

萃取色层法测定食品中 ^{90}Y

俞 誉 福

(复旦大学物理二系放射化学教研组)

^{90}Y 是核裂变的主要产物之一,它具有裂变产额高,半衰期长,亲骨性等特性,属高毒类核素。在环境放射性中,尤其是食品及环境水域中 ^{90}Sr 的污染特别受到人们的关注。因此,环境样品中的 ^{90}Sr 的监测研究是环境科学中的一个有意义课题。

环境和生物样品中 ^{90}Sr 的放射化学测定法主要有:发烟硝酸法,离子交换法,溶剂萃取法和萃取色层法^[1-16]。经典的发烟硝酸沉淀法程序繁琐,发烟硝酸腐蚀性强,有害人体健康;离子交换法分离条件苛刻,速度较慢;溶剂萃取法主要有TBP、HDEHP萃取法,通常该法选择性较好,分离速度快。但TBP萃取要在高浓度硝酸介质中进行,分离效果并不理想;HDEHP萃取有时会产生第三相,分层困难,萃取色层法(即反相分配色层法)是一种兼备萃取法的选择性和色层过程高效性特点的分离技术,近期发展较快。此法已广泛用于化学分析,在放射化学分析中的应用也日益增多^[17]。

酸性磷类萃取剂二(2-乙基己基)磷酸(即HDEHP或 D_2EHPA),在化学分离中应用十分普遍。Peppard等^[18]首先用HDEHP萃取法有效地分离 ^{90}Sr — ^{90}Y 。以后,秦启宗等^[19]以HDEHP为萃取剂的萃取色层法分离 ^{90}Sr — ^{90}Y 也获得成功。近年来,用萃取色层法分析环境样品中 ^{90}Sr 的报导不断增加^[17,19-21]。本文研究了用HDEHP—聚三氟氯乙烯萃取色层法测定食品中 ^{90}Sr 的分析程序,对于 ^{90}Sr — ^{90}Y 已经平衡的食品,结果可由测得其

中 ^{90}Y 的含量来计算。方法简便、快速,结果可靠。

一、实验部分

(一) 主要试剂与仪器

1. 放射性核素与食物样品:放射性核素均由北京原子能研究所提供,除 $^{106}\text{RuCl}_3$ 外,其余均以硝酸盐形式加入。

各类食物样品均以干法灰化,由上海卫生防疫站提供。

2. HDEHP 上海工农兵化工厂,使用时未经进一步净化。

3. 聚三氟氯乙烯(即 Kel-F) 选用 80—100 目作支持体。上海曙光化工厂。

4. 钇载体: (10.0 毫克 Y/毫升)

称取光谱纯氧化钇 1.2700 克,定量溶于 100 毫升容量瓶。(如有必要,可用草酸盐沉淀法标定)

其他化学试剂均为分析纯级。

5. 钟罩型 G-M 计数管 上海电子管厂。

6. FH-408 自动定标器 北京综合仪器厂。

7. 色层柱: 由 $\phi 10$ 毫米 $\times 150$ 毫米玻璃管制成,下接孔径为 0.5 毫米的活塞,上连带活塞的 25 毫升贮液器。

(二) 色层柱的制备

于 2.5 克 Kel-F 粉中,逐滴加入 2 毫升 1.0 M HDEHP—正庚烷溶液,搅拌均匀,置于红外灯下烘至色层粉呈分散的颗粒状,冷

却,用蒸馏水搅成浆液,弃去漂浮物,湿法装入干净的色层管中。床高100—120毫米。色层床底与床顶均需盖一薄层玻璃棉。柱体应均匀,无气泡与隙缝。

(三) 分析程序

1. 化学予处理: 准确称取3克样品灰于50毫升带柄的瓷蒸发器中,加10毫克钇载体,再用少量王水溶解,混合物在低温电炉上蒸至无酸雾产生,再移至马福炉,于500℃灼烧半小时,直至完全灰化。取出冷却后,用20毫升热的0.5 N HNO₃浸取,搅拌15分钟,离心,残渣再用10—15毫升0.5 N HNO₃浸取。离心,弃去残渣,合并清液,最终控制浸取液的体积在25—30毫升, pH ≤ 0.5。

