

# HJ

## 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1324—2023

### 生物中氚和碳-14 的分析方法 管式燃烧法

Determination of tritium and carbon-14 in biological samples

—Tube furnace oxidation combustion method

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2023-12-05 发布

2024-01-01 实施

生态环境部 发布

## 目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	7
10 准确度.....	9
11 质量控制.....	10
12 废物处理.....	11
附录 A（资料性附录） 探测下限、测量时间和不确定度.....	12
附录 B（资料性附录） 生物样品氧化燃烧的温度设定.....	14



## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国放射性污染防治法》和《中华人民共和国核安全法》，规范生物中氚和碳-14的分析工作，制定本标准。

本标准规定了生物中组织自由水氚、有机结合氚和碳-14的分析和测量。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部核设施安全监管司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：江苏省核与辐射安全监督管理中心。

本标准验证单位：山东省核与辐射安全监测中心、四川省辐射环境管理监测中心站、连云港辐射环境监测管理站、江苏核电有限公司、辽宁省核与辐射监测中心、国家海洋局北海环境监测中心、山东核电有限公司、江苏省疾病预防控制中心、苏州热工研究院有限公司。

本标准生态环境部 2023 年 12 月 5 日批准。

本标准自 2024 年 1 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



# 生物中氚和碳-14 的分析方法 管式燃烧法

警告：本标准应用到甲苯、含有机成分的闪烁液，具有一定的毒性，建议做好个人防护，在通风橱内操作。

## 1 适用范围

本标准规定了管式燃烧法测定生物中组织自由水氚、有机结合氚和碳-14 的分析方法。

本标准适用于动物、植物中组织自由水氚、有机结合氚和碳-14 的测定。

探测下限取决于生物样品类别、测量仪器的探测效率、本底计数率、测量时间等。典型条件下，组织自由水氚探测下限可达 2.0 Bq/L 或 1.0 Bq/(kg·鲜)，有机结合氚探测下限可达 2.0 Bq/L 或 0.5 Bq/(kg·鲜)，碳-14 探测下限可达 0.1 Bq/(g·碳)。具体内容参见附录 A.1。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 8999	电离辐射监测质量保证通用要求
GB 14883.2	食品中放射性物质氢-3 的测定
GB/T 10259	液体闪烁计数器
GB/T 37865	生物样品中 $^{14}\text{C}$ 的分析方法 氧弹燃烧法
HJ 61	辐射环境监测技术规范
HJ 1126	水中氚的分析方法

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**管式燃烧法** tube furnace oxidation combustion method

生物样品置于管式氧化燃烧装置内，通入氧气或氧-氩、氧-氮混合气体，在催化剂作用下，样品被加热催化燃烧，氢和碳被完全氧化成水和二氧化碳，用冷凝法收集水蒸气，用氢氧化钠溶液吸收二氧化碳气体。

### 3.2

**组织自由水氚** tissue free water tritium (TFWT)

生物体内不与其他组织分子相结合的游离态水中的氚通常称为组织自由水氚。

### 3.3

**有机结合氚** organically bound tritium (OBT)

生物体内蛋白质、多糖、磷脂等大分子中以氢键形式存在的氚通常称为有机结合氚。

#### 4 方法原理

组织自由水氚（TFWT）的分析：新鲜生物样品经真空冷冻后，存在于组织、细胞和细胞间隙中的游离态水升华后结冰，成为自由水。水经纯化后，与闪烁液混匀，用液体闪烁计数器测定样品中氚的放射性活度浓度。

有机结合氚（OBT）和碳-14的分析：冻干或烘干后的生物样品，置于管式氧化燃烧装置内通氧燃烧，氢和碳被氧化成水和二氧化碳。水经冷凝收集，纯化后与闪烁液混匀，用液体闪烁计数器测定有机结合氚的放射性活度浓度；二氧化碳经氢氧化钠溶液吸收，制成碳酸钙沉淀，采用悬浮法或吸收法，与闪烁液混匀，用液体闪烁计数器测定碳-14的活度浓度。

#### 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 高锰酸钾（ $\text{KMnO}_4$ ），纯度 $\geq 99.0\%$ 。

5.2 氧化铜粉（ $\text{CuO}$ ），纯度 $\geq 99.0\%$ 。

5.3 无水碳酸钠（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ），纯度 $\geq 99.0\%$ 。

5.4 过硫酸钾（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ），纯度 $\geq 99.0\%$ 。

