

- 测定婴幼儿配方乳粉中11种B族维生素[J]. 食品科学, 2016, 37(4): 144-153.
- [11] 王凤玲,刘爱国,孙佳佳,等. 高效液相色谱-质谱法同时测定婴幼儿配方奶粉中叶酸、VB₁₂和生物素[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 269-272.
- [12] 彭科怀,杨长晓,刘广辉. 高效液相色谱法测定添加维生素保健食品中叶酸[J]. 预防医学情报杂志, 2015, 31(2): 123-125.
- [13] 梁波. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定功能饮料中多种维生素的含量[J]. 浙江农业科学, 2015, 56(8): 1276-1279.

实验技术与方法

比较测量法同时测定食品中总 α 总 β 放射性

顾俊,何智敏,叶青华,张卫兵

(南通市疾病预防控制中心,江苏南通 226007)

摘要:目的 建立能同时测定食品中总 α 、总 β 放射性的方法。方法 样品经干燥、炭化、灰化后制成样品源,放入低本底 α 、 β 测定系统中同时测定样品总 α 、总 β 计数率,并与标准源测定效率比较定量。结果 总 α 放射性测定探测限在0.160~5.31 Bq/kg(鲜重),加标回收率在82.7%~101.8%之间,相对标准偏差(RSD)在5.65%~7.26%($n=5$)之间;总 β 放射性测定探测限在0.475~9.29 Bq/kg(鲜重),加标回收率在88.8%~114.8%之间,RSD在2.23%~9.19%($n=5$)之间。结论 本方法实现了食品中总 α 、总 β 放射性的同时测定,简便、高效,适用于批量食品样品的总放射性监测。

关键词:食品;总 α 放射性;总 β 放射性;比较测量法

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2018)01-0046-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2018.01.010

Determination of gross alpha radioactivity and gross beta radioactivity in food at the same time through comparative measurement method

GU Jun, HE Zhi-min, YE Qing-hua, ZHANG Wei-bing

(Nantong Center for Disease Control and Prevention, Jiangsu Nantong 226007, China)

Abstract: Objective A method was developed for measuring gross alpha radioactivity and gross beta radioactivity at the same time in food. **Methods** Sample was prepared after drying, coking, ashing, and the counting rate of gross alpha and beta in sample was measured through the low background alpha and beta measurement system, and quantitative comparison was made with the standard source measurement efficiency. **Results** The detection limit of gross alpha was 0.160-5.31 Bq/kg (fresh weight). The recovery was 82.7%-101.8%. RSD was 5.65%-7.26% ($n=5$). The detection limit of gross beta was 0.475-9.29 Bq/kg (fresh weight). The recovery was 88.8%-114.8%. RSD was 2.23%-9.19% ($n=5$). **Conclusion** This method could determine the gross alpha radioactivity and gross beta radioactivity in food at the same time, simply, efficiently, and is suitable for total radiation monitoring of the batch food sample.

Key words: Food; gross alpha radioactivity; gross beta radio activity; comparative measurement method

自然界中天然存在某些放射性核素以及人类活动产生的放射性核素,它们不断产生连续的衰变,是 α 、 β 射线的来源。放射性物质通过食物链进入人体后会继续放出 α 、 β 射线,对人体产生危害,

因此我国制定了GB 14882—94《食品中放射性物质限制浓度标准》^[1]及GB 14883.1—2016《食品安全国家标准 食品中放射性物质检验 总则》^[2]等相关检验方法,但未制定食品中总 α 、总 β 放射性测定的标准方法。测定食品中放射性核素前处理时间长,测定仪器昂贵,仪器使用频率较低,目前在地市级疾病预防控制中心等检测机构开展很少。日本福岛核事故后,为开展南通市食品放射性污染初筛监测,参考了国际标准法ISO 9696—2007《水质 非盐

收稿日期:2017-07-05

作者简介:顾俊 男 主任技师 研究方向为卫生理化检验

E-mail:gujun502@163.com

通信作者:何智敏 女 副主任医师 研究方向为环境卫生

E-mail:hzmntcdc@126.com

水中总 α 活度测量 厚源法》^[3]、ISO 9697—2008《水质 非盐水中总 β 活度测量》^[4],以比较测量法同时测定了食品中总 α 、总 β 放射性。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

BH1216Ⅲ型二路低本底 α 、 β 测定仪(中核北京核仪器厂),高温炉(能在350~450℃控温加热),分析天平(感量0.1 mg),不锈钢测定盘(厚度>250 mg/cm²,带有边沿,载样面积16 cm²),烘箱。

²⁴¹Am α 标准源粉末(1503A-6,比活度为10.3 Bq/g)、⁴⁰K β 标准源粉末(1503K-6,比活度为14.5 Bq/g)均为国防科技工业电离辐射一级计量站提供,有效期至2018年3月;有机溶剂(无水乙醇和丙酮按1:1体积混合,分析纯)。

