



中华人民共和国国家标准

GB 14883.9—2016

食品安全国家标准 食品中放射性物质碘-131 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 14883.9—1994《食品中放射性物质检验 碘-131 的测定》。

本标准与 GB 14883.9—1994 相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品中放射性物质碘-131 的测定”;
- 按照食品安全国家标准的格式对文本进行了调整;
- 将 γ 能谱测定法调整为第一法;
- 修正了 γ 能谱测定法中的计算公式。

食品安全国家标准

食品中放射性物质碘-131的测定

1 范围

本标准适用于各类食品中碘-131(^{131}I)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 ^{131}I 在364.5 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 ^{131}I 放射性浓度。对裂变后6 d内新鲜裂变产物中 ^{131}I 测定最好应用 γ 能谱法,否则应进行衰变测量,以排除短寿命碘放射性同位素干扰。

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(也可直接使用 ^{131}I 标准溶液)。

4 仪器和设备

4.1 低本底 γ 能谱仪系统

4.1.1 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%。

4.1.2 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)。

4.1.3 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,见附录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

4.4.1 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)、

镭-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。

4.4.2 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。

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 制备不同高度的 ^{137}Cs 水溶液标准源

各取5~10个 $\phi 75\text{ mm}\times h 75\text{ mm}$ 的样品盒,各加入不同量的蒸馏水和2 mL ^{137}Cs 标准溶液,使其高度在1 cm~5 cm范围内。

5.1.3 基准峰效率 E_h' 刻度

测量制备的不同高度的 ^{137}Cs 水溶液标准源,按式(1)计算各自在661.6 keV γ 射线全能峰的探测效率 E_h' :

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

式中:

E_h' ——不同高度 ^{137}Cs 水溶液标准源在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 标准源活度,单位为贝可(Bq);

T' ——测量时间,单位为秒(s);

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

根据上述测出数据,用最小二乘法拟合出 E_h' -H的关系曲线。

5.2 采样

采样按GB 14883.1规定进行。

5.3 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℃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,使样品高度为4 cm左右。记录待测样品的干重、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℃左右烘至近干而发软,称量,求出干鲜比。取一定量干样,放入不锈钢模具内(4.2),在油压机上以 $2.45\times 10^6\text{ Pa}$ (25 kg f/cm²)压力或用手工压样器压缩成形,使样品高度为4 cm左右。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 可食部分搅成肉沫。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,使高度为 4 cm 左右。记录样品干重、高度,计算表观密度。

5.3.4 奶类样品:取 500 mL 奶,加 20 mL 1.5 mol/L 氢氧化钠溶液,混匀后蒸发浓缩至 170 mL 以下,装入内外已清洗洁净的样品盒,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),测量位置应与基准峰效率刻度时相同。对¹³¹I 用 364.5 keV 全能峰,记录样品测量时间、全能峰净面积(TPA)。

6 分析结果的表述

食品样品中¹³¹I 放射性活度浓度按式(2)计算:

$$A = \frac{N}{TBWE_h R(1+F)e^{-\lambda t}} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- A ——食品中¹³¹I 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 ——测出的¹³¹I 全能峰净面积,单位为计数;
- T ——样品测量时间,单位为秒(s);
- B ——¹³¹I 的 364.5 keV γ 射线的分支比,81.24%;
- W ——测量样品相应的鲜样量,单位为千克(kg)或升(L);
- E_h ——基准峰效率,用¹³⁷Cs 661.6 keV 能峰为基准峰,其数值从按 5.1.3 所绘出 E_h -H 关系曲线上查出;
- R ——相对峰效率,可采用¹³⁷Cs 为基准峰,对¹³¹I 为 1.67;或通过试验方法得到(参见 5.1.2~5.1.3);用模拟¹³¹I 的¹³³Ba 标准溶液作出 356.0 keV γ 射线的 E_h -H 关系曲线,求出 356.0 keV 峰与 661.6 keV 峰的探测效率比值,即为¹³¹I 的相对峰效率;
- F ——测量效率总校正因子,% ,见附录 B,更精确的计算方法可参见 GB/T 16145;
- λ ——¹³¹I 的衰变常数,单位为每小时(h^{-1}), $\lambda = 0.693/T_0$, T_0 为¹³¹I 的半衰期,193 h;
- t ——采样到测量间的时间间隔,单位为小时(h)。

