



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□□-20□□

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

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□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 液闪谱仪的刻度.....	5
9 结果计算与表示.....	7
10 准确度.....	8
11 质量保证和质量控制.....	10
12 废物处理.....	11
13 注意事项.....	11
附录 A（资料性附录）正确使用本标准的说明	13
附录 B（资料性附录）生物氧化燃烧的温度设定	16

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氚和碳-14的分析步骤以及应遵守的技术规定。包括试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、准确度、质量保证和质量控制、废物处理等技术要求。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。

本标准附录A和附录B为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准起草单位：江苏省核与辐射安全监督管理中心。

验证单位：山东省核与辐射安全监测中心、四川省辐射环境监测站、连云港辐射环境监测站、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 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□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氚和碳-14 的原理、化学试剂、仪器、操作流程、结果计算、质量控制等内容。

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。

典型条件下，组织自由水氚探测下限可达 0.90 Bq/L 或 0.72 Bq/(kg 鲜)，有机结合氚探测下限可达 0.90 Bq/L 或 0.20 Bq/(kg 鲜)，碳-14 探测下限可达 0.091 Bq/(g 碳) 或 4.17 Bq/(kg 鲜)。具体内容参见附录 A.1。

2 规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准；凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 12379 环境核辐射监测规定

GB/T 10259 液体闪烁计数器

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，在氧气或氧气、氩气混合气体流动的情况下，加热氧化燃烧，产生的水蒸气被冷凝，产生的二氧化碳气体被碱液吸收，实现生物样品中氚和碳的收集。

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

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。本标准中的组织自由水氚样品指生物鲜样经真空冷冻提取后的液态水样品。

3.3 有机结合氚 (OBT) organically bound tritium

生物体内以氢键形式与蛋白质、多糖、磷脂等固体物质相结合存在的氡通常称为有机结合氡。本标准中的有机结合氡样品指真空冷冻或烘箱烘干后获取的生物干样经管式氧化燃烧后收集的液态水样品。

4 方法原理

组织自由水氡（TFWT）：新鲜的生物样品经真空冷冻后，存在于组织、细胞和细胞间隙中游离态的水结冰，再次解冻后，成为自由水，经纯化后与闪烁液混匀，用低本底液闪计数器测定样品中氡的放射性活度浓度。

有机结合氡（OBT）和碳-14：冻干或烘干后的生物样品放入氧化燃烧装置中，通氧气，加热氧化燃烧，生物样品中有机结合氢及碳转化成水蒸汽和二氧化碳气体，分别通过冷凝收集和氢氧化钠碱性溶液吸收，形成冷凝水和 CO_3^{2-} ；冷凝水进一步纯化后与闪烁液混匀，用低本底液闪计数器测定有机结合氡的放射性活度浓度； CO_3^{2-} 进一步转化成碳酸钙沉淀，与闪烁液混匀形成悬浮物，用低本底液闪计数器测定碳-14的放射性活度浓度。

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（ KMnO_4 ），纯度 $\geq 99.0\%$ 。

5.2 铜粉（Cu），纯度 $\geq 99.0\%$ 。

5.3 无水碳酸钠（ Na_2CO_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（NaOH），纯度 $\geq 99.5\%$ 。

5.6 氢氧化钠溶液，2 mol/L。称量 80 g 氢氧化钠（5.5），用去离子水定容至 1 L。

5.7 过氧化钠（ Na_2O_2 ），纯度 $\geq 99.0\%$ 。

5.8 氯化铵（ NH_4Cl ），纯度 $\geq 99.5\%$ 。

5.9 氯化钙（ 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 100g 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 闪烁液，光谱纯。

5.13 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。

5.14 氡标准溶液：浓度和待测试样尽量相当，需经国内外权威机构认定或计量检定机构检定，并持有相应的活度浓度证明。

5.15 碳-14 标准溶液：浓度和待测试样尽量相当，需经国内外权威机构认定或计量检定机构检定，并持有相应的活度浓度证明。

5.16 氡本底水：深地下水、低水平矿泉水或冰川水。

6 仪器和设备

- 6.1 低本底液闪计数器：仪器的性能指标应满足 GB/T 10259 的要求。
- 6.2 生物真空冷冻装置，冷阱温度 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.3 生物水分仪，可读性水分含量为 0.01 %；重复性为 0.10 %（2 g 样品）。
- 6.4 生物样品电动粉碎机，功率 3 kW，粉碎细度 70-300 目。
- 6.5 氧化燃烧装置，温度可达 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.6 分析天平，感量 0.1 mg。
- 6.7 蒸馏烧瓶（含蛇形冷凝管），100 mL。
- 6.8 样品瓶，聚乙烯、聚四氟乙烯或低钾玻璃，20 mL。
- 6.9 烘箱。
- 6.10 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

