



中华人民共和国国家标准

GB 14883.8—2016

食品安全国家标准

食品中放射性物质钷-239、钷-240 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 14883.8—1994《食品中放射性物质检验 钷-239、钷-240 的测定》。

本标准与 GB 14883.8—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-239、钷-240 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;
- 增加了“低本底 α 谱仪的准备”要求;
- 第二法中以三正辛胺代替原标准方法中的 N235。

食品安全国家标准

食品中放射性物质钚-239、钚-240 的测定

1 范围

本标准适用于各类食品中钚-239(^{239}Pu)和钚-240(^{240}Pu)总放射性浓度的测定。

第一法 离子交换法

2 原理

硝酸和过氧化氢浸取食品灰,在 7 mol/L~8 mol/L 硝酸介质中,以 $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 形式(Pu^{4+})定量吸附在阴离子交换树脂,用不同浓度盐酸和硝酸溶液淋洗除去常见 α 辐射体及常见阳离子杂质后,用 0.36 mol/L 盐酸-0.01 mol/L 氢氟酸混合液解吸,电沉积法制源,在低本底 α 谱仪上测量 ^{239}Pu (5.157 MeV)和 ^{240}Pu (5.168 MeV)总浓度(以下称 $^{239+240}\text{Pu}$)。

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 盐酸(HCl)。
- 3.1.2 氢氟酸(HF)。
- 3.1.3 硝酸(HNO_3)。
- 3.1.4 硝酸铵(NH_4NO_3)。
- 3.1.5 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)。
- 3.1.6 亚硝酸钠(NaNO_2)。
- 3.1.7 氢氧化钠(NaOH)。
- 3.1.8 过氧化氢(H_2O_2)。

3.2 试剂配制

- 3.2.1 盐酸-氢氟酸混合液:将 180 mL 1 mol/L 盐酸溶液倒入 500 mL 容量瓶,加入 20 mL 0.26 mol/L 氢氟酸溶液,并用水稀释至刻度。
- 3.2.2 盐酸-硝酸混合液:将 333 mL 盐酸倒入 500 mL 容量瓶,加入 9.4 mL 硝酸,并用水稀释至刻度。
- 3.2.3 硝酸铵-硝酸混合液:按 5 体积 0.1 mol/L 硝酸溶液和 3 体积 0.4 mol/L 硝酸铵溶液混合而成。
- 3.2.4 硝酸溶液:1 mol/L、3 mol/L、7 mol/L、7.5 mol/L 和 10 mol/L。
- 3.2.5 氢氧化钠溶液:6 mol/L。
- 3.2.6 2 mol/L 盐酸羟胺溶液:称取 139 g 盐酸羟胺,溶于适量水中,加水稀释至 1 L。
- 3.2.7 2 mol/L 亚硝酸钠溶液:称取 138 g 亚硝酸钠,溶于适量水中,加水稀释至 1 L。

3.2.8 251×8 型聚苯乙烯三甲胺强碱性阴离子交换树脂:180 μm~250 μm。将适量树脂倒入 1 L 烧杯中,用水浸泡 24 h,倾去上层水。倒入 10%氢氧化钠溶液,使溶液高出树脂约 2 cm,不时搅拌。约 2 h 后倾出液体,水洗一次。倾去洗出液后倒入 1 mol/L 盐酸溶液,使溶液高出树脂约 2 cm,不时搅拌。2 h 后倾去酸液,用水反复洗涤,直至溶液中无氯离子为止,晾干后备用。

树脂的再生:先用 10 mL 盐酸-氢氟酸混合液(3.2.1)以 1 mL/min 流速通过交换柱,再用 20 mL 7.5 mol/L 硝酸以相同流速通过交换柱,备用。

3.3 标准品

²³⁹Pu 标准溶液:放射性强度约为 10 衰变/(min·mL)数量级,0.5 mol/L 硝酸体系。

4 仪器和设备

4.1 低本底 α 谱仪:

- 探测器直径应不小于不锈钢镀片(4.8)活性区直径;
- α 谱仪在大于 3 MeV 能区的积分本底应不大于 1 计数/h,在²³⁹Pu 相应道址积分本底应不大于 0.2 计数/h;
- 在 5 MeV 对电沉积标准薄源能量分辨率应优于 0.5%,用多个 α 参考源检查非线性应小于 1%,²³⁹Pu 特征道区测量效率应不小于 20%;
- α 谱仪连续使用稳定性良好,24 h 漂移应小于 1%。