7 其他

方法的判断限和探测限的计算可参见 GB/T 16145。

第二法 放射化学测定法

8 原理

食品鲜样在碳酸钾溶液浸泡后炭化、灰化,水浸取液用四氯化碳萃取分离、碘化银形式制源,以低本底 β 测量仪测量¹³¹I 的 β 放射性浓度。

9 试剂和材料

9.1 试剂

- 9.1.1 四氯化碳(CCl_4)。
- 9.1.2 硝酸(HNO_3)。
- 9.1.3 亚硝酸钠(NaNO_2)。
- 9.1.4 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)。
- 9.1.5 次氯酸钠(NaClO)。
- 9.1.6 碳酸钾(K_2CO_3)。
- 9.1.7 硝酸银(AgNO_3)。
- 9.1.8 碘化钠(NaI)。
- 9.1.9 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)。
- 9.1.10 亚硫酸氢钠(NaHSO_3)。

9.2 试剂配制

- 9.2.1 1 mol/L 盐酸羟胺溶液:称取 6.95 g 盐酸羟胺,溶于适量水中,加水稀释至 100 mL。
- 9.2.2 次氯酸钠溶液:含有效氯 5%。
- 9.2.3 2.5 mol/L 碳酸钾溶液:称取 34.55 g 碳酸钾,溶于适量水中,加水稀释至 100 mL。
- 9.2.4 1%硝酸银溶液:称取 1.00 g 硝酸银,溶于适量水中,加水稀释至 100 mL。
- 9.2.5 0.1 mol/L 亚硫酸氢钠溶液:称取 10.40 g 亚硫酸氢钠,溶于适量水中,加水稀释至 1 L。

9.3 标准品

^{131}I 标准溶液:放射性浓度为 1×10^3 衰变/(min · mL)左右。

9.4 标准溶液配制

15 mgI⁻/mL 碘载体溶液:称取碘化钠 1.772 g,溶于水,完全转移到 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀备用。

标定:准确吸取 1.00 mL 碘载体溶液于盛有 20 mL 水的烧杯中加热,加入数滴 2 mol/L 硝酸,立即加入 3 mL 1%硝酸银溶液,搅拌,加热凝聚沉淀。冷却,抽滤沉淀至可拆卸漏斗中已恒量的定量滤纸上,用少量无水乙醇洗涤,在 110 °C 下烘干 0.5 h,称至恒量。

10 仪器和设备

- 10.1 干燥箱。
- 10.2 马弗炉。
- 10.3 锥形分液漏斗:250 mL。
- 10.4 可拆卸漏斗:内径 2 cm。
- 10.5 低本底 β 测量仪:测样直径不小于 2 cm,本底小于 1 计数/min。
- 10.6 ^{137}Cs 监督源:采用活性区直径为 2 cm 的电镀 ^{137}Cs 平面源,其活性为 10^2 衰变/min 数量级。

11 分析步骤

11.1 计数效率-质量曲线的绘制

准确配制一系列含不同量碘载体的溶液,各加入等量的¹³¹I标准溶液,然后按11.4.7进行操作。以实得碘化银沉淀质量为横坐标,以测得的放射性活度(I)除以加入¹³¹I标准溶液活度(I_0)为纵坐标,用计算机处理或在普通坐标纸上作图,即得有效计数效率-样品质量曲线;可根据样品源的质量查得相应的有效计数效率。用¹³⁷Cs监督源测定标定时监督源计数效率。

11.2 采样

采样按GB 14883.1规定进行。

11.3 样品预处理

11.3.1 蔬菜、粮食、肉类等固体食品:按饮食习惯采取样品中的可食部分,洗涤、晾干、切碎,称取200 g于300 mL蒸发皿中,加入1.00 mL碘载体溶液(9.4)和10 mL 2.5 mol/L碳酸钾溶液,加入少量水并充分地拌匀,放置0.5 h后,在干燥箱内烤干,置于电炉上炭化至无烟。加1 g亚硝酸钠,拌匀后在高温炉450 °C~500 °C灰化至白色(灰化温度不大于500 °C,过高会导致碘挥发损失)。

