

我国食品中的²³⁷Np 含量水平

韩寿岭 马俊杰 战庆长
周世贤 李宝廷 李秀珍

(辽宁省劳动卫生研究所, 沈阳, 110005)

采用化学分离、电沉积制源和 α 谱测量联合分析方法对我国主要食品中²³⁷Np 放射性含量进行了分析调查。调查结果表明, 我国主要食品中²³⁷Np 含量水平为 10^{-4} — 10^{-3} Bq·kg⁻¹。

关键词 食品 ²³⁷Np

²³⁷Np 是长寿命人工 α 发射体, 属极毒放射性核素。它对环境和生物样品的污染主要来源于核爆炸试验大气沉降物和核工业废物排放。调查食品中的²³⁷Np 含量水平对了解我国食品的放射性污染情况, 保障人民健康是有意义的。借鉴 Hampson^[1]和郑汝宽^[2]的研究工作拟定²³⁷Np 放化分析程序, 以草酸钙共沉淀浓集、10% 三正辛胺 (TOA) 从 $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl 中萃取 Np(IV), 然后电沉积制源, 在低本底 α 谱仪上进行 α 放射性测量。采集我国南北方九省、自治区的 13 种主要食品, 进行²³⁷Np 含量测量, 给出我国食品中²³⁷Np 含量水平。

1 仪器与方法

1) 自制电沉积制源装置

2) 自组装低本底 α 谱仪 谱仪由 $\phi 20 \text{ mm}$ 金硅面垒型半导体探测器(北京核仪器厂)、探测器架、电荷灵敏前置放大器、512 道脉冲高度分析器和真空系统组成^[3]。 α 谱仪系统在真空(约 13 Pa)条件下, 装载试剂空白试样的 α 粒子积分本底计数率在 $>3 \text{ MeV}$ 能量范围内为 $0.46 \pm 0.10 \text{ h}^{-1}$; ²³⁷Np 特征道区内本底计数率为 $0.10 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$; 对²⁴¹Am 电沉积标准源的单能峰 ($E_{\alpha} = 5.488 \text{ MeV}$) 分辨率为 1.5%; 对²³⁷Np 2π 探测效率为 43.1%; 线性优于 1%; 谱仪长期稳定性好, 一年半内进行 4 次积分本底计数率测量, 其平均值为 $0.50 \pm 0.20 \text{ h}^{-1}$, 用²³⁹Pu 电沉积标准源监测 2π 探测效率, 6 次测定的平均值为 $(42.5 \pm 2.3)\%$ 。 α 谱仪能量和效率刻度系用中国原子能科学研究院生产的不锈钢片电沉积标准源, ²³⁷Np 标准源活性直径 $\phi = 16 \text{ mm}$, 2π 源强为 3146 衰变/min。

3) 样品由各地放射卫生防护部门按统一要求采集处理后由中国医学科学院放射医学研究所集中提供。

4) 食品灰中²³⁷Np 放化分离流程框图示于图 1。流程详情参见文献[4]。

5) 电沉积制源条件: 溶液 pH=2—3; 沉积温度 75—80℃; 电压 40V; 电流 1.2A。电沉积

源活性直径 $\phi = 20$ mm, 不锈钢衬底。经检验, 电沉积效率大于 99%, 镀面光亮。

6) 在与效率刻度时相同几何条件下, 对样品源进行 48 h α 谱测量。

7) 样品中²³⁷Np 含量按下式计算:

$$A = \frac{N \cdot M}{E \cdot Y \cdot W \cdot D}$$

式中: A ——样品中²³⁷Np 含量, $Bq \cdot kg^{-1}$; M —— α 谱中²³⁷Np 特征道区内净计数率, s^{-1} ; M ——样品灰鲜比, $g(\text{灰}) \cdot kg^{-1}(\text{鲜})$; E —— α 谱仪在²³⁷Np 特征道区的探测效率(2π), 其值为 43.1%; Y ——放化分离全程序回收率, 其值为 $(80.1 \pm 9.6)\%$; W ——分析用灰量, g ; D ——电沉积效率, 其值为 99.7%。

当分析用灰量为 10 g、测量时间为 48 h、置信度为 95% 时, 计算出样品中²³⁷Np 最低检测限为 $3.5 \times 10^{-5} Bq \cdot g^{-1}(\text{灰})$ 。

