

# 《生物中氘和碳-14 的分析方法 管式燃烧法（征求意见稿）》

## 编制说明

《生物中氘和碳-14 的分析方法 管式燃烧法》编制组

二〇二二年八月

## 目 录

1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2. 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 氡和碳-14 放射性的环境危害 .....	2
2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要 .....	3
3. 国内外相关分析方法研究.....	4
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2 国内相关分析方法研究.....	5
3.3 文献资料研究.....	6
4. 标准制订的基本原则和技术路线.....	6
4.1 标准制订的基本原则.....	6
4.2 标准制订的技术路线.....	7
5. 方法研究报告.....	9
5.1 方法研究的目标.....	9
5.2 方法原理.....	9
5.3 试剂和材料.....	9
5.4 仪器和设备.....	10
5.5 样品的采集与保存.....	10
5.6 分析步骤.....	11
5.7 结果计算与表示.....	24
5.8 质量控制与保证.....	27
5.9 地标推广使用过程中主要问题及解决措施.....	29
6. 方法验证.....	30
6.1 方法验证方案.....	30
6.2 方法验证过程及结论.....	30
7. 与开题报告的差异说明.....	31
8. 标注征求意见稿技术审查情况.....	31
9. 参考文献.....	31
附件 1: 方法验证报告.....	31

# 《生物中氚和碳-14的分析方法 管式燃烧法（征求意见稿）》

## 编制说明

### 1. 项目背景

#### 1.1 任务来源

江苏省核与辐射安全监督管理中心于2016年承担了江苏省环保科研课题研究项目《生物中氚和碳-14的测定 液体闪烁计数法》，在此基础上，制订了《生物中氚和碳-14的测定 液体闪烁计数法》（DB 32/T 3583-2019）地方标准，于2019年4月8日正式颁布。该地方标准于2019年4月30日正式实施后，得到国内多家实验室运用，效果良好，技术成熟，满足辐射环境监测方法研究需要，2021年4月，我中心向生态环境部申请将该方法升级为国家生态环境标准。

根据生态环境部《关于开展2022年度第二批国家生态环境标准实施工作的通知》（环办法规函〔2022〕205号），我中心作为子项目承担单位，负责《生物中氚和碳-14的测定 液体闪烁计数法》国家生态环境标准的制订工作，具体计划要求见下表。

表 1-1 2022 年度第二批国家生态环境标准管理项目

项目 统一编号	子项目名称	承担单位	完成时限	归口司局
2022-18	生物中氚和碳-14的测定 液体闪烁计数法	江苏省 核与辐射安全监督管理中心	2023.12	生态环境部 核一司

#### 1.2 工作过程

接到国家生态环境标准制订任务后，我中心立即成立了标准编制组，由中心技术骨干和具备样品采集、前处理以及放射化学分析经验的人员承担本标准的研究和编制工作。

结合地方标准的制订和推广，编制组充分调研了国内外生物中氚和碳-14环境质量标准、排放标准、前处理方法、测量仪器、测量方法、测量水平、探测下限等研究现状，对国内相关单位开展生物中氚和碳-14测量中存在的问题、困难和实际需求进行了收集和分析，论证了生物中氚和碳-14分析方法标准制定的必要性，确定了生物中氚和碳-14分析方法研究的技术路线。

结合近年来全国辐射环境监测要求，参照核工业系统、全国海洋监测系统及卫生部门开展生物中氚和碳-14的测量情况，编制组采集了蔬菜、小麦、猪肉、文蛤和紫菜等5种生物样品，开展了实验室内生物中氚和碳-14分析方法研究工作，并对方法进行验证。

2022年3月，编制组对国内外生物中氚和碳-14分析相关标准和文献进行了补充调研，对

国内相关单位开展物中氚和碳-14分析测量以及地方标准推广使用过程中发现的问题和需求再次进行了调研和分析，对生物中氚和碳-14分析方法进行了完善，编制了标准文本草案、编制说明和开题论证报告。

2022年5月，生态环境部核一司组织召开项目开题论证报告审查会，邀请中国辐射防护研究院、生态环境部核安全中心、辐射环境监测技术中心、广东省辐射环境监测中心的五位专家参加评审，论证委员会通过了该标准的开题论证。随后召开征求意见稿技术审查会，专家听取了编制组的汇报，充分肯定了编制组的工作成果，一致同意通过技术审查，同时提出以下建议和意见：1) 标准名称变更为《生物中氚和碳-14 的测定 管式燃烧法》；2) 在文本中增加“术语和定义”，修改附录章节；3) 补充完善液闪谱仪效率刻度内容；4) 修改完善质量保证相关内容；5) 参照《环境监测 分析方法标准制定技术导则》（HJ 168-2020）等要求，对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2022年8月，根据技术审查意见，编制组修改完善标准征求意见稿和编制说明。

## 2. 标准制修订的必要性分析

### 2.1 氚和碳-14 放射性的环境危害

#### 2.1.1 氚和碳-14 的基本理化性质

##### (1) 氚的基本理化性质

氚 ( $^3\text{H}$ 或T) 是氢的放射性同位素，也是环境中质量最轻、分布最广泛的放射性核素之一；氚既是天然放射性核素，也是人工放射性核素；环境中的天然氚来源于宇宙射线与氧和氮的核反应产物，人工氚主要产生于核爆炸和核反应堆。

氚是纯 $\beta$ 射线的放射性核素，经 $\beta$ 衰变 ( $^3\text{H}\rightarrow^3\text{He}+^0\beta$ ) 后形成稳定的核素 $^3\text{He}$ ， $\beta$ 射线的最大能量为18.6 keV，平均能量为5.7 keV，氚的半衰期为12.33a。氚在空气中的最大射程为5 mm，在水或人体组织中约为5  $\mu\text{m}$  (0.5 mg/cm<sup>2</sup>)。氚在化学性质上与氢元素完全一致，具有容易与电负性物质相结合的倾向，由于氢是组成水和生物体的基本元素，氚能通过氧化和同位素交换反应存在于食物和一切生物体中，因而它是环境放射性监测的一个重要对象<sup>[1]</sup>。

##### (2) 碳-14 的基本理化性质

碳-14 既是天然放射性同位素，也是重要的人工放射性核素，来源于宇宙射线的核反应、核反应堆的运行以及核爆实验等。碳-14 的半衰期为 5730 a，纯  $\beta$  射线辐射体，最大能量仅为 156 keV<sup>[1]</sup>。由于碳-14 广泛分布于生物圈内，且碳元素是人体、动植物的的重要组成部分（植物干物质中的碳含量约占 45%），以  $^{14}\text{CO}_2$  形态存在的  $^{14}\text{C}$ ，流动性强，易扩散，会和空气中的非放射性  $\text{CO}_2$  混合，通过大气循环和动植物代谢，参与植物的光合作用，进入到环境介质和生物体中，再由陆生植物和水生植物的摄取和吸收而进入食物链，形成内照射<sup>[2]</sup>。

#### 2.1.2 氚和碳-14 的环境危害

随着核能事业的发展，以及氚和碳-14 在科研、医学、农业、水文等领域的应用，氚和碳-14 已成为向环境排放的主要和关键放射性核素。核设施释放出来氚的主要形式有氚化水（HTO）和氚化氢（HT）。

氚通过吸入、皮肤吸收、食入等方式进入人体，广泛地分布于所有器官和组织的含水部位以及生物大分子之中。研究表明 HTO 的放射性毒性是 HT 的 20000 倍，因呼吸纳入的 HTO 对肺部产生的危害比较大。

环境中的 HTO 和 HT（经土壤微生物的作用可转化成 HTO）最后被植物吸收，形成组织自由水氚（TFWT）；进入植物体内的 HTO 在光合作用下转化成到植物的有机物中形成有机结合氚（OBT）。与 HTO 相比，OBT 在植物中有更长的滞留时间，剂量转换因子也是 HTO 的 2 倍多<sup>[4]</sup>。

碳-14 可通过光合作用进入生物链，经过各种化学、生物和生理的复杂过程，以多种化学形式存在于植物和动物体内。氚和碳-14 的  $\beta$  辐射作用，不仅会引起生物体分子结构和分子键的破坏，使细胞核电离而受到损伤，引起躯体效应，也可使细胞的 DNA 单键断裂而导致基因突变引起遗传效应。