11.3.2 牛奶和液体饮料:取样500 mL,加入1.00 mL碘载体溶液(9.4)和10 mL 2.5 mol/L碳酸钾溶液,搅拌后分次移入300 mL蒸发皿。同11.3.1处理。

11.4 分离纯化

11.4.1 将灰化好的样品用水加热浸取,过滤入250 mL分液漏斗中,并多次用水洗蒸发皿,洗液过滤,总体积控制在60 mL左右,弃去残渣。

11.4.2 加入分液漏斗30 mL四氯化碳、2 mL次氯酸钠溶液,振摇2 min,然后加入6 mL 1 mol/L盐酸羟胺溶液,振摇2 min。

11.4.3 加入0.5 g亚硝酸钠,振摇溶解后逐滴加入硝酸至反应完全,同时不断振摇,萃取至有机相紫色不再加深(注意放气),静置分层后将有机相移入另一分液漏斗(碘在酸性介质中易挥发损失,在加入硝酸后应立即加盖振摇萃取)。

11.4.4 加15 mL四氯化碳入盛水相分液漏斗,再萃取一次,合并有机相,弃去水相。有机相用30 mL水洗一次,振摇2 min后弃去水相。

11.4.5 向盛有四氯化碳的分液漏斗中加入20 mL水和数滴0.1 mol/L亚硫酸氢钠溶液,振摇至有机相无色,静置分层,将有机相转入另一分液漏斗,水相放入100 mL烧杯,再用5 mL水洗有机相一次,振摇后弃去四氯化碳(或回收),合并水相。

11.4.6 向烧杯内加入3滴铁载体溶液(10 mgFe³⁺/mL),用2 mol/L氢氧化钠溶液调至碱性,加热,趁热过滤溶液于100 mL烧杯中,用少量弱碱性水洗沉淀,弃去沉淀(若无明显稀土元素污染,此步可略)。

11.4.7 加热煮沸清液,冷却,加入5 mL 2 mol/L硝酸后立即搅拌下加入3 mL 1%硝酸银溶液,加热凝聚沉淀。冷却后将沉淀用可拆卸漏斗抽滤在已恒量的滤纸上,用1%硝酸溶液洗沉淀数次,无水乙醇洗涤后,110 °C烘干。样品称至恒量。将制得的样品源和¹³⁷Cs监督源在低本底β测量仪上测量β放射性。样品源的衰变率按式(3)计算:

$$D = \frac{NE'_{Cs}}{E_e E_{Cs}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

D —— 样品源的衰变率,单位为衰变每分(dpm);

- N ——样品中测得的 ^{131}I 净计数率,单位为计数每分(cpm);
 E'_{Cs} —— ^{137}Cs 监督源在标定有效计数率时测得的计数效率;
 E_e —— ^{131}I 的有效计数率(包括自吸收校正),可在计数效率-质量曲线(见 11.1)上查得;
 E_{Cs} —— ^{137}Cs 监督源在测定样品时测得的计数效率。

12 分析结果的表述

食品中 ^{131}I 放射性活度浓度按式(4)计算:

$$A = \frac{D}{60RW e^{-\lambda t}} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- A ——食品中 ^{131}I 放射性浓度,单位为贝可每千克(Bq/kg)或贝可每升(Bq/L);
 D ——样品源的衰变率,单位为衰变每分(dpm);
 R ——碘的化学回收率;
 W ——分析样品质量或体积,单位为千克(kg)或升(L);
 λ —— ^{131}I 的衰变常数,单位为每小时(h^{-1}), $\lambda = 0.693/T$, T 为 ^{131}I 的半衰期,193 h;
 t ——采样到测量间的时间间隔,单位为小时(h)。

