



中华人民共和国国家标准

GB 14883.10—2016

食品安全国家标准 食品中放射性物质铯-137 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 14883.10—1994《食品中放射性物质检验 铯-137 的测定》和 SN 0662—1997《出口水产品中铯放射性活度检验方法 γ 射线能谱法》。

本标准与 GB 14883.10—1994 和 SN 0662—1997 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品中放射性物质铯-137 的测定”;
- 将 GB 14883.10—1994 中的 γ 能谱测定法调整为第一法,并将 SN 0662—1997 整合至此法;
- 为与 GB 14883 系列标准统一,删除了 SN 0662—1997 中关于抽样的规定;
- 将 GB 14883.10—1994 中的磷钼酸铵法、亚铁氰化钴钾法调整为第二法和第三法;
- 按照食品安全国家标准的格式对文本进行了调整;
- 保留了 GB 14883.10—1994 的附录 A,将 SN 0662—1997 的附录 A 调整为附录 B。

食品安全国家标准

食品中放射性物质铯-137 的测定

1 范围

本标准适用于各类食品中铯-137(^{137}Cs)的测定。

第一法 γ 能谱测定法

2 原理

食品鲜样直接或经前处理后装入一定形状和体积的样品盒内,在 γ 能谱仪上测量样品中 ^{137}Cs 在661.6 keV的 γ 射线特征峰全能峰净面积,与已知活度的标准放射源相比较,计算 ^{137}Cs 放射性活度浓度。当样品中有铯-134(^{134}Cs)存在时,应用本法进行 ^{137}Cs 的测定。

3 试剂和材料

^{137}Cs 放射性标准溶液:比活度为1 000 Bq/mL左右,经国家法定计量部门标定,并有法定认可单位签署的检验证书。

4 仪器和设备

4.1 低本底 γ 能谱仪系统

低本底 γ 能谱仪系统应满足如下要求:

- 探测器:同轴高纯锗或锗(锂)探测器。对 ^{60}Co 1 332.5 keV γ 射线全能峰的能量分辨率小于3 keV,相对效率高于15%。
- 屏蔽体:主屏蔽体为等效铅当量不小于10 cm,内衬原子序数由外而内逐渐递减的多层材料重金属屏蔽体。有条件时可采用反符合屏蔽。屏蔽体应使 γ 能谱仪积分本底应小于2.5 计数/s (50 keV~2 500 keV)。
- 多道分析器:1 024道以上。对于高纯锗 γ 能谱仪其道数应不少于8 192道。

4.2 压样模具

油压机或手工压样器,可参见GB 14883.9附录A。

4.3 加盖样品盒

$\phi 75\text{ mm}\times h 35\text{ mm}$ 、 $\phi 75\text{ mm}\times h 50\text{ mm}$ 或 $\phi 75\text{ mm}\times h 75\text{ mm}$ 圆柱形塑料样品盒。

4.4 能量刻度用 γ 放射源

能量刻度用 γ 放射源应满足如下要求:

- a) 可采用一个发射多种已知能量 γ 射线的单核素或多核素放射源[如钴-60(^{60}Co)、铕-152(^{152}Eu)、铕-154(^{154}Eu)、镭-226(^{226}Ra)及其放射性子体、钍-232(^{232}Th)及其放射性子体等],也可采用多个发射单种 γ 射线的放射源,其主要 γ 射线能量应大致均匀地分布在 50 keV~3 000 keV 范围内;
- b) 用于能量刻度的刻度源,其外表面应无放射性污染,其活度应保证特征峰的每秒计数率达到 100。

4.5 ^{137}Cs 标准放射源

用已知活度的 ^{137}Cs 标准溶液制成的 ^{137}Cs 标准源(注意一定要使标准溶液的液面达到样品盒的刻度线)。

5 分析步骤

5.1 能量刻度和全能峰探测效率刻度

5.1.1 能量刻度

以能量刻度用 γ 放射源(4.4)对低本底 γ 能谱仪系统(4.1)进行能量刻度。记录刻度源的特征 γ 射线能量和相应全能峰峰位道址,可通过计算机处理或直角坐标纸上作图或对数据作最小二乘法拟合得到能量和道址的关系图。

