

## 牛奶中碘-131的分析方法

Analytical method for  $^{131}\text{I}$  in milk

## 1 主题内容与适用范围

本标准规定了牛奶样品中碘-131含量的分析方法。

本标准适用于牛奶样品中碘-131含量的分析,也适用于羊奶等样品中碘-131含量的分析。本方法 $\beta$ 放射性的探测下限为 $7 \times 10^{-3}$  Bq/L和测 $\gamma$ 放射性的探测下限为 $1 \times 10^{-2}$  Bq/L。对环境中的裂变核素 $^{99}\text{M}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ 和总裂片去污系数分别为 $5.2 \times 10^4$ 和 $1.3 \times 10^5$ 。

## 2 方法提要

牛奶样品中碘-131用强碱性阴离子交换树脂浓集。次氯酸钠解吸,四氯化碳萃取,亚硫酸氢钠还原。水反萃,制成碘化银沉淀源。用低本底 $\beta$ 测量装置或低本底 $\gamma$ 谱仪测量。

## 3 试剂和材料

所用试剂,除特别注明者外,均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

## 3.1 碘载体溶液:

## 3.1.1 配制

溶解13.070 g碘化钾于蒸馏水中,转入1 L容量瓶内,加少许无水碳酸钠,稀释至刻度。碘的浓度为10 mg/mL。

## 3.1.2 标定

在6个100 mL烧杯中,用移液管分别吸取5 mL碘载体溶液(3.1.1),加50 mL蒸馏水,搅拌下滴加浓硝酸。溶液呈金黄色,加10 mL硝酸银溶液(3.8)。加热至微沸,冷却后,用G4玻璃砂坩埚抽滤。依次用5 mL水和5 mL无水乙醇各洗三次。在烘箱内110°C烘干、冷却后称重。计算碘的浓度。

3.2 碘-131参考溶液:核纯;

3.3 次氯酸钠( $\text{NaClO}$ ):活性氯含量5.2%以上;

3.4 四氯化碳( $\text{CCl}_4$ ):99.5%;

3.5 盐酸羟胺溶液: $c(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = 3 \text{ mol/L}$ ;

3.6 硝酸( $\text{HNO}_3$ ): $\rho = 1.40 \text{ g/mL}$ ;

3.7 硝酸溶液( $\text{HNO}_3$ ):1+1(V/V);

3.8 硝酸银溶液( $\text{AgNO}_3$ ):1%(m/m);

3.9 亚硫酸氢钠溶液( $\text{NaHSO}_3$ ):5%(m/m);

3.10 氢氧化钠溶液( $\text{NaOH}$ ):5%(m/m);

3.11 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ ;

3.12 甲醛( $\text{CH}_2\text{O}$ ):37%;

3.13 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ ;

### 3.14 离子交换树脂:

#### 3.14.1 树脂型号

201×7 Cl<sup>-</sup>型阴离子交换树脂 20~50 目;

251×8 Cl<sup>-</sup>型阴离子交换树脂 20~50 目。

#### 3.14.2 树脂处理

将新树脂于蒸馏水中浸泡 2 h,洗涤并除去漂浮在水面的树脂。用氢氧化钠溶液(3.10)浸泡 16 h,弃氢氧化钠溶液。蒸馏水洗涤树脂至中性。再用盐酸溶液(3.11)浸泡 2 h 后,弃盐酸溶液,树脂转为 Cl<sup>-</sup>型。用蒸馏水洗至中性。

## 4 仪器和设备

4.1 低本底 β 测量装置:对铯-137 平面源测量 100 min,置信度为 95%时,最小探测限为 0.05 Bq;

4.2 低本底 γ 谱仪或 γ 测量装置:对单一的铯-137 薄源测量 1 000 min,置信度为 95%时,最小探测限为 0.1 Bq;

4.3 电动搅拌器;

4.4 玻璃解吸柱:见附录 A(补充件)中图 A1;

4.5 分析天平:感量 0.1 mg;

4.6 高频热合机;

4.7 玻璃可拆式漏斗:见附录 A(补充件)中图 A2;

4.8 不锈钢压源模具:见附录 A(补充件)中图 A3;

