

燃烧制样法测定牛奶中的氚

赵克俭 马 斌

(中国科学院生物物理研究所)

本文用燃烧法研究了牛奶中氚的测量方法,使用自制的简单石英燃烧装置和 HR-1 型蜂窝状燃烧催化剂。用低本底液体闪烁仪进行测量。以水和氚放射性回收率验证该燃烧器的性能。牛奶中水回收率为 $98.6 \pm 1.5\%$ 。氚水和有机氚的回收率相一致,都在 97% 左右。

关键词: 牛奶 氚 燃烧法制样

一、前 言

环境中以 HTO 形式存在的氚可随着水的循环转移,使自然界水中含有一定量的氚。食物链的各个阶段都可能有氚存在。有资料报道,70年代美国发生三次氚大释放事故后,环境中泥土和植物中所含的氚量出人意外地高。可以说,氚在自然循环中有它自己的行为,所以只测量水中的氚还不能说明环境被氚污染的情况,因而还要测定一些代表性的生物样品。但除了水中氚的分析测定较为简单之外,其它都需要有较复杂的设备和方法,要求有较高灵敏度的测量仪器。对于自然样品来说,含氚量都很低,而且由于氚射线能量很低,所以一般都采用低本底液体闪烁法来测量。

液闪测量中的样品种类繁多,如何制样是测量技术的重要一环。生物样品多种多样,有的难溶或不溶于闪烁液。现虽有各种溶剂出现,也不能完全解决这一问题。而且不同成分可能有不同颜色,可能会引起不同程度的淬灭;又由于各种原因,会产生不同程度的化学发光和磷光。

燃烧法是常用的制样技术。不管生物样品差异多大,凡是含氚的化合物,燃烧后就有氚水产生。收集这种简单的最终产物,在其它测量条件相同的情况下,不同样品的测量结果很易比较。由于这些特点,燃烧制样技术始终被人们所重视。关于氚的测量方法已有专门报道^[1]。燃烧法技术装备种类也不少^[2,3],但适用牛奶这种特殊样品的设备尚不多。陈炳如^[4]介绍了一种样品处理装置用于蜂蜜中氚的测定,得到了满意的结果。本工作在该仪器的基础上作了某些改进,并对牛奶中氚的测定进行了研究。

二、燃烧设备和制样测定方法

1. 燃烧设备

图1为石英燃烧器和电热炉的示意图。燃烧室暴露在外,可以随时观察牛奶进样和燃烧情况,它同时也用于贮放牛奶燃烧后的无机盐灰分。通氮的目的除了使燃烧室内氧气稀释、使燃烧缓慢之外,还可使进样管冷却、推促牛奶进入燃烧室、使进样畅通,否则会因牛奶在进样管中结渣而堵塞。以碱式滴定管加料,可以防止因高温使管内压力增加而使燃烧气外逸所造成的损失。

电热炉由两层耐火材料组成,电热丝缠绕在内层管上,外边为一绝缘耐火材料套,起保

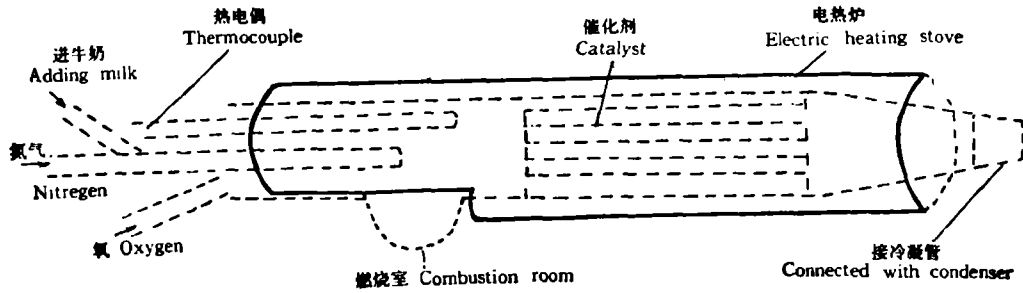


图1 石英燃烧器和电炉

Fig. 1 Quartz combustion apparatus and electric heating stove

温和安全作用。我们选用的蜂窝状燃烧催化剂型号为 HR-1 和 HP-1。HP-1 起燃温度较低。两种材料都能达到催化燃烧完全的目的。在燃烧室内放的氧化铜也起一定的催化作用，在实验过程中明显地看出，当加入氧化铜后，牛奶燃烧时所形成的微炭粒数目明显降低。