生物样品可食部分的采集及预处理按 HJ 61 的相关规定执行。

采取样品可食部分作为分析样品，需洗涤的样品，洗后用清洁干布擦去表面水分，或晾至表面水分刚除尽，立即称量，为鲜样质量。

若生物样不能及时处理，应于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保鲜。

7.2 样品的制备

7.2.1 组织自由水氙样品

7.2.1.1 真空冷冻

取 1.0 kg 鲜样，切碎混匀，装入生物真空冷冻装置（6.2）的快速冻干瓶或平铺在铝制隔板上，真空冷冻至样品恒重，分别收集冻干的生物干样和冻出的液态水。

7.2.1.2 组织自由水氙样品的制备

量取 50 mL~300 mL 液态水样品装入蒸馏烧瓶（6.7）中，按每升样品 1.0 g 的比例加入高锰酸钾（5.1），蒸馏，收集中间部分馏出液。

7.2.1.3 生物样品含水率的测定

取 5 g~15 g 混匀的生物鲜样，放入生物水分仪（6.3）样品盘内，均匀摊开，测量自由水占生物鲜样的质量分数 ω_1 ；也可以将生物鲜样置于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱内，烘至恒重后，称量生物样品前后质量差，计算自由水占生物鲜样的质量分数 ω_1 ，即为生物样品的含水率。

7.2.2 有机结合氙和碳-14 样品

7.2.2.1 样品预处理

经烘箱 105 °C 下恒重后生物干样或真空冷冻后干样（7.2.1.1），用生物样品电动粉碎机（6.4）磨粉后备用。

7.2.2.2 氧化燃烧装置的准备

将催化剂铜丝装入氧化燃烧装置（6.5）的高温催化区（图 1-c）。取两个干净的水蒸汽冷凝管，称重，记为 m_1 ，置冷阱中于 2°C~3°C 冷却。量取 250 ml 氢氧化钠溶液（5.6）分别置于两个碱液吸收瓶内，称重，记为 m_2 ，按图 1 将氧化燃烧装置各吸收部件连接起来。

7.2.2.3 氧化燃烧

称取 50.0 g~100.0 g 粉状生物干样，装入样品燃烧舟内，表面平铺一层铜粉（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，通入氧气或氧气/氩气混合气体，气体流速控制在 0.5 L/min~0.7 L/min，通气 1 min，赶净氧化燃烧管内空气；打开高温催化区（图 1-c）开关，温度设定在 700 °C，启动升温，当高温催化区的温度达到 700 °C 时，打开高温氧化区开关，温度设定在 100 °C，有氟化水分流入冷阱接收瓶，保持这个温度，直到水分流出速度变慢时再缓慢升温，并仔细观察通氧情况，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 600 °C 时，继续保持 1 h 左右，确保样品完全氧化，然后切断电源，停止通气。典型生物样品氧化燃烧温度设定可参考附录 B。

7.2.2.4 氧化燃烧产物的收集

氟化水分通过冷阱收集于氟化水分吸收瓶，供有机结合氟分析测定；二氧化碳气体通过氢氧化钠碱液吸收，供碳-14 分析测定。

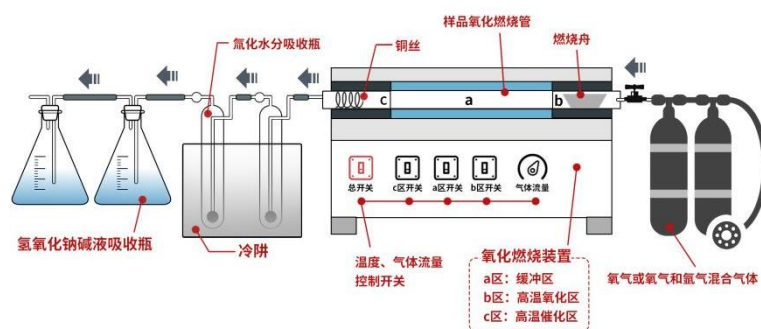


图 1 生物中氟和碳-14 氧化燃烧装置示意图

7.2.2.5 有机结合氟样品的制备

称量冷凝吸收后的水蒸汽吸收瓶质量，记为 m_3 。在所收集的冷凝水中加入少量的过氧化钠（5.7），调节溶液的 pH 值至 7 左右，转入 100 mL 蒸馏瓶，加入少量高锰酸钾（5.1），常压蒸馏，收集馏出液。若溶液颜色不澄清，加入 1g~3 g 过硫酸钾（5.4），加热氧化回流 2 h，加入少量高锰酸钾（5.1），若高锰酸钾溶液褪色，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，然后加热收集馏出液。