此外，由于碳-14 长半衰期的特性，对生物体有长期内照射风险，累积的辐射剂量不容忽视<sup>[3]</sup>。

因此，氚和碳-14 对人类的健康影响日益引起人们的重视和关注，对环境介质中氚和碳-14 的监测已成为生态环境部门、科研机构的工作重点。

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

氚是核电站排放量最大的放射性核素，碳-14 是核电站排放的关键核素，一直备受关注。国内外均出台了多项法律法规，对氚和碳-14 的环境导出浓度或排放限值提出了具体要求：GB6249 规定核动力厂（3000MW）气载放射性流出物中氚排放限值分别为  $1.5 \times 10^{13}$  Bq/a（轻水堆）和  $4.5 \times 10^{14}$  Bq/a（重水堆）；GBZ119-2002 基于 1mSv/a 的公众剂量限值导出的空气氚浓度和食入氚浓度限值分别为  $4 \times 10^3$  Bq/m<sup>3</sup> 和  $8 \times 10^4$  Bq/kg；GB14587 规定内陆核电厂址总排放口下游 1km 水体中 <sup>3</sup>H 浓度限值为 100Bq/L；GB 14882-1994《食品中放射性物质限制浓度标准》中规定了各类食品中氚的限制浓度，具体见表 2-1。

表 2-1 食品中人工放射性核素限制浓度

单位：Bq/kg（Bq/L 奶）

食品分类	氚	铯-89	铯-90	碘-131	铯-137	钡-147	钷-239
粮食	$2.1 \times 10^5$	$1.2 \times 10^3$	$9.6 \times 10^1$	$1.9 \times 10^2$	$2.6 \times 10^2$	$1.0 \times 10^4$	3.4
薯类	$7.2 \times 10^4$	$5.4 \times 10^2$	$3.3 \times 10^1$	$8.9 \times 10^1$	$9.0 \times 10^1$	$3.7 \times 10^3$	1.2
蔬菜及水果	$1.7 \times 10^5$	$9.7 \times 10^2$	$7.7 \times 10^1$	$1.6 \times 10^2$	$2.1 \times 10^2$	$8.2 \times 10^3$	2.7
肉鱼虾类	$6.5 \times 10^5$	$2.9 \times 10^3$	$2.9 \times 10^2$	$4.7 \times 10^2$	$8.0 \times 10^2$	$2.4 \times 10^4$	10.0
鲜奶	$8.8 \times 10^4$	$2.4 \times 10^2$	$4.0 \times 10^1$	$3.3 \times 10^1$	$3.3 \times 10^2$	$2.2 \times 10^3$	2.6

国际上，美国环保署（EPA）于 1976 规定饮用水中氚限值为 740 Bq/L，欧洲原子能共同体（2013）、土耳其（2014）等规定饮用水中氚活度浓度限值为 100 Bq/L，以上限值均是基于剂量限值导出的浓度限值，比环境介质中氚实际浓度限值要高 2~3 个量级。

尽管氚和碳-14 是低毒性放射性核素，但我国一直就很重视核设施周围各类环境介质中氚和碳-14 的监控，在全国开展大气、降水和海水中氚的监测。2011 年福岛核电站泄漏事故发生后，我国加强沿海省份周边海域辐射水平的监控，逐步开展海洋生物中组织自由水氚、有机结合氚和碳-14 的监测。《辐射监测技术规范》（HJ 61-2021）中明确规定，在环境质量、核动力厂、核燃料后处理设施等监测方案中，应对海洋生物、陆地动物、陆地植物、陆地水生物、奶制品等环境介质中组织自由水氚、有机结合氚和碳-14 进行监测。

### 3. 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

国际上，ISO、美国、英国和日本等地区和国家已陆续开展氚和碳-14 的测量，建立了水、生物中氚和碳-14 的测量方法和标准。

##### 3.1.1 国际标准化组织：

ISO 9698-2019 《Water quality- Determination of Tritium Activity Concentration》

ISO13168-2015 《Water quality- Simultaneous Determination of Tritium and Carbon 14 Activities - Test method using liquid scintillation counting》

上述两个标准适用于水中氚和碳-14 的测量。

ISO 16620-2-2019 《Plastics - Biobased Content-Part 2: Determination of Biobased Carbon Content》

该标准用于塑料-生物基样品的碳含量测定，前处理方法采用氧弹法和管式氧化燃烧装置加热燃烧法，用闪烁液吸收二氧化碳气体或将二氧化碳气体合成苯后再与闪烁液混匀，在液闪谱仪内进行碳-14的测量。

##### 3.1.2 美国测试材料协会：

ASTM D4107-2020 《Standard Test Method for Tritium in Drinking Water》

该标准只适用于饮用水中氚的测定。

ASTM D6866-2018 《Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis》

该标准适用于固体、液体、气溶胶等样品中碳-14的测定，前处理方法采用氧弹法和管式氧化燃烧装置加热燃烧法，用闪烁液吸收二氧化碳气体或将二氧化碳气体合成苯后再与闪烁液混匀，在液闪谱仪内进行碳-14的测量。

##### 3.1.3 英国标准：

BS EN 9698-2019 《Water quality- Determination of Tritium Aactivity Concentration》

该标准适用于水中氚的测量，等效采用 ISO 标准。

### 3.1.4 日本标准：

文部科学省 放射能测定法シリーズ 9 トリチウム分析法（2002）

该标准适用于各种介质中氚分析，其中生物中氚的测量包括组织自由水氚和有机结合氚，组织自由水氚采用冷冻法收集，有机结合氚的收集采用氧弹法和管式燃烧法。

文部科学省 放射能测定法シリーズ 25 放射性炭素分析法（1993）

该标准适用于大气、水、土壤等样品中碳-14的测量，前处理方法采用氧弹法和管式氧化燃烧装置加热燃烧法，用闪烁液吸收二氧化碳气体或将二氧化碳气体合成苯后再与闪烁液混匀，在液闪谱仪内进行碳-14的测量。

可见，国际上生物中氚的测量包括组织自由水氚和有机结合氚，前处理中大都采用冷冻法收集组织自由水，利用氧弹法和管式燃烧法收集有机结合氚，通过液闪谱仪测量；生物中碳-14的前处理方法分为氧弹法和氧化燃烧法两种，通过闪烁液吸收、制成碳酸钙粉末或合成苯通过液闪谱仪测量。

## 3.2 国内相关分析方法研究

### 3.2.1 国内相关分析方法的特点、应用情况

#### （1）氚的监测标准

1994年，卫生部出台了《食品中放射性物质检验-氢-3的测定》（GB 14883.2-1994），2016年，国家卫生和计划生育委员会在原标准的基础上修改完善，重新出台了《食品安全国家标准 食品中放射性物质氢-3的测定》（GB 14883.2-2016），主要方法是：鲜样经氧化-燃烧，使游离水和有机物中氢全部转化为水。收集的水纯化后以电解法浓集 $^3\text{H}$ ，用液体闪烁计数器测量 $^3\text{H}$ 的放射性。该方法未细化样品前处理和测量过程，自动化程度较低，且无法分别对组织自由水氚和有机结合氚的测量。

#### （2）碳-14的监测标准

1996年，核工业部出台《空气中 $^{14}\text{C}$ 的取样和测定方法》（EJ/T 1008-1996），采用碱液吸收空气中的二氧化碳气体，制成碳酸钙粉末，采用悬浮法在液闪谱仪中测量碳-14的活度浓度。2019年，生态环境部出台了《核动力厂液态流出物中 $^{14}\text{C}$ 分析方法-湿法氧化法》（HJ 1056-2019），采用碱性闪烁液直接吸收水中二氧化碳气体，置于液闪谱仪中测量。2021年国家标准化委员会出台的《塑料生物基含量 第2部分：生物基碳含量的测定》（GB/T 39715.2-2021）等效采纳ISO 16620-2:2019标准，用于含有生物基的塑料中碳含量的测定。

2019年国家标准化委员会出台《生物样品中 $^{14}\text{C}$ 的分析方法 氧弹燃烧法》（GB/T 37865-2019），利用氧弹法氧化燃烧生物样品，采用悬浮法在液闪谱仪中测量碳-14的活度浓度。该方法仅适用于碳-14的测定，无法满足生物样品中氚和碳-14的联合测量要求。

### 3.2.2 拟采用的分析方法前景分析

本标准拟采用冷冻法收集组织自由水氚，管式燃烧法收集有机结合氚，经纯化后进行分别测量。冷冻法收集组织自由水氚，原理简单，设备较为成熟，冷冻设备在辐射监测系统应用较为广泛；氧化燃烧法收集有机结合氚产生的干扰较少；收集有机结合氚的同时，通过碱液吸收二氧化

碳气体，制成碳酸钙粉末，采用悬浮法在液闪谱仪中测量碳-14 的活度浓度，可实现生物中氚、碳-14 的联合测量。随着氧化燃烧装置的开发和推广，氧化燃烧法也得到了监测单位和研究机构的认可，测量方法日趋成熟，具有较好的应用前景。