2. 萃取色层分离: 萃取色层柱事先用10毫升0.3 N HNO₃通过,流速0.5—1.0毫升/分。然后将上述制备的样品浸取液上柱,流速控制在≤0.5毫升/分。上柱完毕后,以相同的流速,用15毫升0.5 N HNO₃洗涤色层柱,最后用15毫升6 N HNO₃洗提⁹⁰Y,流速<0.5毫升/分,弃去上柱和洗涤的流出液,定量收集洗提液。色层柱用蒸馏水洗涤,再生,备用。

3. 制源、测量与计算: 在上述取得的钇洗提液中,加入适量的饱和草酸溶液,用氨水调节 pH = 1.5,草酸钇沉淀陈化2小时,于不锈钢可卸漏斗中抽滤,含有⁹⁰Y的草酸钇沉淀经凉干后在钟罩型计数器或低本底β计数器上测定β放射性,测量后的样品在800℃下灼烧一小时,以Y₂O₃形式称重,计算化学产额。

测定的结果可按下式计算:

$$C = \frac{A \times M}{2.22 \times W \times \eta \times R \times F \times e^{-\lambda t}}$$

式中

C 食品中⁹⁰Sr的含量(10⁻¹²居里/公斤鲜样品)。

A 测得⁹⁰Y的放射性(计数/分)

M 灰样比(克灰/公斤鲜样品)

η 计数器对⁹⁰Y的探测效率(%)

R 化学程序对于钇的化学产额(%)

W 样品灰重量(克)

F 反散射因子校正

$e^{-\lambda t}$ ⁹⁰Y的衰变校正因子,其中t是⁹⁰Sr与⁹⁰Y完全分离时刻(T₁)至放射性测量时刻(T₂)的时间间隔。本文取0.5 N HNO₃洗涤完毕时间为T₁。

二、结果与讨论

1. 食品浸取液中⁹⁰Sr—⁹⁰Y的洗提曲线测定: 为了确定萃取色层法分离⁹⁰Sr—⁹⁰Y的条件以及观察食品中常量组分对分离干扰的可能性,曾测定了混合食品浸取液中⁹⁰Sr—⁹⁰Y的洗提曲线。(混合食品中包含: 大米、面粉、鱼类、肉、蛋、蔬菜等成分)。

在25毫升的混合食品浸取液中,加入一定放射性强度的⁹⁰Sr—⁹⁰Y示踪剂,用NaOH调节pH = 2.5(若有不溶物,经离心弃去),接着以0.5毫升/分流速通过色层柱,此后改用0.5 N HNO₃洗涤,当流出液的放射性接近本底后再用6 N HNO₃洗提⁹⁰Y,洗涤与洗提的流速同上。实验结果见图1。

洗提曲线表明: 按上述的实验条件,用

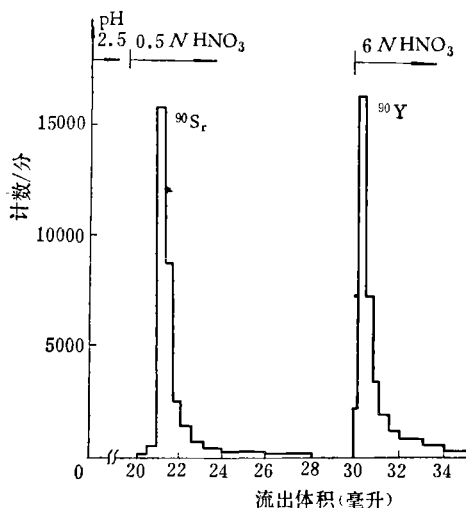


图1 混合食品灰浸取液体系中⁹⁰Sr—⁹⁰Y淋洗曲线
色层柱: φ 8 mm × 100 mm 流速: 0.5 毫升/分

色层法分离 ^{90}Sr — ^{90}Y 的结果是满意的,而且洗提体积较小。经衰变法鉴定,6 N HNO_3 洗提液中 ^{90}Y 的半衰期为 65 小时,与公认值 64.6 小时一致,属放化纯。

实验结果证实,食品浸取液中其他常量组分对于 ^{90}Sr — ^{90}Y 的分离无明显干扰。

2. 方法的化学产额测定: 将已知放射性

强度的 ^{91}Y 、 ^{90}Sr — ^{90}Y 和标准浓度的钇载体分别加入混合食品浸取液中,然后按上述分离程序测定它们的化学产额,实验结果列于表(1)。