5.1.2 全能峰探测效率刻度

测量 ^{137}Cs 标准放射源,为减少系统误差,所测全能峰净面积至少应大于 100 000 计数,按式(1)计算其在 661.6 keV γ 射线全能峰的探测效率。

$$E = \frac{N}{A'T'B} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

E —— ^{137}Cs 标准放射源在 661.6 keV γ 射线全能峰的探测效率;

N —— 661.6 keV γ 射线全能峰净面积,单位为计数;

A' —— ^{137}Cs 标准放射源的活度,单位为贝可(Bq);

T' —— ^{137}Cs 标准放射源的测量时间,单位为秒(s);

B —— ^{137}Cs 661.6 keV γ 射线的分支比,84.62%。

5.2 采样

采样按 GB 14883.1 规定进行。

5.3 测量样品制备

5.3.1 粮食类样品:取 500 g 样品均匀地铺在搪瓷盘或不锈钢盘内,在烘箱中 70 $^{\circ}\text{C}$ 左右烘约 5 h,称量,求出干鲜比。颗粒状粮食干燥后直接放入内外已清洗洁净的样品盒内夯实;对细粉状粮食用压样器压实,使样品高度与 ^{137}Cs 标准放射源高度相同。记录待测样品的干样质量、高度,计算出表观密度。

5.3.2 蔬菜类样品:取 3 kg 左右样品,除去不可食部分,洗净,擦去或晾干表面水珠。切碎后称鲜重。铺放在搪瓷盘或不锈钢盘中在烘箱中 70 $^{\circ}\text{C}$ 左右烘至近干而发软,称量,求出干鲜比。取一定量干样,用压样模具压缩成形,使样品高度与 ^{137}Cs 标准放射源高度相同。将压好的样品迅速放入内外已清洗洁净的样品盒;上面加盖、密封。记录干样质量、高度,计算表观密度。

5.3.3 肉类样品:取 500 g 可食部分搅成肉末。放在搪瓷盘或不锈钢盘中在烘箱 70 °C 左右烘 5 h,称量,求出干鲜比。取一定量干样放入样品盒,手工压实,使样品高度与¹³⁷Cs 标准放射源高度相同。记录样品干样质量、高度,计算表观密度。

5.3.4 奶类样品:取 500 mL 奶,直接蒸发浓缩至 170 mL 以下,装入样品盒,使样品高度与¹³⁷Cs 标准放射源高度相同。求出浓缩系数。记录样品质量、高度,计算表观密度。

5.4 样品测量

将装有待测样品的样品盒放置在探测器端帽上或支架上(样品底面距探测器端帽应小于 0.5 cm),测量位置应与全能峰探测效率刻度时相同。测量试样在 661.6 keV 全能峰区域净面积(大于 10 000 计数),记录样品的全能峰净面积和测量时间。

6 分析结果的表述

食品中¹³⁷Cs 放射性活度浓度按式(2)计算:

$$A = \frac{N}{TE(1+F)BWe^{-\lambda t}} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

A ——食品中¹³⁷Cs 放射性活度浓度,单位为贝可每千克(Bq/kg)或贝可每升(Bq/L);

N ——测量样品的¹³⁷Cs 全能峰净面积,单位为计数;

T ——样品测量时间,单位为秒(s);

E ——同式(1);

F ——测量效率总校正因子,% ,见附录 A,更精确的计算方法可参见 GB/T 16145;

B ——¹³⁷Cs 661.6 keV γ 射线的分支比,为 84.62% ;

W ——测量样品相当的鲜样量,单位为千克(kg)或升(L);

