

TCVN 8969:2011

Xuất bản lần 1

**SỮA – XÁC ĐỊNH IOT-131 BẰNG
PHƯƠNG PHÁP TÁCH HOÁ HỌC PHÓNG XẠ**

Milk – Determination of iodine-131 by radiochemical separation method

HÀ NỘI – 2011

Lời nói đầu

TCVN 8969:2011 được xây dựng dựa theo AOAC 2000.04 *Iodine-131 in milk. Radiochemical separation method*;

TCVN 8969:2011 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC/F13 *Phương pháp phân tích và lấy mẫu* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Sữa – Xác định iot-131 bằng phương pháp tách hoá học phóng xạ

Milk – Determination of iodine-131 by radiochemical separation method

CẢNH BÁO Khi áp dụng tiêu chuẩn này có thể cần phải sử dụng các vật liệu, thiết bị và các thao tác nguy hiểm. Tiêu chuẩn này không đề cập đến các vấn đề an toàn khi sử dụng chúng. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải tự thiết lập các thao tác an toàn thích hợp và xác định khả năng áp dụng các giới hạn quy định trước khi sử dụng tiêu chuẩn.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định iot-131 trong sữa ở các mức từ 0,1 Bq/l đến 0,3 Bq/l.

Tham khảo Phụ lục A về kết quả thử liên phòng thử nghiệm.

2 Nguyên tắc

Phân mẫu thử được xử lý bằng natri bisulfit (NaHSO_3) để chuyển tất cả iot về dạng oxi hóa là iodua (I^-). Iodua được tách và làm giàu trên cột trao đổi ion. Iodua được oxi hóa trên cột thành iodat bằng dung dịch natri hypoclorit (NaOCl) và được rửa giải bằng dung dịch này. Natri hypoclorit bị phân hủy và iodat được khử bằng dung dịch hydroxylamin hydroclorua về iot nguyên tố và được chiết bằng cacbon tetraclorea (CCl_4). Iot được khử lại thành iodua và được giải chiết vào dung dịch nước bằng dung dịch natri bisulfit. Iodua được kết tủa dưới dạng paladi iodua (PdI_2) và độ thu hồi của chất mang được xác định bằng phương pháp khối lượng. Iot-131 trong chất mang được đếm bằng bộ trùng phùng gamma-beta hoặc bằng bộ đếm beta phòng thấp.

3 Thuốc thử

Chỉ sử dụng thuốc thử loại tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước đã khử khoáng hoặc nước có độ tinh khiết tương đương, trừ khi có quy định khác.

TCVN 8969:2011

3.1 Nhựa trao đổi anion, dạng clorua, cỡ từ 50 mesh đến 100 mesh. Chuẩn bị dưới dạng hồ nhão trong nước.

3.2 Cacbon tetracolorua (CCl_4).

3.3 Dung dịch axit clohydric (HCl)

3.3.1 Dung dịch axit clohydric, 6 M

Pha loãng 50 ml axit clohydric đặc (nồng độ 12 M) bằng nước đến 100 ml.

3.3.2 Dung dịch axit clohydric, 3 M

Pha loãng 25 ml axit clohydric đặc (nồng độ 12 M) bằng nước đến 100 ml.

3.3.3 Dung dịch axit clohydric, 1 M

Pha loãng 8,3 ml axit clohydric đặc (nồng độ 12 M) bằng nước đến 100 ml.

3.4 Dung dịch axit nitric (HNO_3), đặc, 15,8 M.

3.5 Dung dịch hydroxylamin hydroclorua ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$), 1 M

Hòa tan 69,49 g hydroxylamin hydroclorua trong nước và thêm nước đến 1 lít.

3.6 Chất mang iot, 20 mg l/ml

Hòa tan 2,62 g kali iodua (KI) trong 100 ml nước.

3.7 Dung dịch paladi clorua (PdCl_2)

Hòa tan 3,3 g paladi clorua trong 100 ml dung dịch axit clohydric 6 M (3.3.1).

3.8 Dung dịch natri bisulfit

3.8.1 Dung dịch natri bisulfit, 0,1 M

Hòa tan 1,04 g natri bisulfit trong nước và thêm nước đến 100 ml.