5.5 氢氧化钠（ $\text{NaOH}$ ），纯度 $\geq 99.5\%$ 。

5.6 氢氧化钠溶液， $2\text{ mol/L} \sim 4\text{ mol/L}$ 。

注：氢氧化钠溶液随配随用，或由放置1个月以上的饱和氢氧化钠溶液稀释。

5.7 过氧化钠（ $\text{Na}_2\text{O}_2$ ），纯度 $\geq 99.0\%$ 。

5.8 氯化铵（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ），纯度 $\geq 99.5\%$ 。

5.9 氯化钙（ $\text{CaCl}_2$ ），纯度 $\geq 99.5\%$ 。

5.10 饱和氯化钙溶液。

称量74 g氯化钙（5.9），溶于100 g去离子水中。

5.11 葡萄糖（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ），纯度 $\geq 99.9\%$ 。

5.12 无水乙醇（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ），纯度 $\geq 98.0\%$ 。

5.13 闪烁液，光谱纯，市售。

5.14 甲苯-TritonX-100 乳化闪烁液。

0.4% 2, 5-二苯基恶唑（PPO）和 0.03% 1, 4-双-[5-苯基恶唑基-2]-苯（POPOP），溶于甲苯溶液，与乳化剂乙二醇聚氧乙稀异辛基酚醚（Triton X-100）的体积比为 2.5:1。配置后，常温避光保存，有效期两年。

注：亦可购买市售的具有相同效果的闪烁液。

5.15 氚标准溶液，活度浓度推荐  $0.5\text{ Bq/g} \sim 10.0\text{ Bq/g}$ ，须经国内外权威机构认定或计量检定机构检定/校准，并持有相应的活度浓度证明。

5.16 碳-14 标准溶液，含  $^{14}\text{C}$  的碳酸钠溶液，活度浓度推荐  $1.0\text{ Bq/g} \sim 10.0\text{ Bq/g}$ ，须经国内外权威机构认定或计量检定机构检定/校准，并持有相应的活度浓度证明。

注：亦可直接使用  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$  标准物质。

5.17 氚本底水，氚计数率尽量低的水，如活度浓度小于  $0.1\text{ Bq/L}$ ，或与外界交换较少的深层地下水。

5.18 氧化燃烧用气体，氧气或氧-氩、氧-氮混合气体（配比为 1:1），纯度不小于 99.9%。

## 6 仪器和设备

- 6.1 液体闪烁计数器，仪器的性能指标应满足 GB/T 10259 中I级的要求。
- 6.2 生物样品真空冷冻装置，冷阱温度不高于 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.3 生物样品水分仪，可读性水分含量为 0.01%，重复性为 0.10%（2.0 g 样品）。
- 6.4 生物样品电动粉碎机，粉碎细度 70 目 $\sim$ 300 目。
- 6.5 氧化燃烧装置，温度可达  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.6 分析天平，分度值分别不超过 0.1 mg 和 1.0 mg。
- 6.7 蒸馏烧瓶（含冷凝管），100 ml、500 ml。
- 6.8 电导率仪，测量范围  $0.01\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}\sim 20\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ ，基本误差 $\leq\pm 1\%$ 。
- 6.9 棕色磨口玻璃瓶。
- 6.10 计数瓶，聚乙烯、聚四氟乙烯或低钾玻璃，20 ml。
- 6.11 烘箱，控温范围  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，波动度 $\leq\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.12 其它一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

- 7.1 生物样品的采集按 HJ 61 的相关规定执行。
- 7.2 用清洁干布擦去表面水分及杂物，立即称量。
- 7.3 若生物样品不能及时处理，应注意保鲜。

## 8 分析步骤

### 8.1 样品处理

#### 8.1.1 组织自由水汽样品处理

##### 8.1.1.1 真空冷冻

取适量鲜样，切碎混匀，装入生物样品真空冷冻装置（6.2）内，真空冷冻至样品恒重。分别收集冻干的生物样品干样和冻出的液态水。

##### 8.1.1.2 组织自由水样品的纯化

量取 50 ml $\sim$ 300 ml 液态水样品（8.1.1.1）装入蒸馏烧瓶（6.7）中，按每升样品 1.0 g 的比例加入高锰酸钾（5.1），接入蛇形冷凝管，常压蒸馏。弃去前 10 ml 馏出液，用电导率仪（6.8）测量馏出液电导率，用棕色磨口玻璃瓶（6.9）收集电导率低于  $10\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$  的中间部分馏出液。密封保存，备用。

##### 8.1.1.3 生物样品含水率的测定

取 5.00 g $\sim$ 15.00 g 混匀的生物样品鲜样，放入生物样品水分仪（6.3）样品盘内，均匀摊开，测量自由水占生物样品鲜样的质量分数  $\omega$ ，即为生物样品的含水率。也可以将生物样品鲜样（记为  $m_F$ ）置于烘箱内，于  $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烘干至恒重（记为  $m_D$ ），计算生物样品的含水率。