λ ——¹³⁷Cs 的衰变常数,单位为年分之一(a⁻¹), $\lambda = 0.693/T_0$, T_0 为¹³⁷Cs 的半衰期,30 a;

t ——采样到测量后的时间间隔,单位为年(a)。

7 其他

¹³⁷Cs 放射性活度的探测下限可依据实际情况按附录 B 计算。

第二法 磷钼酸铵法

8 原理

硝基盐酸浸取食品灰,经磷钼酸铵吸附分离,在柠檬酸掩蔽下以碘钼酸盐沉淀纯化铯后,低本底 β 射线测量仪测量¹³⁷Cs 的 β 放射性。

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 磷酸氢二铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 。
- 9.1.2 硝酸铵 (NH_4NO_3) 。
- 9.1.3 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 。
- 9.1.4 三氧化二铋 (Bi_2O_3) 。
- 9.1.5 碘化钠 (NaI) 。
- 9.1.6 氯化铯 (CsCl) 。
- 9.1.7 草酸 $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 。
- 9.1.8 硝酸 (HNO_3) 。
- 9.1.9 无水乙醇 $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ 。
- 9.1.10 火棉胶溶液：市售。
- 9.1.11 冰乙酸 (CH_3COOH) ：采用本法测量时，若室温太低会引起冰乙酸冻结，可先将其在热水浴中温热溶化，然后按水与冰乙酸 1 : 8 比例加入水。

9.2 试剂配制

- 9.2.1 5% 乙酸溶液：取乙酸 5 mL，加水稀释至 100 mL。
- 9.2.2 2 mol/L 氢氧化钠溶液：称取 8 g 氢氧化钠，溶于水并稀释至 100 mL。
- 9.2.3 1% 硝酸溶液：量取硝酸 1.5 mL，加水稀释至 100 mL。
- 9.2.4 30% 柠檬酸液：称取 30 g 柠檬酸，溶于水并稀释至 100 mL。
- 9.2.5 硝基盐酸：1 体积浓硝酸和 3 体积浓盐酸混合，又称王水。
- 9.2.6 磷钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})]$ 溶液：8 g 磷酸氢二铵溶于 250 mL 水中。10 g 硝酸铵溶于 50 mL 水和 30 mL 硝酸中。将上述两种溶液合并，加热至 80 °C。然后在不断搅拌下缓慢加入 250 mL 28% 钼酸铵溶液，加热片刻，放置冷却，倾去上清液，用 G5 号砂芯漏斗抽滤，先后以 1% 硝酸溶液和无水乙醇洗涤。110 °C 烘干后，存放于棕色广口瓶内。
- 9.2.7 碘铋酸钠溶液：称取 5 g 三氧化二铋和 15 g 碘化钠混合，加入 50 mL 冰乙酸和 50 mL 水，搅拌溶解，加热近沸，过滤，滤液装入棕色试剂瓶中。

9.3 标准品

- 9.3.1 ^{137}Cs 标准溶液： 1×10^3 衰变/(min · mL)左右，含 0.1 mgCs⁺/mL 的 0.1 mol/L 盐酸溶液。
- 9.3.2 铯载体溶液(10 mgCs⁺/mL)：称取 12.67 g 氯化铯于小烧杯中，加水溶解后滴加 3 滴浓盐酸，定量转入 1 L 容量瓶，用水稀释到刻度。标定可用下列两法之一：
- 标定方法 1——高氯酸铯法：准确吸取 4.00 mL 铯载体溶液入 125 mL 锥形瓶，加 1 mL 硝酸和 5 mL 高氯酸，蒸发至冒白烟几分钟。取下，冷至室温。加入 15 mL 无水乙醇，摇匀后在冰浴中冷却数分钟。将沉淀抽滤于已称量的 G4 砂芯玻璃坩埚，用 10 mL 无水乙醇洗涤 1 次，105 °C 烘干 15 min，干燥器内冷却后称量。
 - 标定方法 2——四苯硼铯法：取 2.00 mL 铯载体溶液，盛于 100 mL 烧杯中，加 20 mL 水和 1 mL 6 mol/L 乙酸溶液，搅拌均匀。加入 10 mL 3% 四苯硼钠溶液，稍加热，冷至室温。在已恒量的 G5 砂芯漏斗上抽滤，用 20 mL 1% 乙酸溶液洗涤烧杯，并定量转入砂芯漏斗，最后在 110 °C 下烘干，称至恒量。