13 其他

典型条件下,该方法的检出限为 $6.4 \times 10^{-3} \text{ Bq/kg}$ 。

附录 A
压样器图示

手工压样器和油压机压样模具见图 A.1 和图 A.2。

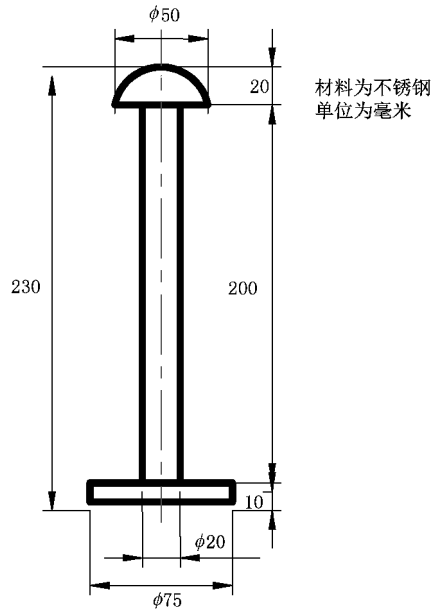


图 A.1 手工压样器

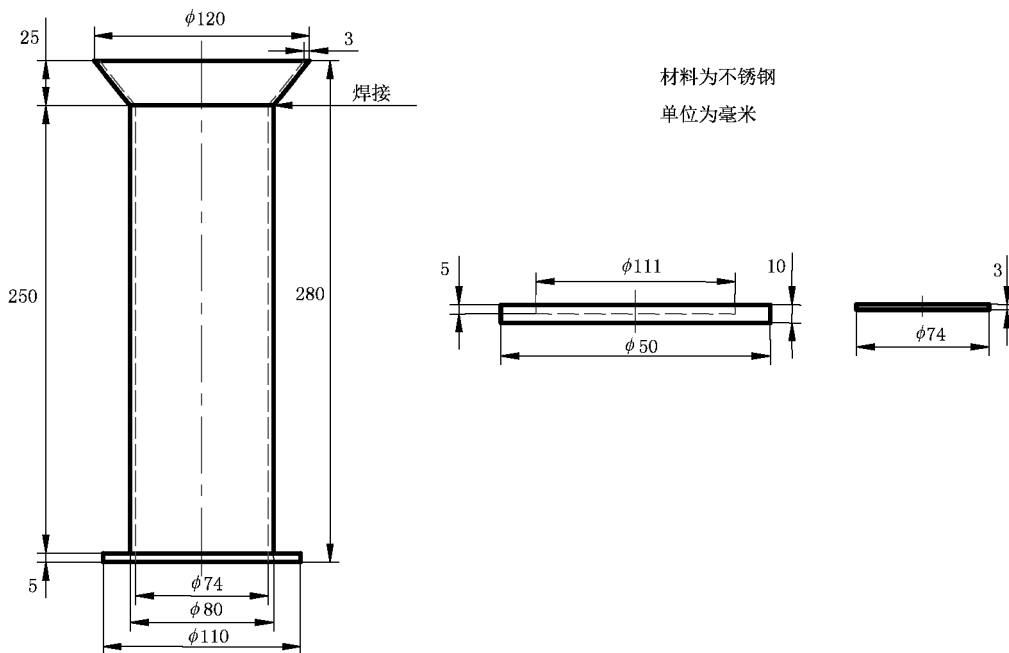


图 A.2 油压机压样模具

附录 B

不同高度和表观密度时¹³¹I 测量效率总校正因子

不同高度和表观密度时¹³¹I 测量效率总校正因子 F 见表 B.1。

表 B.1 不同高度和表观密度时¹³¹I 测量效率总校正因子 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	3.1	2.0	1.0	0	-1.0	-1.0	-2.9
1.5	4.5	2.9	1.5	0	-1.4	-2.8	-4.2
2.0	5.8	3.8	1.9	0	-1.8	-3.6	-5.3
2.5	7.0	4.6	2.3	0	-2.2	-4.3	-6.4
3.0	8.2	5.4	2.6	0	-2.5	-5.0	-7.3
3.5	9.4	6.1	3.0	0	-2.9	-5.6	-8.2
4.0	10.5	6.8	3.3	0	-3.2	-6.2	-9.0
4.5	11.6	7.5	3.6	0	-3.4	-6.7	-9.8
5.0	12.6	8.1	3.9	0	-3.7	-7.2	-10.5