## 8.1.2 有机结合氚样品和碳-14 样品处理

### 8.1.2.1 样品预处理

经烘箱  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烘干或真空冷冻后的生物样品干样 (8.1.1.1), 用生物样品电动粉碎机 (6.4) 磨粉后备用。

### 8.1.2.2 氧化燃烧装置的准备

将铜丝装入氧化燃烧装置 (6.5) 的高温催化区 (图 1-c)。取两个已干燥过的水分吸收瓶, 称重, 记为  $m_1$ , 置冷阱中于  $2\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 3\text{ }^{\circ}\text{C}$  冷却。分别量取 500 ml 氢氧化钠溶液 (5.6) 置于两个碱液吸收瓶内, 称重, 记为  $m_2$ , 按图 1 将氧化燃烧装置各部件连接起来。

### 8.1.2.3 氧化燃烧

根据不同氧化燃烧装置的实际装载样品量, 称取  $20.0\text{ g} \sim 100.0\text{ g}$  粉末状生物样品干样 (8.1.2.1), 装入样品燃烧舟内, 表面平铺一层氧化铜粉 (5.2), 置于氧化燃烧装置的高温氧化区 (图 1-b) 内。关闭高温氧化区阀门, 打开气路阀门, 通入氧化燃烧用气体 (5.18), 气体流速控制在  $0.5\text{ L/min} \sim 0.7\text{ L/min}$ 。通气一段时间, 赶净燃烧管内空气, 同时检查设备气密性; 打开高温催化区 (图 1-c) 开关, 温度设定在  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 启动升温。当高温催化区温度达到  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 铜丝被氧化成具有催化作用的氧化铜。打开高温氧化区开关, 温度设定在  $105\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (具体温度宜通过实验确定)。当有水分流入水分吸收瓶内时, 保持这个温度, 直到水分流出速度变慢时再缓慢升温, 并仔细观察通气情况, 避免碱液吸收瓶内的气泡大量溢出; 当高温氧化区温度达到  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 继续保持 1 h 左右, 停止通气前及时断开连接吸收瓶的气路或等温度下降后再停止通气。典型生物样品氧化燃烧温度设定可参考附录 B。

注 1: 除了选用氧化铜做催化剂外, 还可以选择钼、铂等贵金属催化剂。

注 2: 如果单独测量生物中碳-14 的活度浓度, 可根据样品实际含碳量, 称取少量 (如  $2.0\text{ g} \sim 5.0\text{ g}$ ) 生物样品, 按照氧化燃烧升温程序收集二氧化碳气体, 提高样品分析速度。

### 8.1.2.4 氧化燃烧产物的收集

水分通过冷阱收集于水分吸收瓶内, 供有机结合氚分析测定, 二氧化碳气体通过氢氧化钠溶液吸收, 供碳-14 分析测定。氢氧化钠碱液吸收瓶与冷阱之间连接缓冲瓶, 防止氢氧化钠溶液产生倒吸。

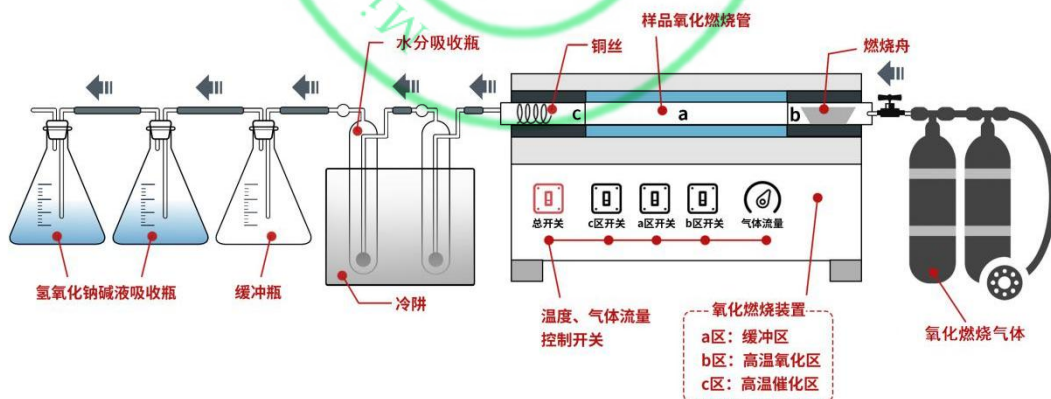


图 1 生物中有机结合氚和碳-14 氧化燃烧装置示意图

### 8.1.2.5 有机结合水样品的纯化

称量冷凝吸收后的水分吸收瓶质量，记为  $m_3$ 。冷凝水中加入少量的过氧化钠（5.7），调节溶液的 pH 值至 6~7 左右，转入蒸馏烧瓶内（6.7），加入 0.1 g 高锰酸钾（5.1），常压蒸馏，收集馏出液。

