

化学品的普查和污染源的调查。首次在国产五氯酚工业品中鉴定出含 4—8 个氯原子的剧毒苯并呋喃类化合物,具有重大的环境生态学意义。

参 考 文 献

[1] Hutzinger, O., *Dioxin in the Environment*,

P9, Edited by M. A. Kamrin. Hemisphere Publishing Co., 1985.

[2] Karasek, F.W., *Anal. Chem.*, **58**, 633A, (1986).

[3] 蒋可,徐晓白,环境科学学报, **10**, 96(1990).

[4] Rappe, C., *Chemosphere*, **16**, 1603, (1987).

(收稿日期: 1989 年 6 月 8 日)

牛奶样品中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、Ca 和 K 的测定

沙连茂 王治惠 王风华 苏惠心 邱云殿

(中国辐射防护研究院)

摘要 本文介绍了用放射化学和化学方法分析 WHO-IRC 提供的低水平环境放射性测量比对样品的主要程序和得到的结果。结果表明, ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 和 Ca 的分析结果达到了较高的准确度。文中对分析中影响准确度的几个问题进行了讨论。

目前,有关分析测定环境中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、Ca 和 K 的方法很多。但是,试图获得经得起时间和空间考验的准确的分析结果并不是很容易的事情。为了达到这个目的,有很多的途径。其中的一个有效途径就是参加实验室之间的分析测量的比对。通过比对,可以纠正自身难以发现的系统误差,完善分析方法。为此,我们于 1985 年参加了世界卫生组织国际放射性参考中心 (WHO-IRC) 组织的环境样品放射性活度测量比对活动。本文主要介绍这次牛奶样品的测量比对中我们所采用的分析程序和得到的结果,并讨论了分析中影响准确度的几个问题。

一、比对样品和测定程序

(一) 比对样品

IRC 提供的比对样品为牛奶,取自法国中部山区的牛奶场。样品分装到容积为 1L 的聚乙烯塑料瓶中,每 L 牛奶中加入 5ml 福尔马林(30% 溶液)防腐剂。最后分发给每个参加比对的实验室。比对样品编号为 No. 42 L300。

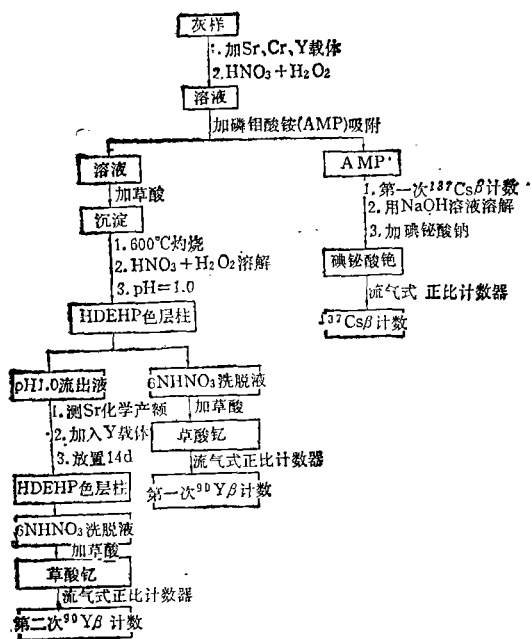
当我们收到样品后,先对原包装样品用带计算机的 S-88 Ge(Li)r 谱仪进行粗测,发现 ^{137}Cs 含量很低,难以直接测定。开瓶后发现牛奶已部分变质,呈块状。为了消除和减少体积测量带来的误差,首先将牛奶剧烈搅拌,捣碎,用比重计测量其比重为 1.030 g/cm^3 ,然后用称重法确定取样的体积。

(二) 测定程序

由于样品中 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的含量很低,在 1L 牛奶中要求分析的项目又较多,包括 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、Ca 和 K, IRC 提供的牛奶样品量仅有 2L。为此进行了 2 个样品的平行测定。将每 L 牛奶分成两份,其中一份的体积约 900 ml,供 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的联合分析用;另一份约 100ml,统一灰化、酸溶和定容后,分别进行 Ca 和 K 的测定。

1. ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的联合分析

量取 900ml 牛奶在红外线干燥箱中蒸发至干,在本院自制的生物样品快速灰化炉^[1]中 400°C 下灰化 2h。获得的灰样按图 1 所示的流程图进行 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的联合分析^[2]。

图 1 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 联合分析流程图

通过上述程序, ^{90}Sr 可获得快速法和放置法两组数据, ^{137}Cs 也可获得 AMP 吸附法和 AMP-碘铯酸铯沉淀法两组数据。最后依据它们的估计误差进行加权平均。

2. Ca和K的测定

量取 100ml 牛奶在红外线干燥箱中蒸发至干, 在快速灰化炉中 400°C 灼烧 2h。向灰中加入 15ml 6mol/L 盐酸, 溶解液用水稀释至 250ml。测 Ca 时从中取出 20.0 和 25.0 ml 溶液分别用 EDTA 滴定法和 KMnO_4 滴定法进行测定。测 K 时从中取出 1.00 和 25.0ml 溶液分别用火焰光度法和四苯硼钾重量法进行测定。获得的两组数据分别按其估计误差进行加权平均。

二、测量值的校正与总误差的估计

将探测器上读得的计数率转换成样品中核素的浓度 (Bq/L), 需要进行一系列的校正。这些校正值的正确与否将直接影响最后结果的准确度。确定其中几个主要校正值的方法如下:

(一) 本底计数值的扣除

由于牛奶样品中 ^{90}Sr 与 ^{137}Cs 的计数率与本底值属于同一数量级, 本底值确定的方法及其数值的大小对样品的净计数率的准确性有很大影响。为了检查试剂空白计数值的大小, 取 6 个 1L 蒸馏水作为样品, 按上述程序操作, 分别测量分离产物的 β 计数率。每个样品测量 200min。其计数值在 95% 置信水平下与本底计数值之间未发现有明显差异。因此, 我们未考虑全程试剂空白值对最终计数率的贡献, 仅根据分析比对样品期间 16 次的本底计数 (每次 200min) 的平均值作为本底值。

(二) β 计数器探测效率的确定

采用新进口的英国 Amersham 标准溶液制备出一系列的与样品源形式相同的标准原, 重新刻度了 β 计数器。由于 ^{90}Y 和 ^{137}Cs 的 β 能量差别较大, 它们在 FJ2 600 $\alpha\beta$ 计数器上的计数效率的差别也较大。若对 ^{90}Y 和 ^{137}Cs 计数效率的误差 1%, 则分别对最终结果将产生约 2.5% 和 5% 的误差。为了保证标准溶液的可靠性, 进口的标准溶液与国产标准溶液进行了比较测量。此外, ^{137}Cs 标准溶液还经本院仪表检测中心核查。经确定无误后才正式使用。图 2 为 ^{90}Y 和 ^{137}Cs 的重量-效率曲线。

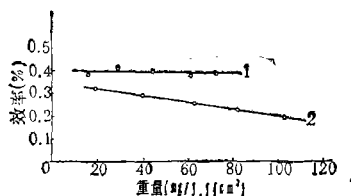


图 2 FJ2 600 $\alpha\beta$ 计数器对 ^{90}Y 和 ^{137}Cs 的重量-效率曲线
1——含 ^{90}Y 的草酸钇沉淀;
2——含 ^{137}Cs 的碘铯酸铯沉淀。

(三) 化学产额的确定

在分析前向样品加入 Sr、Y 和 Cs 的稳定性元素作为载体, 按照样品分析程序最后

用草酸铈和碘铈酸铈重量法分别测定 Y 和 Cs 的化学产额,用原子吸收法测定 Sr 的化学产额。测定结果表明,两个平行样中 Sr 的化学产额为 0.904 和 0.945; 钇为 0.935, 0.915; 铯为 0.928, 0.930。在快速法测 ^{90}Sr 时,只需测定 Y 的化学产额,结果为 0.736 和 0.758。考虑到用滴定法测钙和火焰光度法测钾时化学操作步骤很少,未测定它们的化学产额。但是,用四苯硼钾重量法测钾时,根据用标准加入法对鲜奶的试验结果,化学产额为 0.923。