表中数据表明: 无论是痕量的放射性核素还是稳定的载体,方法对于钇的化学产额稳定在 90% 左右,数据重复性良好。

表 1 HDEHP 萃取色层法测定混合食品浸取液中钇的化学产额

实验序号	加入物	加入量 (计数/分或毫克)	检 出 量 (计数/分或毫克)	化 学 产 额 (%)	平均值±均方差
1	^{91}Y	5650 计数/分	5137 计数/分	91.0	89.6±1.9
2		2127 计数/分	1866 计数/分	87.7	
1	^{90}Y	550 计数/分	533 计数/分	97.0	91.8±1.0
2			499 计数/分	90.8	
3			521 计数/分	94.7	
4			486 计数/分	88.6	
5			511 计数/分	92.9	
1	钇	10.00 毫克	9.36 毫克*	93.6	92.7±0.9
2			9.47 毫克	94.7	
3			9.98 毫克	90.8	
4			9.22 毫克	92.2	
5			9.86 毫克	98.6	
6			9.31 毫克	93.1	
7			8.83 毫克	88.3	
8			9.29 毫克	92.9	
9			8.79 毫克	87.9	
10			9.11 毫克	91.1	

* 此项数据均系用 EDTA 容量法分析。

3. 方法对各种食品的适应性: 准确称取各种食品灰若干克(2—5 克),加入 10.00 毫克钇载体和 1100 计数/分的 ^{90}Sr — ^{90}Y 示踪溶液,按上述程序测定 ^{90}Y 和钇的化学产额,结果列于表 2。

表 2 所列的结果指出,分析程序对于各种食品浸取液中钇和 ^{90}Y 的化学产额都在 90% 上下,而且放射性示踪核素与稳定同位素载体的产额一致,可见方法对于各类食品的分析是适应的。

4. 对共存放射性核素的去污效果: 称取 2 克食品灰,加入 10.00 毫克钇载体,然后分别加入可能与 ^{90}Sr 共存的各种放射性核素示

踪剂,接着按上述程序操作,最终测定草酸钇中放射性,计算去污因子:

$$\text{DF (去污因子)} = \frac{\text{加入食品灰中某放射性核素放射性}}{\text{草酸钇中测得的某放射性核素放射性}}$$

实验结果列于表 3。

结果表明: 萃取色层法对于上述各种核素的去污效果是满意的。为了进一步改善稀土放射性的去污性能,建议采用 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 清扫法: 即在样品予处理后,加入 5 毫克锆的载体和 5 毫克钇,调节 $\text{pH} = 8-9$,稀土元素等重金属元素随 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 共沉淀, Sr 则仍留在清液。清液保留二周后再分析其中 ^{90}Y

表 2 各类食品中钇、 ^{90}Y 的化学产额

样 品	灰 重 (克)	实验序号	检 出 钇 及 ^{90}Y 量	化 学 产 额 (%)	平 均 值 $\pm$ 均 方 差
混 合 食 品	5	1	9.76 毫克	97.6	92.6 ± 1.2
	5	1	475 计数/分	90.6	
	2	2	9.22 毫克	92.2	
	2	3	8.84 毫克	88.4	
	2	4	9.06 毫克	90.6	
	2	5	9.63 毫克	96.3	
	2	6	485 计数/分	91.3	
	2	6	9.58 毫克	95.8	
	2	7	10520 计数/分*	95.7	
	2	8	9701 计数/分*	87.4	
大 米	5	1	9.06 毫克	90.6	89.9 ± 0.8
	5	2	8.91 毫克	89.1	
鸡 毛 菜	2	1	8.74 毫克	87.4	91.9 ± 1.9
	2	2	9.56 毫克	95.6	
	2	2	489 计数/分	91.6	
	2	3	9.46 毫克	94.6	
	2	3	473 计数/分	90.1	
青 菜	5	1	9.09 毫克	90.9	88.4 ± 2.5
	5	2	8.58 毫克	85.8	
小 麦	2	1	9.21 毫克	92.1	91.7 ± 0.4
	2	2	9.13 毫克	91.3	
牛 奶	2	1	8.84 毫克	88.4	88.9 ± 0.5
	2	2	8.94 毫克	89.4	
蚕 豆	2	1	9.38 毫克	93.8	93.1
	2	1	492 计数/分	92.3	

* 加入 22200 计数/分的 ^{90}Sr — ^{90}Y , 即含 11100 计数/分 ^{90}Y 。

的含量。实验证实, 经一次 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 清扫, ^{144}Ce 去除率达 98% 以上, Sr 损失少于 1%, 故经 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 清扫后, ^{144}Ce 去污因子可达 10^4 以上。

