

中华人民共和国国家标准

食品中放射性物质检验
铯-137 的测定

GB 14883.10—94

Examination of radioactive materials for foods—
Determination of cesium-137

1 主题内容与适应范围

本标准规定了各类食品中铯-137(^{137}Cs)的放射化学测定方法。

本标准适用于各类食品中铯-137 的测定。方法测定限对磷钼酸铵法、亚铁氰化钴钾法为 1.3×10^{-2} Bq/g 灰,对 γ 能谱法为 3.7Bq/kg 样。

2 引用标准

GB 14883.1 食品中放射性物质检验 总则

GB 14883.4 食品中放射性物质检验 碘-131 的测定

3 磷钼酸铵法

3.1 原理

王水浸取食品灰,经磷钼酸铵吸附分离,在柠檬酸掩蔽下以碘铋酸盐沉淀纯化铯后,低本底 β 射线测量仪测量 ^{137}Cs 放射性。

3.2 试剂

3.2.1 磷钼酸铵:8g 磷酸氢二铵溶于 250mL 水中。10g 硝酸铵溶于 50mL 水和 30mL 硝酸中。将上述两种溶液合并,加热至 80℃。然后在不断搅拌下缓慢加入 250mL28%钼酸铵溶液,加热片刻,放置冷却,倾去上清液,用 G5 号砂芯漏斗抽滤,先后以 1%硝酸和无水乙醇洗涤。110℃烘干后,存放于棕色广口瓶内。

3.2.2 碘铋酸钠:称 5g 三氧化二铋和 15g 碘化钠混合,加入 50mL 冰乙酸和 50mL 水,搅拌溶解,加热近沸,过滤,滤液装入棕色试剂瓶中。

3.2.3 铯载体溶液:10mgCs⁺/mL,称取 12.67g 氯化铯于小烧杯中,加水溶解后滴加 3 滴浓盐酸,定量转入 1L 容量瓶,用水稀释到刻度。

标定:可用下列两法之一。

3.2.3.1 标定方法 1——高氯酸铯法:准确吸取 4.00mL 铯载体溶液入 125mL 锥形瓶,加 1mL 硝酸和 5mL 高氯酸,蒸发至冒白烟几分钟。取下,冷至室温。加入 15mL 无水乙醇,摇匀后在冰浴中冷数分钟。将沉淀抽滤于已称量的 G4 砂芯玻璃坩埚,用 10mL 无水乙醇洗涤一次,105℃烘干 15min 干燥器内冷却后称量。

3.2.3.2 标定方法 2——四苯硼铯法:取 2.00mL 铯载体溶液,盛于 100mL 烧杯中,加 20mL 水和 1mL6mol/L 乙酸溶液,搅拌均匀。加入 10mL3%四苯硼钠溶液,稍加热,冷至室温。在已恒量的 G5 砂芯漏斗上抽滤,用 20mL1%乙酸溶液洗涤烧杯,并定量转入砂芯漏斗,最后在 110℃下烘干,称至恒量。

中华人民共和国卫生部 1994-02-22 批准

1994-09-01 实施

- 3.2.4 5%乙酸溶液。
- 3.2.5 冰乙酸。
- 3.2.6 草酸。
- 3.2.7 氢氧化钠溶液:2mol/L。
- 3.2.8 30%柠檬酸溶液。
- 3.2.9 王水:1体积硝酸与3体积盐酸混合。
- 3.2.10 ^{137}Cs 标准溶液: 1×10^3 衰变/min·mL 左右,含 0.1mgCs⁺/mL 的 0.1mol/L 盐酸溶液。

3.3 仪器和器材

- 3.3.1 可拆卸漏斗:内径 2cm。
- 3.3.2 砂芯玻璃坩埚:G5(或 G4)。
- 3.3.3 离心机:离心管容积 80mL 以上。
- 3.3.4 低本底 β 测量仪:本底小于 3 计数/min。
- 3.4 标准源校正监督源及计数效率-质量曲线的绘制
- 3.4.1 ^{137}Cs 标准源校正 ^{137}Cs 监督源