### 3.3 文献资料研究

#### 3.3.1 前处理方法

国内外针对生物样品中氚和碳-14 的收集方法开展了很多研究，主要有冷冻脱水法、共沸蒸馏法、湿法消解法、氧化燃烧法等<sup>[5,6]</sup>。

**冷冻脱水法：**也称为低温真空蒸馏法，主要是将生物鲜样置于低温下冻结，然后在真空条件下将水分收集到冷凝器中。

**共沸蒸馏法：**将生物样品放入苯、甲苯或二甲苯溶液中，加热沸腾，将生物样品中的水分蒸馏出来，收集到冷凝器中。

冷冻脱水法、共沸蒸馏法主要适用于生物中组织自由水氚的测量，其中冷冻脱水法耗时较长，对于低水平样品的前处理，有时需要几天的时间，共沸蒸馏法中使用的苯、甲苯或二甲苯具有一定的化学毒性且易燃，需注意防护。

**湿法消解法：**利用强酸、强碱破坏生物样品中的有机成分，使其分解、可溶，然后通过常压蒸馏将水分收集到冷凝器中。

**氧化燃烧法：**采样高温氧化，将生物样品中的有机成分转化成自由水和二氧化碳气体，分别采用冷凝和碱液吸收。氧化燃烧法根据容器不同还分为氧化瓶法、连续氧化法、管式燃烧法、湿燃烧法、氧弹法、自动燃烧装置法和电火花燃烧法等<sup>[7,8,9,10,11,12]</sup>。

湿法消解法、氧化燃烧法可同时对组织自由水氚、有机结合氚和碳-14 进行前处理。湿法消解法涉及强酸、强碱等溶液，分析过程中容易造成氚的损失和强氧化剂的残留，不适用于高精度或高灵敏度样品的分析。

综上，冷冻法收集组织自由水氚，氧化燃烧法收集有机结合氚和碳-14，具有较大优势。

#### 3.3.2 前处理装置

生物中有机结合氚和碳-14 的收集，需要配备成熟的前处理装置。2015 年前，氧化燃烧装置主要依靠进口，价格昂贵，处理生物样品量少。近年来，多种类型的国产化氧化燃烧装置和氧弹装置投入市场，不仅自动化程度较高，还大大提高了样品的前处理效率，为实验室间开展方法验证提供便利，为标准的制定提供必要条件<sup>[5,6]</sup>。

#### 3.3.3 测量方法和仪器

目前，氚和碳-14 的测量方法主要有液体闪烁计数法和质谱法两种，其中质谱仪仪器价格昂贵，维护成本高，因高灵敏度需要排除干扰，而液闪谱仪价格较低，抗干扰性强，维护方便，在生态环境系统和科研机构中得到广泛的应用。因此，本标准优先选用液闪谱仪<sup>[13,14]</sup>。

## 4. 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

为了保护生态环境和人体健康，本标准的编制既参考国外最新和应用最广的方法技术，



又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，本标准的制定原则如下：

（1）方法的检出限和测定范围满足 HJ 61、全国辐射环境质量监测方案等相关标准和管理工作的要求。

（2）制定的方法准确可靠，前处理方法操作过程简便、样品损失较少，可操作性强，准确度和效率高，各项方法特性指标满足现有国内外相关方法要求。

（3）方法具有一定普遍适用性，易于推广使用。所用试剂价格合理，使用的液闪谱仪能量范围、本底、探测效率等技术指标满足相关要求，在全国开展辐射监测的各个行业单位均有配备，标准中所列条款易于推广使用。

（4）标准的编写符合《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168）、《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565）等要求。

#### 4.2 标准制订的技术路线

标准制定的技术路线图，见图 4-1。

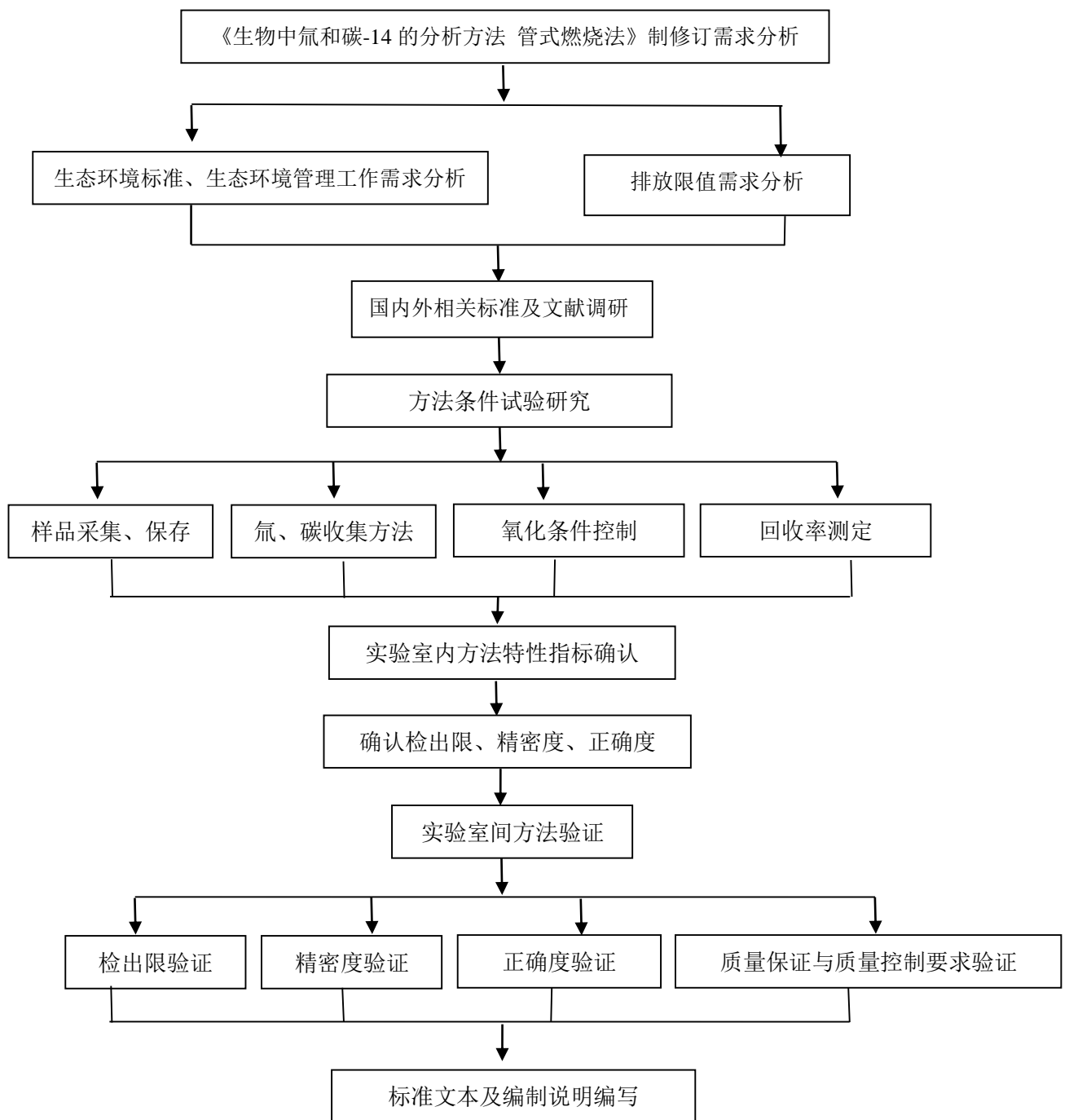


图 4-1 标准制订的技术路线图

## 5. 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

建立生物中氚和碳-14 分析测定方法。

- (1) 研究建立适用于生物中氚和碳-14 的分析方法。
- (2) 方法研究的标准物质采用氚标准溶液和碳-14 标准溶液。
- (3) 确定方法精密度和正确度，根据仪器的性能、样品的取样量、测量时间等参数，测定组织自由水氚的探测下限可达到 1.0 Bq/(kg 鲜)，有机结合氚的探测下限可达到 0.50 Bq/(kg 鲜)，碳-14 的探测下限可达到 0.1 Bq/(g 碳)，满足 HJ 61 和全国辐射环境监测方案的要求。
- (4) 进行方法验证，确定方法的可行性和适用性。
- (5) 依据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020) 等要求编写标准文本。

### 5.2 方法原理

组织自由水氚 (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氚的放射性活度浓度。

有机结合氚 (OBT) 和碳-14：冻干或烘干后的生物样品放入氧化燃烧装置中，通氧气或氧气/氚气混合气体，经加热氧化燃烧，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  $\text{CO}_3^{2-}$  离子；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氚的放射性活度浓度； $\text{CO}_3^{2-}$  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。