5. 浸出液酸度对钇化学产额的影响: HDEHP 系酸性磷类萃取剂, 具有液体阳离子交换剂性质。它对金属离子的萃取作用与

体系的酸度有密切关系, 通常 pH 上升, 有利于金属离子的萃取, 反之亦然。无疑, 低酸浸出液上柱可提高钇的收率, 但酸度过低则要妨碍钇与其他杂质的分离。为此我们测定了不同酸度的浸出液对钇的化学产额的影响, 结果见表 4。

上述结果表明, 浸出液的 HNO_3 浓度低

表 3 各个放射性核素的去污因子

去污核素	加入总放射性计数/分	草酸钇中总放射性计数/分		去污因子	平均去污因子
		测定值	经钇化学产额校正		
^{137}Cs	30670	2.2	2.4	1.28×10^4	1.62×10^4
	75000	3.5	3.8	1.97×10^4	
$^{85+87}\text{Sr}$	79250	9.8	10.6	7.48×10^3	8.12×10^3
	158500	16.8	18.1	8.76×10^3	
^{60}Co	119500	5.6	6.6	1.99×10^4	1.61×10^4
		8.9	9.5	1.22×10^4	
^{106}Ru	10200	10.8	11.7	8.72×10^2	1.15×10^3
		6.4	6.9	1.48×10^3	
^{144}Ce	7700	18.2	19.7	4.00×10^2	3.37×10^2
		26.0	28.1	2.74×10^2	

表 4 上柱浸出液酸度对钇化学产额的影响

酸度	pH=2.5	pH=1	0.3 N	0.5 N
化学产额 (%)	95.7	94.2	92.3	91.2

于 0.5 N, 钇的化学产额均在 90% 以上。考虑到钇与其他杂质的分离要求, 在实际分离时, 选择 $\text{C}_{\text{HNO}_3} \leq 0.5 \text{ N}$ 上柱为宜。

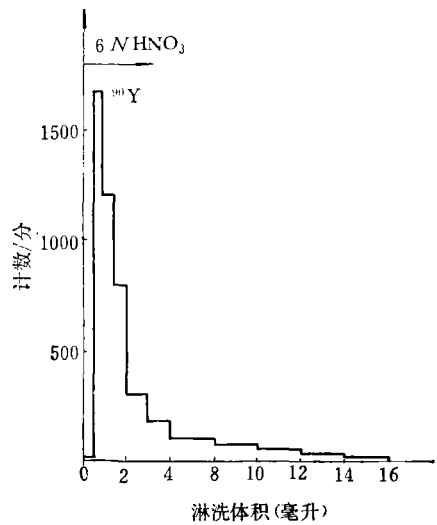


图 2 食品灰浸取液中 ^{90}Y 淋洗曲线
流速: 0.5 毫升/分

6. 流速对钇化学产额的影响: 流速对于色层柱效率的关系很大。简单地说, 在其他条件不变的情况下, 减慢流速有利于提高柱效率, 但流速太慢影响实用价值。流速对钇化学产额的影响见表 5 和图 2。

表 5 上柱流速对钇化学产额的关系,
(洗提速度: 0.5 毫升/分)

流速 (毫升/分)	0.30	0.50	0.75	1.00
化学产额 (%)	95.7	92.3	88.9	87.2

表中数据表明, 增快流速, 化学产额下降, 一般控制在 0.5 毫升/分为宜。

从图 3 可见, 当洗提流速增快至 0.75 毫升/分时, 洗提峰变得平坦些, 此时欲要达到较高的化学产额, 就要增大洗提体积, 由此看来, 洗提的速度也不宜过快。

7. 色层柱的使用寿命: 本实验中所用的一根色层柱需反复再生使用十余次, 分离性能无明显变化。为了提高色层柱的使用寿命, 在再生时, 可将蒸馏水与 1 M HDEHP——正庚烷予平衡一次, 以防止固定相中萃取剂的损失。