7.2.2.6 碳-14 样品的制备

称量吸收 CO₂ 气体后的碱液吸收瓶质量，记为 m₄。将已吸收了二氧化碳的氢氧化钠吸收液转入到 1000 mL 的烧杯中，加入氯化铵（5.8），调节 pH 值到 10 左右，然后缓慢滴加饱和氯化钙溶液（5.10），直至无白色碳酸钙沉淀产生为止。抽吸过滤白色沉淀，弃去上清液，分别用去离子水和无水乙醇反复洗涤沉淀 3 次，消除 Ca(OH)₂ 可能产生的影响。将碳酸钙沉淀置于 105 °C 烘箱中烘干，取出置于干燥器内冷却至室温，研磨备用。

7.2.2.7 氧化燃烧装置回收率的测定

准确称取 50 g 分析纯葡萄糖粉末（5.11）按照 7.2.2.1~7.2.2.6 方法操作，收集氧化燃烧产物，通过称量水蒸汽吸收瓶以及装有氢氧化钠碱性溶液的吸收瓶前后质量差，获得收集的水分和二氧化碳质量，与理论上应该生成的水分和二氧化碳的质量比较，计算装置对水分和二氧化碳的回收率。

$$Y_H = \frac{1.67 \times m_{H_2O}}{m_{C_6H_{12}O_6}} \quad (1)$$

式中：

Y_H —氧化燃烧装置对生物中有机结合水的回收率；

m_{H_2O} —葡萄糖氧化燃烧后收集的水样质量，g；

$m_{C_6H_{12}O_6}$ —加入的葡萄糖的质量，一般可取 50g；

1.67—转换系数。

$$Y_C = \frac{0.68 \times m_{CO_2}}{m_{C_6H_{12}O_6}} \quad (2)$$

式中：

Y_C —氧化燃烧装置对生物中碳的回收率；

m_{CO_2} —葡萄糖氧化燃烧后，碱液吸收二氧化碳的质量，g；

$m_{C_6H_{12}O_6}$ —实际加入的葡萄糖的质量，g；

0.68—转换系数。

8 液闪谱仪的刻度

8.1 氚本底样品的制备

用本底氚水（5.16）制备本底样，取 400 ml 的本底氚水加入 0.25 g 高锰酸钾（5.1）、0.125 g 铜粉（5.2）和 0.125 g 无水碳酸钠（5.3），蒸馏，收集中间部分馏出液。

8.2 氚标准样品的制备

量取 8.00 mL 氚标准溶液 (5.14) 于 20 mL 样品瓶 (6.8) 中, 与 12 mL 闪烁液 (5.12) 混匀, 加盖密封, 放入低本底液闪计数器 (6.1) 内暗适应 12 h, 选择氚水平测量模式进行测量, 测量时间不少于 1000 min, 也可参见附录 A.2。

8.3 碳-14 本底样品的制备

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, 然后用饱和氯化钙溶液 (5.10) 滴定, 直至无白色沉淀产生为止, 过滤白色沉淀, 分别用 20 mL 去离子水和无水乙醇各洗涤 1 次, 在 105 °C 烘箱中烘至恒重, 置于干燥器内冷却后研磨、备用。

8.4 碳-14 标准样品的制备

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 (5.15), 调节 pH 值到 10 左右, 用饱和氯化钙溶液 (5.10) 滴定, 直至无白色沉淀产生为止, 过滤白色沉淀, 分别用 20 mL 去离子水和无水乙醇各洗涤 1 次, 在 105 °C 烘箱中烘至恒重, 以碳酸钙 (CaCO₃) 形式计算碳-14 标准样品的活度浓度。标准样品置于干燥器内冷却后研磨、备用。