10 仪器和设备

- 10.1 可拆卸漏斗：内径 2 cm。

- 10.2 砂芯玻璃坩埚:G5(或 G4)。
 10.3 离心机:离心管容积 80 mL 以上。
 10.4 低本底 β 测量仪:本底小于 3 计数/min。

11 分析步骤

11.1 采样和预处理

采样和预处理按 GB 14883.1 规定进行。

11.2 样品制备和测定

11.2.1 称取 1 g~10 g(精确至 0.001 g)食品灰样于 250 mL 蒸发皿,加入 2.00 mL 铯载体溶液(9.3.2)和少量水润湿灰。慢慢滴入 40 mL 硝基盐酸,在沸水浴上蒸干,再在电炉上低温加热到无烟后,于马弗炉中 450 °C 灼烧 0.5 h。冷却,用 30 mL~50 mL 6 mol/L 硝酸溶液浸煮并趁热离心,保留上清液。然后用热的 2 mol/L 硝酸溶液和水 20 mL 交替洗涤残渣 2 次。重复前述浸煮和洗涤 1 次,弃去残渣,合并上清液与洗出液于 250 mL 烧杯。(当确定样品中存在放射性碘时,应向溶液中加入 20 mg 碘载体,将溶液加热至近沸,加入 3 mL~5 mL 10% 的硝酸银溶液,煮沸使碘化银凝聚,当上清液澄清透明后,停止加热,冷却至室温,滤去沉淀,滤液按 11.2.2 继续分析)。

11.2.2 用浓氨水调浸出液 pH 至 1 左右,加水稀释至 200 mL 左右。加入 1 g 磷钼酸铵,搅拌 30 min(如发现磷钼酸铵由黄变为蓝绿色时,可加入 3 滴~5 滴过氧化氢溶液使磷钼酸铵保持黄色),放置,让沉淀沉降完全。

11.2.3 用虹吸法吸去大部分清液,剩余部分转入离心管离心,弃去上清液。用 1% 硝酸和水各 15 mL 分别洗沉淀 1 次,离心,弃去上清液。然后加入 10 mL 2 mol/L 氢氧化钠溶液,搅拌使沉淀溶解。加 5 mL 30% 柠檬酸溶液,小心加热,如有不溶物应趁热在定量滤纸上过滤,用 10 mL 水依次洗涤烧杯和滤纸,合并滤液和洗涤液入 50 mL 烧杯中,在电炉上缓缓蒸发至 5 mL~8 mL。

11.2.4 将烧杯放在冰浴中冷却,加入 2 mL 冰乙酸和 2.5 mL 碘铯酸钠溶液,用玻璃棒擦壁搅拌 3 min 左右。碘铯酸钠沉淀在冰浴放置 15 min 左右。将溶液和沉淀转入 10 mL 离心管中离心,弃去上清液。用 10 mL 冰乙酸洗涤烧杯后转入离心管,搅起沉淀进行洗涤,离心,弃去上清液。

11.2.5 用 10 mL 冰乙酸溶液将全部沉淀均匀地转移至装有已恒量滤纸的可拆卸漏斗中,抽滤。用冰乙酸洗到滤出液无色为止。最后用 10 mL 无水乙醇洗 1 次。然后将碘铯酸沉淀在 110 °C 下烘干,称至恒量。在低本底 β 测量仪上测量 ^{137}Cs 的 β 放射性,接着在同样条件下测量 ^{137}Cs 监督源。

11.3 标准源校正监督源及计数率-质量曲线的绘制

11.3.1 ^{137}Cs 标准源校正 ^{137}Cs 监督源

将内面光滑的不锈钢测量盘洗净烘干,用铅笔画上与测量样品相同直径的圆,滴入 0.1 mL 胰岛素溶液(20 单位/mL),使在圆内均匀分布,烘干。往胰岛素圆面上准确加入 ^{137}Cs 标准溶液(10^2 衰变/min~ 10^3 衰变/min),仔细均匀铺开烘干。再滴上 1 滴火棉胶溶液,均匀地覆盖于源上,晾干后即得 ^{137}Cs 监督源(使用活性区直径与样品相同的 ^{137}Cs 平面标准源更好)。

