



中华人民共和国国家标准

GB 14883.6—2016

食品安全国家标准

食品中放射性物质镭-226 和镭-228 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 14883.6—1994《食品中放射性物质检验 镭-226 和镭-228 的测定》。

本标准与 GB 14883.6—1994 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品中放射性物质镭-226 和镭-228 的测定”;
- 按照食品安全国家标准的格式对文本进行了调整;
- 梳理和调整了部分条款和公式的次序;
- 修正了附录 A 中的错误。

食品安全国家标准

食品中放射性物质镭-226 和镭-228 的测定

1 范围

本标准适用于各类食品中镭-226(^{226}Ra)和镭-228(^{228}Ra)的测定。

镭-226 的测定

2 原理

食品灰经碱熔融、用盐酸溶解水浸取后的不溶物,以铅、钡为载体,钡-133(^{133}Ba)作为示踪剂,硫酸盐沉淀浓集镭,沉淀用乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)碱性溶液溶解后封存于扩散器,以射气法测量子体氡-222(^{222}Rn),计算 ^{226}Ra 放射性活度浓度。

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 无水碳酸钠(Na_2CO_3)。
- 3.1.2 硫酸(H_2SO_4)。
- 3.1.3 盐酸(HCl)。
- 3.1.4 过氧化钠(Na_2O_2)。
- 3.1.5 氢氧化钠(NaOH)。
- 3.1.6 乙二胺四乙酸二钠($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):又称 EDTA-2Na。

3.2 试剂配制

0.2 mol/L EDTA-2Na 碱性溶液:溶解 74 g 乙二胺四乙酸二钠和 15 g 氢氧化钠于水中,稀释至 1 L。

3.3 标准品

^{133}Ba 示踪剂: $^{133}\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,放射性活度浓度约为 10^4 计数/(min·mL)。

3.4 标准溶液配制

- 3.4.1 6 mg Ba^{2+} /mL 钡载体溶液:称取 10.7 g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 1%硝酸中并稀释至 1 L。
- 3.4.2 50 mg Pb^{2+} /mL 铅载体溶液:称取 80.0 g 硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$,溶于 1%硝酸中并稀释至 1 L。
- 3.4.3 ^{226}Ra 标准溶液:用液体 ^{226}Ra 标准溶液或标准镭粉准确配制成 1%硝酸体系。放射性浓度为 0.1 Bq ^{226}Ra /mL~1 Bq ^{226}Ra /mL。

4 仪器和设备

- 4.1 氦钍分析仪:FD-125 型或其他型号,配合以适当定标器和闪烁室,其本底计数率应不大于 2 计数/min。
- 4.2 γ 放射性测量装置:通用 γ 探头连接定标器。探头部分用铅室屏蔽。
- 4.3 闪烁室:容积 500 mL。
- 4.4 玻璃扩散器:容积 100 mL。可专门烧制[见图 1 a)]或用 100 mL 大试管代用[见图 1 b)]。

