

磷酸铋沉淀载带-阴离子交换法 测定食品中钷-239

张寿华 沈维明 李巧珍 沈大全

(苏州医学院放射医学系放化教研室)

本文介绍了用磷酸铋沉淀载带-阴离子交换法测定食品中钷-239的新方法。该法采用了一种微型阴离子交换柱,将分离、纯化后的钷-239全部直接制源测定,具有设备简单、操作方便等优点。对1克食品灰样中低水平钷-239的回收率 $>60\%$,适用于常规监测一般食品中的钷-239。
(关键词:磷酸铋、沉淀、阴离子交换、微型柱、食品、钷-239)

钷-239是一种极毒的放射性核素。它对环境引起放射性污染后可经过生物链进入人体产生危害。因此,对食品中钷-239的测定已日益受到人们的重视。

通常,食品中钷-239的含量极低($<10^{-9}$ 居里/公斤鲜食品)。对于这样低水平钷的测定,一般是先用共沉淀法、阴离子交换法、溶剂萃取法、萃取色层法等进行分离、富集、纯化,然后用电沉积法制源,再测量其 α 放射性活度^[1,2]。近年来,磷酸铋沉淀载带-阴离子交换法已成功用于测定尿中的钷-239^[3]。TnOA(三正辛胺)萃取法能用于测定环境样品中的钷-239^[4]。TnOA^[5]和N-235(混合三烷基胺)^[6]萃取色层法也已用于测定尿和食品中的钷-239。文献[6]系采用电沉积制源,可以对2克食品灰中的钷-239进行测定。我们参照文献[3]中的某些实验条件,先用磷酸铋沉淀载带法富集食品灰样中的钷,然后用微型阴离子交换柱纯化钷。用0.50毫升的淋洗液将钷定量淋洗下来,全部淋洗液收集在一个测量小盘中,直接制源,最后用低本底 α 测量仪进行测量。此法可以对5克食品灰中的钷-239进行测定,省去了电沉积制源的复杂操作。全程操作6个样品的时间为1天半(不包括放射性测量)。

一、实验部分

1. 试剂及仪器 乙烯吡啶季铵强碱性阴离子交换树脂(2606*); 粒度为50~100目。²³⁹Pu示踪核素(4N HNO₃体系)。铋载体(100毫克铋/毫升的Bi(NO₃)₃-10N HNO₃溶液)、浓磷酸、硝酸、10%盐酸羟胺、2M亚硝酸钠、0.2M氨基磺酸亚铁、3N氨水,以上试剂均为分析纯。

微型离子交换柱(见图1):柱内径 ϕ_1 为1.5毫米,柱高 h 为28~30毫米,储液部分的口径 ϕ_2 约为20毫米。

681型磁力加热搅拌器;涂有有机涂料环的不锈钢测量盘(内径为1.7厘米);红外灯;离心机;FJ-332 α 低本底测量仪(本底为 0.0056 ± 0.0039 计数/分)。

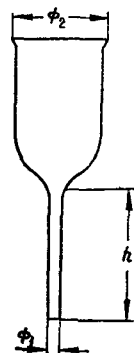


图1 微型离子交换柱

2. 分析程序

(1) 样品预处理：为了防止生成难溶的二氧化铈，应将食品于450°C以下进行干法灰化。称取一定量的灰样于100毫升的瓷蒸发皿中，先用王水加热溶解并蒸干，再于马弗炉中在450°C下灼烧半小时。冷却后，用7.5N硝酸加热溶解并蒸干，最后用1.5N硝酸加热浸取，过滤，用0.1N硝酸洗涤两次（每次50毫升），滤液收集于400毫升烧杯中，用稀硝酸稀释至300毫升（0.25N HNO₃体系）。

向上述样品液中加入2.0毫升10%NH₂OH·HCl溶液，搅匀并放置10分钟；加入2.0毫升2M NaNO₂溶液，搅匀并在65~70°C水浴中放置10分钟。

(2) 磷酸铋共沉淀：将上述盛有样品液的烧杯置于磁力搅拌器上，在65~70°C下加入2.0毫升浓磷酸，并逐滴加入0.50毫升铋载体溶液，继续搅拌半小时。静置4小时后，将沉淀全部转入10毫升离心管中，在2500转/分下离心5分钟，弃去上层清液。