4.9 封源铜圈:见附录 A(补充件)中图 A4。

## 5 取样

按国家关于《环境辐射监测中生物采样的基本规定(HB)》执行。

## 6 分析步骤

### 6.1 吸附

将牛奶样品搅拌均匀,每份试样 4 L,装入 5 L 烧杯中。加入 30 mg 碘载体溶液(3.1),用电动搅拌器(4.3)搅拌 15 min。加入 30 mL 阴离子交换树脂(3.14.2),搅拌 30 min,静置 5 min,将牛奶转移到另一个 5 L 烧杯中,再加入 30 mL 阴离子交换树脂(3.14.2),重复以上步骤。将树脂合并于 150 mL 烧杯中,用蒸馏水漂洗树脂中残余牛奶。

### 6.2 硝酸处理

向装有树脂的烧杯中,加入硝酸溶液(3.7)40 mL,在沸水浴中煮沸 1 h(不时搅拌)。冷却至室温,把树脂转入玻璃解吸柱(4.4)内,弃酸液。加入 50 mL 蒸馏水洗涤树脂,弃洗液。

### 6.3 解吸

向玻璃解吸柱(4.4)内加入 30 mL 次氯酸钠(3.3),用电动搅拌器(4.3)搅拌 30 min。将解吸液收集到 500 mL 分液漏斗中,重复上次解吸程序。再用 15 mL 次氯酸钠(3.3)和 15 mL 蒸馏水搅拌解吸 20 min。合并三次解吸液。用 40 mL 蒸馏水分两次洗涤,每次搅拌 3~5 min,将洗液与解吸液合并。

### 6.4 萃取

向解吸液中加入四氯化碳 30 mL(3.4),加 8 mL 盐酸羟胺溶液(3.5)。搅拌下加硝酸(3.6)调水相酸度,调 pH 值为 1,振荡 2 min(注意放气),静置。把四氯化碳转入 250 mL 分液漏斗中,再重复萃取两次。每次用四氯化碳(3.4)15 mL,合并有机相,弃水相,将有机相转入另一个分液漏斗中。

### 6.5 水洗

用等体积蒸馏水洗有机相。振荡 2 min,静置分相。将有机相转入另一个分液漏斗中。

## 6.6 反萃

在有机相中加等体积蒸馏水,加 8 滴亚硫酸氢钠溶液(3.9)。振荡 2 min(注意放气),紫色消退,静置分相,弃有机相。水相转入 100 mL 烧杯中。

## 6.7 沉淀

将上述烧杯加热至微沸,除净剩余的四氯化碳。冷却后,在搅拌下滴加硝酸(3.6),当溶液呈金黄色时,立即加入 7 mL 硝酸银溶液(3.8)。加热至微沸,冷却至室温。

## 6.8 制源

将碘化银沉淀转入垫有已恒重滤纸的玻璃可拆式漏斗中(4.7)抽滤。用蒸馏水和乙醇各洗三次。取下载有沉淀的滤纸,放上不锈钢压源模具(4.8),置烘箱中 110℃ 烘干 15 min。在干燥器中冷却后称重。计算化学产额。

## 6.9 封源

将沉淀源夹在两层质量厚度为 3 mg/cm<sup>2</sup> 的塑料膜中间,放好封源铜圈(4.9),将高频热合机(4.6)的刀压在封源铜圈上(4.9),加热 5 s,粘牢后取下样品源。剪齐外缘,待测。

## 6.10 测量和计算

### 6.10.1 β 测量

#### 6.10.1.1 绘制自吸收曲线

取 0.1 mL 适当活度的碘-131 参考溶液(3.2),滴在不锈钢盘内。加 1 滴碱溶液(3.13),使其慢慢烘干,制成与样品测定条件一致的薄源。在低本底 β 测量装置上(4.1)测量,放射性活度为  $I_0$ 。

取 6 个 100 mL 的烧杯,分别加入 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mL 碘载体溶液(3.1.1)。各加入 0.1 mL 碘-131 参考溶液(3.2),按 6.7~6.9 操作制源。将薄源和制备的 6 个沉淀源,同时在低本底 β 测量装置上测定放射性活度。各源的放射性活度经化学产额校正为  $I$ ,以  $I_0$  为标准,求出不同厚度的碘化银沉淀源的自吸收系数  $E$ 。然后,以自吸收系数为纵坐标,以碘化银沉淀源质量厚度为横坐标,在方格坐标纸上绘制自吸收曲线。