若冷凝水不澄清，先加入 1.0 g~3.0 g 过硫酸钾（5.4），加热氧化回流 2 h，再加入 0.1 g 高锰酸钾（5.1）。若加入高锰酸钾后，溶液褪色，则再加 2 g 左右过硫酸钾（5.4）重复氧化回流，直至加入高锰酸钾后溶液不褪色。常压蒸馏，收集馏出液，备用。

### 8.1.2.6 氧化燃烧装置回收率的测定

准确称取 20.0 g~100.0 g 分析纯葡萄糖粉末（5.11），按照 8.1.2.3~8.1.2.4 步骤，收集氧化燃烧产物，通过称量水分吸收瓶以及氢氧化钠碱液吸收瓶前后质量差，获得收集的水分和二氧化碳质量，与理论生成量比较，计算装置对水分和二氧化碳的回收率。

注：采用元素分析仪测定生物样品中氢和碳元素的含量，计算装置对水和二氧化碳的化学回收率，可进一步提高方法的准确度。

## 8.2 制备试样

### 8.2.1 制备氙测量试样

#### 8.2.1.1 确定样品与闪烁液配比

按照 HJ 1126 确定待测水样质量  $m$  与闪烁液体积  $V$  的质量体积比（g : ml）。

#### 8.2.1.2 制备氙本底试样

用氙本底水（5.17）制备本底样，取 300 ml 的氙本底水放入蒸馏烧瓶（6.7）中，加入 0.3 g 高锰酸钾（5.1）常压蒸馏。一般情况下，弃去前 50 ml 馏出液，收集电导率低于 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  的中间馏出液。

用分析天平（6.6）称取质量为  $m$  的馏出液于计数瓶（6.10）中，加入体积为  $V$  的闪烁液（5.13），加盖密封，充分振荡，使本底水和闪烁液混合成均相，制成氙本底试样，备用。

#### 8.2.1.3 制备氙标准试样

用分析天平（6.6）称取质量为  $m$  的氙标准溶液（5.15）于计数瓶（6.10）中，加入体积为  $V$  的闪烁液（5.13），加盖密封，充分振荡，使标准溶液和闪烁液混合成均相，制成氙标准试样，备用。

#### 8.2.1.4 制备氙待测试样

用分析天平（6.6）分别称取质量为  $m$  的组织自由水样品（8.1.1.2）或有机结合水样品（8.1.2.5）于计数瓶（6.10）中，加入体积为  $V$  的闪烁液（5.13），加盖密封，充分振荡，使水样和闪烁液混合成均相，制成组织自由水氙和有机结合水氙待测试样，备用。

注：为了进一步降低方法的探测下限，提高监测的灵敏度，可参照 GB 14883.2、HJ 1126 将组织自由水样品（8.1.1.2）电解浓缩后，再按照 8.2.1.4 进行制备。

### 8.2.2 悬浮法制备碳-14 测量试样

#### 8.2.2.1 制备碳-14 本底试样

称取一定量的无水碳酸钠（5.3）于烧杯中，加入去除二氧化碳气体的去离子水溶解。加入氯化铵



(5.8)，调节溶液 pH 值至 10~11，缓慢滴加饱和氯化钙溶液（5.10），直至无白色沉淀产生为止。过滤白色沉淀，弃去上清液，用 20 ml 去离子水和无水乙醇（5.12）各洗涤 3 次。沉淀在烘箱（6.11）内于 105 °C ± 5 °C 下烘至恒重，制成本底碳酸钙粉末，置于干燥器内冷却，研磨，备用。

用分析天平（6.6）准确称取 2.000 g 本底碳酸钙粉末于 20 ml 计数瓶（6.10）中，加入 14 ml 闪烁液（5.14）和 4 ml 去离子水，加盖密封，充分振荡、混匀，制成碳-14 本底试样。

#### 8.2.2.2 制备碳-14 标准试样

准确称取一定量的无水碳酸钠（5.3）于烧杯中，加入去除二氧化碳气体的去离子水溶解，再加入一定量的碳-14 标准溶液（5.16），搅拌均匀。加入氯化铵（5.8），调节溶液 pH 值至 10~11，缓慢滴加饱和氯化钙溶液（5.10），直至无白色沉淀产生为止。过滤白色沉淀，弃去上清液，用 20 ml 去离子水和无水乙醇（5.12）各洗涤 3 次。沉淀在烘箱（6.11）内于 105 °C ± 5 °C 下烘至恒重，制成  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$  标准物质，置于干燥器内冷却，研磨，备用。