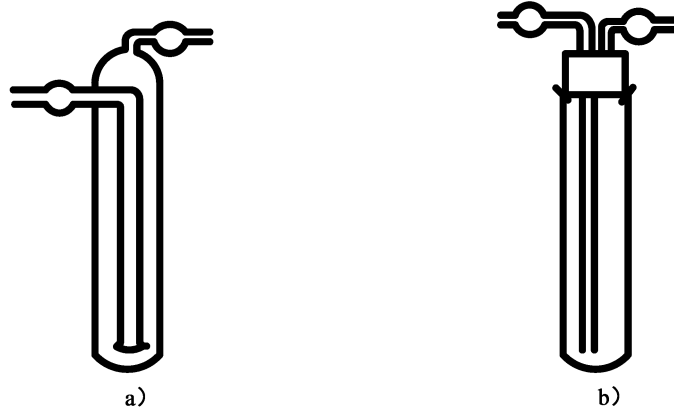


图 1 玻璃扩散器

- 4.5 铁坩埚或镍坩埚或高铝坩埚:50 mL。
- 4.6 真空抽气泵。

5 分析步骤

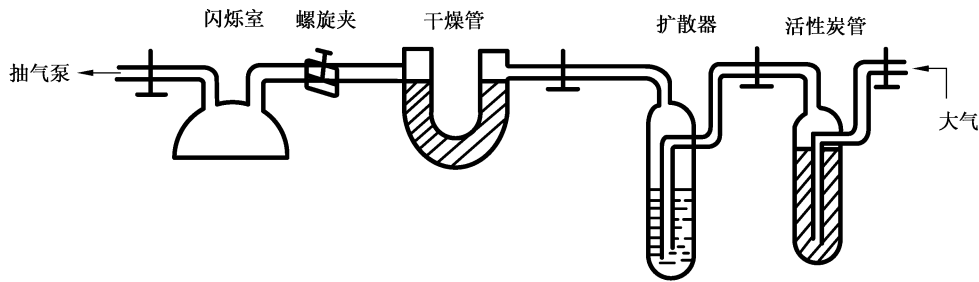
5.1 仪器调试

氦钍分析仪和 γ 放射性测量装置事先均应选择工作电压和甄别阈。前者使用氦射气源,后者可使用¹³³Ba 示踪剂作放射源进行调试。

工作电压从测出的坪曲线上,通常在 1/3 至 1/2 区间内结合本底计数率来选定;在选定的工作电压下,甄别阈从测出的本底计数率-甄别阈关系曲线上选出最佳值。

5.2 闪烁室换算系数 k 值的测定

换算系数 k 值表示每单位净计数率代表²²⁶Ra 的贝可数,其测定方法如下:把预先抽成真空的闪烁室如图 2 连接好。扩散器内盛有已知量²²⁶Ra(1 Bq~10 Bq)标准溶液,通气驱氦 10 min 后封存一定时间。先开右侧三个夹子,然后缓缓松开闪烁室和干燥管间螺旋夹控制扩散器气泡为可数的。利用闪烁室负压徐徐吸入除氦空气,以使扩散器中氦气转入闪烁室,直到无气泡为止。闪烁室放置 3 h 后在氦钍分析仪上测量。转入氦之前闪烁室应先抽真空测量本底。样品测量后闪烁室应立即用真空泵抽气,以尽量降低闪烁室本底,防止污染。要求准确测定时应使用各闪烁室本身的 k 值,一般在实际监测中也可使用数个闪烁室测出的平均 k 值来计算, k 值的计算见式(1)。

图2 ^{222}Rn 转移装置

$$k = \frac{A'(1 - e^{-\lambda T'})}{N_1' - N_0} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- k ——闪烁室换算系数，为仪器响应 1 计数/min 相当的 ^{226}Ra 贝可数，单位为贝可分每计数 ($\text{Bq} \cdot \text{min}/\text{计数}$)；
- A' ——标准源 ^{226}Ra 含量，单位为贝可(Bq)；
- λ ——氡衰变常数，单位为每天(d^{-1})，氡的衰变和生长可由附录 A 查得；
- T' ——镭标准源封存时间，单位为天(d)和小时(h)；
- N_1' ——镭标准源计数率，单位为计数每分(cpm)；
- N_0 ——标准源测量时闪烁室本底计数率，单位为计数每分(cpm)。

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 1 g~4 g(精确至 0.001 g)食品灰于铁坩埚中，加铅、钡载体溶液各 2.00 mL(测回收率的样品灰中还加入 1.00 mL ^{133}Ba 示踪剂)。使灰分全润湿后在红外灯下烘干。用玻璃棒捣碎后分别加入 2 g 无水碳酸钠、5 g 氢氧化钠和 8 g 过氧化钠。搅匀后在表面覆盖 2 g 过氧化钠，放入已升温到 650 °C~700 °C 的马弗炉中熔融 7 min~10 min，使呈暗红色均匀熔体状。

5.4.2 取出坩埚稍冷后，使坩埚外壁浸泡在冷水中骤冷。取出坩埚，放于盛有 200 mL 热水的 600 mL 烧杯中，小心放倒，加热水至浸没坩埚，加热。待反应完毕，熔块脱出后取出坩埚，用水洗涤坩埚，再用少量稀盐酸溶液及水将坩埚内外壁清洗干净。洗涤液合并于烧杯中，搅匀。