将内面光滑的不锈钢测量盘洗净烘干,用铅笔画上与测量样品相同直径的圆,滴入 0.1mL 胰岛素溶液(20 万单位/mL),使在圆内均匀分布,烘干。往胰岛素圆面上准确加入 ^{137}Cs 标准溶液($10^2 \sim 10^3$ 衰变/min),仔细均匀铺开烘干。再滴上 1 滴 1%火棉胶溶液,均匀地覆盖于源上,晾干后即得 ^{137}Cs 监督源(使用活性区直径与样品相同的 ^{137}Cs 平板标准源更好)。

准确移取 2.00mL 铯载体和 1.00mL ^{137}Cs 标准溶液(3.2.10)于 50mL 烧杯中,按 3.5.5~3.5.6 条进行操作,得 ^{137}Cs 标准源。

连续在测量样品的低本底 β 测量仪上测量以上两种源,按 3.6 条计算公式(1)计算出校正后的 ^{137}Cs 监督源强度。

3.4.2 计数效率-质量曲线的绘制

准确配制一系列含铯量不同的溶液,各加入等量的 ^{137}Cs 标准溶液(3.2.10),然后按 3.5.5~3.5.6 条进行操作。以实得碘铯酸铯质量为横坐标,测得的放射性强度 I 为纵坐标在半对数坐标纸上作图,得一直线。将直线延长与纵坐标相交得 I_0 ,以实得碘铯酸铯质量为横坐标, I/I_0 为纵坐标,在普通坐标纸上绘制出计数效率-质量曲线。

3.5 测定

3.5.1 采样、预处理按 GB 14883.1 规定进行。

3.5.2 称取 1~10g(精确至 0.001g)灰样于 250mL 蒸发皿,加入 2.00mL 铯载体溶液和少量水润湿灰。慢慢滴入 40mL 王水,在沸水浴上蒸干,再在电炉上低温加热到无烟后,于高温炉中 450℃灼烧 0.5h。冷却,用 30~50mL 6mol/L 硝酸溶液浸煮并趁热离心,保留上清液。然后用热的 2mol/L 硝酸溶液和水 20mL 交替洗涤残渣 2 次。重复前述浸煮和洗涤一次,弃去残渣,合并上清液与洗出液于 250mL 烧杯。

3.5.3 用浓氨水调浸出液 pH 至 1 左右,加水稀释至 200mL 左右。加入 1g 磷酸铵,搅拌 30min,放置,让沉淀沉降完全。

3.5.4 用虹吸法吸去大部分清液,剩余部分转入离心管离心,弃去上清液。用 1%(V/V)硝酸和水各 15mL 分别洗沉淀一次,离心。弃去上清液。然后加入 10mL 2mol/L 氢氧化钠溶液,搅拌使沉淀溶解。加 5mL 30% 柠檬酸溶液,小心加热,如有不溶物应趁热在定量滤纸上过滤,用 10mL 水依次洗涤烧杯和滤纸,合并滤液和洗涤液入 50mL 烧杯中,在电炉上缓缓蒸发至 5~8mL。

3.5.5 将烧杯放在冰浴中冷却,加入 2mL 冰乙酸和 2.5mL 碘铯酸钠溶液,用玻璃棒擦壁搅拌 3min 左右。碘铯酸铯沉淀在冰浴放置 15min 左右。将溶液和沉淀转入 10mL 离心管中离心,弃去上清液。用 10mL 冰乙酸洗涤烧杯后转入离心管,搅起沉淀进行洗涤,离心,弃去上清液。

3.5.6 用 10mL 冰乙酸溶液将全部沉淀,均匀地转移至装有已恒量滤纸的可拆卸漏斗中,抽滤。用冰乙酸洗到滤出液无色为止。最后用 10mL 无水乙醇洗 1 次。然后将碘铋酸铯沉淀在 110℃ 下烘干,称至恒量。在低本底 β 测量仪上测量¹³⁷Cs 放射性,接着在同样条件下测量¹³⁷Cs 监督源。