4.2 马弗炉。

4.3 离心机:转速 3 000 r/min,离心管体积 50 mL 或 100 mL。

4.4 离子交换柱:见附录 A。

4.5 电沉积槽:见附录 A。

4.6 电磁搅拌器。

4.7 直流稳压电源。

4.8 不锈钢镀片:钢片型号 1Cr18Ni9Ti,φ12 mm~15 mm,厚 0.3 mm~0.5 mm,布轮抛光。用前经去污粉擦洗,丙酮洗涤,水冲洗干净后备用。

4.9 ²³⁹Pu 标准面源:采用电沉积法制备,经放射性计量传递部门标定过。标准源活性区直径应与样品源相同。

5 分析步骤

5.1 低本底 α 谱仪的准备

可参照 GB/T 16141 推荐的方法对谱仪进行工作状态选择、能量刻度和效率刻度,在测量样品前应进行仪器本底测定。

5.2 样品制备和测定

5.2.1 采样和预处理按 GB 14883.1 规定进行。

5.2.2 称取 5 g~10 g(精确至 0.001 g)样品灰于 100 mL 瓷蒸发皿,加 3 mL~5 mL 10 mol/L 硝酸溶液使其湿润,盖上表面皿,在电炉上缓缓加热,逐滴加入 1 mL 过氧化氢,蒸发至近干。稍冷后加 1 mL~2 mL 10 mol/L 硝酸溶液和 1 mL 过氧化氢,加热蒸干。如此反复处理数次,直至灰样呈白色或灰白色。

5.2.3 向灰样中加入 25 mL 7 mol/L 硝酸溶液,加热使可溶部分溶解后再缓缓加热 10 min,冷却后转移入离心管,在 3 000 r/min 下离心 5 min。用 25 mL 7 mol/L 硝酸溶液重复浸取一次,离心。再用 25 mL 热的 7 mol/L 硝酸溶液洗涤原蒸发皿和残渣,离心分离,合并全部上清液,弃去不溶物。

5.2.4 加 0.4 mL 2 mol/L 盐酸羟胺溶液入清液,放置 10 min 后加入 0.4 mL 2 mol/L 亚硝酸钠溶液。放置 10 min 后,将溶液加热到 50 ℃,加入 1.5 g 已处理好的阴离子交换树脂(3.2.8),在电磁搅拌器上搅拌 30 min。

5.2.5 将溶液和树脂一起装入离子交换柱(4.4)内,以 1 滴/s~2 滴/s 的流速通过。然后依次用 20 mL 盐酸-硝酸混合液(3.2.2)、25 mL 7 mol/L 硝酸溶液、3 mL 3 mol/L 硝酸溶液、1 mL 1 mol/L 硝酸溶液淋洗柱,流速为 1 滴/2 s,弃去全部淋出液。

5.2.6 将 10 mL 盐酸-氢氟酸混合液(3.2.1)加热至 50 ℃左右,以 2 滴/min~3 滴/min 的流速解吸铀,收集最初流出的 7 mL 解吸液。

5.2.7 缓缓蒸干解吸液,防止样品飞溅,以免降低回收率。用 1 mL 1 mol/L 硝酸溶液溶解干涸物,将溶液转入电沉积槽。用 7 mL 硝酸铵-硝酸混合液(3.2.3)洗涤容器 3 次,合并洗出液,转入电沉积槽。

5.2.8 在电压为 24 V、电流为 350 mA 条件下电沉积 2 h,终止前 1 min 时加入 1 mL 6 mol/L 氢氧化钠溶液。取出不锈钢片,水冲洗,晾干后在低本底 α 谱仪上测量²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的放射性。

5.2.9 样品测量后应立即用²³⁹Pu 标准面源测量计数效率、试剂空白值和仪器本底值。

5.3 放射化学回收率的测定

准确称取与样品测定等质量样品灰,加入 1.00 mL ²³⁹Pu 标准溶液(²³⁶Pu 或²⁴²Pu 标准溶液亦可),按 5.2.2~5.2.8 相同程序操作,测量后按式(1)计算放射化学回收率。

$$R = \frac{N' - N}{EA_0} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

R ——²³⁹Pu 的放射化学回收率;

N' ——放射化学回收率测定时在²³⁹Pu 相应道区测出的净计数率,单位为计数每分(cpm);

N ——样品源在²³⁹Pu 相应道区测出的净计数率,单位为计数每分(cpm);

E ——α 谱仪对²³⁹Pu 标准面源的探测效率;

A_0 ——放射化学回收率测定时加入²³⁹Pu 量,单位为衰变每分(dpm)。

5.4 试剂空白值的测定

量取 200 mL 7 mol/L 硝酸溶液,按 5.2.4~5.2.8 操作,制成试剂空白值的测量样品,在样品测量后进行测量。

6 分析结果的表述

食品样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 放射性活度浓度按式(2)计算:

$$A = \frac{NM}{60ERW} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

A ——食品样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 放射性活度浓度,单位为贝可每千克(Bq/kg);