如直接使用  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$  标准物质，先置于烘箱（6.11）中于 105 °C ± 5 °C 下烘干至恒重，置于干燥器内冷却，研磨、备用。

用分析天平（6.6）准确称取 2.000 g  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$  标准物质于 20 ml 计数瓶（6.10）中，加入 14 ml 闪烁液（5.14）和 4 ml 去离子水，加盖密封，充分振荡、混匀，制成碳-14 标准试样。

#### 8.2.2.3 制备碳-14 待测试样

称量吸收  $\text{CO}_2$  气体后的碱液吸收瓶质量，记为  $m_4$ 。将已吸收了二氧化碳的氢氧化钠溶液转入到 1000 ml 烧杯中，加入氯化铵（5.8），调节溶液 pH 值至 10~11，缓慢滴加饱和氯化钙溶液（5.10），直至无白色沉淀产生为止。过滤白色沉淀，弃去上清液，用 20 ml 去离子水和无水乙醇（5.12）各洗涤 3 次。沉淀在烘箱（6.11）内于 105 °C ± 5 °C 下烘至恒重，制成样品碳酸钙粉末，置于干燥器内冷却，研磨，备用。

用分析天平（6.6）准确称取 2.000 g 样品碳酸钙粉末于 20 ml 计数瓶（6.10）中，加入 14 ml 闪烁液（5.14）和 4 ml 去离子水，加盖密封，充分振荡、混匀，制成碳-14 待测试样。

#### 8.2.3 吸收法制备碳-14 测量试样

参照 GB/T 37865 吸收法制样。

### 8.3 测量

#### 8.3.1 仪器预热

液体闪烁计数器（6.1）开机后，按照仪器使用说明书要求，须经过一段时间预热，以达到正常工作状态，选择合适的道宽或能量窗口。

#### 8.3.2 氚试样测量

将氚本底试样、氚标准试样和氚待测试样，分别放入液体闪烁计数器（6.1）内暗适应 2 h~24 h。选择氚测量模式，设置样品循环次数和单次测量时间（需满足计数要求），时间设置可参见附录 A。测量时选择用外标源或者淬灭源测量样品的淬灭参数，并与标准试样和本底试样比较，若差别较大，则应考虑样品前处理引入的测量误差。

#### 8.3.3 碳-14 试样测量

将碳-14 本底试样、碳-14 标准试样和碳-14 待测试样，分别放入液体闪烁计数器（6.1）内暗适应

2 h 以上。选择碳-14 测量模式，设置样品循环次数和单次测量时间（需满足计数要求），时间设置可参见附录 A。测量时选择用外标源或者淬灭源测量样品的淬灭参数，并与标准试样和本底试样比较，若差别较大，则应考虑样品前处理引入的测量误差。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 探测效率计算公式

按照 8.3.2 和 8.3.3 方法操作，分别对氡本底试样、氡标准试样、碳-14 本底试样和碳-14 标准试样进行测量计数，计算仪器对氡或碳-14 的探测效率。

$$E = \frac{N_s - N_b}{60 \times D} \quad (1)$$

式中： $E$ ——仪器对氡或碳-14 的探测效率，%；

$N_s$ ——标准试样的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；

$N_b$ ——本底试样的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；

60——分钟转换为秒的系数；

$D$ ——氡或碳-14 标准试样放射性活度，Bq。

注：在氧化燃烧过程中，收集的冷凝水中可能混有不完全燃烧的杂质，产生淬灭，干扰样品的准确测量，可参考 HJ 1126，利用淬灭校正曲线校正仪器的探测效率。

### 9.2 样品结果计算

#### 9.2.1 生物样品含水率的计算公式

$$\omega = \frac{m_F - m_D}{m_F} \quad (2)$$

式中： $\omega$ ——生物样品的含水率，%；

$m_F$ ——生物样品鲜样质量，g；

$m_D$ ——生物样品干样质量，g。

#### 9.2.2 氧化燃烧装置对生物样品中有机结合水的回收率的计算公式

$$Y_H = \frac{1.67 \times m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}} \quad (3)$$

式中： $Y_H$ ——氧化燃烧装置对生物样品中有机结合水的回收率，%；

1.67——转换系数，葡萄糖转化生成水的分子质量比值；

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ ——葡萄糖氧化燃烧后收集的水样质量，即  $m_3 - m_1$ ，g；

