

食品中钷-147的分析测定

孙克新 张淑英 贾维新

(河北省放射卫生研究所)

沙连茂 郑 鸿

(核工业部辐射防护研究所)

摘 要

本文采用萃取色层-纸色层分离,然后用低本底流气式正比计数器测量食品中钷-147的新方法。首次用该方法成功地分析了我国14个省区十大类食品样品中钷-147含量,平均化学回收率81.4%,标准差4.9%,分析测定的最低检测限约 $6.7 \times 10^{-3} \text{Bq/g}$ 灰。方法具有简便、可靠、干扰少等优点,能直接用于各种食品及其它环境样品中钷-147的测定。

随着核工业的迅速发展,作为铀和钚的重要裂变产物钷-147的生产和应用也日益广泛,尤其在发光涂料工业上,其应用和发展更为可观。另外,钷-147进入人体后主要积蓄于骨骼,形成对人体的危害。它在核裂变产物中也是重要的污染物之一,由于其对周围环境的污染而导致摄入人体的可能性,因此,及时分析测定食品及其它环境中的钷-147是一项很有意义的工作。

钷与其它稀土元素的化学性质极其相似,文献上报道的分析方法^[1-6]均未能使钷和其它稀土元素获得有效的分离,迄今为止,尚未见到大量多种食品中钷-147分析方法的报道,我们在过去工作的基础上^[7-9],采用萃取色层和纸色层技术从食品中分离纯化钷-147,然后用低本底流气式正比计数器测量发射低能 β 辐射的钷-147。

用该方法分析了来自广西、浙江、江苏、四川、云南、辽宁、山东、吉林、黑龙江、宁夏、青海、新疆、西藏、内蒙等全国14个省、自治区的128个食品样品和核工厂的62个食品样品(以分析样品的单样数计算),其中有17个样品测出有极少量的钷-147,平均化学回收率81.4%,标准差4.9%,化学回收率较高且稳定。在本次分析测定中,我们采用国产FJ-2600 $\alpha\beta$ 低本底测量仪测量低能量的钷-147 β 活度,样品测量时间一般为200min,仪器的探测效率为18.6%,分析用灰量一般为10g,分析方法的最低检测限约为 $6.7 \times 10^{-3} \text{Bq/g}$ 灰。

试剂和仪器

1. 钷、钷标准溶液 准确称取氧化钷和氧化钷,配制成1mg/1ml的钷、钷氧化物标准溶液,溶液之硝酸浓度为0.5N。

2. HDEHP-Kel-F色层柱:称量60—80目的聚三氟氯乙烯粉(上海化工厂产)3g放入洗净烘干的小烧杯中,加6ml25% P_2O_5 -正庚烷溶液,充分混合,放置一昼夜,放入

干燥箱中，在80—90℃下烘干，用0.1N的硝酸溶液装入下端填有玻璃棉的25ml酸式滴定管中，床高13—14cm，用前以20ml pH1.5 盐酸羟胺-乙酸钠缓冲液1ml/min的流速过柱。

3. 纸色层分离筒 内径22cm，高80cm玻璃园筒，筒内用一玻璃三角架托放一个大玻璃培养皿，盛放淋洗液，上口密封，为使整个筒内被淋洗液“蒸气”所饱和，还需在筒内悬挂几条浸过淋洗液的色层纸，如图1所示。（容积小的筒可不必挂浸过淋洗液的纸条）。

4. 色层纸 将色层纸剪成长60cm，宽7.5cm的长条，用15%的硝酸铵快速处理。

5. pH1.5的盐酸羟胺-乙酸钠缓冲液 向1L水中加入10g盐酸羟胺和9g无水乙酸钠，用硝酸调节溶液pH至1.5。

6. 淋洗液 向300ml丁酮加入2.5g硫氰酸铵，溶解后加4mL水，不断搅拌下加入3ml浓硝酸，使用取上清液。

7. 铀试剂I显层剂 称取0.1g铀试剂I溶于35ml饱和六次甲基四胺水溶液中，加入无水乙醇稀释至100ml，混匀，澄清，过滤，盛于喷雾器中。

8. 一氯醋酸缓冲液-铀试剂混合液：将1g铀试剂Ⅲ溶于120mL 1M氢氧化钠溶液中，另以500ml水溶解100g一氯醋酸，将两者混合，用水稀至1L。

9. 铀-147标准液 英国 Amersham放射中心产品（中国医学科学院放射医学研究所提供）。

10. 721-2型分光光度计

11. FJ-2600αβ低本底测量仪

分析测定程序

1. 样品分析测定程序详见2图

2. 探测效率的测定：向50ml烧杯中加入不同量的铀-147标准溶液（200~1500dpm），加入0.5ml钹、钷的标准溶液，按照分析程序的方法在与样品相同的条件下进行β计数测量，在座标纸上作出β计数对铀-147的响应曲线（图3），该曲线的斜率即为铀-147的探测效率。

