

表3 回收率实验

化合物	p-二氯苯	m-二氯苯	1,2,4-三氯苯	1,2,3,5-四氯苯	1,2,3-三氯苯	五氯苯
含量(毫克/升)	20.0	10.0	1.0	0.50	2.06	0.193
加入(毫克/升)	12.46	8.23	0.230	0.35	1.00	0.179
测得	12.32	7.85	0.237	0.32	0.94	0.171
回收率%	98.9	95.3	103.0	91.4	94.0	95.5

1, 2, 4—三氯苯, 1, 3, 5—三氯苯:
0.07; 0.09

1, 2, 3, 4—四氯苯: 0.06; 0.075

1, 2, 4, 5—四氯苯: 0.08; 0.1

1, 2, 3, 5—四氯苯: 0.03; 0.04

五氯苯: 0.015; 0.02

因此在不同浓度的情况下,三、四、五氯苯可以测到卫生限量标准以下。在萃取浓缩的情况下,一至五氯苯全部可测到卫生限量标准以下。

3. 方法的精密度及准确度

根据加入一定量的二、三、四、五氯苯到合成样品中,测定氯苯回收率的方法,测定了

方法的准确度,结果见表3。不同氯苯的回收率为91—103%。

七、结论

1. 采用气相色谱方法,在恒温条件下,用甲基苯基硅橡胶改性的 Bentone—34 色谱柱,对几个取代氯苯进行了分离实验,除 1, 2, 3, 5—和 1, 2, 4, 5—四氯苯不能分离以外,所有其他取代氯苯都得到了完全的分离。在 155℃ 时,一至三氯苯的分离可在 12 分钟内完成,一至五氯苯的分离可在 27 分钟完成。

2. 初步建立了农药废水中,一至五氯苯的气相色谱分析方法。该法灵敏度高,各种氯苯都可测到卫生限量标准以下。

沉淀和吸附载带法测定食品中总 α 核素

赵 万 成

(辽宁省劳动卫生研究所放射防护研究室)

天然放射性核素,绝大多数为 α 放射性,特点是半衰期长,毒性大。因此,对环境样品中总 α 核素的监测是重要的。

环境和生物样品中总 α 核素的放射性测定,过去各国多采用厚层法。但食品及生物样品中的 α 放射性核素含量低,用厚层法测量需要数十小时。近二十年来,国外采用了质谱、带有锗锂探测器的多道分析器、方波极谱和原子吸收光谱法等测定技术。同时对快速、简单、有效地分离和浓集方法也做了不少工作。我们参考国外资料,结合我国实际情况,着重研究了 BaSO_4 共沉淀、偶氮砷 III 络

合、活性炭吸附载带共同浓集,再用无自吸收的薄层 α 测定方法。实验结果表明,该方法简便、快速,结果可靠。

一、实验部分

(一) 试剂与仪器

放射性核素、氯化钡 (0.1 N 水溶液)、活性炭(盐酸处理后使用)、铀试剂 III(0.05% 酸性水溶液)、柠檬酸三钠 (0.05% 水溶液)、硫酸 (1:1 体积比)。试剂皆为二级纯。样品均以干法灰化。

FH-408 自动定标器(北京综合仪器厂)、

FJ-328 G1 三用闪烁探头、天然铀、钚标准源($\phi 50$ 活性面积)、 $\phi 70$ 玻璃样品盘。

(二) 分析步骤

1. 预处理: 取 1.0 克灰样于 50 毫升烧杯中, 加入 20 毫升新配的王水溶解, 缓慢蒸发至干。冷却后, 用 2—3 毫升浓盐酸微热溶解, 加入 20 毫升水煮沸浸取, 过滤于 200 毫升烧杯中。残渣连同滤纸灰化后, 在原 50 毫升烧杯中, 加入 0.5—1.0 毫升浓 HNO_3 、1 毫升 HF , 加热除硅。蒸干后, 取下冷却, 加入 1 毫升浓 HCl 溶解, 加入少许水煮沸, 将其过滤于原滤液中, 水洗 2—3 次, 洗涤水合并于滤液中。

2. 共沉淀吸附浓集: 往溶液中加入 1.0 毫升 BaCl_2 载体溶液。在搅拌下, 加 2 毫升 1:1 H_2SO_4 , 生成 $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ 同晶共沉淀。加热煮沸, 加水稀释至约 100 毫升。加 1.5 毫升铀试剂 III 和 2.0 毫升柠檬酸三钠盐掩蔽剂。用 1:1 氨水调 $\text{pH} = 5$, 加入 0.1—0.2 克活性炭, 搅拌使其吸附 5 分钟左右, 过滤, 弃滤液。沉淀连同滤纸转入瓷坩埚中, 先炭化, 然后于 600°C 高温炉中灰化 10 分钟, 取下冷却。

3. 铺源、测量、计算: 将上述灰化样品研细, 扫于样品盘上, 滴 3—4 滴水, 用玻璃棒铺匀, 小心烤干, 冷却后测定 α 放射性。

测定结果按下式计算:

$$C_\alpha = \frac{A \times M}{2.22 \times 10^{12} \times W \times \eta \times R \times f}$$

式中,

C_α ——食品中 α 核素的含量 (居里/公斤鲜样品)

A ——测得 α 的放射性净计数率 (计数/分)

M ——灰样比 (克灰/公斤鲜样品)

η ——计数器对 α 的探测效率 (%)