5.4.3 过滤，以 50 mL 热的 1% 碳酸钠溶液分数次洗涤沉淀，弃去滤液和洗涤液。用 30 mL 1:1 盐酸溶解沉淀，过滤滤液于 300 mL 烧杯中，用水冲洗滤纸至白色。加水至 250 mL 左右，电炉上加热至沸。搅拌下滴加 5 mL 1:1 硫酸，冷却。放置 4 h 以上。

5.4.4 倾弃上清液，将沉淀全部转入 50 mL 离心管，离心，弃去清液。用 10 mL 硝酸、40 mL 水各洗沉淀 1 次，弃去洗出液。加 15 mL 0.2 mol/L EDTA-2Na 碱性溶液(3.2)入离心管，水浴中加热，不时搅拌至溶解。溶液转入扩散器中。少量水洗离心管，合并洗出液于扩散器，控制溶液体积为扩散器体积的 1/3~1/2。

5.4.5 扩散器用通过了活性炭管的空气通气 10 min 以驱除残存氦气。封存并记录时间，最好封存 12 d 以上。

5.4.6 闪烁室抽真空、测量本底后，按 5.2 相同方法转移扩散器样品中氦气入闪烁室，放置 3 h 后测量

样品放射性。

5.5 化学回收率的测定

将加有¹³³Ba 示踪剂的样品溶液全部转入 40 mL 刻度小烧杯中,用水稀释至刻度。用盛有同体积的水、含 1 mL¹³³Ba 示踪剂的同样的刻度小烧杯在 γ 放射性测量装置上测定化学回收率。

5.6 空白试验

对所用试剂应进行试剂本底的测定。除不用样品灰外,其余与样品分析测定完全相同。

6 分析结果的表述

食品中²²⁶Ra 的放射性活度浓度按式(2)计算:

$$A = \frac{kM}{WR} \left(\frac{N_1 - N_3}{1 - e^{-\lambda T}} - \frac{N_2 - N_4}{1 - e^{-\lambda T_0}} \right) \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A ——食品中²²⁶Ra 放射性活度浓度,单位为贝可每千克(Bq/kg);

k ——闪烁室换算系数,同式(1);

M ——灰鲜比,单位为克每千克(g/kg);

W ——分析用灰质量,单位为克(g);

R ——镭化学回收率;

*N*₁ ——样品总计数率,单位为计数每分(cpm);

*N*₃ ——样品测量时闪烁室本底计数率,单位为计数每分(cpm);

λ ——氡衰变常数,同式(1);

T ——样品封存时间,单位为天(d)和小时(h);

*N*₂ ——试剂空白总计数率,单位为计数每分(cpm);

*N*₄ ——试剂空白测量时闪烁室本底计数率,单位为计数每分(cpm);

*T*₀ ——试剂空白封存时间,单位为天(d)和小时(h)。

7 其他

典型条件下,该方法的检出限为 4.3×10^{-3} Bq/g 灰。

镭-228 的测定

8 原理

食品灰经碱熔融、水浸取后过滤,沉淀用盐酸溶解。以钡、铅双载体硫酸盐共沉淀浓集镭。放置 2 d 后,用二-(2-乙基己基)磷酸-庚烷萃取²²⁸Ra 的子体锕-228(²²⁸Ac),通过测量²²⁸Ac 的 β 放射性来计算

^{228}Ra 放射性活度浓度。

9 试剂和材料

9.1 试剂

- 9.1.1 冰乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)。
- 9.1.2 无水碳酸钠、硫酸、盐酸、过氧化钠、氢氧化钠同 3.1.1~3.1.5。
- 9.1.3 二乙三胺五乙酸($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$)。
- 9.1.4 一氯乙酸($\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$)。
- 9.1.5 庚烷(C_7H_{16})。
- 9.1.6 二-(2-乙基己基)磷酸($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$):又称 DEHPA。
- 9.1.7 草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 。
- 9.1.8 乙酸钠(CH_3COONa)。