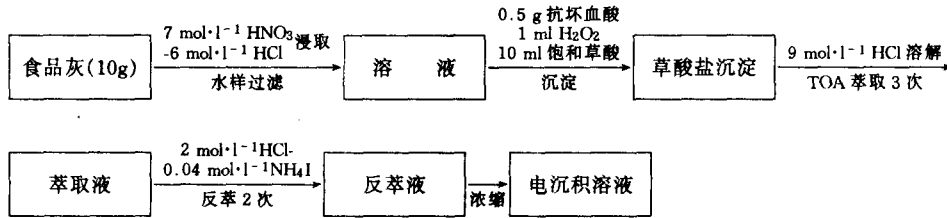


图 1 ²³⁷Np 放化分离流程框图

Fig. 1 Flow chart of radiochemical separation of ²³⁷Np

2 结果与分析

应用上述分析方法对我国 13 种主要食品 16 个样品中的²³⁷Np 含量进行测定。结果列于表 1。样品分析用灰, 除四川面粉 7.5 g、山东面粉 7.0 g 外, 其余均为 10 g。²³⁷Np 分析结果用 $K(2N_b/t_b)^{1/2}$ 作为判断限^[5]进行检验, $K = 1.645$ 。²³⁷Np 含量大于判断限者, 其结果表示为 $A \pm 1.96\sigma_A$ (95% 双侧置信区间); 小于判断限者则表示为 $< (A + 1.645\sigma_A)$ (95% 单侧置信上限值)^[6]。

表 1 食品中²³⁷Np 含量

Table 1 Content of ²³⁷Np in foodstuffs

样品	产地	²³⁷ Np 含量/ $10^{-4} Bq \cdot kg^{-1}$	样品	产地	²³⁷ Np 含量/ $10^{-4} Bq \cdot kg^{-1}$
大米	宁夏	2.73 ± 2.56	菠菜	黑龙江	8.75 ± 6.45
大米	浙江	< 1.55	白菜	山东	2.18 ± 1.70
面粉	山东	3.25 ± 3.55	白菜	四川	1.95 ± 1.62
面粉	四川	< 2.63	萝卜	辽宁	< 2.80
玉米	吉林	3.46 ± 2.93	茄子	广西	< 1.57
大豆	广西	< 13.6	鸡蛋	江苏	< 3.11
牛奶	黑龙江	1.76 ± 1.84	鲤鱼	江苏	< 3.21
猪肉	辽宁	2.25 ± 1.74	茶叶	浙江	19.4 ± 19.0

由表 1 看出, 除四川白菜和浙江茶叶外, 江南各省其他食品中²³⁷Np 含量都低于判断限。

北方各省食品中 ^{237}Np 放射性含量处在 10^{-4} — $10^{-3}\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内。北方食品中 ^{237}Np 含量比南方高,可能与核爆炸试验放射性烟尘走向及沉降物在土壤中蓄积程度有关。另外,北方气温偏低,农作物生长期长也是食品中累积 Np 元素较多的原因之一。茶叶样品中放射性 ^{237}Np 含量较高与其灰鲜比较大有关($M_{\text{tea}}=56.0\text{g}(\text{灰})\cdot\text{kg}^{-1}(\text{鲜})$,一般食品 $3\text{—}10\text{g}(\text{灰})\cdot\text{kg}^{-1}(\text{鲜})$)。广西大豆 ^{237}Np 含量上限值为 $13.6\times 10^{-4}\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$,比一般食品含量大一个数量级,也是因为灰鲜比高, $K\sigma_A$ 较大所致。所测蔬菜样品以菠菜中 ^{237}Np 含量为最高。

3 讨论

1) ^{237}Np 的 α 能谱测量会受到 ^{234}U 、 ^{230}Th 、 ^{226}Ra 和 ^{231}Pa 的干扰,尤其是 ^{234}U 和 ^{226}Ra 的干扰更为严重。这些干扰核素的 α 能谱分布示于图2。为此,放化分离程序对上述核素应有足够高的去污因数。联合分析方法对这些干扰核素的去污因数均在 10^3 以上,以 ^{226}Ra 去污因数为最大(表2)。由食品中 U 、 Th 、 ^{226}Ra 的分析结果可以看出,放化分离纯化后的试样中, ^{234}U 、 ^{230}Th 、 ^{226}Ra 残留量均在 10^{-7} — $10^{-6}\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ 范围内,它们不足以对测量结果造成干扰。

某些环境样品中 ^{234}U 与 ^{237}Np 的放射性活度之比可高达 10^5 [7]。如果化学分离后仍残留较多的 ^{234}U 时,可用 α 谱中同时测得的 ^{238}U ($E_\alpha=4.18\text{MeV}$)放射性加以校正。

^{231}Pa 是 ^{235}U 第二代衰变产物,它的 α 能谱可对 ^{237}Np 造成干扰。由于天然存在的 ^{231}Pa 甚少,实验中又经去污程序,所残留的 ^{231}Pa 将更少,不可能对测量结果产生影响[8]。

取 5g 白梨灰,加入 ^{237}Np 标准溶液后,以上述放化分离程序制备 ^{237}Np 样品源,测它的 α 谱图。从图3可见,谱图中只显示出 ^{237}Np 的特征峰,其半宽度约为 50keV 。由此可以证实,经放化分离后制成的电沉积源较为纯净,看不出存在着干扰核素。