准确移取 2.00 mL 铯载体(9.3.2)和 1.00 mL ^{137}Cs 标准溶液(9.3.1)于 50 mL 烧杯中,按 11.2.4~11.2.5 条进行操作,得 ^{137}Cs 标准源。

连续在测量样品的低本底 β 测量仪上测量以上两种源,按式(3)计算出校正后的 ^{137}Cs 监督源强度。

$$A_1 = \frac{N_1 A_2}{N_2} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

A_1 ——经 ^{137}Cs 标准源校正的 ^{137}Cs 监督源的强度,单位为衰变每分(dpm);

N_1 ——标定时 ^{137}Cs 监督源的净计数率,单位为计数每分(cpm);

A_2 ——加入 ^{137}Cs 标准溶液的活度,单位为衰变每分(dpm);

N_2 ——经自吸收及化学回收率校正后的标准源净计数率,单位为计数每分(cpm)。

11.3.2 计数效率-质量曲线的绘制

准确配制一系列含铯量不同的溶液,各加入等量的 ^{137}Cs 标准溶液(9.3.1),然后按 11.2.4~11.2.5 条进行操作。以实得碘铯酸铯质量为横坐标,测得的放射性强度 I 为纵坐标用计算机处理或在半对数坐标纸上作图,得一直线。将直线延长与纵坐标相交得 I_0 ,以实得碘铯酸铯质量为横坐标, I/I_0 为纵坐标,在用计算机处理或在普通坐标纸上绘制出计数效率-质量曲线。

12 分析结果的表述

食品中 ^{137}Cs 放射性活度浓度按式(4)计算:

$$A = \frac{NA_1M}{60W\delta RN_3} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

A ——食品中 ^{137}Cs 放射性活度浓度,单位为贝可每千克(Bq/kg)或贝可每升(Bq/L);

N ——样品测量得到的净计数率,单位为计数每分(cpm);

A_1 ——同式(1);

M ——灰鲜比,单位为克每千克(g/kg)或克每升(g/L);

W ——分析用灰质量,单位为克(g);

δ —— ^{137}Cs 的自吸收系数,可由自吸收曲线查得;

R ——铯的化学回收率;

N_3 ——样品测量时 ^{137}Cs 监督源的净计数率,单位为计数每分(cpm)。

13 其他

典型条件下,该方法的检出限为 1.3×10^{-2} Bq/g 灰。

第三法 亚铁氰化钴钾法

14 原理

硝基盐酸或浓硝酸浸取食品灰,亚铁氰化钴钾吸附,碘铯酸钠沉淀铯后,用低本底 β 测量仪测量 ^{137}Cs 的 β 放射性。

15 试剂和材料

15.1 亚铁氰化钴钾:在室温下将 1 个体积的 0.5 mol/L 亚铁氰化钾 $\{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$ 溶液滴加到 2.4 个体积的 0.3 mol/L 亚硝酸钴溶液中,不断搅拌下 30 min 完成操作。离心,弃去上清液。

水洗沉淀,要充分搅拌全部沉淀,离心,弃去洗涤液。如此洗涤到清液无色为止。将沉淀物取出涂

在表面皿上,在 115 °C 干燥至沉淀变成紫褐色时,取出冷却,研碎,过筛。将通过 250 μm 的亚铁氰化钴钾粉末装瓶备用。

15.2 碘铋酸钠溶液、铯载体溶液、硝基盐酸、冰乙酸、草酸和氢氧化钠溶液与第二法磷钼酸铵法相同。

16 仪器和设备

同第 10 章。

17 分析步骤

17.1 采样和预处理

采样和预处理按 GB 14883.1 规定进行。

17.2 样品制备和测定

17.2.1 同 11.2.1。

17.2.2 向合并的溶液中加入 1 g 亚铁氰化钴钾,不停搅拌 10 min 左右,用定量滤纸过滤全部沉淀。用 30 mL 蒸馏水先洗烧杯后洗沉淀。将沉淀连同滤纸一起转移至瓷坩埚中,在电炉上烘干、炭化,再在马弗炉中 450 °C 灰化 10 min~20 min,以不沾有亚铁氰化钴钾粉末的滤纸灰化变白、坩埚壁上没有黑色为灰化完成的标志,取出冷却。