9.2 试剂配制

- 9.2.1 0.17 mol/L DTPA 溶液:称取 76 g 二乙三胺五乙酸和 32 g 氢氧化钠溶于 1 L 水中,用氢氧化钠或高氯酸调节 pH 至 10。
- 9.2.2 DTPA 洗涤液:称取 100 g 一氯乙酸、10 g 二乙三胺五乙酸和 32 g 氢氧化钠溶于 1 L 水中。pH 应为 3。
- 9.2.3 15% DEHPA-庚烷溶液:150 mL DEHPA 与 850 mL 庚烷(或己烷)混合。用 200 mL 洗涤液(2 mol/L 柠檬酸氢二铵和浓氨水的等体积混合液)洗涤 2 次,再用 200 mL 4 mol/L 硝酸溶液洗涤 2 次,水洗 1 次,放置备用。使用前用 DTPA 洗涤液洗 1 次。
- 9.2.4 0.2 mol/L 草酸铵溶液:称取 24.8 g 草酸铵溶于适量水中,加水稀释至 1 L。
- 9.2.5 1 mol/L 硫酸钠溶液:称取 142 g 硫酸钠溶于适量水中,加水稀释至 1 L。
- 9.2.6 60% 乙酸钠溶液:称取 60 g 无水乙酸钠溶于适量水中,加水稀释至 100 mL。
- 9.2.7 2 mol/L 一氯乙酸:称取 188 g 一氯乙酸溶于适量水中,加水稀释至 1 L。
- 9.2.8 0.2 mol/L EDTA-2Na 碱性溶液:同 3.2。

9.3 标准品

^{133}Ba 示踪剂:同 3.3。

9.4 标准溶液配制

- 9.4.1 铅载体溶液:同 3.4.2。
- 9.4.2 钡载体溶液:同 3.4.1。
- 9.4.3 铈载体溶液:硝酸铈,5 mg Ce^{3+} /mL,在一氯乙酸存在下,用 DEHPA 萃取纯化。

纯化方法:按铈载体溶液:2 mol/L 一氯乙酸:DEHPA-庚烷为 4:1:2 的体积比例混合,萃取 15 min。有机相用等体积 DTPA 洗涤液萃洗 2 min,弃去水相,用等体积 0.5 mol/L 硝酸反萃取 15 min。

- 9.4.4 ^{228}Ra 标准溶液:钷的放射性平衡溶液。按每毫克钷与 4.035 Bq ^{228}Ra 放射性平衡,从钷含量计算 ^{228}Ra 准确含量。

10 仪器和设备

10.1 γ 放射性测量装置和铁坩埚:同 4.2 和 4.5。

10.2 低本底 β 测量仪:探头直径不小于 2 cm,本底不大于 1 计数/min。

11 分析步骤

11.1 ^{228}Ac 计数效率及自吸收总校正因子的测定

用 ^{228}Ra 标准溶液实验测定,即在盛有 100 mL 0.5 mol/L 盐酸溶液的 300 mL 烧杯中加入已知准确量的 ^{228}Ra 标准溶液,加入各 2 mL 铅和钡载体溶液及 1 mL ^{133}Ba 示踪剂。加水至 200 mL 左右,电炉上煮沸,搅拌下滴加 5 mL 1:1 硫酸,冷却,放置 4 h 以上,以下按样品测定步骤 11.3.2 开始同样分析、测量,按式(3)计算总校正因子 E 。同时用 ^{90}Sr - ^{90}Y 监督源测量。

$$E = \frac{N'e^{\lambda}(t'_3 - t'_2)}{A'R'b'} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- E ——仪器对 ^{228}Ac 的计数效率及自吸收的总校正因子;
- N' —— E 测定时净计数率,单位为计数每分(cpm);
- λ —— ^{228}Ac 衰变常数,单位为小时分之一(h^{-1}), $\lambda = 0.693/T_0$, T_0 为 ^{228}Ac 的半衰期,6.13 h;
- $t'_3 - t'_2$ —— E 测定中 ^{228}Ac 衰变时间,单位为小时(h);
- A' —— E 测定时加入 ^{228}Ra 的量,单位为衰变每分(dpm);
- R' —— E 测定时镭化学回收率;
- b' —— E 测定时 ^{228}Ac 的生长系数。