### 5.3 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。

5.3.1 高锰酸钾、无水碳酸钠、铜粉、过硫酸钾、氢氧化钠、过氧化钠、氯化铵、氯化钙、葡萄糖，分析纯。

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

5.3.3 饱和氯化钙 ( $\text{CaCl}_2$ ) 溶液。称量 74 g 氯化钙，溶于 100g 去离子水中。

5.3.4 闪烁液，光谱纯。

5.3.5 甲苯-Triton X-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。

5.3.6 氚标准溶液，活度：10.91 Bq/g，误差  $\pm 3.0\%$ ，中国计量科学研究院，参考日期：2015.12.17。

- 5.3.7 铯标准溶液，活度：0.9713Bq/g，误差±3.0%，中国计量科学研究院，参考日期：2015.12.17。
- 5.3.8 Na<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub>标准溶液，活度：715.83 Bq/g，误差±4.0%，中国计量科学研究院。
- 5.3.9 Ca<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub>标准粉末，活度：75.137 Bq/g，误差±3.0%，中国计量科学研究院。
- 5.3.10 Ca<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub>标准粉末，活度：10.8 Bq/g，误差±3.0%，国防科技工业电离辐射站。
- 5.3.11 Na<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub>标准溶液，活度：42.8 Bq/g，误差±3.0%，国防科技工业电离辐射站。
- 5.3.12 Na<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub>标准溶液，活度：100.2 Bq/g，误差±3.5%，Eckert-Ziegler。
- 5.3.13 铯本底水：深地下水、低水平矿泉水或冰川水。

#### 5.4 仪器和设备

- 5.4.1 低本底液闪谱仪，计数效率大于15%，本底小于2 cpm；
- 5.4.2 生物真空冷冻装置，冷阱温度-70 °C ±10 °C；
- 5.4.3 生物水分仪，可读性水分含量：0.01 %；重复性：0.10 %（2 g 样品）；
- 5.4.4 生物样品电动粉碎机；
- 5.4.5 氧化燃烧装置，温度可达1000±10 °C；
- 5.4.6 分析天平，感量0.1 mg；
- 5.4.7 蒸馏烧瓶（含蛇形冷凝管），100 mL；
- 5.4.8 样品瓶，聚乙烯或聚四氟乙烯，20 mL；
- 5.4.9 烘箱；
- 5.4.10 一般实验室常用仪器和设备。

#### 5.5 样品的采集与保存

参照 HJ61 中的相关内容，规定了样品采集与保存条件，具体要求见表 5-1。

表 5-1 不同生物样采样、预处理和保存方法

序号	样品种类	采样方法	预处理和保存方法
1	谷物	使用收割机或联合收割机等工具进行收割。采集样品后记录采集的生物样品名称、采样点位信息、采样方式和方法	作物晾晒、风干后脱粒处理，去除杂物，收集干籽实数。
2	蔬菜	对非结球性叶菜（菠菜、油菜），选定菜园中央部分几处生长均匀的场所，采集生长在该垄上一定距离（如 1m）范围内的全部作物；对结球性叶菜（白菜、卷心菜等），大型果菜、根菜以及芋类，由于个体差异大，为了方便，可在菜园中央部位选择 5~7 处生长均匀的场所，选择大小均匀的个体作为样品。	除去泥沙及不可食之根、叶、腐烂部分，称鲜重并记录
3	牧草	考虑牧草地纵横面积情况，在有代表性的畜牧区均匀划分 10 个等面积区域。在每个区域中央位置，各取 1~2kg。采集牧草是不可将土带入。	把收集到的牧草样品放入聚乙烯口袋，封口
4	家禽、畜（肉）	选择健康的禽、畜群体，随机选取若干个体。按监测目的取其整体或可食部分（肉、脂或内脏等）。动物样品采集后，应及时处理，注意保鲜。在取内脏组织作为样品时，不要使内脏破损，汁液流出，并注意保鲜。	按测量目的，去毛皮、内脏，骨肉分离后取可食部分，称鲜重并记录。避免污染其他组织。
5	陆地水生物（鱼）	在捕捞季节在养殖区直接捕捞，或从渔业公司购买确知捕捞区的淡水生物，不能采集以饵料为主的水产品。考虑动物原样的出肉率（如鲤鱼出肉率约 50 %），采集时必须保证能得到所需组织的足够	采集后，在其新鲜时用净水迅速洗净。小鱼、鱼苗等全体样品放入竹楼等器具，控水 10~15 min；大鱼用纸张之类

序号	样品种类	采样方法	预处理和保存方法
		的样品量。	拭干，去鳞片、内脏，称鲜重（骨肉分离后分别称重）取鱼肉。避免污染其他组织
6	贝类	挑选采集体长大致相似的个体若干。用现场海水冲洗干净后，放入双层聚乙烯袋中保存。	在原水浸泡一夜，使其吐出泥沙。取出软体部分，称鲜重。
7	海洋生物	考虑其代表性。可以根据生物生活习性选择采样地，全部或可食部分，具体根据目的不同，采集不同部位。	样品采集后洗净、用吸水纸吸干水分，称重后解剖。短期保存的可在 2~4 ℃ 下冷藏。

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 组织自由水分的收集

预处理：植物样品的叶、果实、茎和嫩枝中含有的水分是鲜重的 30%~90%，把植物切成薄片或小块后可促进水分快速升华。研究表明，一个 10 g 重叶簇小样品里的水分需要几个小时的萃取时间，而如果是大的未切割样品放在真空冷冻系统里，则可能需要一夜甚至更长的时间。对动物样品，动物组织会有接近 60%~70% 的水分，取可食部分鲜样，切成薄片或小块，放入真空系统前进行预冷冻可加快预处理速度。

冷冻：取 1.0 kg 鲜样（植物样或动物样）切碎混匀，装入生物真空冷冻装置的快速冻干瓶或平铺在铝制隔板上，真空冷冻至样品干样恒重，分别收集生物干样和冷阱中的液态水样品。

纯化：量取 50~300 ml 液态水样品装入蒸馏烧瓶中，加入少量（约 0.1 g）高锰酸钾，常压蒸馏，收集中间部分馏出液，备用。

### 5.6.2 生物含水率的测定

生物含水率的测定有多种方法，其中烘箱加热法和红外线水分测定仪法最常用。

烘箱加热法：将鲜样置于烘箱中，温度置于 105 ℃，烘至恒重后，称量生物前后质量差，即为生物的含水量。

水分测定仪法：取 5g~15 g 混匀的生物鲜样，放入生物水分测定仪的样品盘内，均匀摊开，在测量样品质量的同时，红外加热单元和水分蒸发通道快速干燥样品。干燥过程中，水分测定仪持续测量并实时显示样品丢失的水分含量，干燥程序完成后，最终测定的水分含量值被锁定显示。

水分测定仪法与烘箱的检测结果具有良好的一致性，可相互替代。

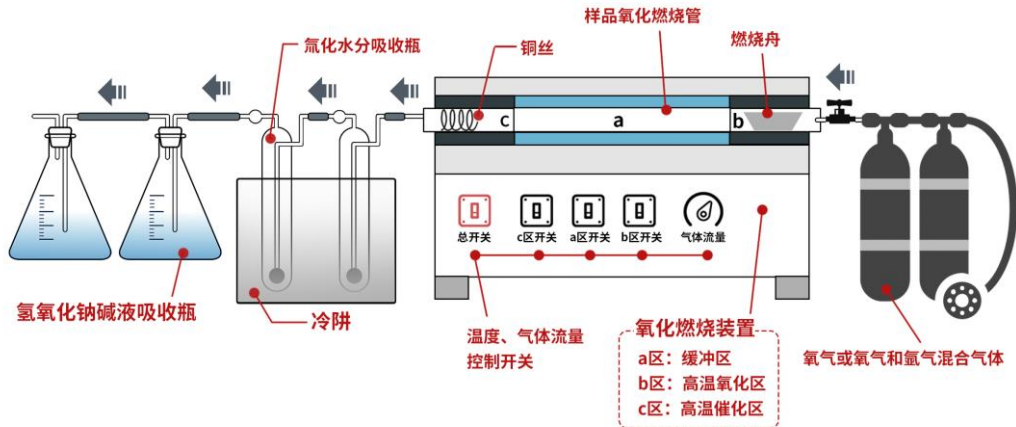
### 5.6.3 有机结合氙的收集

氙进入生物体内，与碳原子结合，形成有机结合氙，滞留时间较长。生物体中有机结合氙的测定可用于核设施周围环境早期污染状况的评估。

有机结合氙的收集选择管式燃烧法。如图 5-1 所示，管式氧化燃烧装置分为六个部分：氧化燃烧装置、样品氧化燃烧管、冷阱、氟化水分吸收瓶、氢氧化钠碱液吸收瓶和氧气（或氧气/氙气混合气瓶）。

氧化燃烧装置设缓冲区（a）、高温氧化区（b）和高温催化区（c）3 个区域，高温氧化区最高温度可达 1100℃ ±10℃ 左右，高温催化区内装入铜丝作为催化剂，温度可达 700℃ ±10℃ 左右，均通过温度控制器实现程序控温；样品氧化燃烧管含一个进气口和一个出气口；

冷阱的温度可到达 $-10^{\circ}\text{C}$ 左右，内置氟化水分吸收瓶，收集氧化燃烧装置内生物样品氧化燃烧产生的水蒸汽；氢氧化钠碱液吸收瓶用于吸收产生的二氧化碳气体。