$m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}$ ——加入葡萄糖的质量，g。

## 9.2.3 生物样品中组织自由水氡活度浓度计算公式

$$A_{\text{TFWT}} = \frac{(N_x - N_b) \times \omega}{60 \times m_H \times E_H} \times 1000 \quad (4)$$

式中： $A_{\text{TFWT}}$ ——生物样品中组织自由水氡活度浓度，Bq/(kg·鲜)；

$N_x$ ——组织自由水氡待测试样的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；

$N_b$ ——氡本底试样的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；

$\omega$ ——生物样品的含水率，%；

60——分钟转换为秒的系数；

$m_H$ ——制备氡待测试样时量取的水样质量，g；

$E_H$ ——仪器对氡的探测效率，%。

## 9.2.4 生物样品中有机结合氡活度浓度计算公式

$$A_{\text{OBT}} = \frac{(N_x - N_b) \times m_{\text{OBT}} \times (1 - \omega)}{60 \times m_H \times E_H \times Y_H \times M} \times 1000 \quad (5)$$

式中： $A_{\text{OBT}}$ ——生物样品中有机结合氡活度浓度，Bq/(kg·鲜)；

$N_x$ ——有机结合氡待测试样的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；

$N_b$ ——氡本底试样的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；

$m_{\text{OBT}}$ ——生物样品氧化燃烧后产生的水样量，即  $m_3 - m_1$ ，g；

$\omega$ ——生物样品的含水率，%；

60——分钟转换为秒的系数；

$m_H$ ——制备氡待测试样时量取的水样质量，g；

$E_H$ ——仪器对氡的探测效率，%；

$Y_H$ ——氧化燃烧装置对生物样品中有机结合水的回收率，%；

$M$ ——加入的生物样品干样质量，g。

## 9.2.5 氧化燃烧装置对生物样品中碳的回收率的计算公式

$$Y_C = \frac{0.68 \times m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}} \quad (6)$$

式中： $Y_C$ ——氧化燃烧装置对生物样品中碳的回收率，%；

0.68——转换系数，葡萄糖转化生成二氧化碳的分子质量比值；

$m_{\text{CO}_2}$ ——葡萄糖氧化燃烧后，碱液吸收二氧化碳的质量，即  $m_4 - m_2$ ，g；

$m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}$ ——实际加入葡萄糖的质量，g。

## 9.2.6 生物样品中碳-14 活度浓度计算公式

$$A_{\text{C}_1} = \frac{(N_x - N_b)}{60 \times m_C \times E_C \times 0.12} \quad (7)$$

式中： $A_{C_1}$ ——生物样品中碳-14的活度浓度，Bq/（g·碳）；  
 $N_x$ ——碳-14 待测试样的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；  
 $N_b$ ——碳-14 本底试样的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；  
 60——分钟转换为秒的系数；  
 $m_C$ ——制备碳-14 待测试样时称量的碳酸钙粉末质量，g；  
 $E_C$ ——仪器对碳-14 的探测效率，%；  
 0.12——碳酸钙中碳的百分比。

$$A_{C_2} = \frac{(N_x - N_b) \times m_{\text{CO}_2} \times (1 - \omega)}{60 \times m_C \times E_C \times Y_C \times M \times 0.44} \times 1000 \quad (8)$$

式中： $A_{C_2}$ ——生物样品中碳-14的活度浓度，Bq/（kg·鲜）；  
 $N_x$ ——碳-14 待测试样的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；  
 $N_b$ ——碳-14 本底试样的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；  
 $m_{\text{CO}_2}$ ——生物样品氧化燃烧后收集到的二氧化碳质量，即  $m_4 - m_2$ ，g；  
 $\omega$ ——生物样品的含水率，%；  
 60——分钟转换为秒的系数；  
 $m_C$ ——制备碳-14 待测试样时称量的碳酸钙粉末质量，g；  
 $E_C$ ——仪器对碳-14 的探测效率，%；  
 $Y_C$ ——氧化燃烧装置对生物样品中碳的回收率，%；  
 $M$ ——加入的生物样品干样质量，g；  
 0.44——碳酸钙中二氧化碳的百分比。

### 9.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。不确定度评定参见附录 A.3。

## 10 准确度

### 10.1 精密度

6 家实验室对统一的蔬菜和肉类样品中组织自由水氚、有机结合氚和碳-14 的活度浓度进行测定，方法精密度测量结果见表 1。

表 1 方法精密度测量结果

样品	项目	放射性活度浓度 (Bq/ (kg·鲜))	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (Bq/ (kg·鲜))	再现性限 R (Bq/ (kg·鲜))
蔬菜	组织自由水氚	6.41	1.3~29.5	8.1	2.63	2.81
	有机结合氚	0.144	9.2~28.2	10.9	0.065	0.074
	碳-14	7.32	5.9~30.0	11.8	3.34	3.88