(四) 总误差的估计

根据 IRC 的要求,在报告结果时需要报告估计的总误差 (Estimated total error)。IRC 并未对这一术语提供确切的定义。依我们理解,这可能指的是分析测定过程中各种系统误差和随机误差的总和。近年来有的文献把误差称作为不确定度。而分析结果不确定度的估计、综合、计算与表达是个比较复杂和至今尚未很好解决的问题。根据国际计量局下设的关于表述不确定度的工作组 1980 年的建议^[3],我们将测量结果的不确定度按其估计方法归并为 A 类不确定度和 B 类不确定度。前者指的是用统计学方法计算的那些分量,它们可用方差 S_i^2 (或标准差 S_i) 和自由度来表达; 后者指的是用其它方法计算出的那些分量,它也有随机性,用 U_i 表达,它是假设存在的相应方差的近似估计。因此可用方差合成的方法估计总的不确定度 U :

$$U = \sqrt{S_i^2 + U_i^2}$$

我们根据平时的条件试验结果,估计了相应测量水平下的 A 类不确定度。对于 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的分析,如表 1 所示。

表 1 分析 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的 A 类不确定度(%)

核素	计数统计误差	探测效率	体积测量	化学产额测定	ΣS_i^2
^{90}Sr	7.3	2.5	0.6	3.1	69.51
^{137}Cs	7.7	5.6	0.6	2.2	95.85

Ca 和 K 的情况有所不同。例如测 Ca

时,需要考虑滴定溶液消耗量、当量浓度、样品液总体积、取样体积等产生的不确定度,估计 S_i^2 为 1.7。用重量法测钾时, S_i^2 为 4.9。

B 类不确定度的总极限值,是个很难估计的量。对其估计是否成功,通常很大程度上取决于实验者对分析方法和分析样品的了解,实际经验和判断能力。为了估计 B 类不确定度,我们首先用标准加入法对鲜奶进行了 6 个样品的测定,最后取 5g 标准参考物质 IAEA/A-14 奶粉进行了双平行样的分析,结果如表 2 所示。应当指出,表 2 的结果只是作为确定 B 类不确定度的重要依据,我们的估计值与此并不完全一致。

表 2 分析 IAEA/A-14 奶粉的误差

核素或元素	分析方法	量值单位	标准值	分析值*	误差 (%)
^{90}Sr	快速法	pCi/kg	45	46	2.2
	放置法	pCi/kg	45	42	-6.7
^{137}Cs	AMP 快速法	pCi/kg	48	51	6.3
	AMP-Cs ₂ Bi ₂ I ₄ 法	pCi/kg	48	46	2.1
Ca	EDTA 滴定法	wt. %	1.31	1.26	-3.8
	KMnO ₄ 滴定法	wt. %	1.31	1.26	-3.8
K	火焰光度法	wt. %	1.66	1.67	0.6
	四苯硼钾重量法	wt. %	1.66	1.61	-3.0

* Ca 和 K 的分析值未作化学产额的校正。

按上述公式计算时,把 A 类不确定度的 95% 置信限与 B 类不确定度的极限值按平方和根法合并,即可算出 U 值。当估计平均值的 U 值时,还应除以平行样品数 n 的开方,即为 $U/\sqrt{n}$ 。

三、结果与讨论

参加本次比对的有美、苏、日、英、法、联邦德国和加拿大等 23 个国家 39 个实验室,最后给出全部或部分结果的实验室共 19 个^[4]。表 3 列出本实验室分析的结果,同时列出 IRC 公布的参考值和各实验室测定的平均值。图 3 为各实验室的测定结果。图