3.8.2 Dung dịch natri bisulfit, 1 M

Hòa tan 10,4 g natri bisulfit trong nước và thêm nước đến 100 ml.

3.9 Dung dịch natri clorua, 2 M

Hòa tan 117 g natri clorua trong nước và thêm nước đến 1 lít.

3.10 Dung dịch natri hydroxit**3.10.1 Dung dịch natri hydroxit, 10 %**

Hòa tan 100 g NaOH trong nước và thêm nước đến 1 lít.

3.10.2 Dung dịch natri hydroxit, 50 %

Hòa tan 500 g NaOH trong 500 ml nước.

3.11 Dung dịch natri hypoclorit (NaOCl), 5 %.**3.12 Dung dịch chuẩn iod-131, 0,1 μ Ci**

Pha loãng thể tích yêu cầu của chất chuẩn đến 100 ml bằng dung dịch natri bisulfite 0,1 M (3.8.1). Bảo quản dung dịch chuẩn trong vật chứa thủy tinh không quá 30 ngày.

3.13 Dung dịch rửa hydroxylamin hydroclorua

Thêm 20 ml axit nitric đặc (3.4) và 100 ml nước vào 20 ml hydroxylamin hydroclorua 1 M (3.5). Chuẩn bị mới dung dịch trong ngày sử dụng.

4 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ của phòng thử nghiệm thông thường và các thiết bị, dụng cụ sau đây:

4.1 Bình hút, dung tích 2 lít và 4 lít, có ống nối cao su và kẹp.

4.2 Máy đo pH, có các điện cực dài ít nhất 10 cm.

4.3 Ống sắc ký, dài 150 mm, đường kính trong 20 mm, có khớp nối đầu vào, các đĩa lọc và khóa.

4.4 Bình chứa, bằng thủy tinh, dung tích 500 ml.

4.5 Đĩa teflon đục lỗ, có hai vòng tròn.

4.6 Khớp nối bằng chất dẻo.

4.7 Giá đỡ bộ lọc, đường kính bộ lọc 25 mm.

4.8 Giấy lọc, đường kính 24 mm, không tro, lọc nhanh. Bảo quản trong bình hút ẩm với silica gel.

4.9 Bộ lọc bằng sợi thủy tinh, đường kính 42,5 mm.

4.10 Phễu Buchner, đường kính 42,5 mm.

4.11 Phễu chiết, dung tích 125 ml và 250 ml.

4.12 Máy lắc, dùng cho phễu chiết (4.11).

4.13 Màng chất dẻo, ví dụ polyeste ¹⁾.

4.14 Cuộn băng dán polyeste, rộng 38,1 mm.

4.15 Bộ đếm, bộ đếm beta phóng thấp có phóng nhỏ hơn 1,0 số đếm trên phút (min^{-1}) hoặc bộ đếm trùng phùng gamma-beta; detector NaI hoặc germani được gắn với máy phân tích đa kênh tiếp nối với ống quang điện để phát hiện tia beta ²⁾.

4.16 Mặt kính đồng hồ, có gân, đường kính 125 mm.

4.17 Tủ sấy chân không.

4.18 Bình hút ẩm.

4.19 Chai chứa, chai polypropylen có nắp đậy, dung tích 1 lít.

4.20 Cốc có mỏ, dung tích 100 ml và 250 ml.

5 Lấy mẫu

Mẫu gửi đến phòng thử nghiệm phải đúng là mẫu đại diện. Mẫu không bị hư hỏng hoặc thay đổi trong suốt quá trình vận chuyển hoặc bảo quản.

Việc lấy mẫu không được quy định trong tiêu chuẩn này, nên lấy mẫu theo TCVN 6400 (ISO 707) *Sữa và sản phẩm sữa – Lấy mẫu* [2].