#### 6.10.1.2 仪器探测效率

用已知准确活度的铯-137 参考溶液制备薄源用于测定 β 探测效率。

#### 6.10.1.3 计算

用式(1)计算试样中碘-137 放射性浓度。

$$A_{\beta} = \frac{n_c - n_b}{\eta_{\beta} \cdot E \cdot Y \cdot V \cdot e^{-\lambda t}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $A_{\beta}$ ——<sup>131</sup>I 放射性浓度, Bq/L;

$n_c$ ——试样测得的计数率, 计数/s;

$n_b$ ——试样空白本底计数率, 计数/s;

$\eta_{\beta}$ ——β 探测效率;

$E$ ——<sup>131</sup>I 的自吸收系数;

$Y$ ——化学产额;

$V$ ——所测试样的体积, L;

$t$ ——采样到测量的时间间隔;

$\lambda$ ——<sup>131</sup>I 的衰变常数。

### 6.10.2 γ 测量

用低本底 γ 谱仪(4.2)测量 0.364 MeV 全能峰的计数率。

牛奶中碘-131 放射性浓度按式(2)计算:

$$A_{\gamma} = \frac{n_c - n_b}{\eta_{\gamma} \cdot Y \cdot V \cdot K \cdot e^{-\lambda t}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中： $A_{\gamma}$ —— $^{131}\text{I}$  放射性浓度，Bq/L；

$n_c$ ——0.364 MeV 全能峰的计数率，计数/s；

$n_b$ ——0.364 MeV 全能峰相应的本底计数率，计数/s；

$\eta_{\gamma}$ ——谱仪对 0.364 MeV 左右( $\phi 20$  平面薄膜源)全能峰的探测效率；

$K$ ——0.364 MeV 全能峰的分之比。

### 6.11 空白试验

每当更换试剂时，必须进行空白试样试验，样品数不少于 6 个。取未污染的牛奶样 4 L 于 5 L 烧杯中，按分析步骤 6.1~6.9 操作。并计算空白试样的平均计数率和标准偏差。

## 7 精密度

本精密度数据是在 1989 年 4~10 月，由三家实验室对 4 个水平的试样所做的实验确定的。每个实验室对 4 个水平各做 4 个平行测试样品。

精密度测试结果

Bq

水平 <sup>1)</sup>	I	II	III
平均值 $m$	6.14	52.10	112.44
重复性 $r$	0.87	5.91	5.96
再现性 $R$	1.51	23.90	35.31

注：1) 本底水平原始测试数据结果小于探测限，不再列表。

附录 A  
设备图  
(补充件)

