

公斤级生物样品微波灰化法与 电炉-马弗炉法的对比

成琼,董兰,杜阳,马俊格,杨勇,蒋树斌

中国工程物理研究院核物理与化学研究所,四川绵阳 621900

摘要:为解决辐射环境监测中公斤级生物样品灰化慢的难题,建立了一种公斤级生物样品微波灰化技术。为考察该灰化方法的效果,开展了微波灰化法与国标方法电炉-马弗炉法的对比研究。结果表明:微波法的灰化速度快,其炭化时间、总灰化时间分别约为后者的1/7~1/3、1/2;Cs元素的回收率从大于70%提高到大于80%;杂质引入量显著降低,Fe元素的引入量为后者的1/20。此外,微波法还具有自动化程度高的优势。对比研究表明,微波法优于电炉-马弗炉法,能满足辐射环境监测生物样品的处理要求。

关键词:灰化;生物样品;微波;公斤级

中图分类号:TL751 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2014)S0-0064-04

doi:10.7538/hhx.2014.36.S0.0064

Comparison on Microwave Ashing Method and Electric Stove-Muffle Furnace Method for Kilogram Level Biological Samples

CHENG Qiong, DONG Lan, DU Yang, MA Jun-ge, YANG Yong, JIANG Shu-bin

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: In order to solve the problem of slow ashing speed for kilogram level biological samples in radiation environmental monitoring, a microwave ashing method was developed. In order to examine the effect of the ashing method, a comparative study on the microwave ashing method and electric stove-muffle furnace method (Chinese national standard method) was carried out in the paper. Carbonization time and total ashing time of the former are about 1/7-1/3 and 1/2 of the latter. Cs element recovery ratio of the microwave ashing method increased from 70% to 80% more. Amount of impurities introduced of the former reduces significantly and Fe element content of the grey is 1/20 of the latter. Compared to electric stove-muffle furnace method, the microwave ashing method has the advantages of fast ashing speed and high automatization. Experimental results show that the microwave ashing method can meet the demand of environmental sample ashing in radiation environmental monitoring.

Key words: ashing; biological sample; microwave; kilogram level

《核动力厂环境辐射防护规定》等^[1-2]对反应堆等核设施附近生物样品的放射性水平需定期监测,然而,通常情况下,生物样品中的放射性核素活度低,为获得准确的测量数据,必须采集大量的生物样品进行灰化富集、去除杂质后再测量。目前,国内外实验室普遍采用的灰化方法是电炉-马弗炉法^[3-5],这也是我国现行的辐射监测生物样品前处理的国标方法^[6],但该方法却存在费时费力、样品分析周期长、数据不确定度大等问题,如一个动物肉样的处理时间需40~80 h。因此,公斤级生物样品的快速灰化成为环境生物样品辐射监测的关键环节之一。为解决该难题,几十年来,研究者提出了多种生物样品的灰化技术,如加入助灰化剂、在灰化阶段通入空气、NO₂等^[7-8],这些方法有助于提高灰化效率,但高效安全的公斤级灰化技术仍处于探索中。微波加热具有快速、均匀和无热惯性等优点,已广泛应用于工业加热,通过集成微波加热技术,采用炭化、灰化分阶段在不同气氛中进行的灰化技术和自动化控制技术,中国工程物理研究院研制了一台公斤级生物样品灰化装置^[9],建立了公斤级生物样品微波灰化方法,为考察该灰化方法的效果,本工作拟开展微波灰化法与电炉-马弗炉法的对比研究。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

盐酸、硝酸、过氧化氢,优级纯,市售;面粉、鸡蛋、草鱼、红薯,市售。

公斤级生物样品微波灰化装置,中国工程物理研究院核物理与化学研究所研制;SGM. M12/12A 箱式马弗炉,洛阳市西格玛仪器制造公司;

BP211D 电子天平,感量 0.01 mg,德国塞多利斯公司;IRIS Intrepid II XPS,电感耦合等离子体原子发射光谱仪,美国热电公司;Z-8200 型原子吸收分光光度计,日本日立公司。

1.2 实验方法

1.2.1 微波灰化法 将生物样品去除不可食用部分后,经洗净、切碎、沥干等预处理后,放入石英坩锅内,置于灰化装置炉膛内,设定温度,启动微波,开始加热,并开启排风,当温度到达 120 °C 左右,通入氮气,进入炭化阶段,控制温度在约 200~250 °C,观察当无白烟生成后,继续通入氮气约 15 min 后关闭氮气阀;向灰化室内通入空气,流量为 25~30 L/min,进入灰化阶段,控制温度为 450 °C,当样品无明显炭黑,则灰化完毕。