用0.7毫升浓硝酸和2.5毫升7.5N硝酸在65~70°C水浴中溶解沉淀，加入1滴2M NaNO₂溶液，继续在水浴中加热5分钟，赶尽气泡后接阴离子交换柱分离铈。

(3) 阴离子交换法分离铈

装柱：先在微型交换柱的下端塞上少量玻璃毛，再吸入2606*树脂让它自由沉降，直至达柱的顶端，通入7.5N硝酸后，流速为1滴/13~20秒。

分离铈：将上述溶液通过微型阴离子交换柱，用2毫升7.5N硝酸分4次进行洗涤，最后用0.50毫升淋洗液（每20毫升0.1N硝酸中加入1滴新鲜配制的0.2M氨基磺酸亚铁溶液）将铈淋洗至测量盘中。

(4) 制源与测量：向上述测量盘中加1滴3N氨水，于红外灯下烘干，电炉上灼烧至白烟冒完，冷却后于FJ-332α低本底测量仪上测α放射性活度。仪器的探测效率为28%。本工作中，低水平示踪实验（加入²³⁹Pu量为~55计数/分）的测量时间为10分钟，更低水平示踪实验（加入²³⁹Pu量为6.7及1.02计数/分）的测量时间分别为30分钟和1小时，灰样本底试验的测量时间为3小时。

(5) 计算：分析结果可按下列式计算

$$C = \frac{A \times M}{2.22 \times 10^{12} \times \eta \times R \times W}$$

式中，C为样品中²³⁹Pu的含量（居里/公斤鲜食品）；A为测得的²³⁹Pu α放射性活度（计数/分）；M为鲜灰比（克灰/公斤鲜食品）；η为测量仪器对²³⁹Pu的探测效率（%）；R为²³⁹Pu的回收率（%）；W为分析用灰样重量（克）。

二、实验结果

1. 阴离子交换法分离²³⁹Pu的回收率 将试管分为甲、乙两组。乙组试管中事先加入磷酸铋沉淀（含50毫克铋），并用2.5毫升7.5N硝酸溶解。两组试管中各加入0.100毫升²³⁹Pu示踪剂，用盐酸羟胺和亚硝酸钠溶液调节成Pu(IV)，再调节成总体积~3毫升的7.5N硝酸体系，按分析程序中(3)和(4)的步骤进行操作。在淋洗步骤中，甲组增加0.5毫升淋洗液，相应地增加一个测量小盘收集之，同样制源和测量。测得结果见表1。

表1指出，阴离子交换法对甲、乙组中²³⁹Pu的平均回收率分别为91.4±5.9%和

表 1 阴离子交换法分离 ^{239}Pu 的回收率

实验组别	加入 ^{239}Pu 量, * 计数/分	回收 ^{239}Pu 量, 计数/分			^{239}Pu 回收率, %	
		第一小盘	第二小盘	合计	单次测定值	平均值
甲 组	54.5	50.1	0.5	50.6	92.8	91.4±5.9
	54.5	46.4	0.5	46.9	86.1	
	54.5	53.7	0.8	54.5	100.0	
	54.5	44.3	1.1	45.4	83.3	
	54.5	52.5	0.5	53.0	97.2	
	54.5	46.4	2.1	48.5	89.0	
乙 组	51.0	46.5	—	46.5	91.2	91.7±0.7
	51.0	47.0	—	47.0	92.2	

* 平行移取 5 份 0.100 毫升 ^{239}Pu 示踪剂于不锈钢测量盘中直接制源, 测其 α 计数作为 ^{239}Pu 的加入量。

91.7±0.7%, 说明按分析程序所引入的铋和磷酸根离子对 ^{239}Pu 的回收率无影响。此外, 淋洗下来的 ^{239}Pu 有 98% 以上集中于第一小盘中。因此, 本方法一律采用一个测量小盘收集洗出液。

2. 磷酸铋沉淀时各因素对食品中 ^{239}Pu 回收率的影响 取苏州市售甘蓝制得的灰 150 克, 制成 1500 毫升 1.5N 硝酸溶液, 移取 10 毫升于 400 毫升烧杯中, 加入 0.100 毫升 ^{239}Pu 示踪剂, 用稀硝酸溶液配制成总体积为 300 毫升的 0.25 N 硝酸体系, 其余操作均按上述分析程序进行。实验结果 (表 2) 表明, 磷酸铋沉淀时, 硝酸浓度在 0.25~1.0N、