3.6 计算

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

$$A = \frac{N A_1 M}{60 W \delta R N_3} \dots\dots\dots (2)$$

式中: A ——食品中¹³⁷Cs 浓度, Bq/kg 或 Bq/L;

A_1 ——经¹³⁷Cs 标准源校正的¹³⁷Cs 监督源的强度, 衰变/min;

A_2 ——加入¹³⁷Cs 标准溶液的活度, 衰变/min;

δ ——¹³⁷Cs 的自吸收系数, 可由自吸收曲线查得;

M ——灰样比, g/kg 或 g/L;

N ——样品测量得的净计数率, 计数/min;

N_2 ——经自吸收及化学回收率校正后的标准源净计数率, 计数/min;

N_1 ——标定时¹³⁷Cs 监督源的净计数率, 计数/min;

N_3 ——样品测量时¹³⁷Cs 监督源的净计数率, 计数/min;

R ——铯的化学回收率;

W ——分析用灰质量, g。

4 亚铁氰化钴钾法

4.1 原理

王水或浓硝酸浸取食品灰, 亚铁氰化钴钾吸附, 碘铋酸钠沉淀铯后, 用低本底 β 测量仪测量¹³⁷Cs 放射性。

4.2 试剂和材料

4.2.1 亚铁氰化钴钾: 在室温下将 1 个体积的 0.5mol/L 亚铁氰化钾溶液滴加到 2.4 个体积的 0.3mol/L 亚硝酸钴溶液中, 不断搅拌下 30min 完成操作。离心, 弃去上清液。

水洗沉淀, 要充分搅拌全部沉淀, 离心, 弃去洗涤液。如此洗涤到清液无色为止。将沉淀物取出涂在表面皿上, 在 115℃ 干燥至沉淀变成紫褐色时, 取出冷却, 研碎, 过筛。将通过 60 目的亚铁氰化钴钾粉末装瓶备用。

4.2.2 碘铋酸钠溶液、铯载体溶液、王水、冰乙酸、草酸和氢氧化钠溶液与磷酸铋法(3.2)相同。

4.3 仪器与器材

同磷酸铋法(3.3)。

4.4 标准源校正监督源及计数效率-质量曲线的绘制

同磷酸铋法(3.4)。

4.5 测定

4.5.1 采样、预处理按 GB 14883.1 规定进行。

4.5.2 同磷酸铋法(3.5.2)。

4.5.3 向合并的溶液中加入 1g 亚铁氰化钴钾, 不停搅拌 10min 左右, 用定量滤纸过滤全部沉淀。用 30mL 蒸馏水先洗烧杯后洗沉淀。将沉淀连同滤纸一起转移至瓷坩埚中, 在电炉上烘干、炭化, 再在 450℃ 高温炉中灰化 10~20min, 以不沾有亚铁氰化钴钾粉末的滤纸灰化变白、坩埚壁上没有黑色为灰化完成的标志, 取出冷却。

4.5.4 坩锅中加入 10~20mL 沸水,搅拌并捣碎灰化物,静止片刻,上清液过滤到 100mL 烧杯中。如灰化不好,沸水浸取时炭末可能透过滤纸,会影响铯回收率。如发生这种情况,可将浸取液加热浓缩,使炭末集聚,然后再过滤除去炭末。再用沸水如此浸取铯 3 次。将合并的浸取液缓缓蒸至 5mL 左右,冷却至室温。加入 6mL 冰乙酸和 10mL 碘铋酸钠溶液,擦壁搅拌至碘铋酸铯沉淀出现,再放置 10min 左右。

4.5.5 在装有已恒量滤纸的可拆卸漏斗中抽滤沉淀。用冰乙酸将沉淀全部转入漏斗并洗沉淀至洗出液无色,再用 10mL 无水乙醇洗沉淀。沉淀与滤纸一起在 120℃ 烘干,称至恒量。在低本底 β 射线测量仪上测量碘铋酸铯的放射性,接着测量 ^{137}Cs 监督源。