#### 5.6.4 催化剂的选择

为确保生物组织中有有机结合氮和碳-14 完全氧化成水和二氧化碳气体，常常会在氧化燃烧过程中加入催化剂。对催化剂的要求是：低温活性高，耐高温。低温活性高便于样品在尽可能低的温度下开始反应。燃烧释放出大量的热，可使催化剂的表面温度达到 $500^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，从而使催化剂容易因熔融而降低活性，所以要求催化剂耐高温。

催化剂可分为贵金属类和非贵金属类。

贵金属类：铂、钯、钨等贵金属催化剂氧化活性高，易回收，但价格昂贵、耐中毒性差（易失活）。

非贵金属类：主要是过渡族元素的氧化物以及稀土元素的氧化物。单组分的氧化物有氧化铜和氧化镍等，耐高温，稳定性好，价格低廉。

钯的熔点 $1555^{\circ}\text{C}$ ，铂熔点 $1769^{\circ}\text{C}$ ，铜（氧化铜）的熔点 $1026^{\circ}\text{C}$ ，都是耐高温的催化剂。实验室可根据自身实际情况自行选择，编制组推荐使用铜（氧化铜）。

#### 5.6.5 温度控制程序的设定

称取 $50.0\text{ g}\sim 100\text{ g}$ 粉状生物干样，装入样品燃烧舟内，表面平铺一层铜粉，置于氧化燃烧装置的氧化区（b）内，关闭氧化区阀门，打开气路阀门，通入氧气或氧气/氩气混合气体，流速控制在 $0.5\text{ L/min}\sim 0.7\text{ L/min}$ ，驱赶样品氧化燃烧管内空气，1 min 后，接通电源，设置催化区和氧化区的温度控制程序。由于铜丝在 $700^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ 下催化效果最好，可将高温催化区的温度快速升至 $700^{\circ}\text{C}$ 后保持恒定。

氧化燃烧时，高温氧化区应严格控制温度的变化，缓慢升温，防止着火。表 5-2 是各类样品灰化时初始着火临界温度。不同的生物组织，初始着火临界温度也不一样。每一种生物氧化燃烧法的程序温度设定也不同。编制组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。

表 5-2 各类样品灰化时初始着火临界温度 (°C) <sup>[15]</sup>

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

高温催化区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 30 min；

2 段：80°C-100°C，时间控制在 60 min；

3 段：100°C-120°C，时间控制在 120 min；

4 段：120°C-180°C，时间控制在 240 min；

5 段：180°C-220°C，时间控制在 240 min；

6 段：220°C-300°C，时间控制在 120 min；

7 段：300°C-400°C，时间控制在 120 min；

8 段：400°C-600°C，时间控制在 120 min；

9 段：600°C，时间控制在 60 min。

#### 5.6.6 惰性气体的选择

当温度持续升高，生物样品逐渐达到临界着火点，如果存在一定量的氧气，生物组织会瞬间起明火，使样品无法完全氧化，造成一定的损失。在这种情况下，需要通入惰性气体防止样品产生明火，建议选择氩气。

#### 5.6.7 管式氧化燃烧装置回收率的测定

管式氧化燃烧装置的回收率是指氧化燃烧装置对生物组织中氟化水 (HTO) 和二氧化碳气体的回收率。测量方法有两种：

一是采用元素分析仪测量生物样品中氢元素和碳元素含量，推断氧化燃烧后产生的水样量和二氧化碳气体量的理论值，与实际获得的水样量和二氧化碳气体量进行比较，计算装置对生物样品水和二氧化碳的回收率。编制组采用标准样品测量生物样品中氢和碳元素含量，结果见表 5-3。由于元素分析仪取样量只有 1~2 毫克，生物样品中碳氢元

素含量的准确测定需要将生物样品充分混匀，且取元素分析仪多次测量值的均值，此外，元素分析仪的价格昂贵，维护繁琐，在辐射监测实验室推广度不高。

二是采用定量葡萄糖（ $C_6H_{12}O_6$ ）粉末测定氧化燃烧装置的回收率：准确称取优级纯葡萄糖（ $C_6H_{12}O_6$ ）粉末于装置内，按样品氧化燃烧步骤操作，使葡萄糖充分氧化，收集水分和二氧化碳气体后称重，与理论值进行比较，计算装置对生物样品水和二氧化碳的回收率，测量结果见表 5-4 和表 5-5。氧化燃烧装置对生物中氢（氘）化水的回收率为 87.2 %~100.0 %，对生物中碳（二氧化碳气体）的回收率为 91.5 %~95.9 %，回收率较好，满足方法使用要求，同时该方法操作简单，价格低廉，因此，本标准推荐使用该方法测量氧化燃烧装置的化学回收率。

表 5-3 氧化燃烧装置对生物中二氧化碳回收率的测定

序号	标准样品 (mg)	氢含量理 论值 (%)	氢含量测 值 (%)	偏差 (%)	碳含量理 论值 (%)	碳含量测值 (%)	偏差 (%)
1	2.45	6.10	6.13	100.5	72.50	72.56	100.1
2	2.17	6.10	6.04	99.0	72.50	72.48	99.97
3	2.22	6.10	6.09	99.8	72.50	72.53	100.0
平均值±标准偏差		/	6.09±0.05	99.9±0.7	/	72.52±0.04	100.0±0.1

表 5-4 氧化燃烧装置对生物氘化水回收率的测定

序号	葡萄糖的质量 (g) /含水量(g)	收集的水的质量(g)	水的回收率%
1	24.0/14.4	14.0	97.2
2	28.0/16.8	16.5	98.2
3	27.1/16.2	16.0	98.8
4	53.6/32.2	31.3	97.2
5	30.4/18.2	17.5	96.2
6	21.8/13.1	12.6	96.2
7	60.6/36.4	31.7	87.2
8	52.9/31.7	29.1	91.7
9	51.3/30.8	29.1	94.5
10	30.3/18.2	18.2	100.0
11	30.2/18.1	16.5	91.1
12	30.4/18.2	17.8	97.6
平均值±标准偏差			95.5±3.7

表 5-5 氧化燃烧装置对生物中二氧化碳回收率的测定

序号	葡萄糖的质量 (g) /含二氧化碳量(g)	收集的二氧化碳量(mg)	二氧化碳的回收率%
1	5.3309/7.82	7.50	95.9
2	5.2209/7.66	7.01	91.5
3	5.5893/8.20	7.53	91.8
平均值±标准偏差			93.1±2.5



### 5.6.8 干扰和消除

在氧化燃烧过程中，冷凝收集到的有机结合氚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。因此，一方面需要对有机结合氚水进一步蒸馏去杂质提纯，另一方面需要参考《水中氚的分析方法》（HJ 1126-2020），在测量时利用淬灭校正曲线校正仪器的探测效率。

有机结合氚水去杂质提纯方法：在收集到的有机结合氚水中加入 1g~3 g 过硫酸钾，加热氧化回流 2 h，再加入少量高锰酸钾，观察高锰酸钾是否褪色，若褪色，说明杂质未完全清除，需要再加入过硫酸钾重复氧化回流 1 次，若加入的高锰酸钾不褪色，说明杂质完全清除，最后收集馏出液待测。

### 5.6.9 测量

#### （1）氚本底样的制备

量取 8 mL 本底水，放入 20 ml 样品瓶中，加入 12 ml 的 Hisafe-III 闪烁液，摇匀后放入仪器内暗适应 2~24 h，选择氚水平测量模式进行氚的测量，测量时间不少于 1000 min。结果见表 5-6。

#### （2）碳-14 本底样的制备

由于市售分析纯或优级纯碳酸钙粉末的生产工艺多样，可能含有碳-14 的石油及有机矿物制品，导致本底放射性水平较高。建议采用优级纯碳酸钠制成碳酸钙粉末，作为碳-14 测量的本底样品，制备方法如下：

准确称取 20.0584g 优级纯碳酸钠粉末溶解于已去除二氧化碳气体的去离子水中，加入饱和氯化钙溶液，生成碳酸钙沉淀，过滤收集沉淀；烘干后，理论得到 18.9230g 沉淀，实际获得 18.4677g 沉淀，回收率 97.59%。

准确称取 2.000g 碳酸钙粉末于 20 ml 样品瓶中，加入 4.00ml 去离子水和 14ml 甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液，摇匀后放入仪器内暗适应 2 h，选择碳-14 测量模式测量 300 min。结果见表 5-6。

表 5-6 氚和碳-14 本底值的测定

次数	氚本底计数（道宽：5-165，min <sup>-1</sup> ）	碳酸钙本底计数（道宽：5-320，min <sup>-1</sup> ）
1	0.638	0.680
2	0.731	0.690
3	0.725	0.675
4	0.606	0.651
5	0.627	0.677
6	0.679	0.611
7	0.666	0.658
平均值	0.667	0.663
标准偏差	0.048	0.027