8.5 氚的测量

称取 8.000 g 组织自由水氚 (7.2.1.2) 或有机结合氚 (7.2.2.5) 样品于 20 mL 样品瓶 (6.8) 中, 与 12 mL 闪烁液 (5.12) 混匀, 加盖密封, 放入低本底液闪计数器 (6.1) 内暗适应 2~24 h, 选择氚水平测量模式进行测量, 氚测量时间不少于 1000 min, 也可参见附录 A.2。测量时选择用外标源或者淬灭源测量样品的淬灭参数, 并与标样和本底样进行比较, 若差别较大, 则应考虑样品前处理引入的测量误差。

8.6 碳-14 的测量

称取 2.000g 碳酸钙粉末 (7.2.2.6) 样品于 20 mL 样品瓶 (6.8) 中, 与 14 mL 闪烁液 (5.13) 和 4 mL 去离子水混匀, 加盖密封, 放入低本底液闪计数器 (6.1) 内暗适应 2h 以上, 选择碳-14 测量模式进行测量, 碳-14 测量时间不少于 300 min, 也可参见附录 A.2。测量时选择用外标源或者淬灭源测量样品的淬灭参数, 并与标样和本底样进行比较, 若差别较大, 则应考虑样品前处理引入的测量误差。

8.7 探测效率计算公式

按照 8.5 和 8.6 方法操作, 分别对氚本底样品、氚标准样品、碳-14 本底样品和碳-14 标准样品进行测量计数, 选用一定计数时间间隔, 求出本底样品和标准样品的计数率, 计算仪器的探测效率:

$$E = \frac{N_s - N_b}{60 \times D} \quad (3)$$

式中:

E —仪器的探测效率;

N_s —标准样品的计数率, min^{-1} ;

N_b —本底样品的计数率, min^{-1} ;

D —加入到标准样品中氡或碳-14的放射性活度, Bq。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 生物样中组织自由水氡活度浓度计算公式

$$A_{TFWT} = \frac{(N_x - N_b) \times \omega_1}{60 \times m_H \times E_H} \times 1000 \quad (4)$$

式中:

A_{TFWT} —生物样中组织自由水氡活度浓度, Bq/(kg·鲜);

N_x —组织自由水氡样品的计数率, min^{-1} ;

N_b —氡本底样品的计数率, min^{-1} ;

ω_1 —生物样品的含水率;

m_H —氡测量所量取的水样质量, g;

E_H —仪器对氡的探测效率。

9.1.2 生物样中有机结合氡活度浓度计算公式

$$A_{OBT} = \frac{(N_x - N_b) \times m_{OBT} \times (1 - \omega_1)}{60 \times m_H \times E_H \times Y_H \times M} \times 1000 \quad (5)$$

式中:

A_{OBT} —生物样中有机结合氡活度浓度, Bq/(kg·鲜);

N_x —有机结合氡样品的计数率, min^{-1} ;

N_b —氡本底样品的计数率, min^{-1} ;

m_{OBT} —生物样品氧化燃烧后产生的水样量, g;

ω_1 —生物样品的含水率;

m_H —氡测量所量取的水样质量, g;

E_H —仪器对氡的探测效率;

Y_H —氧化燃烧装置对生物中有机结合水的回收率, %;

M —加入的生物干样质量, g。

9.1.3 生物中碳-14 活度浓度计算公式

$$A_{C_1} = \frac{(N_x - N_b)}{60 \times m_C \times E_C \times 0.12} \quad (6)$$

式中：

A_{C_1} —生物样中碳-14的放射性浓度，Bq/（g 碳）；

N_x —碳-14 样品的计数率， min^{-1} ；

N_b —碳-14 本底样品的计数率， min^{-1} ；

m_C —碳-14 测量所量取的碳酸钙的质量，一般取 2.000g；

E_C —仪器对碳-14 的探测效率；

0.12—碳酸钙中碳的百分比。

$$A_{C_2} = \frac{(N_x - N_b) \times m_{CO_2} \times (1 - \omega_1)}{60 \times m_C \times E_C \times Y_C \times M \times 0.44} \times 1000 \quad (7)$$

式中：

A_{C_2} —生物样中碳-14的放射性浓度Bq/（kg 鲜）；

N_x —碳-14 样品的计数率， min^{-1} ；

N_b —碳-14 本底样品的计数率， min^{-1} ；

m_{CO_2} —生物样品氧化燃烧后收集到的二氧化碳质量，g；

ω_1 —生物样品的含水率；

m_C —碳-14 测量所量取的碳酸钙的质量，一般取 2.000g；

E_C —仪器对碳-14 的探测效率；

Y_C —氧化燃烧装置对生物中碳的回收率；

M —加入的生物干样质量，g。

9.2 结果表示

当测定结果小于 0.1 Bq/kg 时，结果保留到小数点后三位，测定结果不小于 0.1 Bq/kg 时，结果保留三位有效数字。不确定度计算参见附录 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氘、有机结合氘和碳-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
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 质量保证和质量控制