续表

样品	项目	放射性活度浓度 (Bq/(kg·鲜))	实验室内 相对标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (Bq/(kg·鲜))	再现性限 R (Bq/(kg·鲜))
肉类	组织自由水氚	1.22	6.8~28.8	18.8	0.64	0.87
	有机结合氚	0.897	3.0~17.6	15.4	0.330	0.490
	碳-14	35.5	3.4~22.8	12.8	14.2	18.0

## 10.2 正确度

6家实验室对蔬菜的组织自由水氚进行加标测试，对已知活度浓度的标准生物样品中有机结合氚和碳-14的活度浓度进行测定，方法正确度测量结果见表2。

表2 方法正确度测量结果

项目	加标回收率 (%)	相对误差 (%)	加标回收率最终值 (%)	相对误差最终值 (%)	备注
组织自由水氚	93.3~106.7	/	99.6±9.0	/	加标测试
有机结合氚	/	2.4~22.3	/	12.2±16.6	标准样测试
碳-14	/	2.9~18.6	/	10.5±13.6	标准样测试

## 11 质量控制

### 11.1 仪器稳定性

#### 11.1.1 仪器泊松分布检验

液体闪烁计数器的计数须满足泊松分布，应定期进行泊松分布检验。泊松分布检验方法参照GB 8999中的附录A“低本底测量装置的泊松分布检验方法”执行。

#### 11.1.2 仪器本底计数、计数效率质量控制

使用质量控制图检验仪器的本底和探测效率的稳定性，以保证日常工作的一致性。

参照HJ 61，在相同测量条件，收集20个以上的本底计数率和参考源效率数据（如每月收集1~2个数据，大约一年时间），计算这些数据的平均值和标准差，建立本底和探测效率质控图。参考源推荐使用氚标准溶液和碳-14标准溶液。

### 11.2 样品质控

#### 11.2.1 平行双样的测定

每批次随机抽取10%~20%的样品进行平行双样测定，样品数量少于10个时，应至少测定1个平行样。平行双样测定结果的相对偏差≤30%。

### 11.2.2 实验室全过程空白试剂测定

定期采用分析纯葡萄糖进行全过程空白试剂测定。计算装置的回收率、空白样品计数率的平均值和标准偏差，并检验其与仪器的本底计数率在 95%的置信水平下是否有显著性差异，若存在显著性差异，则采用实验室全过程空白试剂的本底代替仪器本底。

## 12 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，并按规定由有资质的单位集中处理。



## 附录 A

(资料性附录)

## 探测下限、测量时间和不确定度

## A.1 探测下限

探测下限计算参见 HJ 61。

典型条件下，方法探测下限值见表 A.1、表 A.2。

表 A.1 典型条件下生物样品中组织自由水氚和有机结合氚探测下限一览表

样品类别	鲜样含水率 (g/g)	仪器效率 (%)	本底 ( $\text{min}^{-1}$ )	管式氧化燃烧装置回收率 (%)	单位干样出水率 (g/g)	测量时间 (min)	氚化水	组织自由水氚	有机结合氚
							(Bq/L)	(Bq/(kg·鲜))	(Bq/(kg·鲜))
叶菜	0.904	27.2	0.637	95.5	0.364	1000	0.899	0.813	0.033
松针	0.382	27.0	0.564	95.5	0.419	1000	0.852	0.325	0.231
紫菜	0.906	27.0	0.564	95.5	0.500	1000	0.852	0.772	0.042
鸡肉	0.631	27.2	0.637	95.5	0.469	1000	0.899	0.567	0.163
猪肉	0.694	26.7	0.654	95.5	0.469	1000	0.928	0.644	0.139
丁鱼	0.727	26.7	0.564	95.5	0.403	1000	0.862	0.626	0.099
小黄鱼	0.859	26.7	0.636	95.5	0.451	1000	0.915	0.786	0.061
牡蛎	0.879	26.7	0.654	95.5	0.457	1000	0.928	0.816	0.054
花蚬	0.875	27.2	0.637	95.5	0.457	1000	0.899	0.787	0.054