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 称取 4 g(精确至 0.001 g)样品灰于铁坩埚,加铅、钡载体溶液各 2 mL(测镭回收率的样品灰中还加入 1.00 mL ^{133}Ba 示踪剂),使灰分全润湿后在红外灯下烘干。用玻棒捣碎后分别加入 2 g 过氧化钠、5 g 氢氧化钠和 8 g 过氧化钠,搅匀后在表面均匀盖上 2 g 过氧化钠,放入已升温到 650 $^{\circ}\text{C}$ ~700 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中熔融 7 min~10 min,使呈暗红色均匀流体状。取出后坩埚在冷水骤冷后,小心放入盛有 200 mL 水的 600 mL 烧杯中。加热至反应完毕、熔块脱出后先以少量稀盐酸,后用水洗坩埚,洗涤液并入烧杯。将溶液煮沸,放置稍澄清后,趁热过滤。每次用 20 mL 1% 碳酸钠溶液洗涤 3 次。在滤纸上用 30 mL 热的 1:1 盐酸溶解沉淀,收集滤液于洁净的 300 mL 烧杯中,用水冲洗滤纸至白色。加水至 300 mL 左右,电炉上加热搅拌下滴加 5 mL 1:1 硫酸,冷却,放置 4 h 以上。

11.3.2 倾弃上清液,将沉淀全部转入 50 mL 离心管中,离心,弃去清液。用 10 mL 硝酸、10 mL 1:1 硫酸、40 mL 水依次洗沉淀 1 次,弃去洗出液。加 15 mL 0.2 mol/L EDTA-2Na 溶液入离心管中,水浴中加热,待沉淀溶解后加入 2 mL 冰乙酸以重新析出硫酸盐沉淀,记下时间 t_1 (^{228}Ac 生长起点)。继续加热 5 min,冷却后离心,弃去清液,水洗沉淀 1 次。加数滴水,放置 2 d,以使 ^{228}Ac 与 ^{228}Ra 达到放射性平衡。

11.3.3 2 d 后,加 15 mL 0.17 mol/L DTPA 溶液入离心管,搅拌,在热水浴上加热使沉淀完全溶解。加入 2 mL 1 mol/L 硫酸钠溶液,搅拌下滴加 1 mL 冰乙酸,使重新析出沉淀,记下时间 t_2 (^{228}Ac 衰变起

点)。继续加热 5 min,冷却后离心。将上清液转入 60 mL 分液漏斗。用 10 mL 水洗涤沉淀 1 次,离心(用 20 mL 0.2 mol/L EDTA-2Na 溶液溶解此沉淀,可接 5.4.4 转入扩散器射气闪烁法测定²²⁶Ra)。上清液合并入分液漏斗。

11.3.4 往分液漏斗中加 5 mL 一氯乙酸溶液、10 mL 15% DEHPA-庚烷溶液,萃取 2 min,弃去水相。用 10 mL DTPA 洗涤液洗有机相 1 次,弃去水相。用 10 mL 0.5 mol/L 硝酸反萃取 2 min。收集水相于 50 mL 烧杯中,弃去有机相。

11.3.5 加 1 mL 铈载体溶液和 2.5 mL 60% 乙酸钠溶液入盛有水相的烧杯,搅拌下滴加 5 mL 0.2 mol/L 草酸铵溶液,低温加热凝集沉淀。冷却后可在拆卸漏斗的滤纸上抽滤制样,用少许无水乙醇洗涤一次,铺样后在红外灯下烘至刚干。用低本底 β 测量仪测量 β 放射性。测量时记下时间 t_3 (以测量时间的终点为²²⁸Ac 衰变截止时间)。随后用⁹⁰Sr-⁹⁰Y 平衡监督源监督仪器测量效率波动情况,必要时可在计算中校正。

11.4 化学回收率的测定

将加有¹³³Ba 示踪剂的样品溶液全部转入 40 mL 刻度小烧杯中,用水稀释至刻度。用盛有同体积的水、含 1 mL ¹³³Ba 示踪剂的同样的刻度小烧杯在 γ 放射性测量装置上测定化学回收率。