1.2 方 法

1.2.1 标准源制备

分别取一定量的²⁴¹Am α 标准源粉末、⁴⁰K β 标准源粉末,经350℃烘干1 h,干燥器中冷却2 h,各准确称取200 mg铺于不锈钢测定盘内,滴入少量有机溶剂,用玻璃棒和环形针将测定盘内粉末捣细并均匀铺开,待有机溶剂稍干后置(180±10)℃烘箱中烘干15 min左右,放入干燥器内冷却,待测定使用。 α 标准源、 β 标准源均制备双份。

1.2.2 样品预处理

样品去除泥沙、皮壳、鳞、骨等,海产品需经自来水洗去表层带有的海水盐分,按GB 14883.1—2016及居民食用习惯,取可食部分称量鲜样质量。对于可能含有²²⁶Ra等核素的样品,参照GB/T 5750.13—2006《生活饮用水标准检验方法 放射性指标》^[5],通过缩短灼烧后灰样及制成样品源的放置时间来减少放射性子体干扰,灰样1~2 d内制成样品源并测定。

1.2.3 样品干燥

按GB 14883.1—2016及附录A(参考件)要求,将食品样品切碎或粉碎,取能产生灰分20A~40A mg(A为测定盘面积,cm²)的确定质量样品,放入已在350℃下恒重的瓷蒸发皿,于105℃以下干燥。

1.2.4 样品炭化和灰化

将干燥后的样品放在电炉上微火炭化,防止着明火,直至无烟为止。

将炭化后的样品放入高温炉灰化,温度缓慢提高至(400±10)℃,最高不超过450℃,灰化至灰分呈白色或灰白色。灰化时间一般需要16~24 h,必要时延长至48 h或更长时间。将装有灰分的蒸发皿取出,放入干燥器冷却2 h,称量。称量过的灰分

立即放回干燥器,并尽快用于样品源制备。

1.2.5 样品源制备

在干燥环境中,用玻璃棒将灰分在瓷蒸发皿内研细、混匀,准确称取200 mg灰分粉末于不锈钢测定盘内,后续操作同标准源制备。制备好的样品源应尽快测定。

1.2.6 本底测定

BH1216Ⅲ型二路低本底 α 、 β 测定仪经充分预热后,用清洁干燥的空不锈钢测定盘连续测定本底,6 000 s×10次,连续测定数日,选择其中 α 本底测定值较小的作为本底计数率,以 β 本底测定值的均值作为 β 本底计数率。在仪器测定条件相对稳定的一段时间(一个季度或半年)内,不必每次测定样品时均测定本底,只要用此本底计数率参加运算即可。

1.2.7 标准源测定

将制备好的 α 标准源从干燥器中取出,放入低本底 α 、 β 测定仪内进行 α 标准源效率测定,每次6 000 s,测4次,共24 000 s。重复上述测定,取均值。将制备好的 β 标准源从干燥器中取出,放入低本底 α 、 β 测定仪内进行 β 标准源效率测定,每次3 000 s,测4次,共12 000 s。重复上述测定,取均值。不必每次测定样品时均测定标准源效率。

1.2.8 样品测定

将制备好的样品从干燥器中取出,放入低本底 α 、 β 测定仪内同时测定样品总 α 、总 β 计数率,每次6 000 s,测4次,共24 000 s。仪器主要工作条件与本底测定及标准源测定时保持一致。

1.2.9 计算

样品中总 α 、总 β 放射性活度及标准偏差按下式计算。

总 α :

$$c(\alpha) = \frac{R_b - R_0}{\varepsilon_s(\alpha)} \times \frac{m}{m_b \times w \times Y} \times A$$

$$S_c = \frac{m}{\varepsilon_s(\alpha) \times m_b \times w \times Y} \times \sqrt{\frac{R_b}{t_b} + \frac{R_0}{t_0}}$$

$$C_{\min} = K \times \frac{10^6}{\varepsilon_s(\alpha) \times m_b \times w \times Y} \times \sqrt{\frac{R_b}{t_b} + \frac{R_0}{t_0}}$$

总 β :

$$c(\beta) = \frac{R_b - R_0}{\varepsilon_s(\beta)} \times \frac{m}{m_b \times w \times Y} \times A$$

$$S_c = \frac{m}{\varepsilon_s(\beta) \times m_b \times w \times Y} \times \sqrt{\frac{R_b}{t_b} + \frac{R_0}{t_0}}$$

$$C_{\min} = K \times \frac{10^6}{\varepsilon_s(\beta) \times m_b \times w \times Y} \times \sqrt{\frac{R_b}{t_b} + \frac{R_0}{t_0}}$$