N ——样品源在²³⁹Pu 相应道区测出的净计数率,单位为计数每分(cpm);

M ——样品灰鲜比,单位为克每千克(g/kg);

E ——α 谱仪对²³⁹Pu 标准面源的探测效率;

R —— ^{239}Pu 的放射化学回收率；
 W ——分析的样品灰质量，单位为克(g)。

7 其他

典型条件下，该方法的检出限为 $7.2 \times 10^{-4} \text{ Bq/g}$ 灰。

第二法 萃取色层法

8 原理

食品灰用硝基盐酸浸取，在 8 mol/L 硝酸介质中，钚以 $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ 形式 (Pu^{4+}) 定量吸附于三正辛胺-聚三氟氯乙烯色层柱。经洗涤除去杂质后，用 0.4 mol/L 草酸-2 mol/L 硝酸混合液洗脱钚，电沉积法制源，在低本底 α 谱仪上测量 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 总浓度（以下称 $^{239+240}\text{Pu}$ ）。

9 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。

9.1 试剂

- 9.1.1 三正辛胺萃取剂：工业纯。使用前需经减压蒸馏纯化，按等体积与二甲苯混合。
- 9.1.2 聚三氟氯乙烯 (Kel-F)：150 μm ~ 180 μm 。
- 9.1.3 硝酸 (HNO_3)。
- 9.1.4 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。
- 9.1.5 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)。
- 9.1.6 盐酸 (HCl)。
- 9.1.7 丙酮 (CH_3COCH_3)。
- 9.1.8 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)。

9.2 试剂配制

- 9.2.1 8 mol/L 硝酸溶液：量取 65% 硝酸 552 mL，稀释至 1 L。
- 9.2.2 草酸-硝酸混合液 (A)：草酸和硝酸浓度分别为 0.4 mol/L 和 2 mol/L。
- 9.2.3 草酸-硝酸混合液 (B)：草酸和硝酸浓度分别为 0.05 mol/L 和 0.3 mol/L。
- 9.2.4 2 mol/L 亚硝酸钠溶液：称取 138 g 亚硝酸钠，溶于适量水中，加水稀释至 1 L。
- 9.2.5 10 mol/L 盐酸溶液：量取 833 mL 盐酸，稀释至 1 L。
- 9.2.6 硝基盐酸：1 体积硝酸与 3 体积盐酸混合，又称王水。

9.3 标准品

^{239}Pu 标准溶液：同 3.3。

10 仪器和设备

- 10.1 低本底 α 谱仪：同 4.1。

10.2 马弗炉。

10.3 离心机:同 4.3。

10.4 萃取色层柱:见附录 A。装柱方法:称取 1.2 g 聚三氟氯乙烯于干燥的小烧杯中,搅拌下逐滴加入 1.2 mL 50%三正辛胺-二甲苯溶液,充分混匀后,于红外灯下加热使溶剂挥发。冷却,用水调成浆状后,湿法装入色层柱中。用 8 mol/L 硝酸溶液平衡备用。

10.5 电沉积槽:同 4.5。

10.6 不锈钢镀片:同 4.8。

10.7 ^{239}Pu 标准面源:同 4.9。

11 分析步骤

11.1 低本底 α 谱仪的准备

同 5.1。

11.2 样品制备和测定

11.2.1 采样和预处理按 GB 14883.1 规定进行。

11.2.2 称取 1 g~2 g(精确到 0.001 g)样品灰于 35 mL 瓷蒸发皿中,用少量硝基盐酸浸湿,缓缓加热蒸至无酸雾为止,然后在马弗炉 450 °C 灼烧 0.5 h。灼烧温度不得超过 500 °C,以免钷生成难溶的氧化物。

11.2.3 冷却后用数毫升 8 mol/L 硝酸溶液加热浸取,过滤,残渣用相同硝酸溶液洗涤 2 次,1 mL/次~2 mL/次。合并滤液于 25 mL 离心管中。

11.2.4 浸取液中加入几滴 2 mol/L 亚硝酸钠溶液,在水浴中加热以调节和稳定钷为正四价。赶尽二氧化氮后冷却。

11.2.5 浸取液以 0.3 mL/min~0.5 mL/min 的流速通过色层柱(10.4)。然后以相同流速依次用 10 mL 8 mol/L 硝酸溶液和 15 mL 10 mol/L 盐酸溶液洗涤色层柱,弃去流出液。