表 3 No.42L300 牛奶样品的分析结果

项目	量值单位	本实验室分析值	各实验室平均值	IRC 参考值	与 IRC 偏差(%)
^{90}Sr	Bq/L	0.32 ± 0.03	0.32 ± 0.012	0.31 ± 0.02	3.2
^{137}Cs	Bq/L	0.71 ± 0.06	0.71 ± 0.027	0.68 ± 0.04	4.4
Ca	g/L	1.18 ± 0.02	1.18 ± 0.02	1.21 ± 0.02	-2.5
K	g/L	1.70 ± 0.03	1.69 ± 0.06	1.58 ± 0.03	7.6

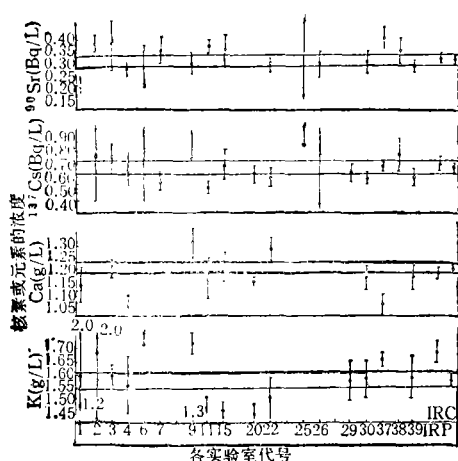


图 3 各实验室分析结果

中,为了区别于其他实验室,将本实验室代号以 IRP 表示,并将其结果示于 IRC 结果之旁,以便相互比较。从表 3 和图 3 可以看出,各实验室结果的总平均值与 IRC 参考值十分接近,本实验室 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 和 Ca 的结果与各实验室总平均值完全一致,与 IRC 参考值的偏差分别为 3.2%、4.4% 和 -2.5%,结果均落入 IRC 参考值的置信区间内。说明我们报出的这三个结果,包括其平均值和误差,都是合适的。K 的分析结果与 IRC 值偏差达 7.6%,其原因可能是我们在进行化学产额的测定时, K 是以标准水溶液的形式加入到牛奶中去的,与牛奶中固有的 K 化学形态不完全一样,因此,根据标准加入法的实验结果对牛奶中 K 的分析值作了化学产额为 0.923 的修正,使结果偏高了。

本次报告的每个项目的分析结果都是依

据两种不同方法的结果按其估计误差进行加权平均而获得的。现将各种方法获得的结果列于表 4。从表 4 看出,不同方法获得的 ^{90}Sr 、Ca 和 K 的结果差别不大,说明用快速法分析牛奶中的 ^{90}Sr 是可行的。其原因可能

表 4 不同方法的分析结果

项目	方法	分析值	与 IRC 值偏差(%)
^{90}Sr	快速法	0.33 ± 0.03 Bq/L	6.4
	放置法	0.32 ± 0.02 Bq/L	3.2
^{137}Cs	AMP 快速法	0.78 ± 0.07 Bq/L	14.7
	AMP- $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{I}_2$ 法	0.68 ± 0.05 Bq/L	0
Ca	EDTA 滴定法	1.17 ± 0.02 g/L	-3.3
	KMnO_4 滴定法	1.20 ± 0.02 g/L	-0.8
K	$\text{K}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{B}$ 重量法	1.72 ± 0.02 g/L	8.9
	火焰光度法	1.69 ± 0.07 g/L	7.0

是由于牛奶样品与直接受落下灰污染的天然水、土壤和植物等样品不同,它已经过了动物的“净化”,样品中可能会干扰 ^{90}Sr 分析测定的核素,如 ^{144}Ce 、 ^{147}Pm 、 ^{210}Bi 等已经消除或大大减少。在分析 ^{137}Cs 时,AMP 快速法获得的结果偏高,可能是由于牛奶中含有较多的 K (1.6g/L),单纯用 AMP 吸附法而不增加碘铋酸铯沉淀的纯化步骤,不足以使 ^{40}K 和 ^{87}Rb 等 β 放射性核素完全除去。