式中: $c(\alpha)$ 、 $c(\beta)$ 为样品中总 α 、总 β 放射性活度,

Bq/kg(鲜重); S_c 为由统计计数误差引起的放射性活度测定结果的标准偏差, Bq/kg(鲜重); C_{\min} 为总 α 、总 β 放射性活度探测限, Bq/kg(鲜重); R_b 为测定的样品中总 α 、总 β 计数率, 计数/s; R_0 为仪器的 α 、 β 本底计数率, 计数/s; t_b 、 t_0 分别为样品和本底测定的总时间, s; $\varepsilon_s(\alpha)$ 、 $\varepsilon_s(\beta)$ 为 α 、 β 标准源效率, %; w 为鲜样品质量, kg; m 为样品总灰量, mg; m_b 为装入样品盘中灰量, mg; Y 为回收率; A 为修正系数, 在默认情况下, $A=1$; K 为置信系数, 当置信度为 95% 时取 2。

2 结果与分析

2.1 本底测定

仪器的 α 、 β 本底计数率直接参与计算, 并影响到探测限, 据此, 正确测定本底并利用仪器的本底长期稳定性质量控制图对仪器性能进行检查是必不可少的。由于 α 粒子射程小, 在总 α 测定中, 测定盘表面因样品灰分覆盖, 测定盘 α 放射性对样品计数没有贡献, 因此本试验选择 α 本底测定值较小的作为本底计数率是合理的; 但不放入测定盘测定本底时, 测定盘下方的 α 射线也计入本底, 而这部分本底在样品测定时因测定盘阻挡不被计数, 若采用此本底参数将导致样品测定结果偏低。在总 β 测定时, β 粒子穿透力较强, 测定盘表面的 β 放射性会贡献在样品计数中, 本试验以各测定盘 β 本底均值

作为本底计数率。

2.2 标准源的使用

采用 ISO 9696—2007、ISO 9697—2008 中推荐使用的固体粉末标准源法。 ^{241}Am 标准源、 ^{40}K 标准源的优点是不需要进行放射性溶液的操作, 不需要制定标准曲线, 适用于批量样品的测定; 缺点是各类食品样品灰分化学成分有差异, 与同一标准源比较可能存在误差, 因此针对不同类别食品样品做放射性加标回收试验很有必要。

^{241}Am 标准源粉末、 ^{40}K 标准源粉末均具有吸湿性, 应在称量之前烘干, 烘干温度采用 ISO 9696—2007、ISO 9697—2008 推荐的 $(350 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。试验表明, 室内环境保存的 ^{241}Am 标准源粉末经 350°C 烘干 1 h 可失重 20% 左右; 经 105°C 烘干 2 h 可失重 14% 左右^[6]。

水分子对 α 射线等有吸收。硫酸钙(^{241}Am 标准粉末源的基质)在 163°C 以上才能失去全部结晶水, 因此, 为了最大限度地消除水分子对总放射性测定的影响, 标准源粉末及样品源粉末在测定盘铺好后应置于 $(180 \pm 10)^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干, 在此温度下, 氯化钾、碳酸盐类等均失去结晶水。

2.3 精密度试验

按本试验方法分别对奶粉 A、奶粉 B、海鱼 A 的总放射性进行测定, 于不同时间共测定 6 次, 精密度试验结果见表 1。

表 1 总 α 、总 β 放射性测定精密度结果($n=6$)

Table 1 Precision results of gross alpha and gross beta radioactivity measurement

测定对象	测定值/[Bq/kg(鲜重)]				平均值/[Bq/kg(鲜重)]			RSD/%
奶粉 A 总 α	4.41	4.06	4.40	5.77	3.30	4.15	4.35	18.5
奶粉 A 总 β	408	400	397	415	411	417	408	1.97
奶粉 B 总 α	2.60	2.79	2.71	1.97	1.85	2.92	2.47	18.2
奶粉 B 总 β	206	198	193	209	199	208	202	3.18
海鱼 A 总 α	1.14	1.16	1.42	0.873	0.896	1.16	1.11	18.2
海鱼 A 总 β	48.7	49.3	68.4	52.0	50.4	57.9	54.4	14.0

2.4 加标回收试验

分别以奶粉 A、海鱼 A 为本底, 每次加入一定量的 ^{241}Am 标准源粉末和 ^{40}K 标准源粉末, 将本底样品和加标样品同时按本试验方法处理并测定总 α 、总 β 放射性, 各重复试验 5 次, 总 α 放射性加标回收率在 82.7% ~ 101.8% 之间, 总 β 放射性加标回收率在 88.8% ~ 114.8% 之间, 结果见表 2。