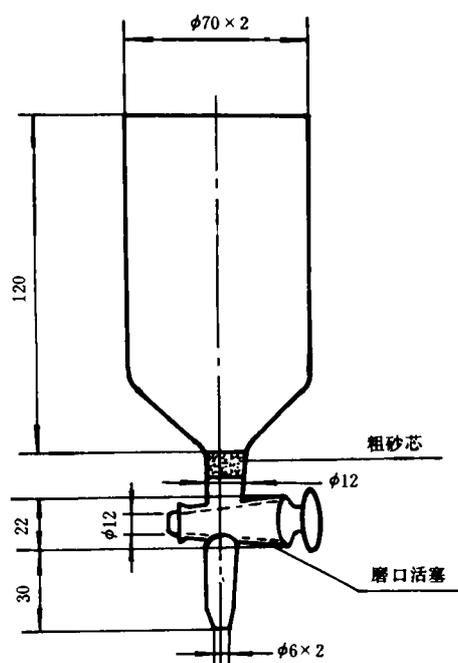


图 A1 玻璃解吸柱

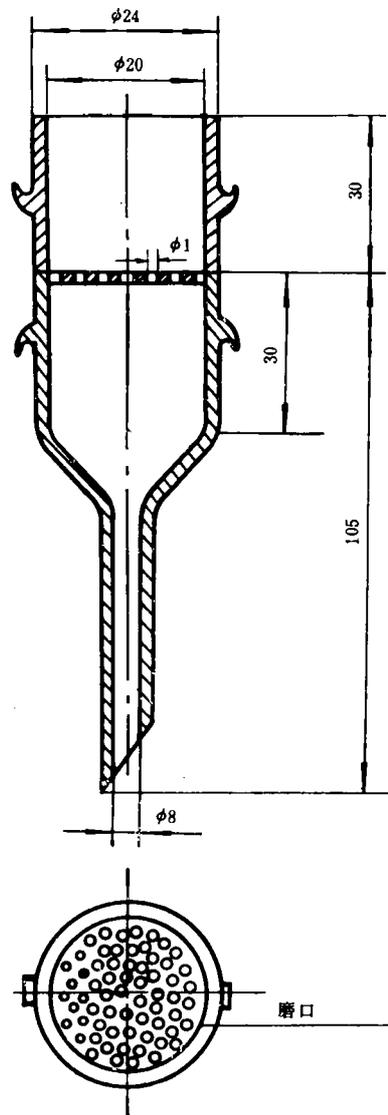


图 A2 玻璃可拆式漏斗

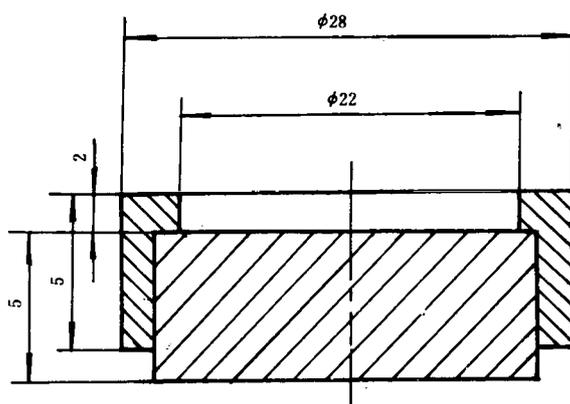


图 A3 不锈钢压源模具

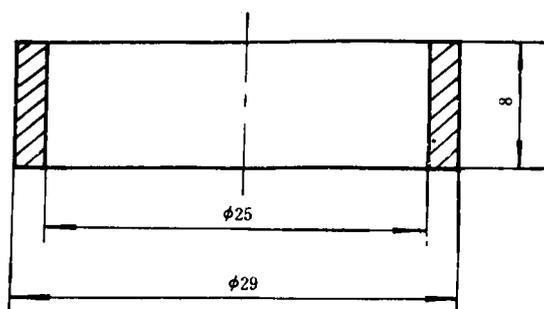


图 A4 封源铜圈

**附录 B**  
**正确使用标准的说明**  
 (参考件)

- B1** 牛奶鲜样应立即分析。如需放置时,要在牛奶中加 37% 甲醛(3.12)防腐(5 mL/L)。
- B2** 若使用容易解吸的树脂,可以省去分析步骤中的 6.2。
- B3** 本标准分析流程中用次氯酸钠溶液解吸。解吸与温度有关,适宜温度在 10~32℃。次氯酸钠在 35℃ 将分解失效。
- B4** 本标准所采用次氯酸钠化学试剂必须在低温下保存。
- B5** 按式(B1)决定样品测量的时间  $t_c$ 。

$$t_c = \frac{N_c + \sqrt{N_c \cdot N_b}}{N^2 \cdot S^2} \dots\dots\dots (B1)$$

式中:  $t_c$ ——样品计数时间, min;  
 $N_c$ ——样品源加本底的计数率, 计数/min;  
 $N_b$ ——本底计数率, 计数/min;  
 $N$ ——样品源净计数率, 计数/min;

$S$ ——预定的相对标准偏差。

**B6** 碘化银源必须用塑料膜封源,膜的质量厚度为  $3 \text{ mg/cm}^2$ 。膜的本底在仪器涨落范围内。

**B7** 如果没有高频热合机的条件,可将沉淀源夹在塑料膜内,盖上一层黄蜡绸,用  $5 \text{ W}$  电烙铁沿沉淀源周围画一圈封合,剪齐外缘,待测。

**B8** 关于用铯-137 薄源代替碘-131 源测定  $\beta$  探测效率的问题。按铯-137 $\beta$  衰变的分之比,加权以后的  $\beta$  粒子平均最大能量值为  $0.547 \text{ MeV}$ ,碘-131 $\beta$  粒子平均最大能量值为  $0.576 \text{ MeV}$ ,二者相对偏差为  $4.9\%$ 。由此引起探测效率(包括空气层自吸收、反散射等)偏差在实验误差范围之内,因此用铯-137 薄源刻度  $\beta$  探测效率是可行的。

---

#### 附加说明:

本标准由国家环境保护局和中国核工业总公司提出。

本标准由中国原子能科学研究院负责起草。

本标准主要起草人杜秀领、胡征兰。