6 Chuẩn bị mẫu thử

Chuyển khoảng từ 100 ml đến 500 ml sữa vào chai bằng chất dẻo (4.19). Nếu mẫu không chứa chất bảo quản thì cứ 100 ml sữa thêm 1 g natri bisulfít và trộn cho đến khi hòa tan. Ghi nhãn mẫu bằng số hiệu nhận biết và tiến hành xác định iot bền, hoặc bảo quản trong tủ lạnh (từ 2 °C đến 8 °C) cho đến khi phân tích.

¹⁾ Có thể sử dụng sản phẩm Mylar® của E.I. du Pont de Nemours & Co., 1007 Market St, Wilmington, DE 19898-0001, Hoa Kỳ. Thông tin này được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn và tiêu chuẩn này không ấn định phải sử dụng sản phẩm nêu trên.

²⁾ Có thể sử dụng sản phẩm của Canberra Industries, 800 Research Parkway, Meriden, CT 06450, Hoa Kỳ; EG&G Nuclear Instruments, Midland Rd, PO Box 895, Oak Ridge, TN 37831-0895, Hoa Kỳ; Protean Instrument Corp., PO Box 1008, Lenoir City, TN 37771, Hoa Kỳ; Gamma Products, Inc., 7730 W 114th Place, Palos Hills, IL 60465, Hoa Kỳ. Thông tin này được đưa ra nhằm tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn và tiêu chuẩn này không ấn định phải sử dụng sản phẩm của các nhà cung cấp nêu trên.

Thêm 1,0 ml chất mang iot (3.6) vào bình hút dung tích 2 lít hoặc 4 lít (4.1), sau đó thêm một lượng mẫu thử đã biết. Chính pH (dùng máy đo hoặc giấy thử) đến khoảng pH từ 6,5 đến 7,5 bằng dung dịch natri hydroxit 50 % (3.10.2), dùng que khuấy để khuấy liên tục.

7 Cách tiến hành

7.1 Làm sạch bằng trao đổi ion

Lắp ráp cột trao đổi ion (4.3). Rót hồ nhão nhựa trao đổi anion vào cột cho đến khi thể tích lắng xuống là 20 ml (65 mm trên đĩa cột). Rửa nhựa vài lần bằng nước, để khoảng 5 cm nước ngập trên nhựa.

Đặt đĩa Teflon đục lỗ (4.5) lên đỉnh cột, phía trên nhựa trao đổi anion. Thêm đoạn cột thứ hai dài 150 mm phía trên đĩa Teflon và đặt bóng thủy tinh lên trên đĩa Teflon trên đỉnh cột thứ hai. Đậy đỉnh cột bằng khớp nối (4.6).

Đặt bình hút (4.1) chứa dung dịch thử lên trên các cột. Gắn ống trên bình vào với khớp nối đầu vào. Mở tất cả các kẹp và van và chỉnh tốc độ dòng đến 20 ml/min.

Khóa dòng chảy của sữa qua nhựa khi cream đã tách bắt đầu chảy vào đỉnh cột. Loại bỏ dịch rửa chảy qua cột. Loại bỏ cream.

CHÚ THÍCH Cream có thể được loại bỏ như chất thải khác không chứa phóng xạ.

Tháo cột trên rồi tháo bình hút. Đặt bình chứa dung tích 500 ml (4.4) lên trên cột dưới. Đầu tiên rửa cột bằng 200 ml nước ở nhiệt độ phòng (từ 22 °C đến 24 °C), sau đó rửa bằng 500 ml nước gần sôi (khoảng 99 °C), rửa cả hai lần với tốc độ 20 ml/min.

Rửa cột bằng 100 ml dung dịch muối natri clorua 2 M (3.9) tốc độ 20 ml/min. Loại bỏ tất cả nước rửa.

7.2 Chiết

Rửa giải cột bằng 50 ml dung dịch NaOCl 5 % tốc độ 2 ml/min. Thu lấy dịch rửa giải vào cốc có mô dung tích 250 ml (4.20). Nếu dịch rửa giải không trong thì lọc qua bộ lọc bóng thủy tinh (3.9), sử dụng ống hút sau đó chuyển dịch rửa giải vào cốc có mô dung tích 250 ml. Đặt que khuấy vào cốc có mô và đặt cốc có mô trên máy khuấy, để trong tủ hút. Thêm từ từ một lượng vừa đủ HNO₃ đặc (3.4) (khoảng 10 ml) để dịch rửa giải có nồng độ axit khoảng từ 2 M đến 3 M. Khuấy mạnh dung dịch, đặt trong tủ hút khoảng 5 min đến hết khí clo.