2. 燃烧步骤

准确称取一定量的牛奶，按图将燃烧器装好，放入燃烧催化剂，将 5g 氧化铜放在燃烧室内，通氧、通氮，每分钟流量约 1L。开启电炉开关，通电升温，当温度升至 600—650℃ 时开始进牛奶样品。燃烧室下边可用酒精灯或煤气灯加热，视氧化燃烧情况，50ml 牛奶样品在 60—90min 燃烧完毕。再继续加热 3—5min，使残渣充分燃烧。

燃烧完毕，取下连接于冷凝管的接水器，向其中加固体高锰酸钾，一直到紫色不退为止。然后再加一些过量。放置几小时后进行蒸馏。以 8.0ml 蒸馏液加 12.0ml 闪烁液，在低本底液闪仪上测量。

三、结果和讨论

1. 牛奶中水分的回收率

牛奶中的氚经过燃烧制样后以水的状态存在，所以必须求出水的回收率。我们用直接蒸干法将牛奶中水分除去，经多次实验结果，求出北京市售牛奶含水量为 88.3%。用燃烧法对同样牛奶进行实验，十次实验结果平均为 87.1%。两种方法所得结果基本一致。若以直接蒸干法为标准，由于通过实验流程，燃烧法少回收水分 1.2%。这个系数在结果运算时应予考虑。

2. 氚放射性强度的回收

牛奶中的氚大部分以自由水状态存在，它和加入的氚水在催化燃烧时的行为应该是一致的。然而它与牛奶固体有机物氚的行为可能有差异，所以必须用有机标记化合物作催化燃烧实验。我们认为，常用的正十六烷在此燃烧实验中是不合宜的，因为它与水不互溶。它瞬间很集中地进入燃烧器燃烧，会造成燃烧催化不完全。这样，它与几十毫升牛奶的整体行迹就有显著差异。我们除了用氚水作示踪回收率实验外，还用 ^3H 标记在甲基上的胸腺嘧啶作示踪剂进行回收率实验。胸腺嘧啶能溶于水，能均匀地与牛奶一起进入燃烧器燃烧，可以表征牛奶有机物组分上 ^3H 的行为。虽说它不能作为标准使用，但完全可以作定量回收率实验示踪剂。实验的方法是将一定量的氚水或标记的胸腺嘧啶加入到牛奶中，然后进行燃烧等整个流程的实验。表 1 和表 2 是氚水和胸腺嘧啶放射性回收率的实验结果。两种示踪剂实验表明回收率非常近似。因可以说，此燃烧法不但能使牛奶中自由水的氚转化成氚水，而且也能使

有机物上的氚转化为氚水, 且转化率一致。

表1 氚水放射性回收率

Table 1 Radioactivity recovery rate of tritium

序号 No.	加入强度 (cpm) Radioactivity of added ^3H	回收强度 (cpm) Recovery of ^3H	回收率 (%) Recovery rate of ^3H
1	1400	1400	100
2	2800	2686	95.9
3	4200	4121	98.1
4	5600	5230	93.4
5	1400	1379	98.5
6	2800	2642	94.4
7	4200	4035	96.1
平均 Average			96.6 $\pm$ 2.4

表2 标记的胸腺嘧啶放射性回收率

Table 2 Radioactivity recovery rate of thymine labelled with tritium

序号 No.	加入强度 (cpm) Radioactivity of added ^3H	回收强度 (cpm) Recovery of ^3H	回收率 (%) Recovery rate
1	13187	12512	94.9
2	13187	13466	100
3	13187	13069	99.1
4	13187	12761	96.3
平均 Average			97.0 $\pm$ 2.3