### (3) 氚样品测量

称取 8.000 g 组织自由水氚或有机结合氚样品于 20 mL 样品瓶中，与 12 mL Hisafe-III 闪烁液混匀，加盖密封，放入低本底液闪计数器内暗适应 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。

### (4) 碳-14 样品测量

称取 2.000g 碳酸钙粉末于 20 mL 样品瓶中，与 14 mL 甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液和 4 mL 去离子水混匀，加盖密封，放入低本底液闪计数器内暗适应 2 h 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。

## 5.6.10 仪器探测效率的刻度

### (1) 仪器对氚探测效率的刻度

配置 8 个不同活度的氚标准样品，在仪器上测量氚的计数率，计算仪器的探测效率，测量结果见表 5-7。

表 5-7 仪器对氚标液的探测效率

序号	加入的氚活度 (Bq)	计数率 ( $\text{min}^{-1}$ )	本底 ( $\text{min}^{-1}$ )	探测效率 (%)
1	0.0609	1.425	0.628	21.8
2	0.0774	1.889	0.628	27.2
3	0.3855	6.717	0.628	26.3
4	0.7865	12.395	0.628	24.9
5	8.2087	163.747	0.628	33.1
6	8.1899	125.676	0.628	25.4
7	16.3937	314.599	0.628	31.9
8	32.7638	592.016	0.628	30.1
平均值				27.6
标准偏差				3.8
变异系数				0.14

### (2) 仪器对碳酸钙粉末探测效率的刻度

准确称取 2.000 g  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$  标准粉末，加入 4.00ml 去离子水和 14ml 甲苯-Triton X-100 乳化闪烁液混匀，配置成标准样品，放入低本底液闪计数器内暗适应 2 h 以上，选择碳-14 测量模式测量 30 min $\times$ 10 次，计算仪器的探测效率。仪器对碳酸钙粉末的探测效率测量结果见表 5-8。

若标准物质为  $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$  标准溶液，则应先将  $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$  标准溶液制成  $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$  标准粉末。

具体方法：准确称取一定量的分析纯碳酸钠粉末溶解于已去除二氧化碳的去离子水中，准确加入一定量的  $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$  标准溶液，混匀后，调节 pH 值，滴加饱和氯化钙溶液，

生成碳酸钙沉淀，过滤沉淀，烘干，计算碳酸钙粉末中碳-14 的活度浓度。Na<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> 标准溶液配制成 Ca<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> 标准粉末参数一览表见表 5-9。

表 5-8 仪器对碳酸钙标准粉末源的探测效率

序号	自配 Ca <sup>14</sup> CO <sub>3</sub> 活度 (Bq/g)	取样量 (g)	计数率 (5-320, min <sup>-1</sup> )	本底 (5-320, min <sup>-1</sup> )	探测效率 (%)
1	251.79	2.0048	6737.296	0.719	22.2
2	251.79	2.0048	5729.836	0.590	18.9
3	4.888	2.0012	111.696	0.658	18.9
4	4.888	2.0009	115.925	0.611	19.6
平均值					19.9
标准偏差					1.6
变异系数					0.1

表 5-9 Na<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>3</sub> 标准溶液配制成碳酸钙标准粉末源一览表

序号	Na <sub>2</sub> <sup>14</sup> CO <sub>3</sub> 标准溶液活度 (Bq/g)	取样量 (g)	Na <sub>2</sub> <sup>14</sup> CO <sub>3</sub> 总活度 (Bq)	碳酸钠质量 (g)	碳酸钙实际生成质量 (g)	配制后碳酸钙粉末活度 (Bq/g)
1	715.83	3.5180	2518.29	10.6017	9.6922	251.79
3	100.2	1.3910	139.4	30.5011	28.5125	4.888

### 5.6.11 最佳测量道宽的选择

氡和碳-14 是连续的 β 谱，谱图以道址（最大为 1024~4096 不等）或能量（氡的能量范围为 0~18.6 keV，碳-14 的能量为 14.5~156 keV）为横坐标。由于仪器自身本底和淬灭的存在，谱图上显示的不全是真实的氡和碳-14 的 β 射线，因而，需要选择最佳的测量道宽或能量窗口。

最佳测量道宽的选择方法如下：

测量一对标准样品和本底样品，记录不同道宽或能量窗口下的本底计数率，计算仪器探测效率，按公式（5-1）计算不同道宽或能量窗口下仪器的优值因子，优值因子最大值对应的道宽或能量窗口即为最佳测量道宽。

$$FM = \frac{E^2}{B} \quad (5-1)$$

式中：

FM——仪器测量的优值因子；

E——仪器探测效率；

B——仪器本底，min<sup>-1</sup>。

氡测量的优值因子计算结果见表 5-10，碳-14 测量的优值因子计算结果见表 5-11。

可见，在相同的标准物质和本底条件下，道宽为 24~184 时，仪器测量氚的优值因子最大，道宽为 67~369 时，仪器测量碳-14 的优值因子最大，因此，道宽 24~184 和 67~369 分别为测量氚和碳-14 的最佳道宽。

表 5-10 氚测量优值因子计算结果

标准物质名称		测量结果			
		5~165	5~320	1~1024	最佳道宽 (24~184)
计量院标准氚水 (活度: 10.91Bq/g)	计数率 (min <sup>-1</sup> )	785.482	869.947	870.081	833.931
	本底 (min <sup>-1</sup> )	0.864	1.660	3.374	0.955
	效率 (%)	25.4	28.1	28.2	27.0
	优值因子	747.24	477.07	234.79	762.01
计量院标准氚水 (活度: 0.9713Bq/g)	计数率 (min <sup>-1</sup> )	95.409	105.245	105.197	101.25
	本底 (min <sup>-1</sup> )	0.864	1.660	3.374	0.955
	效率 (%)	25.8	28.5	28.5	27.4
	优值因子	771.07	488.34	240.04	785.62

表 5-11 碳酸钙测量优值因子计算结果

标准物质名称		测量结果			
		5~320	5~650	最佳道宽	道宽范围
自配计量院碳酸钙标准粉末 (活度: 251.79 Bq/g)	计数率 (min <sup>-1</sup> )	6737.296	9881.466	9077.596	67~369
	本底 (min <sup>-1</sup> )	0.563	4.31	0.839	
	效率 (%)	22.2	32.6	30.0	
	优值因子	687.77	246.97	825.858	
自配 Eckert-Ziegler 碳酸钙标准粉末 (活度: 4.888 Bq/g)	计数率 (min <sup>-1</sup> )	111.697	199.139	177.611	134~387
	本底 (min <sup>-1</sup> )	0.658	4.790	1.208	
	效率 (%)	19.0	33.9	30.0	
	优值因子	550.440	240.262	746.034	
自配 Eckert-Ziegler 碳酸钙标准粉末 (活度: 4.888 Bq/g)	计数率 (min <sup>-1</sup> )	115.925	204.954	170.810	138~373
	本底 (min <sup>-1</sup> )	0.611	4.470	1.052	
	效率 (%)	19.8	34.9	29.1	
	优值因子	592.894	254.498	781.959	

### 5.6.12 探测下限的估算

(1) 生物氚化水探测下限的计算可按公式 (5-2) 计算。

$$L_D(HTO) = \frac{4.65 \sqrt{\frac{N_b}{t_b}}}{60 \times m_H \times E_H} \times 1000 \quad (5-2)$$

式中:

$L_D(HTO)$ —生物氚化水测量探测下限, Bq/L;

$N_b$ —氚本底样品计数率, min<sup>-1</sup>;

$t_b$ —氚本底样品测量时间, min;

$m_H$ —氚测量所量取的水样质量, g;

$E_H$ —仪器对氚的探测效率。

(2) 生物中组织自由水氚、有机结合氚和碳-14 测量方法探测下限可按公式 (5-3)、(5-4)、(5-5)、(5-6) 计算。

$$L_D(TFWT) = \frac{4.65 \sqrt{\frac{N_b}{t_b}} \times \omega_1}{60 \times m_H \times E_H} \times 1000 \quad (5-3)$$

式中：

$L_D(TFWT)$ —生物中组织自由水氚测量探测下限，Bq/(kg·鲜)；

$N_b$ —氚本底样品计数率， $\text{min}^{-1}$ ；

$\omega_1$ —生物样的含水率；

$t_b$ —氚本底样品测量时间，min；

$m_H$ —氚测量所量取的水样质量，g；

$E_H$ —仪器对氚的探测效率。

$$L_D(OBT) = \frac{4.65 \sqrt{\frac{N_b}{t_b}} \times m_{OBT} \times (1 - \omega_1)}{60 \times m_H \times E_H \times Y_H \times M} \times 1000 \quad (5-4)$$