3. 按下式计算食品中铀-147的含量

$$A = \frac{N \cdot M}{60W \cdot E \cdot Y \cdot e^{-\lambda t}} \text{ Bq/kg}$$

式中，A：样品中铀-147的含量（Bq/kg）；

E：铀-147的探测效率（cpm/dpm）；

M：灰鲜比（g灰/kg鲜样）；

N：样品源的净计数率（cpm）；

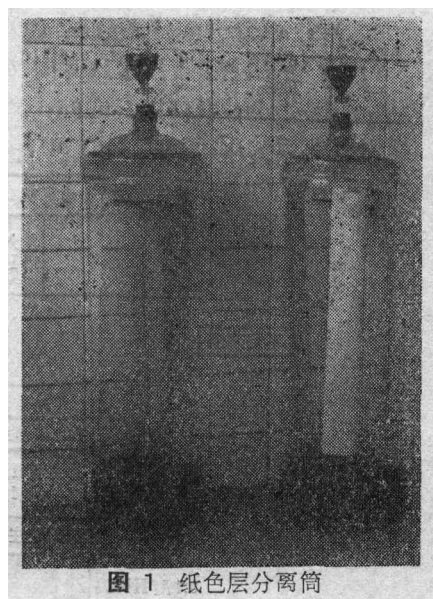


图1 纸色层分离筒

W : 被分析的样品灰重 (g);

e : 从采样至测量的 t 时间 (d) 内钽-147 的衰减系数; λ 为衰变常数, $\lambda = 0.693/T_{1/2}$; $T_{1/2}$ 为钽-147 的半衰期, 956d;

Y : 化学回收率.

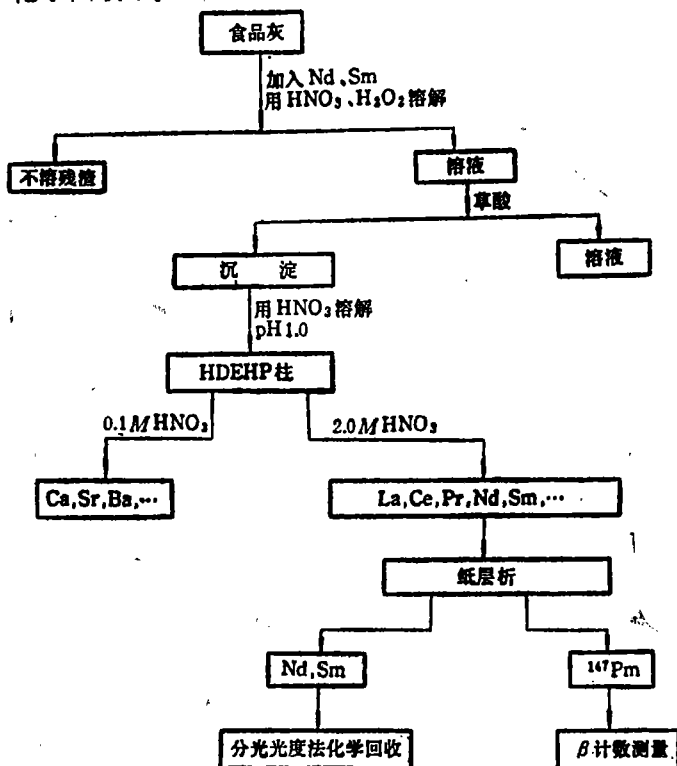


图 2 食品中钽-147 分析测定程序

结果及讨论

采用上述方法分析了来自全国 14 个省区的 128 个食品样品和核工厂的 62 个食品, 其中有 17 种食品测出有极少量的钽-147, 其净计数率大于本底计数率标准偏差的 2.33 倍 (即 L_c), 这类食品的结果均以 95% 双侧置信区间报告^[10]. 其它食品由于仪器探测限和样品量的限制未能测出其确切含量, 即其净计数率低于 L_c , 这类食品的结果均以 95% 的单侧置信区间的形式报告^[10], 现按采样地区分别将分析结果列于表 1