表3 不同浓度牛奶中氚的回收

Table 3 Tritium recovery rate in milk with different concentrations

牛奶浓度 Concentration of milk	加入 ^3H 强度 (cpm) Radioactivity of added ^3H	回收强度 (cpm) Recovery of ^3H	回收率 (%) Recovery rate of ^3H
市售牛奶 Commercial milk	746	742	99.4
加水牛奶 (W/W=9/1) Commercial milk mixed with water	746	724	97.3
加水牛奶 (W/W=8/2) Commercial milk mixed with water	746	706	94.6

3. 不同浓度牛奶对放射性回收的影响

在直接乳化制样液闪实验中^[5], 我们发现牛奶浓度对测量有很大影响。为此, 我们将牛奶加以不同量的水进行放射性回收和测量实验。表3是实验结果。可以看出, 从市售原奶到原奶中加入20%水量都不明显影响水和放射性的回收率。因而可以说, 这种燃烧法对任何浓度的牛奶都适合。

4. 蒸馏液蒸出顺序对组分的影响

在同位素示踪实验中应该考虑蒸馏液先后组分有无差别的问题, 因为在很多实验中, 不可能将全部实验材料都拿去进行测量, 只能取一部分进行制样或测量。在我们的燃烧实验中, 一般牛奶用量为 $\sim 50\text{g}$, 得水 $>40\text{g}$ 。在一般蒸馏条件下, 不可能全部蒸出, 而只能蒸出一部分供测量。在蒸馏时, 按顺序每次接蒸馏液10ml, 然后测量各自的强度, 测量结果示于图2。由图2可看出, 交换是均匀的, 任何一个阶段的蒸馏液都具有代表性。

利用本燃烧法对北京市售牛奶中的氚进行两次采样分析测定, 其氚含量为 $(5.9 \pm 0.6)\text{Bq/kg}$ 。

四、结 语

牛奶是一种既含多种有机物又含有很多金属盐的特殊胶体溶液。天然牛奶中氚含量很低, 容易受其它因素干扰。燃烧法则使多种复杂生物样品转化为氚水来测量, 是一种较为通用的

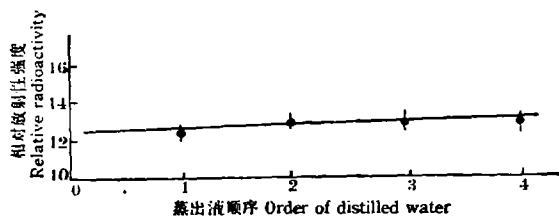


图2 不同顺序蒸馏液中氚的相对放射性活度
Fig. 2 Relative radioactivity of tritium in different distilled water

方法。本燃烧装置不但能用于牛奶,而且也适用于其它任何液体有机物中氚的制样测量,且回收率和重复性都很好。

参 考 文 献

- [1] Tritium measurement techniques, NCRP Report, No. 47, 1976.
- [2] 朱家龙等,核技术,(1986),2:25.
- [3] 江丕栋等译,液闪测量制样技术,原子能出版社,北京,1988年,第77页。
- [4] 陈炳如等,辐射防护,9(1989),3:223.
- [5] 马 斌等,辐射防护,(待发表)

Measurement of tritium in milk by the combustion sample preparation method

Zhao Kejian Ma Bin

(Institute of Biophysics, Academia Sinica)

Abstract

The measurement of tritium in milk by means of the combustion sample preparation is described. The sample was prepared in a simple quartz combustion apparatus and Model HR-1 honeycomb combustion catalyst was used. ^3H was measured in a low-background liquid scintillation counter. The efficiency of the combustion apparatus was evaluated by recoveries of water and tritium. The recovery of water from milk was about 98.6% while the recovery of tritium from water or organism was equal to about 97%.

Keywords: Milk Tritium Combustion sample preparation

(1990年4月23收到)