1.2.2 电炉-马弗炉法 称取经过预处理的样品,放入铁锅内,置于电炉上加热至无烟,记录炭化时间;将样品转移至瓷坩锅内,放入马弗炉,在 450 °C 灰化至样品无明显炭黑。

2 结果与讨论

2.1 炭化时间和灰化时间

生物样品的灰化过程可以分为炭化和灰化两个阶段,灰化速度采用炭化时间、灰化时间表征,灰鲜比(灰量与鲜样品量的比值)用于定性表示样品灰化程度。分别取 2 kg 经预处理的面粉、鸡蛋、草鱼、红薯样品进行灰化实验,两种灰化方法的灰化速度结果列入表 1。由表 1 可知,微波法的灰化速度比电炉-马弗炉法显著提高,总灰化时间约为电炉法的 1/2,炭化时间约为后者的 1/7~1/3,这个特性尤其适合 γ 谱测量的样品,可大大缩短分析时间,尤其适合于应急监测。

表 1 两种灰化方法的灰化速度对比

Table 1 Comparison of ashing speed between the two methods

样品类型 (Sample types)	微波法 (Microwave method)			电炉-马弗炉法 (Electric stove-muffle furnace method)		
	灰鲜比(Grey fresh ratio)/ (g · kg ⁻¹)	炭化时间 (Carbonization time)/h	总灰化时间 (Total ashing time)/h	灰鲜比(Grey fresh ratio)/ (g · kg ⁻¹)	炭化时间 (Carbonization time)/h	总灰化时间 (Total ashing time)/h
面粉(Flour)	6.81	2	24	7.78	7	41
鸡蛋(Egg)	8.22	3	22	9.51	19	41
草鱼(Grass carp)	10.02	3	22	12.85	19	42
红薯(Sweet potato)	6.31	3	23	6.88	17	46

2.2 Sr、Cs 的回收率

^{90}Sr 、 ^{137}Cs 是反应堆产生的重要裂变核素,是反应堆辐射环境监测中必须监测的核素,因此,选取了 Sr、Cs 元素的回收率来评价灰化操作的元素损失程度。通过加标回收法计算灰化方法的 Sr、Cs 的回收率(Y),Sr 元素含量的分析采用电感耦合等离子体-原子发射光谱法^[10],Cs 元素含量的分析采用火焰原子吸收光谱法^[11],实验结果列入表 2。从表 2 可知,对于 Sr 元素而言,两种方法的回收率相当,而对于 Cs 这类易挥发的元素,微波法比电炉-马弗炉法的回收率高,原因在于电炉加热的方式使样品受热不均匀,处于容器底部接近电炉的物料温度高,此时部分物料温度超过 600 °C,导致 Cs 元素挥发,造成元素损失量增加。

2.3 引入杂质质量对比

为考察杂质引入情况,取两种方法处理的灰样 0.20 g,用 HF+HNO₃ 消解后,定容于 100 mL 容量瓶中,采用电感耦合等离子体-原子发射光谱法进行 Fe、Na 的含量分析^[10,12],结果列入表 3。由表 3 可知,微波法显著降低了杂质引入量,采用微波法处理的样品,其 Fe 元素含量仅为电炉-马弗炉法的 1/20,Na 元素含量也有明显降低。原

因在于电炉-马弗炉法炭化阶段在铁制容器内进行,在高温条件下铁制容器容易损坏,其中的 Fe 元素混入样品中,造成铁污染;另外,电炉-马弗炉法灰化阶段在瓷坩埚中进行,易发生瓷坩埚中的 Na 转移到样品中^[12],而微波灰化装置采用石英坩埚作为样品容器,石英具有耐高温、不易吸附的优点,从而减少了杂质引入。

2.4 其他方面对比

电炉-马弗炉法炭化阶段需由操作人员通过功率调节开关控制电炉温度,控温精度低,并且物料受热不均,需操作者反复翻铲物料,即使这样,样品灰化程度差别仍然很大;此外,炭化阶段极易造成样品燃烧、影响灰样品质,并且明火亦会给实验室带来安全隐患。而公斤级生物样品微波灰化装置采用了自动控制系统,灰化全过程实现了自动控制,使得灰化过程控温准、操作方便,降低了火灾隐患,提高了操作安全性。