分析测定中发现, C_1 号 (云南土豆) 样品源的计数值比其它食品样高, 再次进行分析, 前后结果基本一致. 将该四个样品源合并, 用铝吸收片对其进行吸收测量, 结果见图 4. 其半吸收厚度为 4.6 mg/cm^2 , 与文献^[12,13]的预期值一致. 可见该样品源 C_1 号的计数确系钽-147 所致. 从表 1 可看出, 所有食品中钽-147 含量都很低, 均未超过

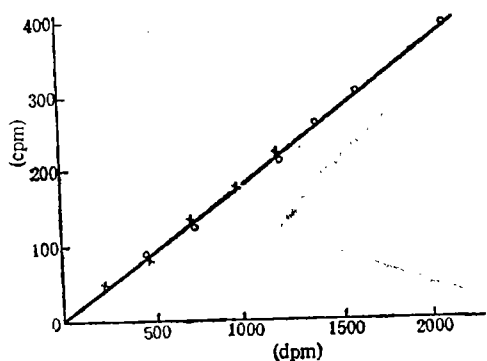


图 3 β 计数器对 ^{147}Pm 的响应曲线

表 1 我国食品中铀-147的分析结果

样品编号	样品名称	铀-147含量(Bq/kg)
A ₁	内蒙猪肉	<0.02
A ₂	内蒙玉米	<0.1
A ₃	西藏面粉	<0.03
A ₄	西藏青稞	<0.1
A ₅	西藏羊肉	<0.03
A ₆	新疆菠菜	<0.09
A ₇	新疆茄子	<0.04
A ₈	新疆鸡蛋	<0.08
A ₉	新疆苹果	<0.019 ± 0.016
A ₁₀	青海土豆	<0.02
A ₁₁	青海牛肉	<0.04
A ₁₂	青海萝卜	<0.02
A ₁₃	青海蚕豆	<0.2
A ₁₄	宁夏白菜	<0.04
A ₁₅	宁夏牛奶	<0.02
A ₁₆	宁夏大米	<0.05
A ₁₇	宁夏黄豆	0.023 ± 0.024
B ₁	黑龙江土豆	<0.01
B ₂	黑龙江牛奶	<0.04
B ₃	黑龙江小米	0.081 ± 0.063
B ₄	黑龙江菠菜	<0.01
B ₅	吉林玉米	<0.04
B ₆	吉林茄子	<0.01
B ₇	吉林鸡蛋	0.063 ± 0.052
B ₈	吉林大米	<0.03
B ₁₀	辽宁猪肉	<0.01
B ₁₃	山东面粉	<0.08
B ₁₄	山东白菜	<0.02
B ₁₅	山东红薯	0.056 ± 0.018
B ₁₆	山东鲤鱼	<0.07
B ₁₇	辽宁萝卜	0.074 ± 0.085
B ₁₉	辽宁黄豆	<0.02
B ₂₀	辽宁苹果	0.019 ± 0.010
C ₁	云南土豆	0.17 ± 0.02
C ₂	云南猪肉	<0.03
C ₃	四川白菜	0.041 ± 0.030
C ₄	四川面粉	<0.05
C ₅	四川菠菜	0.059 ± 0.067
C ₆	四川红薯	<0.03
C ₇	四川苹果	<0.02
C ₈	江苏萝卜	<0.01
C ₉	江苏鸡蛋	<0.08
C ₁₀	江苏鲤鱼	0.052 ± 0.052
C ₁₁	浙江大米	<0.04
C ₁₂	浙江茶叶	<0.04
C ₁₃	浙江牛奶	<0.04

续表 1

样品编号	样品名称	钷-147 (Bq/kg)
C ₁₄	广西玉米	<0.04
C ₁₅	广西茄子	<0.02
C ₁₆	广西黄豆	0.27±0.26
C ₁₇	浙江菠菜	<0.09
E ₁	核工厂玉米	0.037±0.018
E ₃	核工厂大米	<0.02
E ₄	核工厂白菜	0.024±0.01
E ₅	核工厂萝卜	<0.03
E ₇	核工厂黄豆	<0.2
E ₈	核工厂土豆	0.039±0.031
E ₉	核工厂鸡蛋	<0.09
E ₁₀	核工厂菠菜	0.056±0.030
E ₁₃	核工厂猪肉	<0.03
E ₁₅	核工厂麦麸	0.10±0.06
E ₁₆	核工厂红薯	0.056±0.018
E ₁₇	核工厂蚕豆	<0.06
E ₁₇	核工厂娃娃鱼骨	1.7±1.1