11.2.6 用 10 mL 草酸-硝酸混合液(A)(9.2.2)洗脱钷,流速同上。洗脱液收集于 35 mL 瓷蒸发皿中。

11.2.7 微火蒸干洗脱液,直至草酸全部分解挥发后供电沉积用。

11.2.8 用 8 mL 草酸-硝酸混合液(B)(9.2.3)分数次将干涸物浸洗,转移入装有已处理过的不锈钢片的电沉积槽(10.5),加入 2 滴氨水,充分搅匀。

11.2.9 以铂丝作阳极、不锈钢片为阴极,接通电源。在电压为 24 V、电流为 400 mA 条件下电沉积 2 h。

11.2.10 电镀结束前,加入 1 mL 浓氨水,继续电沉积 1 min。断开电源,弃去电解液,用水洗涤电解槽。取下不锈钢片,依次用丙酮、乙醇、水洗涤后,红外灯下烘干,电炉灼烧 3 min~5 min,冷却后在低本底 α 谱仪上进行测量。

11.2.11 样品测量后应立即用 ^{239}Pu 标准面源测量计数效率、试剂空白值和仪器本底值。

11.3 放射化学回收率的测定

准确称取与样品测定等质量样品灰,加入 1.00 mL ^{239}Pu 标准溶液(^{236}Pu 或 ^{242}Pu 标准溶液亦可),按 11.2.2~11.2.10 相同程序操作,测量后按式(1)计算放射化学回收率。

11.4 试剂空白值的测定

量取 200 mL 7 mol/L 硝酸溶液,按 11.2.4~11.2.10 操作,制成试剂空白值的测量样品,在样品测

量后进行测量。

12 分析结果的表述

食品样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu放射性活度浓度计算同第6章。

13 其他

典型条件下,该方法的检出限为 7.2×10^{-4} Bq/g 灰。

第三法 α 放射性测量法

14 原理

同第一法或第二法,只是在电沉积法制源后,在低本底 α 测量仪上测量钐的 α 放射性强度,所以会有²³⁸Pu的干扰。

15 试剂和材料

可选择第一法离子交换法第3章或第二法萃取色层法第9章。

16 仪器和设备

16.1 低本底 α 放射性测量仪:

- a) 探测器直径应不小于不锈钢镀片活性区直径;
- b) 对²³⁹Pu标准面源的测量效率应不小于20%;
- c) 连续使用测量效率稳定性良好,波动不大于1%;
- d) 仪器本底应不大于1.0个计数/h。

16.2 除用低本底 α 测量仪代替低本底 α 谱仪外,其余仪器和设备可选择第一法离子交换法第4章或第二法萃取色层法第10章。

17 分析步骤

除电沉积后用低本底 α 放射性测量仪代替低本底 α 谱仪进行测量外,其余同第一法离子交换法(5.2~5.4)或第二法萃取色层法(11.2~11.4)。其中式(1)中的 E 为低本底 α 放射性测量仪对²³⁹Pu标准面源的探测效率。

18 分析结果的表述

食品样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu放射性活度浓度计算同第6章,此时式(2)中的 E 为低本底 α 放射性测量仪对²³⁹Pu标准面源的探测效率。

19 其他

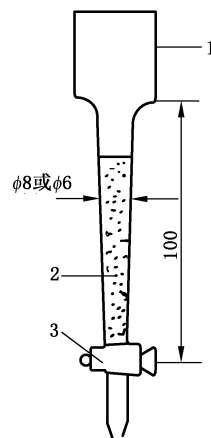
典型条件下,该方法的检出限为 $3.6 \times 10^{-3} \text{Bq/g}$ 灰。

附 录 A
萃取色层柱、离子交换柱和电沉积槽

A.1 萃取色层柱和离子交换柱

用玻璃烧制,见图 A.1。萃取色层柱和离子交换柱较细部分内径分别为 8 mm 和 6 mm。

单位为毫米



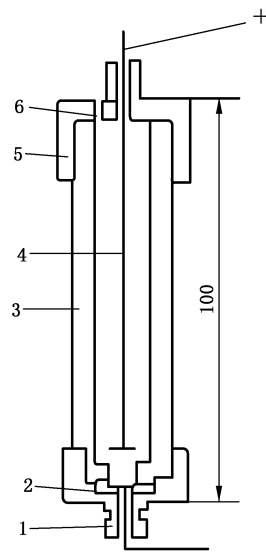
说明:

- 1——玻璃柱;
- 2——三正辛胺-聚三氟乙烯颗粒或离子交换树脂;
- 3——活塞。

图 A.1 萃取色层柱和离子交换柱

A.2 电沉积槽

用有机玻璃制成,见图 A.2。



说明：

- 1——不锈钢底座；
- 2——阴极不锈钢片；
- 3——有机玻璃槽；
- 4——T型铂棒($\phi 2$)；
- 5——顶盖；
- 6——排气孔。

图 A.2 电沉积槽