11.1 仪器稳定性

11.1.1 仪器本底泊松分布检验

仪器本底计数应满足泊松分布。每年至少进行一次本底计数的泊松分布检验,如果本底很低,可用一定活度的标准源代替。

选择一个工作日或一个工作单元(如完成一个或一组样品测量所需的时间)为检验的时间区间,在该时间区间内,测量10~20次相同时间间隔的本底计数,按照公式(8)计算 χ^2 的值,并与 χ^2 分布表中与选定显著水平的分位数进行比较,检验仪器本底计数的泊松分布。

$$\chi^2 = \frac{(n-1) \times S^2}{N} \quad (3)$$

式中:

χ^2 —统计量值;

n —所测本底的次数;

S — n 次本底计数的标准偏差;

N — n 次本底计数的平均值,也是按泊松分布计算的本底计数的方差。

11.1.2 仪器本底、效率质量控制

使用质量控制图检验仪器的稳定性，保证日常工作的一致性。

在仪器工作电压以及其他可调参数均固定不变的情况下，以固定的测量时间定期测量仪器的本底、参考源的计数率和探测效率，绘制仪器本底和效率质控图。

参考源推荐使用氡标准溶液和碳-14 标准溶液。

本底测量频次：1 次/月，测量时间取 60~240 min，每次测量 3 次以上，取算术平均值；效率测量频次：1 次/1 月，测量时间取 5~10 min，每次测量 3 次以上，取算术平均值。

当积累 20 个以上数据后，以日期（或测量次序）为横坐标，计数率为纵坐标，绘制质量控制图，在平均值 \bar{n} 的上下各标出控制线（ $\bar{n} \pm 3\sigma$ ）和警告线（ $\bar{n} \pm 2\sigma$ ）。若定期测量的本底计数率和效率在警告线内，则表示仪器性能正常；若本底计数率或效率超过控制线或两次连续同侧超过警告线，则表示仪器可能不正常，应及时寻找故障原因；若测量结果长期（连续 7 次）偏于平均值一侧，说明仪器性能发生系统偏差，须绘制新的质量控制图。

11.2 样品质控

11.2.1 平行双样的测定

每批次（ ≤ 20 ）样品，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 组平行双样。

平行双样测定结果的相对偏差 $\leq 30\%$ ，也可按照公式（9）进行判断。

$$|y_1 - y_2| \leq \sqrt{2}U(y) \quad (4)$$

式中：

y_1 —样品测量结果，Bq/L；

y_2 —平行样测量结果，Bq/L；

$U(y)$ —样品测量不确定度（置信水平 95%），Bq/L。

11.2.2 实验室全过程空白试剂测定

每更新一批试剂均需进行全过程空白试剂测定。计算几个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的差异，若存在显著性差异，则采用实验室全过程空白试剂的本底计数率代替仪器本底计数率。

12 废物处理

实验中产生的废液或废渣应按有关要求安全处理。

13 注意事项

13.1 采用元素分析仪进行生物样品氢和碳元素的分析，计算氢和碳的化学回收率，可进一步提高方法的准确度。

13.2 当样品中碳-14 活度浓度较高时，碳-14 的测量方法可采用闪烁液吸收法。

13.3 在氧化燃烧过程中，冷凝收集到的有机结合氟水中可能会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《水中氟的分析方法》（HJ 1126-2020），利用淬灭校正曲线校正仪器的探测效率。

附录 A
(资料性附录)
正确使用本标准的说明

A.1 探测下限

仪器探测下限 L_d (Bq/L) 可近似表示为式 (A.1) :

$$L_d = (k_\alpha + k_\beta) \sqrt{\frac{N_b}{t_x} \left(1 + \frac{t_x}{t_b}\right)} \quad (\text{A.1})$$

式中:

L_d —仪器测量探测下限, min^{-1} ;

k_α —与预选的错误判断放射性存在的风险几率 (α) 相应的标准正态变量的上限百分数值;

k_β —与探测放射性存在的预选置信度 ($1-\beta$) 相应的值;