实验所用的马弗炉和微波灰化装置功率相同,都是 6 kW,但是电炉-马弗炉法灰化阶段耗时比微波灰化法长,除此之外,炭化阶段尚需耗电,因此根据装置输入功率简化估算运行费用则微波灰化法比电炉-马弗炉法低。

表 2 两种灰化方法的 Sr 和 Cs 回收率对比

Table 2 Comparison of Sr and Cs element recovery ratio between the two methods

样品类型 (Sample types)	微波法 (Microwave method)		电炉-马弗炉法 (Electric stove-muffle furnace method)	
	Y(Sr)/%	Y(Cs)/%	Y(Sr)/%	Y(Cs)/%
面粉(Flour)	85.2	86.9	86.5	74.5
鸡蛋(Egg)	88.1	85.8	85.4	77.6
草鱼(Grass carp)	86.7	83.6	83.0	80.4
红薯(Sweet potato)	84.2	82.6	80.9	79.2

表 3 两种方法处理的灰样中的 Fe、Na 元素含量分析结果

Table 3 Comparison of Fe and Na element content of the grey between the two methods

样品类型 (Sample types)	$w(\text{Fe}) / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$		$w(\text{Na}) / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	
	微波法 (Microwave method)	电炉-马弗炉法 (Electric stove-muffle furnace method)	微波法 (Microwave method)	电炉-马弗炉法 (Electric stove-muffle furnace method)
面粉(Flour)	1.135±0.236	25.73±1.07	56.36±10.07	151.7±19.58
鸡蛋(Egg)	1.109±0.105	19.02±2.55	150.0±8.260	183.4±36.67

注(Note): $n=4$

3 结 论

(1) 公斤级生物样品微波灰化法灰化速度快,其炭化时间、总灰化时间分别约为电炉-马弗炉法的 1/7~1/3、1/2。

(2) 公斤级生物样品微波灰化法引入杂质量少,该法获得的灰样中 Fe 的含量仅为电炉-马弗炉法的 1/20,Na 含量也明显降低。

(3) 公斤级生物样品微波灰化法比电炉-马弗炉法自动化控制程度高,不但减轻了工作人员劳动强度,还可提高样品处理的重现性和操作安全性。

参考文献:

- [1] 环境保护部. GB 6249—2011 核动力厂环境辐射防护规定[S]. 北京:中国环境科学出版社,2001.
- [2] GB 6249—2011 辐射环境监测技术规范[S]. 北京:环境保护部,国家质量监督检验检疫总局,2011.
- [3] Florou H, Kehagia K, Chalou C H, et al. Determination of radionuclides in *Mytilus galloprovincialis* by alpha and gamma-spectroscopy[J]. *Mediterr Mar Sci*, 2004, 5(1): 117-123.
- [4] 李丽,熊忠华,刘国伟,等. 放射性测量中样品灰化的实验条件研究[J]. *四川环境*, 2011, 30(4): 1-4.
- [5] 李珂娴,秦思昌. 辐射环境本底调查中生物样品的预处理[J]. *海军医学杂志*, 2005, 26(3): 201-203.
- [6] 国家技术监督局. GB/T 16145—1995 生物样品中放射性核素的 γ 能谱分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,1995.
- [7] 张丽华,范得军,郭魁生. 充氧加助剂干灰化法研究[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京:原子能出版社,2001:92.
- [8] 金梅荪,王本立,刘文仓. 生物样品快速灰化方法的研究[J]. *辐射防护*, 1986, 6(5): 357-364.
- [9] 成琼,蒋树斌,马俊格,等. 大容量生物样品快速灰化装置研制及初步验证[J]. *现代科学仪器*, 2011(6): 71-73.
- [10] 成琼,蒋树斌,杜阳,等. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定植物样品中的 K、Mo、Na、Sr 和 Zn[J]. *光谱实验室*, 2010, 27(6): 2470-2473.
- [11] 许钢. 微波消解-原子吸收法测定植物中的微量元素[J]. *无锡轻工大学学报*, 1999, 18(2): 80-84.
- [12] Koh S, Aohi T, Katayama Y, et al. Losses of elements in plant samples under the dry ashing process[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1999, 239(3): 591-594.