0.5Bq/kg。我国食品卫生标准^[13]尚未制订钷-147的限制量标准,但是对于高毒性的⁹⁰Sr均分别规定了其在各类食品中的限制量,其范围为 $2 \times 10^{-10} - 9 \times 10^{-9}$ Ci/kg (相当于7.4—333Bq/kg),本次分析中各类食品中钷-147的含量远未超过⁹⁰Sr的限制量。因此,从目前情况看,我国大部分地区食品中钷-147的含量远不至于对居民产生明显的影响。由于食品中钷-147的含量较低,放射性测量的统计误差较大,因此根据本次分析的结果尚难判别不同地区之间,不同类的食品之间以及核工厂的食品与一般食品之间钷-147含量的差别。

在分析中还测定了核工厂娃娃鱼骨中钷-147的含量,结果达到 1.7 ± 1.1 Bq/kg,鱼骨固然不是可食部分,但也说明该地区水中可能存在少量的钷-147。今后需进一步对其水源及鱼肉中钷-147的含量进行观察,该鱼骨中钷-147的含量约0.0067Bq/g,但其灰样比达246g/kg,因此换算为Bq/kg的数值时就显得较高,这也正可能是娃娃鱼骨中钷-147含量较高的原因之一。这一现象也证实了骨骼是钷-147主要积蓄器官之一^[14]。

这次全国食品中钷-147的分析测定,进一步证明该方法对各种干扰核素的去污效果好,操作简便,纸色层分离能同时自动地处理十几个以上的样品,适用于各种类型大批样品的分析。

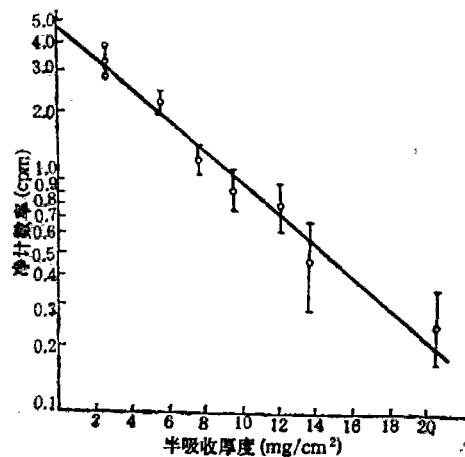


图 4 C₁样品源的吸收曲线

本文曾在一九八六年九月国际核化学与放射化学学术会上交流

中国医学科学院放射医学研究所等单位为本工作提供了各种食品样品,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Sugihara T T et al, 1959. *Anal.Chem.*, 31:45
- [2] Peppard D F et al, 1963. *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 25:1175
- [3] Brown D A, 1974. *Ann.Occup.Hyg.*, 17:197
- [4] Knapilly G M & Yaeger D J, 1969. *Health physics*, 17:579.
- [5] Edited by John H. Harley, 1976. HASL-300
- [6] Ludwick J D, 1964. *Anal.Chem.*, 36:1104
- [7] 沙连茂等, 1981. 原子能科学技术, 5:568
- [8] 沙连茂, 1981. 辐射防护通讯, 2:31
- [9] 王士新, 孙克新, 1981. 中华放射医学与防护, 1:54
- [10] Lochamy J C, 1981. The Minimum Detectable Activity Concept, NBS 75-th Anniversary Symposium
- [11] Libby W F, 1956. *Phys.Rev.*, 103:1900
- [12] 古雪夫, 1959. 放射性辐射防护手册 (邝华俊等译), 人民卫生出版社, 第77页
- [13] 中华人民共和国国家标准, 1982. 食品卫生标准, GB54-81, 技术标准出版社
- [14] ICRP Publication 30, 1981. *Annals of the ICRP*, 6 (2/3), 58

1987年5月25日收到。

ANALYSIS OF CONTENTS OF PROMETHIUM-147 IN FOOD

Sun Kexin Zhang Shuying Jia Weixin

(Hebei Province Institute of Radiohygiene, Shijiazhuang)

Sha Lianmao Zheng Hong

(Institute for Radiation Protection, MNI, Taiyuan)

ABSTRACT

Analytical method of promethium-147 in 63 kinds of food were reported. The food included grain, potatoes, meat, vegetable, egg, bean, tea, fruit aquatic product and milk and the samples were collected from 14 provinces in China, promethium-147 was purified by precipitation as oxalate, HDEHP extraction chromatography. And paper chromatography Promethium-147 was measured with flow counter.