11.5 空白试验

对所用的试剂应进行试剂本底的测定。除不用样品灰外,其余与样品分析测定完全相同。

12 分析结果的表述

食品中²²⁸Ra 的放射性活度浓度按式(4)计算:

$$A = \frac{NMe^{\lambda}(t_3 - t_2)}{60ERWkb} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

A ——食品样品中²²⁸Ra 放射性活度浓度,单位为贝可每千克(Bq/kg);

N ——样品测定时净计数率,单位为计数每分(cpm);

M ——灰鲜比,单位为克每千克(g/kg);

λ ——²²⁸Ac 衰变常数,同式(3);

$t_3 - t_2$ ——样品测定中²²⁸Ac 衰变时间,单位为小时(h);

E ——仪器对²²⁸Ac 的计数效率及自吸收的总校正因子,同式(3);

R ——样品测定时镭化学回收率;

W ——分析样品用灰质量,单位为克(g);

k ——²²⁸Ac 测量效率波动校正,数值上等于⁹⁰Sr-⁹⁰Y 监督源在样品测量时与 E 测定时净计数率之比;

b ——样品测定时²²⁸Ac 的生长系数,放置 2 d 后 $b \approx 1$ 。

13 其他

典型条件下,该方法的检出限为 5.8×10^{-2} Bq/g 灰。

附 录 A
氦的衰变和生长

氦的衰变生长见表 A.1。

表 A.1 氦的衰变生长表

$e^{-\lambda T}$				$e^{-\lambda T}$	
T	min	h	d	T	min
0	1.000 00	1.000 00	1.000 00	30	0.99623
1	0.999 87	0.992 48	0.834 27	31	0.996 11
2	0.999 75	0.985 01	0.696 00	32	0.995 98
3	0.999 62	0.977 60	0.580 65	33	0.995 86
4	0.999 50	0.970 25	0.484 42	34	0.995 73
5	0.999 37	0.962 95	0.404 14	35	0.995 61
6	0.999 25	0.955 71	0.337 16	36	0.995 48
7	0.999 12	0.948 52	0.281 28	37	0.995 36
8	0.999 09	0.941 39	0.234 66	38	0.995 23
9	0.998 87	0.934 31	0.195 77	39	0.995 11
10	0.998 74	0.927 28	0.163 33	40	0.994 98
11	0.998 62	0.920 31	0.136 26	41	0.994 85
12	0.998 49	0.913 38	0.113 68	42	0.994 73
13	0.998 37	0.906 51	0.094 87	43	0.994 60
14	0.998 24	0.899 69	0.079 12	44	0.994 48
15	0.998 11	0.892 93	0.066 01	45	0.994 35
16	0.997 99	0.886 21	0.055 07	46	0.994 23
17	0.997 86	0.879 55	0.045 94	47	0.994 10
18	0.997 74	0.872 93	0.038 33	48	0.993 98
19	0.997 61	0.866 36	0.031 98	49	0.993 85
20	0.997 49	0.859 85	0.026 68	50	0.993 73
21	0.997 36	0.853 38	0.022 25	51	0.993 60
22	0.997 24	0.846 96	0.018 57	52	0.993 48
23	0.997 11	0.840 59	0.015 49	53	0.993 35
24	0.996 99	0.834 27	0.012 92	54	0.993 23
25	0.996 86	—	0.010 78	55	0.993 10

表 A.1 (续)

$e^{-\lambda T}$			$e^{-\lambda T}$		
T	min	h	d	T	min
26	0.996 73		0.008 99	56	0.992 98
27	0.996 61		0.007 50	57	0.992 85
28	0.996 48		0.006 26	58	0.992 73
29	0.996 36		0.005 22	59	0.992 60

注： $e^{-\lambda T}$ 为氡的衰变， $1-e^{-\lambda T}$ 为氡从镭的生长，按氡的半衰期为 3.825 d 计算， T 为氡衰变或生长的时间(min、h、d)。

例：镭封存 13 d 14 h 6 min，求氡的生长值。

$$e^{-\lambda T} = 0.094\ 87 \times 0.899\ 69 \times 0.999\ 25 = 0.085\ 29$$

$$1 - e^{-\lambda T} = 1 - 0.085\ 29 = 0.914\ 71$$

生长出的氡为²²⁶Ra 活性含量的 0.914 71 倍。