表 2 磷酸铋沉淀时, 各因素对食品中 ^{239}Pu 回收率的影响

硝酸浓度, N	铋载体用量, 毫克	沉淀静置时间, 小时	载体和沉淀剂加入次序	加入 ^{239}Pu 量, 计数/分	^{239}Pu 回收率, %	测定次数
0.25	5	4	先加磷酸	55.4	71.8±8.1	4
0.25	20	4		55.4	76.4±3.1	4
0.25	50	4		55.4	70.8±6.5	9
1.0	50	4		55.4	71.6±4.5	6
0.25	50	22		55.4	71.5±4.5	6
0.25	50	4		6.7	61.2±6.4	6
0.25	50	4		1.02	57.8±12.7	6
0.25	50	4	先加铋载体	59.8	73.1±8.0	12

铋载体用量在 5~50 毫克、沉淀静置时间在 4~22 小时范围内对 ^{239}Pu 的回收率无影响, 磷酸和铋载体加入的次序也不影响 ^{239}Pu 的回收率。但 ^{239}Pu 用量从 55.4 计数/分 (197.9 衰变/分) 降至 1.02 计数/分 (3.64 衰变/分) 时, ^{239}Pu 回收率则有所降低。

3. 一些食品中 ^{239}Pu 的回收率 本实验所用各食品均为苏州市售商品。实验方法同 2; 即将 ^{239}Pu 示踪剂 (197.9 衰变/分) 加到各食品灰溶解液中, 按上述分析程序进行操作。结果列于表 3。

从表 3 可以看出, 对 1 克和 5 克 (茶叶灰为 3 克) 各食品灰所测得的 ^{239}Pu 回收率均稳定在 60~70% 之间。

4. 程序的去污试验 在某些食品中, 存在铀、钍等 α 放射性核素, 它们会干扰 ^{239}Pu 的测定。为此, 测定了本程序对铀、钍的去污系数。实验结果 (表 4) 指出, 本程序对铀的

表 3 一些食品中 ^{239}Pu 的回收率

食品名称	分析用灰量, 克	^{239}Pu 回收率, %	标准偏差, %	测定次数
甘 蓝	1	70.8	6.5	9
	5	67.7	8.1	4
大 米	1	66.5	6.3	6
	5	67.8	7.2	3
蚕 豆	1	62.9	9.0	10
	5	60.9	6.8	4
奶 粉	1	67.8	9.9	6
	5	65.3	2.0	3
茶 叶	1	67.7	5.7	6
	3	60.4	4.3	4
	5	36.3	4.7	7

表 4 本程序对铀、钍的去污效果

去污对象	加入放射性, 计数/分	测得放射性, 计数/分		平均去污系数
		测定值	平均值	
铀	3108	0.03	0.03	1.04×10^5
		0.03		
		0		
		0.06		
钍	1715	18.5	15.3	1.12×10^2
		12.9		
		12.7		
		16.9		

去污效果是满意的, 对钍的去污系数虽不太高(10^2), 但由于食品中钍含量很低, 一般均在 10^{-6} 克钍/公斤鲜食品左右 (相当于 ~ 0.07 计数/分·公斤鲜食品)。因此, 本法已满足常规分析的要求。

5. 一些食品的本底 用本程序对苏州市售大米、蚕豆、奶粉 (各取平行灰样三份)、甘蓝和茶叶 (各取平行灰样四份) 的本底值 (包括试剂和仪器本底) 进行了测定, 结果若按 ^{239}Pu 回收率为 50% 进行校正, 则分别为 0.026 ± 0.024 、 0.08 ± 0.04 、 0.08 ± 0.07 、 0.19 ± 0.09 衰变/分·5 克灰和 0.66 ± 0.22 衰变/分·3 克灰。本方法的最低检出下限值如按甘蓝本底平均值标准偏差的三倍来确定, 则为 0.27 衰变/分·5 克灰。