2) 样品中 ^{237}Np 含量分析误差主要来自 α 谱测量的统计涨落和放化回收率校正。为减少测量结果的误差可适当延长测量时间,并采用合适的内示踪剂(如 ^{236}Pu)进行放化回收率校正。国外对生物样品苔藓中 ^{237}Np 电沉积源 α 谱测量时间达数百小时(150g 苔藓样品,测量

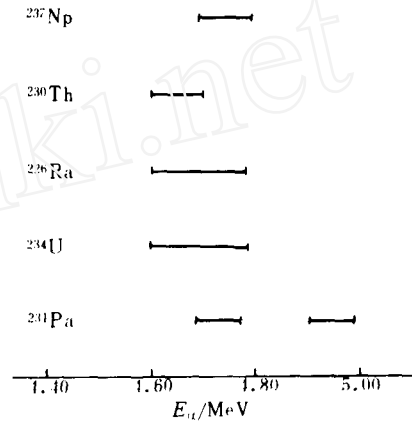


图2 干扰核素的 α 能谱分布

Fig. 2 Distribution of α -energy spectrum of interferences

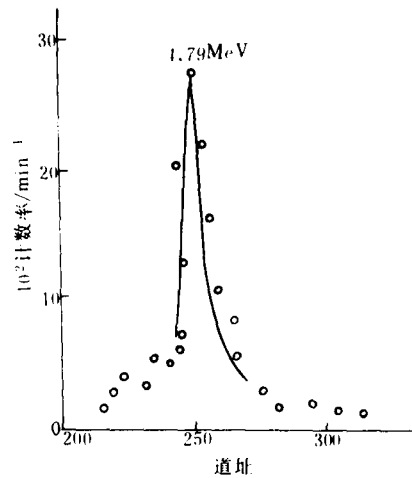


图3 加入 ^{237}Np 标准溶液的白梨灰的 α 谱

Fig. 3 α -spectrum of white pear dust added known amount of ^{237}Np

560 h)^[7]。由于受到条件和时间的限制,我们未能采用内示踪剂, α 谱测量时间仅为48 h,因而分析结果误差较大。

表2 去污因数测定结果

Table 2 Determination of decontamination factors for some interference nuclides

核素	加入量(α 计数率)/ min^{-1}	残留量(α 计数率)/ min^{-1}	去污因数/ 10^3
天然 U	2270	0.40	5.7
天然 Th	1420	0.48	3.0
²²⁶ Ra	3500	0.14	68

参 考 文 献

- 1 Hampson BL. Simultaneous Determination of Actinide Nuclides in Environmental Materials by Solvent Extraction and Alpha Spectrometry. *Analyst*, 1973, 98:877.
- 2 郑汝宽. 低本底半导体 α 谱仪及其应用. *核防护*, 1980, (6):54.
- 3 战庆长, 韩寿岭, 李秀珍. 低本底 α 谱仪装置. *核仪器与方法*, 1983, 3(4):54.
- 4 马俊杰, 战庆长, 韩寿岭, 等. 食品中²³⁷Np和²³⁹Pu的同时测定. *辐射防护*, 1987, 7(2):128.
- 5 《海产食品放射性调查》编写组. 海产食品放射性调查. 北京:原子能出版社, 1983. 35.
- 6 沙连茂. 关于分析方法的灵敏度和检测限的进一步讨论. *辐射防护通讯*, 1984, (3):27.
- 7 Holm E, Nilsson M. Method for Determination of ²³⁷Np in Low Level Environmental Samples, Radioelement Analysis Progress and Problems. In: Proceedings of the Twenty-Third Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology. Tennessee, USA. 1979, Michigan: Ann Arbor Science Publishers. 1980.
- 8 Sill CW, Puphal KW, Hindman FD. Simultaneous Determination of Alpha-Emitting Nuclides of Radium Through Californium in Soil. *Anal Chem*, 1974, 46(12):1725.

CONTENT OF ²³⁷Np IN FOODSTUFFS

HAN SHOULING MA JUNJIE ZHAN QINGCHANG

(Liaoning Institute of Labour Hygiene, Shenyang, 110005)

ABSTRACT

The content of ²³⁷Np in 13 kinds of foodstuffs is determined by a combined analysis method. First, the ²³⁷Np in the foodstuff dust is radiochemically separated and enriched, then the α -source of ²³⁷Np is prepared by electrodeposition and the α -particle is detected using a Au(Si) detector. The analytical results show that the content of ²³⁷Np in such foodstuffs is in range of 10^{-4} — 10^{-3} Bq·kg⁻¹.

Key words Foodstuff ²³⁷Np Content