式中：

$L_D(OBT)$ —生物中有机结合氚测量探测下限，Bq/(kg·鲜)；

$m_{OBT}$ —生物样品氧化燃烧后产生的水样量，g；

$Y_H$ —氧化燃烧装置对生物中组织水的回收率；

$M$ —加入的生物样干样质量，g。

其它参数同前。

$$L_D(C_1) = \frac{4.65 \sqrt{\frac{N_b}{t_b}}}{60 \times m_C \times E_C \times 0.12} \quad (5-5)$$

式中：

$L_D(C_1)$ —生物样中碳-14测量探测下限，Bq/(g 碳)；

$N_b$ —碳-14 本底样品的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；

$t_b$ —碳酸钙本底测量时间，min；

$m_C$ —加入的碳酸钙的质量，g；

$E_C$ —仪器对碳-14 的探测效率；

0.12—碳酸钙中碳的百分比。

$$L_D(C_2) = \frac{4.65 \sqrt{\frac{N_b}{t_b}} \times m_{CO_2} \times (1 - \omega_1)}{60 \times m_C \times E_C \times Y_C \times M \times 0.44} \times 1000 \quad (5-6)$$

式中：

$L_D(C_2)$ —生物样中碳-14测量探测下限，Bq/（kg 鲜）；

$N_b$ —碳-14 本底样品的计数率， $\text{min}^{-1}$ ；

$m_{CO_2}$ —生物样品氧化燃烧后收集到的二氧化碳总质量，g；

$Y_C$ —氧化燃烧装置对生物中碳的回收率；

其它参数同前。

(3) 典型条件下，探测下限计算结果见表 5-12 和表 5-13。

表 5-12 典型条件下生物样品中组织自由水汽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)	氚化水	组织自由水汽	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	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：组织自由水汽和有机结合氚测量时间为1000min。

表 5-13 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(%)	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。

经调研，国内部分省份开展碳-14的方法探测下限，均低于0.1 Bq/g·碳，满足相关标准要求，具体见表5-14。

表 5-14 国内部分省份生物样品中碳-14 探测下限一览表

序号	名称	方法	样品量 (g)	本底 (min <sup>-1</sup> )	效率	测量时间	碳-14 (Bq/g 碳)
1	浙江	悬浮法	2.00	1.146	0.20	300	0.10
2	广东	悬浮法	2.00	0.322	0.20	300	0.053
3	广西	悬浮法	2.00	1.146	0.20	300	0.10
4	海南	悬浮法	2.00	0.733	0.20	300	0.08
5	辽宁	悬浮法	2.00	0.413	0.20	300	0.06
6	山东	悬浮法	2.00	0.928	0.20	300	0.09

### 5.6.13 精密度测量

(1) 采用小麦冷冻水、紫菜冷冻水和文蛤冷冻水进行组织自由水氚方法精密度的测量，测量结果见表 5-15，组织自由水氚测量方法的精密度为 10.6 %~25.4 %。

表 5-15 组织自由水氚精密度测试

平行样品编号		小麦	紫菜	文蛤
测试结果 (Bq/(kg·鲜))	1	0.46	0.56	6.28
	2	0.77	0.78	5.55
	3	0.41	0.46	5.26
	4	0.63	0.66	5.33
	5	0.45	0.54	6.78
	6	0.53	0.38	6.35
平均值 $\bar{x}$		0.54	0.56	5.93
标准偏差 $S$		0.136	0.142	0.63
相对标准偏差 $RSD$ (%)		25.1	25.4	10.6

(2) 采用小麦和文蛤样品进行有机结合氚和碳-14 分析方法精密度的测量，测量结果见表 5-16，两种不同样品有机结合氚测量方法的精密度分别为 19.0 %和 8.5 %，而换算到样品中氚水平测量精密度分别为 22.7 %和 8.5 %；两种不同样品中碳-14 水平测量精密度分别为 23.8 %和 27.6 %，而换算到样品中碳-14 水平测量精密度分别为 32.8 %和 27.9 %。

表 5-16 有机结合氚和碳-14 的精密度测试

样品	氚				碳-14			
	小麦		文蛤		小麦		文蛤	
	Bq/L	Bq/(kg 鲜)	Bq/L	Bq/(kg 鲜)	Bq/(g 碳)	Bq/(kg 鲜)	Bq/(g 碳)	Bq/(kg 鲜)
1	2.35	1.24	2.02	1.07	0.186	43.12	0.106	38.71
2	2.93	1.56	2.13	1.13	0.186	51.09	0.130	50.36
3	1.75	0.82	1.81	0.96	0.124	32.99	0.062	24.17
4	3.11	1.62	2.26	1.20	0.118	29.99	0.155	50.18
5	2.61	1.32	1.91	1.01	/	/	0.136	29.77

样品	氚				碳-14			
	小麦		文蛤		小麦		文蛤	
	Bq/L	Bq/(kg 鲜)	Bq/L	Bq/(kg 鲜)	Bq/(g 碳)	Bq/(kg 鲜)	Bq/(g 碳)	Bq/(kg 鲜)
6	2.35	1.13	1.90	1.01	0.124	21.02	0.149	35.50
平均值	2.52	1.28	2.01	1.06	0.148	35.64	0.123	38.12
标准偏差	0.48	0.29	0.17	0.09	0.035	11.70	0.034	10.65
相对标准偏差(%)	19.0	22.7	8.5	8.5	23.8	32.8	27.6	27.9

#### 5.6.14 正确度测量

收集小麦冻干自由水，加入一定的标准氚水，测量加标回收率。测量结果见表 5-17，加标回收率为 109.7 %~116.1 %。

测量已知活度的有机结合氚和碳-14 样品，测量结果见表 5-18，有机结合氚和碳-14 测量相对误差分别为 22.5 %和 8.43 %。

表 5-17 组织自由水氚加标样品测量

平行样品编号		小麦	回收率%
测试结果 (Bq/(kg 鲜))	1	23.10	113.3
	2	23.67	116.1
	3	23.07	113.1
	4	23.26	114.0
	5	22.94	112.5
	6	22.38	109.7
平均值 $\bar{x}_i$		23.07	113.1
加标量		20.39	
加标回收率%		113.1	

表 5-18 有机结合氚、碳-14 已知活度浓度样品测试结果 (Bq/(kg 鲜))

平行样品编号		有机结合氚	碳-14	备注
测试结果	1	1.39	36.57	/
	2	0.93	26.43	/
	3	0.90	44.10	/
	4	1.03	34.10	/
	5	1.01	35.60	/
	6	1.23	47.00	/
平均值 $\bar{x}$		1.08	37.30	/
样品的已知活度浓度		0.88	34.40	/
相对误差 RE (%)		22.5	8.43	/



### 5.6.15 比对

#### (1) 实验室内比对

编制组分别测试了大米、小麦、叶菜和茶叶中氡和大米中碳-14 的含量，测量结果见表 5-19，不同样品的氡测量相对偏差为 0~29.8%，碳-14 测量相对偏差为 14.3%。

表 5-19 实验室内生物中氡和碳-14 比对测量结果

测量次数	氡 (Bq/ (kg 鲜))					碳-14 (Bq/ (kg 鲜))
	大米	小麦 1	小麦 2	叶菜	茶叶	大米
1	1.5	2.2	1.8	4.9	1.1	13.5
2	2.7	2.2	2.5	6.9	1.3	18.0
$\bar{X}$	2.1	2.2	2.1	5.9	1.2	15.8
相对偏差%	29.8	0	16.8	16.8	6.3	14.3

#### (2) 实验室间比对

参加生态环境部辐射监测技术中心组织的水中碳-14 测量比对，偏差为 4.7%；参加核与辐射安全中心组织的碳酸钙粉末样品、水中碳-14 样品和生物中组织自由水氡样品的测量比对，组织自由水氡测量比对偏差为 6.4%，碳酸钙粉末样品中碳-14 测量比对偏差为 11.7%，水中碳-14 测量偏差为 0.2%，结果均满意。比对测量结果见表 5-20。

表 5-20 实验室间生物中组织自由水氡和碳-14 比对测量结果

样品	测量结果			
	碳-14			组织自由水氡
组织单位	辐射环境监测技术中心	核与辐射安全中心		
平行样次数	水中碳-14 比对	碳酸钙粉末比对	水中碳-14 比对	生物组织自由水氡比对
单位	Bq/g 碳	Bq/g 碳	Bq/ml	Bq/ml
1	0.447	0.67	91	9.93
2	0.430	0.69	93	9.47
3	0.511	/	/	8.88
4	0.495	/	/	8.33
均值	0.471±0.038	0.68±0.14	92.1±19.0	9.15±0.70
参考值	0.45±0.016	0.77±0.05	91.9±4.1	8.6±0.3
偏差%	4.7	11.7	0.2	6.4

## 5.7 结果计算与表示

### 5.7.1 结果计算

(1) 生物样中组织自由水氚活度浓度按公式(5-7)计算。

$$A_{TFWT} = \frac{(N_x - N_b) \times \omega_1}{60 \times m_H \times E_H} \times 1000 \quad (5-7)$$