致谢 本工作一直得到李德平教授的指导,牛奶样品的灰化由金梅荪和王本立同志完成, ^{137}Cs 标准溶液的绝对测量和样品的 γ 谱初测得到了丁健生、黄治俭和李源新的帮助,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 金梅荪等,《辐射防护》,中国核学会辐射防护学会第一次学术交流会议论文选编,第 154 页,原子能出版社,1982 年。
- [2] 沙连茂等,辐射防护,1(2),34(1981)。

- [3] 潘秀荣编著,《分析化学准确度的保证和评价》, 223 页, 计量出版社, 1985 年.
- [4] WHO-IRC, IRC Note No. 30, *Preliminary Report Concerning the Intercomparison on a*

Liquid Milk Sample (No.42 L300), September 20, 1985.

(收稿日期: 1989 年 7 月 13 日)

我国主要食物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{238}Pu 含量

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)

摘要 本文用化学分离、电沉积和 α 谱测量联合分析方法测定了我国主要食物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 放射性含量。结果表明, 主要食物中 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 含量都在 $(1-10) \times 10^{-4} \text{ Bq/kg}$ 范围, ^{238}Pu 含量低于 $^{239+240}\text{Pu}$, 茶叶中 Pu 放射性同位素含量偏高。

放射性同位素 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 都是长寿命人工 α 放射性超铀元素, 它们随着核爆炸试验污染的漂尘和核工程设施排放的废物进入人类环境, 造成环境和生物样品的污染^[1]。调查食物中 Pu 放射性同位素含量是了解和防止污染、保障人民身体健康的前提。我们在汉伯森 (Hampson)^[2]、郑汝宽^[3]等人工作的基础上研究了化学分离、电沉积、低本底 α 能谱仪测量的联合分析程序。应用此程序成功地对我国南北方九省、自治区的 13 种主要食物样品中 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 含量进行了分析, 首次给出我国主要食物中 Pu 放射性同位素含量。结果表明, 大部分食物(包括粮食、蔬菜、肉蛋和鱼等)中 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 含量都在 $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} \text{ Bq/kg}$ 范围, 茶叶中放射性 Pu 含量偏高。

一、仪器与方法

自制电沉积装置和自组装低本底 α 能谱仪是本实验中使用的主要仪器设备。电沉积装置包括直流稳压电源、电沉积池和自来水冷却槽。低本底 α 谱仪由 α 探头、电荷灵敏前置放大器、512 道脉冲高度分析器和抽真空系统组成^[4]。

低本底 α 谱仪的探测器由北京核仪器厂提供, $\phi 20\text{mm}$ 金硅面垒型半导体探测器在抽真空条件下, 仪器加试剂空白在大于 3 MeV 能量范围的 α 粒子积分本底值为 0.46 ± 0.10 计数/h; 分辨率 1.5% (^{241}Am 电沉积源, 5.486 MeV α 能峰); 测量系统对 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 2π 探测效率分别为 40.8% 和 59.2%; 线性优于 1%; 长期稳定性好, 一年半内 4 次本底积分计数率测定结果平均值为 0.50 ± 0.20 计数/h, 6 次 ^{239}Pu 标准源 2π 探测效率测量结果为 $42.5 \pm 2.3\%$ 。

低本底 α 谱仪的能量和效率刻度采用中国原子能科学研究院生产的不锈钢片电沉积标准源。关于 α 谱仪的效率刻度问题, 由于 α 粒子同物质的相互作用特点不同于 γ 射线, 原则上可用一种电沉积标准源对 α 谱仪的效率进行刻度, 也就是说各种能量的 α 粒子的探测效率可由一种标准源测得。为了更接近相对测量的条件, 使所得结果更为准确, 在找不到 ^{238}Pu 电沉积标准源的情况下, 分别用 ^{239}Pu 电沉积标准源和主要 α 分支能量与 ^{238}Pu 相近的 ^{241}Am 电沉积标准源来刻度 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 的 α 特征峰道区效率^[5]。

被调查的食物样品由当地放射卫生防护

in general survey of technical chemicals and investigation of potential pollution sources.