表 A.2 典型条件下生物样品中碳-14 探测下限一览表

样品类别	鲜样含水率 (g/g)	仪器效率 (%)	本底 ( $\text{min}^{-1}$ )	二氧化碳生成量与干样量之比	管式氧化燃烧装置回收率 (%)	测量时间 (min)	碳-14	
							(Bq/(g·碳))	(Bq/(kg·鲜))
叶菜	0.904	18.9	0.856	1.71	93.1	300	0.091	4.39
松针	0.382	30.0	0.839	1.57	93.1	300	0.057	16.18
紫菜	0.906	22.2	0.563	1.50	93.1	300	0.063	2.60
鸡肉	0.631	27.5	0.839	1.65	93.1	300	0.062	11.08
猪肉	0.694	27.8	0.852	1.64	93.1	300	0.062	9.10
丁鱼	0.727	18.9	0.856	1.64	93.1	300	0.091	11.97
小黄鱼	0.859	18.9	0.839	1.57	93.1	300	0.090	5.86
牡蛎	0.879	19.6	0.611	1.61	93.1	300	0.074	4.24
花蚬	0.875	19.0	0.658	1.62	93.1	300	0.080	4.72

## A.2 测量时间

测量时间可按照公式 (A.1) 估算:

$$t_x = \frac{N_x + \sqrt{N_x - N_b}}{(N_x - N_b)^2 E^2} \quad (\text{A.1})$$

式中:  $t_x$  ——待测试样测量所需要的时间, min;  
 $N_x$  ——待测试样中氚或碳-14的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;  
 $N_b$  ——本底试样中氚或碳-14的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;  
 $E$  ——预定的相对标准偏差, %。

## A.3 不确定度

根据计算公式, 不确定度分量包括仪器测量待测试样的不确定度  $u_1$ 、仪器探测效率刻度的不确定度  $u_2$ 、氧化燃烧装置回收率的不确定度  $u_3$ 、样品取样的不确定度  $u_4$ 。方法测量不确定度主要由仪器测量待测试样的不确定度  $u_1$  贡献,  $u_1$  按照公式 (A.2) 计算。

$$u_1 = \frac{\sqrt{\frac{N_x}{t_x} + \frac{N_b}{t_b}}}{N_x - N_b} \quad (\text{A.2})$$

式中:  $u_1$  ——仪器测量待测试样的不确定度;  
 $N_x$  ——待测试样中氚或碳-14的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;  
 $N_b$  ——本底试样中氚或碳-14的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;  
 $t_x$  ——待测试样的测量时间, min;  
 $t_b$  ——本底试样的测量时间, min。

合成标准不确定度  $u$  按照公式 (A.3) 计算:

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} \quad (\text{A.3})$$

式中:  $u$  ——合成标准不确定度;  
 $u_1$  ——仪器测量待测试样的不确定度;  
 $u_2$  ——仪器探测效率的不确定度;  
 $u_3$  ——氧化燃烧装置回收率的不确定度;  
 $u_4$  ——样品取样量的不确定度。

扩展不确定度  $U$  按照公式 (A.4) 计算:

$$U = ku \quad (\text{A.4})$$

式中:  $U$  ——扩展不确定度;  
 $k$  ——包含因子, 一般取2, 相应的置信度约为95 %;  
 $u$  ——合成标准不确定度。



附录 B  
(资料性附录)  
生物样品氧化燃烧的温度设定

### B.1 样品灰化初始着火临界温度

各类生物样品灰化时初始着火临界温度见表 B.1。

表 B.1 各类样品灰化时初始着火临界温度 (°C)

名称	温度 (°C)	名称	温度 (°C)
肉	150~250	面粉	175~250
鱼	150~250	干豆类	175~250
水果	175~325	谷物	225~325
蔬菜	175~225	通心粉	225~325
根类蔬菜	200~325	牛奶	175~325
牧草	200~250	蛋	150~250

### B.2 氧化燃烧装置温度设定程序 (推荐)

高温催化区的温度控制程序设置为 3 段:

- 1 段: 30 °C~450 °C, 时间控制在 30 min;
- 2 段: 450 °C~700 °C, 时间控制在 60 min;
- 3 段: 700 °C, 时间控制至样品处理结束。

由于高温氧化区内放置待处理样品, 各类生物样品燃烧点不同, 因此不能升温过快, 防止样品瞬间燃烧, 导致样品不能充分氧化。因此, 该区域的温度控制程序设置建议为 7 段:

- 1 段: 30 °C~120 °C, 时间控制在 90 min;
- 2 段: 120 °C~180 °C, 时间控制在 180 min;
- 3 段: 180 °C~220 °C, 时间控制在 180 min;
- 4 段: 220 °C~300 °C, 时间控制在 120 min;
- 5 段: 300 °C~500 °C, 时间控制在 120 min;
- 6 段: 500 °C~700 °C, 时间控制在 60 min;
- 7 段: 700 °C, 时间控制在 60 min。