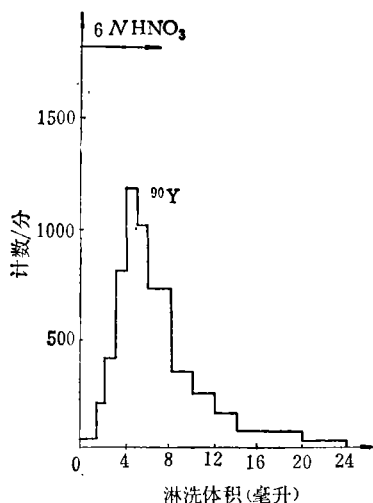


图3 食品灰浸取液中 ^{90}Y 淋洗曲线
流速: 0.75 毫升/分

实验表明,萃取色层分离技术操作方便,试剂耗量省,色层柱能再生重复使用。

8. 方法的检出限度:按[22]规定的定义,对本程序的检出限度作了估算。在分析实际样品时,若试样灰量取2克(相当于200克鲜样品),放射性测量采用南通产的SX-1型流气式计数器(本底 <1.2 计数/分,对 ^{90}Sr — ^{90}Y 的探测效率 $>40\%$)。测量时间选择60分钟,化学产额以80%计算,那么可算得本程序的检出限度为 5×10^{-12} 居里/公斤鲜样品。若能本底更低,稳定性更好的测量仪器,样品灰的量增加到5—10克,方法的灵敏度可望进一步提高。

三、结 论

生物样品(包括食品)中大量的钙和磷酸盐对于 ^{90}Sr 的测定有很大干扰。HDEHP萃取色层法利用 ^{90}Y 与Sr、Ca等离子性质的差异,可在 ^{90}Sr — ^{90}Y 已达平衡的生物样品中定量地分离放化纯的 ^{90}Y ,由此可计算 ^{90}Sr 的含量,从而消除了Ca离子等杂质的干扰,简化了程序,提高了分析工作的效率和准确性。研究证明,用HDEHP萃取色层法测定食品

中 ^{90}Sr ,化学产额高,重复性好,以混合食品的八次实验结果为例,钇的平均化学产额为92.6%,单次标准偏差为1.2%,程序对 ^{137}Cs 、 $^{85+87}\text{Sr}$ 、 $^{103-106}\text{Ru}$ 、 ^{60}Co 、 ^{144}Ce 等核素的去污效果良好。萃取色层法分离技术还具有操作方便,萃取剂耗量省,色层柱可反复使用等优点,因此,本法能适用于环境和生物样品中 ^{90}Sr 的测定。

本方法经适当修改,已成功地用于尿中 ^{90}Sr 的测定。

参 考 资 料

- [1] Gludén, L. E., Radiochemical Studies, p. 1460 (1951).
- [2] Wade, M. A., Slin, H. I., Anal. Chem., **33**, 793 (1961).
- [3] Sundumén, D. N., Townley, C. W., USAEC, NAS.. NS, 3010 (1961).
- [4] Talvitie, N. A., Demint, R. J., Anal. Chem., **37**, 1605 (1965).
- [5] 全国食品放射性会战协作组, ^{90}Sr 测定 (1975).
- [6] USAEC, HASL-300 (1972).
- [7] Chill, D. F., Lindsey, G. P., Anal. Chem., **38**, 639 (1966).
- [8] Nashkin, Y. E., Mott, N. S., Talanta, **14**, 45 (1967).
- [9] Butia, F. E., Anal. Chem., **35**, 2069 (1963).
- [10] Petrow, A. G., Anal. Chem., **37**, 584 (1965).
- [11] Mercu, E. R., Buiton, J. D., Health Phys., **11**, 37 (1965).
- [12] Baretta, E. J., Reavey, T. S., J. Agric. Fd. Chem., **17**, 1337 (1969).
- [13] Bagen, D. C., Health Phys., **14**, 131 (1968).
- [14] Testa, C., Sontari, G., Energia Nuclear (Milon), **17**, 320 (1970).
- [15] Testa, C., Anal. Chem. Acta, **50**, 447 (1970).
- [16] Sorautin, A., Jetlmar, A., Radiochem. Radioanal. Lett., **19**, 77 (1974).
- [17] Braum, T., Glusini, G., Extraction Chromatography (1975).
- [18] Peppard, D. F., Mason, G. W., JINC, **5**, 141 (1957).
- [19] 秦启宗等,原子能科学技术, 259 (1964).
- [20] Testa, C., J. Chromatography, **102**, 293 (1974).
- [21] Testa, C., J. Radio. Anal. Chem., **34**, 23 (1976).
- [22] De Soete, D. et al., Neutron Activation Analysis (1972).