2.5 质量控制

2.5.1 标准源粉末

^{241}Am α 标准源粉末比活度为 10.3 Bq/g, 相对扩展不确定度($K=2$)为 3.2%; ^{40}K β 标准源粉末比活度为 14.5 Bq/g, 相对扩展不确定度($K=2$)为 4.0%。

表 2 总 α 、总 β 放射性加标回收率结果($n=5, \%$)

Table 2 Results of standard addition recovery in gross alpha and gross beta radioactivity

测定对象	回收率					平均回收率	RSD
奶粉 A 总 α	101.8	88.0	95.0	92.1	90.6	93.5	5.65
奶粉 A 总 β	107.1	110.0	111.6	108.3	105.4	108.5	2.23
海鱼 A 总 α	84.5	87.9	82.7	99.2	90.1	88.9	7.26
海鱼 A 总 β	107.4	103.0	88.8	106.5	114.8	104.1	9.19

2.5.2 主要测定仪器检定

BH1216 III 型二路低本底 α 、 β 测定仪由上海市计量测试技术研究院检定合格, 在有效期内; 分析天平仪器由南通市计量所检定合格, 在有效期内。

2.5.3 实验室间比对

2014年10月,以本试验方法测定南通本地水产文蛤肉、银杏叶中的总 α 、总 β 放射性,并与江苏省疾病预防控制中心作实验室间比对试验,总 α 放射性结果偏差9.6%~12.3%,总 β 放射性结果偏差0.1%~0.4%,结果理想。

2.6 实际样品测定

日本福岛核事故发生至今,以本试验方法连续监测了南通市本地海产品鲳鱼、小黄鱼、金钩虾、梭子蟹、文蛤,本地种植茼蒿、青菜、萝卜、葡萄、小麦、稻米,本地产生鲜乳、本地猪肉、鸡肉,市售奶粉、市售包装类干果等食品,共计120份样品,食品中总 α 活度浓度范围为0.100~21.9 Bq/kg(鲜重),探测限在0.160~5.31 Bq/kg(鲜重);总 β 活度浓度范围为25.1~415 Bq/kg(鲜重),探测限在0.475~9.29 Bq/kg(鲜重)。上述总放射性监测结果报经江苏省疾病预防控制中心审核,未见异常,属合理范围。

3 小结

ISO 9696—2007、ISO 9697—2008 及 GB/T

5750.13—2006测定水中总 α 、总 β 放射性均是分别进行的,本试验建立了在满足一定测定准确度前提下同时测定食品中总 α 、总 β 放射性的方法,操作相对简便,适用于各级检测机构对食品总放射性的连续监测及批量食品样品的放射性初筛监测。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. 食品中放射性物质限制浓度标准: GB 14882—94 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [2] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中放射性物质检验 总则: GB 14883.1—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [3] 国际标准化组织. 水质 非盐水中总 α 活度测量 厚源法: ISO 9696—2007 [S]. 2007.
- [4] 国际标准化组织. 水质 非盐水中总 β 活度测量: ISO 9697—2008 [S]. 2008.
- [5] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 放射性指标: GB/T 5750.13—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [6] 顾俊, 叶清华. 比较测量法测定饮用水中总 α 总 β 放射性的方法优化[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(8): 2089.

实验技术与方法

流动注射法同时检测水中挥发酚和氰化物

张连群, 张文珠, 何纯定

(鹿城区疾病预防控制中心, 浙江 温州 325000)

摘要:目的 建立连续流动注射分析仪同时测定末梢水中挥发酚和氰化物的分析方法。方法 末梢水经过EDTA和抗坏血酸的混合溶液(20.0 g/L)预处理,用连续流动注射分析仪同时测定挥发酚和氰化物。结果 末梢水样品预处理的条件为50 ml水样中加入0.5 ml EDTA和抗坏血酸的混合溶液(20.0 g/L),加标回收率为90.0%~105.0%,相对标准偏差为0.39%~5.85%,挥发酚和氰化物的检出限分别为0.000 2和0.000 4 mg/L。结论 该方法精密度好,准确度高,符合分析质控要求。

关键词:流动注射法;挥发酚;氰化物;水;检测

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2018)01-0049-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2018.01.011

Study on the simultaneous determination of volatile phenol and cyanide in the tap water by flow injection analysis

ZHANG Lian-qun, ZHANG Wen-zhu, HE Chun-ding

(Lucheng District Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang Wenzhou 325000, China)

Abstract: Objective To establish a flow injection analysis method for simultaneous determination of volatile phenol and cyanide in tap water. **Methods** The tap water was pretreated by a mixed solution of EDTA and ascorbic acid (20.0 g/L), and

收稿日期:2017-12-11

作者简介:张连群 女 检验师 研究方向为理化检验 E-mail:1132593059@qq.com

通信作者:张文珠 女 副主任检验师 研究方向为理化检验 E-mail:958793233@qq.com