17.2.3 坩埚中加入 10 mL~20 mL 沸水,搅拌并捣碎灰化物,静止片刻,上清液过滤到 100 mL 烧杯中。如灰化不好,沸水浸取时炭末可能透过滤纸,会影响铯回收率。如发生这种情况,可将浸取液加热浓缩,使炭末集聚,然后再过滤除去炭末。再用沸水如此浸取铯 3 次。将合并的浸取液缓缓蒸至 5 mL 左右,冷却至室温。加入 6 mL 冰乙酸和 10 mL 碘铋酸钠溶液,擦壁搅拌至碘铋酸铯沉淀出现,再放置 10 min 左右。

17.2.4 在装有已恒量滤纸的可拆卸漏斗中抽滤沉淀。用冰乙酸将沉淀全部转入漏斗并洗沉淀至洗出液无色,再用 10 mL 无水乙醇洗沉淀。沉淀与滤纸一起在 120 °C 烘干,称至恒量。在低本底 β 测量仪上测量碘铋酸铯的放射性,接着测量¹³⁷Cs 监督源。

17.3 标准源校正监督源及计数率-质量曲线的绘制

同 11.3。

18 分析结果的表述

同第 12 章。

19 其他

典型条件下,该方法的检出限为 1.3×10^{-2} Bq/g 灰。

附录 A

不同高度和表观密度时¹³⁷Cs 测量效率的总校正因子

不同高度和表观密度时¹³⁷Cs 测量效率的总校正因子 F 见表 A.1。

表 A.1 不同高度和表观密度时¹³⁷Cs 测量效率的总校正因子 F %

高度 cm	表观密度 g/cm ³						
	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
1.0	2.4	1.6	0.79	0	-0.78	-1.6	-2.3
1.5	3.5	2.3	1.3	0	-1.1	-2.2	-3.3
2.0	4.5	3.0	1.5	0	-1.4	-2.8	-4.2
2.5	5.4	3.6	1.8	0	-1.7	-3.4	-5.0
3.0	6.4	4.2	2.1	0	-2.0	-3.9	-5.8
3.5	7.2	4.7	2.3	0	-2.2	-4.4	-6.5
4.0	8.1	5.3	2.6	0	-2.5	-4.9	-7.2
4.5	8.9	5.8	2.8	0	-2.7	-5.3	-7.8
5.0	9.7	6.3	3.1	0	-2.9	-5.7	-8.4

附录 B

¹³⁷Cs 放射性活度的探测下限

γ 谱仪对¹³⁷Cs 放射性活度的探测下限可按式(B.1)计算。

$$A_m = \frac{2.83K}{P\epsilon} \sqrt{\frac{n_b}{T_b}} \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

A_m ——仪器对¹³⁷Cs 放射性活度的探测下限,单位为贝可(Bq)；

K ——与预选错误判断样品中¹³⁷Cs 是否超过本底的概率 α 相对应的值,表 B.1 给出了 K 与 α 的对应关系；

P ——¹³⁷Cs 的 661.6 keV γ 射线的分支比,为 84.62%；

ϵ ——放射性核素 γ 射线的全能峰探测效率；

n_b ——对¹³⁷Cs 特征 γ 射线全能峰区域的本底计数率,单位为计数每秒(cps)；

T_b ——本底测量时间,单位为秒(s)。

表 B.1 常用与 α 对应的 K 值

α	0.01	0.02	0.025	0.05	0.10	0.20	0.50
K	2.327	2.054	1.96	1.645	1.282	0.842	0