Determination of ^{90}Sr , ^{137}Cs , Ca and K in Milk by Radiochemical and Chemical Method. Sha Lianmao, Wang Zhihui, Wang Fenghua (China Institute for Radiation Protection, Taiyuan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 51

A method for determining low-level radioactive nuclides in milk for intercomparison by WHO-IRC is presented in this paper. The results show that the values of ^{90}Sr , ^{137}Cs , Ca concentration appear to be agreement with IRC reference values. Some problems concerning the effect on analytical accuracy have been discussed as well.

A Survey of $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{238}Pu in Main Foodstuff of China. Han Shouling et al. (Liaoning Provincial Institute of Labour Hygiene, Shenyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 55

Radioactive plutonium isotopes in 16 samples of the main foodstuff collected from nine provinces and autonomous regions of China have been determined by means of radiochemical separation, electrodeposition and alpha-spectrum measurements. The results show that specific radioactivities of both $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{238}Pu in the foodstuff vary from 1×10^{-4} Bq/kg to 1×10^{-3} Bq/kg, the concentrations of ^{238}Pu in foodstuff are less than $^{239+240}\text{Pu}$. However, by way of exception, the specific radioactivities of $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{238}Pu in tea samples are 7.41×10^{-3} Bq/kg and 1.33×10^{-3} Bq/kg respectively.

Advances of Quantitative Structure Activity Relationship (QSAR) in Environmental Chemistry and Its Methodology. Bai Naibin (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 62

QSAR is a useful means in safety assessment of chemicals. This article describes its application background, fundamental principles, evolution, conception model, mathematical model and algorithm, from which the author and his assistants have developed a software package of applied quantum chemistry with a purpose of producing the molecular structure descriptors. In the software a chemical substance toxicity database has been carried out so as to acquire lots and lots of biological activity data of chemicals, and in order to set up the relationship between molecular structure and its biological activity, a pattern recognition software has been applied. Finally, the perspective of QSAR research in environmental chemistry has

been discussed in this article.

Microbial Degradation of Pesticides. Zheng Zhong (Zhejiang Agricultural University, Hangzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 68

A general description on microbial degradation of pesticides is given in this review. The subject covers following aspects: isolation of the microbe-degraders, biodegradation pathway of some pesticides, and characteristics of microbial metabolism and involved enzymes. The practical approaches to biological detoxification of pesticides have also been discussed.

On the Environmental Characteristics and Changes in Northwestern Arid Area of China. Ma Ruijun (Department of Geography, Northwest Normal University, Lanzhou): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 76

With a comparative approach, the author discusses theoretically the arid causes in the northwestern area of China from the viewpoints of its formation course, space structure, heat and moisture conjunction, natural factors and human activities on the environment as well.

Fuzzy Comprehensive Assessment of Environmental Quality by Computer Performance. Liu Hui, Wang Feiyue (Wuhan University): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 81

This paper presents a fuzzy mathematical model designed for comprehensive assessment of environmental quality by means of IBM PC computer. The model has been applied successfully to the atmospheric environmental assessment in Wuhan.

Radioactive Impact Assessment of Returning the Coal-Ash Storage Sites of the Power Stations into Farmland. Wang Bing (Society of Environmental Protection of Handan Prefecture, Hebei Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(2), 1990, pp. 84

The radionuclide contents of coal ash from the power stations in Handan Area are higher than that in the local soil except ^{40}K . However, this situation doesn't affect the sites to be reformed into farmland. The results of detection show that radionuclide contents in wheat, maize and rice which were planted on the farmland are not different from those planted on ordinary ones, and the additional radiation dosage received annually by the peasants working in the coal-ash storage sites is only 1% of the limit stipulated by Chinese authorities concerned.