Chuyển dung dịch sang phễu chiết dung tích 250 ml (4.11) và cứ 50 ml dịch rửa giải được sử dụng thì thêm 10 ml dung dịch hydroxylamin hydroclorua 1 M (3.5) (ví dụ: nếu tổng thể tích của dịch rửa giải và axit nitric là 75 ml thì thêm 15 ml hydroxylamin hydroclorua). Thêm từ 50 ml đến 60 ml cacbon tetraclorua (3.2) và chiết iot vào pha hữu cơ bằng cách lắc 2 min. Tháo pha hữu cơ (pha phía dưới)

vào phễu chiết khác. Thêm 25 ml cacbon tetraclorea (3.2) và 5 ml dung dịch hydroxylamin hydroclorua 1 M vào phễu chiết thứ nhất và lắc tiếp 2 min. Gộp các pha hữu cơ vào phễu chiết thứ hai.

Thêm 20 ml dung dịch rửa hydroxylamin hydroclorua (3.13) vào phễu chiết chứa cacbon tetraclorea và lắc 2 min. Để cho tách pha và chuyển cacbon tetraclorea (pha phía dưới) vào phễu chiết sạch. Loại bỏ dung dịch rửa.

Thêm 25 ml nước và 10 giọt natri bisulfít 1 M (3.8.2) vào phễu chiết có chứa cacbon tetraclorea và lắc phễu 2 min. Loại bỏ pha hữu cơ phía dưới. Tháo pha nước phía trên vào cốc có mỏ dung tích 100 ml (4.20).

7.3 Kết tủa paladi iodua

Cho 10 ml dung dịch axit clohydric 3 M (3.3.2) vào pha nước đựng trong cốc có mỏ. Đậy cốc có mỏ bằng kính đồng hồ có gân (4.16) và đặt trên bếp điện có khuấy để trong tủ hút. Sử dụng máy khuấy từ, đun sôi và khuấy dung dịch trong khoảng từ 5 min đến 10 min.

CHÚ THÍCH Mặt kính đồng hồ thông thường có thể ngăn cản sự thất thoát SO_2 .

Dùng dung dịch axit clohydric 1 M (3.3.3) để rửa hết chất lỏng trên mặt kính đồng hồ cho vào cốc có mỏ. Thêm từng giọt 1,0 ml dung dịch paladi clorua (3.7). Rửa thành cốc có mỏ bằng dung dịch axit clohydric 1 M (3.3.3) và pha loãng từ từ (duy trì sôi) dung dịch đến 30 ml bằng dung dịch axit clohydric 1 M (3.3.3).

Tắt nguồn nhiệt nhưng vẫn tiếp tục khuấy dung dịch cho đến nguội ở nhiệt độ phòng (từ 22 °C đến 24 °C). Đặt cốc có mỏ lên khay thép không gỉ và đặt trong tủ lạnh (từ 2 °C đến 4 °C) qua đêm (khoảng 12 h) để cho tinh thể kết tủa paladi iodua tăng kích cỡ để dễ lọc.