三、讨论和结论

1. 本方法采用磷酸铋共沉淀法以富集食品样品中示踪量的 ^{239}Pu 。因此, 灰样用量可以较大, 从而提高了食品中 ^{239}Pu 的检测灵敏度。实验结果表明, 对于甘蓝、大米、蚕豆和奶粉等食品灰可以取 5 克进行测定, ^{239}Pu 的回收率均在 60% 以上。

2. 本方法最好采用 ^{236}Pu 或 ^{242}Pu 内标法来测定程序的回收率作为校正值。但目前国

内还不能供应 ^{236}Pu 和 ^{242}Pu 示踪剂,故只能用 ^{239}Pu 示踪。在测定实际样品时,为了防止实验中偶然误差的发生,有必要同时用 ^{239}Pu 示踪法平行测定程序的回收率进行校正。

3. 当样品中 ^{239}Pu 含量低达3.6 4衰变/分时,本方法对 ^{239}Pu 的回收率仍可稳定在60%左右。根据露天水源中 ^{239}Pu 的限制浓度为 10^{-9} 居里/升^[7]的规定可推算出大多数鲜食品中 ^{239}Pu 的限制浓度也都在 10^{-9} 居里/公斤鲜食品数量级,若按每公斤鲜食品可得10克灰计算,则相当于 10^{-10} 居里/克食品灰,即222衰变/分·克食品灰。因此,本方法能够适用于常规监测食品中的 ^{239}Pu 。

4. 本程序对钍的去污系数稍低,其主要原因是在磷酸铋沉淀过程中,钍也能以磷酸钍沉淀形式被携带下来。对于钍含量特别高的样品,为了提高对钍的去污效果,可在阴离子交换分离中,增加1毫升8 N HCl洗涤钍的步骤(注意:必须再用1毫升7.5 N HNO₃洗除盐酸,否则会使不锈钢小盘严重腐蚀)。结果表明:经过这样处理后,对钍的去污系数可提高到 4×10^4 ,但 ^{239}Pu 的回收率下降约10%。

5. 本方法省去了电沉积制源的步骤,具有设备简单、操作方便等优点。适用于常规监测一般食品中的钷-223。

微型交换柱、2606树脂及不锈钢测量小盘均由中国科学院原子能研究所支援,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] O. J. Wick (Eds.), Plutonium Handbook, Goydon and Breach Science Publishers, Ch. 28, 1967.
- [2] S. A. Reynold, T. G. Scott, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **23**, 269 (1975).
- [3] 赵敏等, 原子能科学技术, **2**, 188 (1976).
- [4] M. Sakanoue et al., Rapid Method for Measuring Radioactivity in environment IAEA, Vienna, 171 (1971).
- [5] C. Testa, A. Delle Site, *J. Radioanal. Chem.*, **34**, 121 (1976).
- [6] 俞誉福等, 分析化学, **1**, 31 (1979).
- [7] 中华人民共和国国家标准, 放射防护规定, GBJ 8-74, 12 (1974).

(编辑部收到日期: 1980年9月15日)

(上接第484页)

的稳定性,其测量的安排也如图4所示,方法也相似,此处不再赘述。

作者在工作过程中,相继与文克玲、梁祺恺和罗英信等同志进行了有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] USA Standard and IEEE Test Procedure, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-16**, 283 (1969).
- [2] P. W. Nicholson, Nuclear Electronics, Wiley, New York, 1974.
- [3] G. Bertolini & A. Coche, Semiconductor Detectors, North-Holland Pub. Co., 1968.
- [4] K. F. Smith & Cline, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-13**, 468 (1966).
- [5] 罗英信、江修炳, JDHQ-3型电荷灵敏放大器, 内部资料, 1973.
- [6] E. Fairstein, Semiconductor Nuclear-Particle Detector and Circuits, National Academy of Science Pub. 1593, p. 716, Washington D. C., 1969.
- [7] 梁祺恺, JBF-3型线性脉冲放大器, 内部资料, 1973.
- [8] E. Fairstein, ORNL-3348 (1962).
- [9] NE 4657 Research Amplifier (仪器说明书).
- [10] ORTEC 739 Amplifier, Operating and Service Manual (仪器说明书).
- [11] J. L. Blankenship & C. H. Nowlin, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-13**, 495 (1966).

(编辑部收到日期: 1980年5月30日)