N_b —本底样品中氚或碳-14计数率, min^{-1} ;

t_x —样品的测量时间, min ;

t_b —本底的测量时间, min 。

如果风险几率 (α) 和预选置信度 ($1-\beta$) 在同一个水平上, 则 $k_\alpha = k_\beta = K$ 。不同的 α , K 值见表 A.1。

表A.1 α , K 值表

α	$1-\beta$	K	$2\sqrt{2}K$
0.01	0.99	2.326	6.58
0.02	0.98	2.082	5.89
0.05	0.95	1.645	4.65
0.10	0.90	1.282	3.63
0.20	0.80	0.877	2.48
0.50	0.50	0	0

若样品的计数率与本底接近, 按 95%置信度, 则探测下限 L_d 可近似表示为式 (A.2) :

$$L_d = 4.65 \sqrt{\frac{N_b}{t_b}} \quad (\text{A.2})$$

典型条件下, 探测下限值见表 A.2、A.3。

表A.2 典型条件下生物样品中组织自由水氘和有机结合氘探测下限一览表

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

注：组织自由水氘和有机结合氘测量时间为1000min。

表A.3 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 (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 (%)	碳-14	
						Bq/(g·碳)	Bq/(kg·鲜)
叶菜	0.904	18.9	0.856	1.71	93.1	0.091	4.39
松针	0.382	30	0.839	1.57	93.1	0.057	16.18
紫菜	0.906	22.2	0.563	1.5	93.1	0.063	2.60
鸡肉	0.631	27.5	0.839	1.65	93.1	0.062	11.08
猪肉	0.694	27.8	0.852	1.64	93.1	0.062	9.10
丁鱼	0.727	18.9	0.856	1.64	93.1	0.091	11.97
小黄鱼	0.859	18.9	0.839	1.57	93.1	0.090	5.86
牡蛎	0.879	19.6	0.611	1.61	93.1	0.074	4.24
花蚬	0.875	19	0.658	1.62	93.1	0.080	4.72

注：碳-14测量时间为300min。

A.2 测量时间

测量时间可按照公式 (A.3) 估算：

$$t_x = \frac{N_x + \sqrt{N_x \cdot N_b}}{(N_x - N_b)^2 E^2} \quad (\text{A.3})$$

式中：

t_x —样品测量所需要的时间，min；

N_x —样品中氘或碳-14的计数率， min^{-1} ；

N_b —本底样品中氘或碳-14的计数率， 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样品源的不确定度 u_1 、仪器效率刻度的不确定度 u_2 、样品化学回收率的不确定度 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样品源的不确定度 u_1 贡献， u_1 计算公式见式 (A.4)。

$$u_1 = \frac{\sqrt{\frac{N_x}{t_x} + \frac{N_b}{t_b}}}{N_x - N_b} \quad (\text{A.4})$$

式中：

u_1 —仪器测量样品源的不确定度；

N_x —样品中氚或碳-14的计数率， min^{-1} ；

N_b —本底样品中氚或碳-14的计数率， min^{-1} ；

t_x —样品的测量时间， min ；

t_b —本底的测量时间， min 。

合成不确定度 u 按 (公式 A.5) 计算：

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} \quad (\text{A.5})$$

扩展不确定度 U 由式 (A.6) 计算：

$$U = ku \quad (\text{A.6})$$

式中：

U —扩展不确定度；

k —包含因子，一般为2，相应的置信度约为95%；

u —合成不确定度。

附录 B
(资料性附录)
生物氧化燃烧的温度设定

B.1 样品灰化初始着火临界温度

实验室根据多个样品的反复测试，基本掌握了部分生物氧化燃烧的温度设定程序。

各类生物样品灰化时初始着火临界温度(°C)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 30min;

2 段: 450°C-700°C, 时间控制在 60min;

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, 各个生物燃烧点不同, 因此温度不能升温过快, 必需缓慢升温, 防止样品瞬间烧着, 不能充分氧化完全。因此, 该区域的温度控制程序设置为 9 段:

1 段: 30°C-80°C, 时间控制在 30min;

2 段: 80°C-100°C, 时间控制在 60min;

3 段: 100°C-120°C, 时间控制在 120min;

4 段: 120°C-180°C, 时间控制在 240min;

5 段: 180°C-220°C, 时间控制在 240min;

6 段: 220°C-300°C, 时间控制在 120min;

7 段: 300°C-400°C, 时间控制在 120min;

8 段: 400°C-600°C, 时间控制在 120min;

9 段: 600°C, 时间控制在 60min。