CHÚ THÍCH Nếu paladi iodua hòa tan lại thì có thể được phục hồi lại như sau: Đưa dung dịch về nhiệt độ phòng (từ 22 °C đến 24 °C) và sau đó chuyển dung dịch vào phễu chiết dung tích 125 ml (4.11). Thêm 50 ml cacbon tetraclorea (3.2) và 1 ml dung dịch hydroxylamin hydroclorua 1 M (3.5). Chiết iot vào pha hữu cơ bằng cách lắc khoảng 2 min. Tháo pha hữu cơ ở phía dưới vào phễu chiết thứ hai dung tích 125 ml (4.11). Thêm 1 ml hydroxylamin hydroclorua 1 M (3.5) và 25 ml cacbon tetraclorea (3.2) vào phễu chiết thứ nhất và lắc 2 min. Tháo pha hữu cơ phía dưới vào phễu chiết thứ hai như trước. Nếu pha hữu cơ có màu hồng đậm thì thêm 1 ml dung dịch hydroxylamin hydroclorua 1 M (3.5) và 25 ml cacbon tetraclorea (3.2) vào phễu chiết thứ nhất và lắc 2 min. Tháo pha hữu cơ phía dưới vào phễu chiết thứ hai. Sử dụng hỗn hợp các pha hữu cơ, tiến hành theo 7.2, bắt đầu từ "Thêm 20 ml dung dịch rửa hydroxylamin hydroclorua (3.13) vào phễu chiết chứa cacbon tetraclorea..." và thực hiện tiếp đến 7.3. Đảm bảo không có lượng dư vì có thể làm thất thoát kết tủa. Nếu quy trình 7.3 không kết thúc trong cùng một ngày thì dung dịch ở cuối quá trình 7.2 có thể được bảo quản qua đêm.

Cân bộ lọc sạch (4.9), chính xác đến 0,1 mg, bảo quản trên silica gel trong bình hút ẩm (4.11). Ghi lại khối lượng, chính xác đến miligam. Đặt bộ lọc vào giá đỡ bộ lọc (4.7). Lọc dung dịch chứa các tinh thể paladi iodua và rửa cặn với khoảng 50 ml dung dịch axit clohydric 1 M (3.3.3) và sau đó với khoảng 100 ml cồn tuyệt đối. Tháo bộ lọc cùng với cặn ra khỏi giá đỡ và đặt lên mặt kính đồng hồ. Sấy khô 1 h trong tủ sấy chân không (4.17) ở 60 °C. Chuyển bộ lọc cùng với cặn vào bình hút ẩm chứa silica gel và để nguội đến nhiệt độ phòng (từ 22 °C đến 24 °C). Cân bộ lọc cùng với cặn, chính xác đến 0,1 mg. Lấy

khối lượng thu được trừ khối lượng bộ lọc và tính lượng iot thu hồi từ chất mang iot được thêm vào trong Điều 6.

Cắt khoảng 3,5 cm dài băng dán polyeste (4.14), để trên bề mặt sạch, để mặt hướng lên trên. Đặt bộ lọc có phần kết tủa ở trên vào giữa băng keo. Cắt miếng chất dẻo (4.13) rộng khoảng 3,5 cm. Dùng dao để định vị, đặt miếng chất dẻo trực tiếp lên phần kết tủa và cố định bằng băng dán polyeste. Dùng kéo hoặc dao để tỉa xung quanh, chỉ để lại khoảng 5 mm từ mép bộ lọc. Ghi lại số hiệu nhận biết của mẫu thử trên nhãn băng dính và dán lên mặt dưới của băng dính polyeste.

Trước khi đếm photon từ phần kết tủa, xác định hiệu suất đếm của máy đếm beta phòng thấp hoặc máy đếm trùng phùng gamma-beta (4.15), ϵ , sử dụng dung dịch chuẩn iot-131 (3.12) trong cùng dạng hình học như của mẫu thử (nghĩa là paladi iodua trên giấy lọc).

Đếm số photon từ phần kết tủa trong khoảng thời gian cần thiết để thu được các số đếm mang tính thống kê, tối thiểu 50 min để có được số liệu thống kê tốt hơn có thể đếm trong 100 min.

Nếu iot-131 tính được lớn hơn 0,0185 Bq/l thì bảo quản mẫu thử trong bình hút ẩm (4.18) hoặc tủ lạnh và đếm lại sau 7 ngày đến 8 ngày.

Tiến hành kiểm tra nếu hoạt độ giảm theo chu kỳ bán rã của iot-131. Hoạt độ phải giảm trong khoảng $\pm 10\%$ chu kỳ bán rã của iot-131 (8,04 ngày), lặp lại quá trình phân tích nếu có quy định khác.