4.6 计算

同磷钼酸铵法(3.6)。

5 γ 能谱测定法

5.1 原理

食品鲜样直接或经前处理后装入一定形状和体积的样品盒内,在 γ 能谱仪上测量 ^{137}Cs 的 γ 射线特征峰强度以测定 ^{137}Cs 放射性浓度。

5.2 试剂

5.2.1 ^{137}Cs 放射性标准溶液:比活度为 1000Bq/mL 左右。

5.3 仪器和器材

同 GB 14883.4 4.3 条。

5.4 能量刻度和全能峰探测效率刻度

同 GB 14883.4 4.4 条。

5.5 测定

同 GB 14883.4 4.5 条。

但对奶类样品不必加氢氧化钠溶液碱化,而可以直接蒸发浓缩。对 ^{137}Cs 用 661.6keV 全能峰来进行测量。

5.6 计算

$$A = \frac{N}{T \cdot E \cdot B \cdot W} \dots\dots\dots (3)$$

$$E = E_k (1 + F) \dots\dots\dots (4)$$

式中: A ——食品中 ^{137}Cs 含量, Bq/kg 或 Bq/L;

B —— ^{137}Cs 的 661.6keV γ 射线的分支比, 84.62%;

E —— ^{137}Cs 的全能峰探测效率;

E_k —— ^{137}Cs 的 661.6keV 全能峰测量效率,其数值按 GB 14883.9 4.4.3 条所绘出的 E_h - H 关系曲线上查出;

F ——测量效率总校正因子, %, 见附录 A;

N ——测出 ^{137}Cs 全能峰净面积, 计数;

T ——样品测量时间, s;

W ——测量样品相当的鲜样量, kg 或 L。

附录 A
不同高度和表观密度时¹³⁷Cs 测量效率总校正因子 F
(补充件)

表 A1								%
表观密度, F g/cm ³		0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
高 度 , cm								
1.0		2.4	1.6	0.79	0	−0.78	−1.6	−2.3
1.5		3.5	2.3	1.3	0	−1.1	−2.2	−3.3
2.0		4.5	3.0	1.5	0	−1.4	−2.8	−4.2
2.5		5.4	3.6	1.8	0	−1.7	−3.4	−5.0
3.0		6.4	4.2	2.1	0	−2.0	−3.9	−5.8
3.5		7.2	4.7	2.3	0	−2.2	−4.4	−6.5
4.0		8.1	5.3	2.6	0	−2.5	−4.9	−7.2
4.5		8.9	5.8	2.8	0	−2.7	−5.3	−7.8
5.0		9.7	6.3	3.1	0	−2.9	−5.7	−8.4

附录 B
正确使用标准的说明
(参考件)

- B1** 样品中如有铯-134 存在时,必须用低本底 γ 能谱法进行铯-137 的测定。
- B2** 当样品中存在放射性碘时,除可用低本底 γ 能谱法进行铯-137 测定外,如需用其他两法测定时,应在 3.5.2 或 4.5.2 条之后向溶液中加入 20mg 碘载体,将溶液加热至近沸,加入 3~5mL10%的硝酸银溶液,煮沸使碘化银凝聚,当上层清液澄清透明后,停止加热,冷却至室温,滤去沉淀。滤液接 3.5.3 或 4.5.3 条继续分析。
- B3** 磷钼酸铵法中若 3.5.3 条加入磷钼酸铵搅拌吸附铯时,如发现磷钼酸铵由黄变为蓝绿色时,可加入 3—5 滴过氧化氢溶液使磷钼酸铵保持黄色。
- B4** 采用磷钼酸铵法时,若室温太低会引起冰乙酸冻结。这时,可先将其在热水浴中温热溶化,然后按水与冰乙酸 1:8 比例加入水,以此代替冰乙酸,也可获得满意的分析结果。

附加说明:

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由浙江省卫生防疫站、吉林省卫生防病中心、中国原子能科学研究院、中国医学科学院放射医学研究所负责起草。

本标准的主要起草人赵义坊、于长运、李瑞香、诸洪达、陈国佩、李相镐、刘新华。

本标准由卫生部委托技术归口单位卫生部食品卫生监督检验所负责解释。