W ——分析用样品灰重量 (克)

f ——自吸收校正系数 (%), (本文为 1)

二、结果与讨论

(一) 方法的化学回收率

将已知放射性强度的 U 、 Th 、 Ra 、 ^{237}Np 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 和混合的总 α 标准源溶液, 分别加入混合食品灰中, 按上述分析步骤测定化学回收率, 见表 1。

表 1 方法对混合食品灰中 α 核素的化学回收率

加入物	加入量 (dpm)*	检出量 (dpm)	化学回收率 (%)	平均值 ± 均方差
U	150	152	101	97.9 ± 2.7
		145.5	97.1	
		143.5	95.7	
Th	120	118	98.4	99.1 ± 0.6
		119.5	99.6	
		119	99.2	
Ra	1784	1747	97.7	98.6 ± 0.9
		1760	98.6	
		1781	99.6	
^{237}Np	124	110	88.7	86.3 ± 2.5
		103	83.1	
		107	86.0	
^{239}Pu	119	115.9	98.2	98.4 ± 1.3
		115.0	97.4	
		117.4	99.7	
^{241}Am	654	643	98.3	95.9 ± 2.4
		627	96.0	
		611	93.5	
总 α	1364	1342	98.3	98.6 ± 0.4
		1348	98.7	
		1337	98.0	
		1351	99.0	
		1319	98.9	
总 α	136	134	98.5	99.2 ± 0.9
		136	100.0	
		135	99.2	

* 为每分钟衰变量

表中数据表明, 方法的回收率在 90% 左右, 数据的重复性较好。

(二) 吸附时酸度对总 α 化学回收率的影响

本文选用有效络合剂偶氮砷 III 与铜系

核素络合,然后用活性炭吸附。活性炭吸附为无定形吸附,通常 pH 上升,有利于吸附。但酸度过低则妨碍与其它杂质的分离,使最终测量的灰量增大,影响自吸收校正系数。为此,我们测定了不同酸度吸收对 α 核素的化学回收率的影响,结果见表 2。

表 2 吸附时酸度对 α 核素回收率的影响

回收率 (%)	酸度 (pH)	3	4	5	6
U		80.9	86.4	92.7	90.9
Th		93.9	91.3	97.6	99.8
Ra		96.6	95.2	90.4	94.8
^{237}Np		49.2	73.1	84.4	91.3
^{239}Pu		93.2	92.9	96.9	98.8
^{241}Am		96.0	98.3	93.5	97.2
总 α		82.9 $\pm$ 1.7	83.7 $\pm$ 3.9	96.8 $\pm$ 2.2	96.2 $\pm$ 1.4

实验结果表明,吸附的酸度低于 pH=5,

α 核素的化学回收率在 95% 以上,考虑到铺样的灰量,在实际分析时,选择 pH=5 为宜。

(三) 自吸收校正系数的测定

为使测定结果准确,必须对自吸收校正系数 f 进行测定。将含有 U、Th、Ra、 ^{237}Np 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 按操作步骤得到的测量灰样,放射性强度为 176 cpm*/毫克,按不同质量厚度铺样测量,结果列于表 3。

结果表明,总灰量 35 毫克,即质量厚度在 1.8 毫克/厘米以下时,无自吸收产生。我们测定的总灰量在 20 毫克左右,因此,在我们计算中取 $f=1$ 。

(四) 方法对各种食品的适应性

食品灰 0.5—1.0 克,加入总 α 核素 136 dpm 的标准液,测定化学回收率都在 90% 以上,而且稳定性较好,所以本方法对各类食品的分析是适应的。

表 3 质量厚度与计数率的关系

总灰量 (毫克)	5.9	9.8	15.7	19.6	23.5	29.4	35.3	39.3	48.3	57.9	67.6
质量厚度 δ (毫克/厘米 ²)	0.3	0.5	0.8	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0	3.5
计数率 (cpm)	18 $\pm$ 1	32 $\pm$ 2	49 $\pm$ 2	60 $\pm$ 2	71 $\pm$ 2	80 $\pm$ 2	107 $\pm$ 2	114 $\pm$ 3	125 $\pm$ 4	136 $\pm$ 4	150 $\pm$ 4
I/I_0 (%)	100	100	100	100	100	100	100	96 $\pm$ 2	85 $\pm$ 2	77 $\pm$ 2	72 $\pm$ 2

(五) 方法的检出限度

若试样灰量取 1 克,放射性测量采用 FH-408 与 FJ-328 闪烁探头,本底 <0.1 cpm,对 α 探测效率 $>40\%$,测量时间选择为 30 分钟。化学回收率以 96% 计算,按文献 [1, 2] 规定的定义,可估算本方法的检出限度为 1.8×10^{-13} 居里/克灰。若能有本底更低,稳定性更好的测量仪器,再增加分析样品灰量,方法的灵敏度可望进一步提高。

三、结 论

由于生物及食品样品中含有大量的钙和磷酸盐等,在分析过程中易生成大量沉淀,影

响测定结果,加入适量柠檬酸三钠作掩蔽剂可以消除影响,达到了无自吸收。简化了操作步骤,并且提高了工作效率和准确性。本法测定食品中总 α 核素,化学回收率高,重复性好,平均回收率均大于 90%。

参 考 文 献

- [1] De Soete, D. et al., Neutron Activation Analysis, 1972.
- [2] 吉林省防疫站、吉林医科大学,统计学在放射性监测中应用,第 40 页。

* 为每分钟的计数