8 Tính kết quả

8.1 Tính hiệu suất hóa học

Tính hiệu suất hóa học, Y , theo công thức sau:

$$Y = \frac{I_p}{I_c + I_n} \quad (1)$$

Trong đó:

I_p là lượng iot có mặt trong phần kết tủa, được tính như sau:

$$I_p = I_r \times \frac{M_{I_2}}{M_{PdI_2}} = I_r \times 0,7046 \quad (2)$$

trong đó:

I_r là lượng iot thu hồi từ chất mang iot được thêm vào sữa trong Điều 6, tính bằng miligam paladi iodua (mg PdI_2);

M_{I_2} là khối lượng mol của I_2 , tính bằng gam trên mol (g/mol);

M_{PdI_2} là khối lượng mol của PdI_2 , tính bằng gam trên mol (g/mol);

I_c là lượng iot có mặt trong chất mang iot. Trong trường hợp này $I_c = 20$ mg I;

I_n là lượng iot tự nhiên có trong sữa, được tính như sau:

$$I_p = 0,25 \times V \quad (3)$$

trong đó:

0,25 là lượng iot tự nhiên có trong một đơn vị thể tích sữa, tính bằng miligam iot trên lít (mg/l);

V là thể tích của mẫu thử, tính bằng lít (l).

8.2 Tính hệ số phân rã

Tính hệ số phân rã, D_t , từ ngày lấy mẫu đến ngày đếm, theo công thức sau:

$$D_t = \frac{-e^{\ln 2 \times T}}{8,04} \quad (4)$$

Trong đó:

T là thời gian tính từ ngày lấy mẫu đến ngày đếm, tính bằng ngày, chính xác đến 0,1 ngày;

8,04 là chu kỳ bán rã của iot-131, tính bằng ngày.

8.3 Tính hoạt độ của iot-131

Tính hoạt độ của iot-131 trong mẫu thử, X , bằng becquerel trên lít (Bq/l), theo công thức sau:

$$X = \frac{C - B}{60 \times \varepsilon \times Y \times V \times D_t} \quad (5)$$

Trong đó:

C là tổng tốc độ đếm của mẫu thử, tính bằng số đếm trên phút (min^{-1});

B là tốc độ đếm phông, tính bằng số đếm trên phút (min^{-1});

ε là hiệu suất đếm đã được hiệu chỉnh theo độ hấp thụ, tính bằng số đếm trên phút trên becquerel [$(\text{min.Bq})^{-1}$];

Y là hiệu suất hóa học, được tính theo Công thức (1);

V là thể tích của mẫu thử, tính bằng lít (l);

D_t là hệ số phân rã, được tính theo Công thức (4).

9 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải ghi rõ:

- a) mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- b) phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
- c) phương pháp thử đã dùng, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- d) tất cả các chi tiết thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc tùy chọn cùng với các chi tiết bất thường nào khác có thể ảnh hưởng đến kết quả;
- e) kết quả thử nghiệm thu được.

Phụ lục A
(Tham khảo)

Phép thử liên phòng thử nghiệm

**Bảng A.1 – Kết quả thử nghiệm liên phòng xác định iod-131 trong sữa
bằng phương pháp tách hoá học phóng xạ**

Lượng thêm vào, Bq/l	0,962	0,185	0,296
Giá trị trung bình, $\bar{x}$, Bq/l	0,099	0,196	0,300
Số phòng thử nghiệm tham gia ^a	8 (0)	8 (0)	8 (0)
Độ lệch chuẩn lặp lại, s_r , Bq/l	0,066	0,012	0,020
Độ lệch chuẩn tương đối lặp lại, RSD_r , %	6,62	5,93	6,77
Độ lệch chuẩn tái lập, s_R , Bq/l	0,027	0,053	0,088
Độ lệch chuẩn tương đối tái lập, RSD_R , %	26,6	27,1	29,2
^a Từng giá trị của số phòng thử nghiệm được giữ lại sau khi loại trừ ngoại lệ; giá trị trong dấu ngoặc đơn là số phòng thử nghiệm đã được loại bỏ.			

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] *J. AOAC Int.***84**, 507 (2001).
 - [2] TCVN 6400:2010 (ISO 707:2008) *Sữa và sản phẩm sữa – Lấy mẫu.*
-