溶液, 充分混匀, 测量荧光强度, 仪器计数为 N_2 。

23.3 化学回收率的测定

称取 50.0 mg 样品灰于 50 mL 锥形瓶内, 加入 5.0 μL 1.00 $\mu\text{gU}/\text{mL}$ 的铀标准溶液, 按测定程序

23.2.1、23.2.2 同样操作,测定铀量,按式(5)计算化学回收率。

$$R = \frac{5N'_1 - 4.5N'_0}{N'_2 - N'_1} - \frac{5N_1 - 4.5N_0}{N_2 - N_1} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

式中：

R ——铀的化学回收率；

N'_1 ——回收率测定时加荧光增强剂后的荧光强度读数；

N' ——回收率测定时加荧光增强剂前的荧光强度读数；

N'_{2} ——回收率测定时加入标准铀溶液后的荧光强度读数；

N_1 ——样品测定时加荧光增强剂后的荧光强度读数；

N_0 ——样品测定时加荧光增强剂前的荧光强度读数；

N_2 ——样品测定时加入标准铀溶液后的荧光强度读数。

23.4 空自试验

不加食品灰,按测定程序测定试剂空白值,在结果计算中应予校正。

24 分析结果的表述

食品中天然铀的浓度按式(6)计算:

$$A = \frac{(5N_1 - 4.5N_0)M}{(N_2 - N_1)WR} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

式中：

A ——食品中天然铀浓度,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

N_1 ——样品测定时加荧光增强剂后的荧光强度读数；

N_0 ——样品测定时加荧光增强剂前的荧光强度读数；

M ——样品的灰鲜比,单位为克每千克(g/kg);

N_2 ——样品测定时加入标准铀溶液后的荧光强度读数；

W ——分析样品灰质量,单位为克(g);

R —— 铀的化学回收率。

25 其他

典型条件下,该方法的检出限为 4×10^{-7} g/g 灰。