式中:

$A_{TFWT}$ —生物样中组织自由水氚活度浓度, Bq/(kg·鲜);

$N_x$ —组织自由水氚样品的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;

$N_b$ —氚本底样品的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;

$\omega_1$ —生物样品的含水率

$m_H$ —氚测量所量取的水样质量, g;

$E_H$ —仪器对氚的探测效率。

(2) 生物样中有机结合氚活度浓度按公式(5-8)计算。

$$A_{OBT} = \frac{(N_x - N_b) \times m_{OBT} \times (1 - \omega_1)}{60 \times m_H \times E_H \times Y_H \times M} \times 1000 \quad (5-8)$$

式中:

$A_{OBT}$ —生物样中有机结合氚活度浓度, Bq/(kg·鲜);

$N_x$ —有机结合氚样品的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;

$N_b$ —氚本底样品的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;

$m_{OBT}$ —生物样品氧化燃烧后产生的水样量, g;

$\omega_1$ —生物样品的含水率 ;

$m_H$ —氚测量所量取的水样质量, g;

$E_H$ —仪器对氚的探测效率;

$Y_H$ —氧化燃烧装置对生物组织中水分的回收率;

$M$ —生物样干样质量, g。

(3) 生物中碳-14活度浓度按公式(5-9)和(5-10)计算。

$$A_{C14} = \frac{(N_x - N_b)}{60 \times m_C \times E_C \times 0.12} \quad (5-9)$$

式中:

$A_{C14}$ —生物样中碳-14的放射性活度浓度, Bq/(g 碳);

$N_x$ —碳-14 样品的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;

$N_b$ —碳-14 本底样品的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;

$m_C$ —碳-14 测量所量取的碳酸钙粉末的质量, g;

$E_C$ —仪器对碳-14 的探测效率;

0.12—碳酸钙中碳的百分比。

$$A_{C_2} = \frac{(N_x - N_b) \times m_{CO_2} \times (1 - \omega_1)}{60 \times m_C \times E_C \times Y_C \times M \times 0.44} \times 1000 \quad (5-10)$$

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,  $\text{min}^{-1}$ ;

$N_b$ —碳-14 本底样品的计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;

$m_{CO_2}$ —生物样转化后所得到的二氧化碳总质量, g;

$\omega_1$ —生物样品的含水率;

$m_C$ —碳-14 测量所量取的碳酸钙粉末的质量, g;

$E_C$ —仪器对碳-14 的探测效率;

$Y_C$ —氧化燃烧装置对生物中碳的回收率;

$M$ —生物样干样质量, g。

#### (4) 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。

#### 5.7.2 不确定度分析

(1) 生物中氡测量方法不确定度的数学模型见公式 (5-11)

$$C = \frac{N - N_0}{6 \times 10^{-2} \times E \times M} \times \rho \quad (5-11)$$

式中:

$C$ —生物样品中氡活度浓度, Bq/(kg·鲜);

$N$ —样品计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;

$N_0$ —本底计数率,  $\text{min}^{-1}$ ;

$6 \times 10^{-2}$ —单位换算系数;

$E$ —计数效率;

$M$ —测量用水量, kg;

$\rho$ —生物样品前处理相关参数。

根据数学模型，影响其测量不确定度的因素主要有以下三个：

- ① 仪器测量样品的不确定度；
- ② 仪器效率刻度的不确定度；
- ③ 样品取样的不确定度。

具体评定结果见表 5-21，方法测量不确定度主要由仪器测量样品的不确定度贡献，一般情况下，只要评定仪器测量样品的不确定度即可。

表 5-21 生物中氚测量不确定度评定一览表

分量		公式	数值	排序
仪器测量样品源的不确定度 $u_{r1}$		$u_{r1} = \sqrt{\frac{N_x + N_b}{N_x - t_b}}$	0.17	1
仪器效率刻度的不确定度 $u_{r2}$	仪器测量标准物质的不确定度 $u_{r21}$	$u_{r21} = \sqrt{\frac{N_x + N_b}{N_x - t_b}}$	0.004	3
	天平称量标准物质的不确定度 $u_{r22}$	$u_{r22} = \frac{0.1mg}{3 \times m}$	0.00000417	4
	标准氚水活度的不确定度 $u_{r23}$	$u_{r24} = \frac{U}{k}$	0.015	2
取样不确定度 $u_{r3}$	天平称量标准物质的不确定度 $u_{r3}$	$u_{r22} = \frac{0.1mg}{3 \times m}$	0.00000417	4
合成不确定度 $u_r$			0.170	/

(2) 生物中碳-14 测量方法不确定度的数学模型见公式 (5-12)

$$C = \frac{N - N_0}{6 \times 10^{-2} \times E \times 2 \times 0.12} \text{Bq/g} \cdot \text{碳} \quad (5-12)$$

式中：

C—生物样品中碳-14 活度浓度，Bq/(kg·鲜)；

N—样品计数率， $\text{min}^{-1}$ ；

$N_0$ —本底计数率， $\text{min}^{-1}$ ；

$6 \times 10^{-2}$ —单位换算系数；

E—计数效率；

0.12—碳酸钙中碳的百分比。

根据数学模型，影响其测量不确定度的因素主要有以下三个：

- ① 仪器测量样品源的不确定度；
- ② 仪器效率刻度的不确定度；
- ③ 样品取样的不确定度。

具体评定结果见表 5-22。在各种不确定度中，方法测量不确定度主要由仪器测量样品源的不确定度贡献的，因此，一般情况下，只要评定仪器计数不确定度即可。

表 5-22 生物中碳-14 测量不确定度评定一览表

分量		公式	数值	排序
仪器测量样品源的不确定度 $u_{r1}$		$u_{r1} = \frac{\sqrt{\frac{N_x + N_b}{I_x - I_b}}}{N_x - I_b}$	0.12	1
仪器效率刻度的不确定度 $u_{r2}$	仪器测量标准物质的不确定度 $u_{r21}$	$u_{r21} = \frac{\sqrt{\frac{N_x + N_b}{I_x - I_b}}}{N_x - I_b}$	0.003	3
	天平称量标准物质的不确定度 $u_{r22}$	$u_{r22} = \frac{\sqrt{0.2^2 + (\frac{0.5}{\sqrt{3}})^2 + (\frac{0.1}{2 \times \sqrt{3}})^2}}{m_s}$	0.000175	4
	标准物质活度浓度的不确定度 $u_{r23}$	$u_{r23} = \frac{U}{k}$	0.015	2
取样不确定度 $u_{r3}$	天平称量样品的不确定度 $u_{r3}$	$u_{r3} = \frac{\sqrt{0.2^2 + (\frac{0.5}{\sqrt{3}})^2 + (\frac{0.1}{2 \times \sqrt{3}})^2}}{m_s}$	0.000175	4
合成不确定度 $u_r$			0.121	/

## 5.8 质量控制与保证

### 5.8.1 仪器本底泊松分布检验

每年至少进行一次对仪器本底计数泊松分布的检验，以确定仪器的稳定性，若仪器本底计数不满足泊松分布，有可能怀疑设备不正常，应进一步检查原因。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(5-13)进行计算统计量  $\chi^2$  值，并与  $\chi^2$  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。

$$\chi^2 = \frac{(n-1) \times S^2}{N} \quad (5-13)$$

式中：

$\chi^2$ —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。

表5-23列出了本实验所采用的仪器的泊松分布检查情况，说明设备本底计数满足泊松分布。

表5-23 液闪谱仪低水平放射性测量装置泊松分布检验结果

仪器名称	检验条件			检验结果					
	测量对象	测量次数	每次测量时间 (min)	平均计数	标准差	$\chi^2$	$\chi^2_{0.975, df}$	$\chi^2_{0.025, df}$	是否满足泊松分布
Quantulus1220 超低本底液闪计数器 02200314 (氚)	本底	10	100	328.92	17.46	8.34	2.7	19.02	满足
Quantulus1220 超低本底液闪计数器 02200314 (碳)	本底	10	100	36.84	4.56	5.08	2.7	19.02	满足
Quantulus1220-003 超低本底液闪计数器 DG03129046(氚)	本底	10	100	309.42	14.88	6.44	2.7	19.02	满足
Quantulus1220-003 超低本底液闪计数器 DG03129046(碳)	本底	10	100	105.03	9.06	7.04	2.7	19.02	满足

### 5.8.2 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，以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，定期以固定的测量时间测量仪器的本底、参考源的计数率和效率，绘制仪器本底和效率质控图。

采用氚标准溶液或标准碳酸钙粉末源测量仪器效率。

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/月，测量时间取5~10 min，每次测量3次以上，取算术平均值。

液闪谱仪本底和效率质控图见图 5-2 和图 5-3。

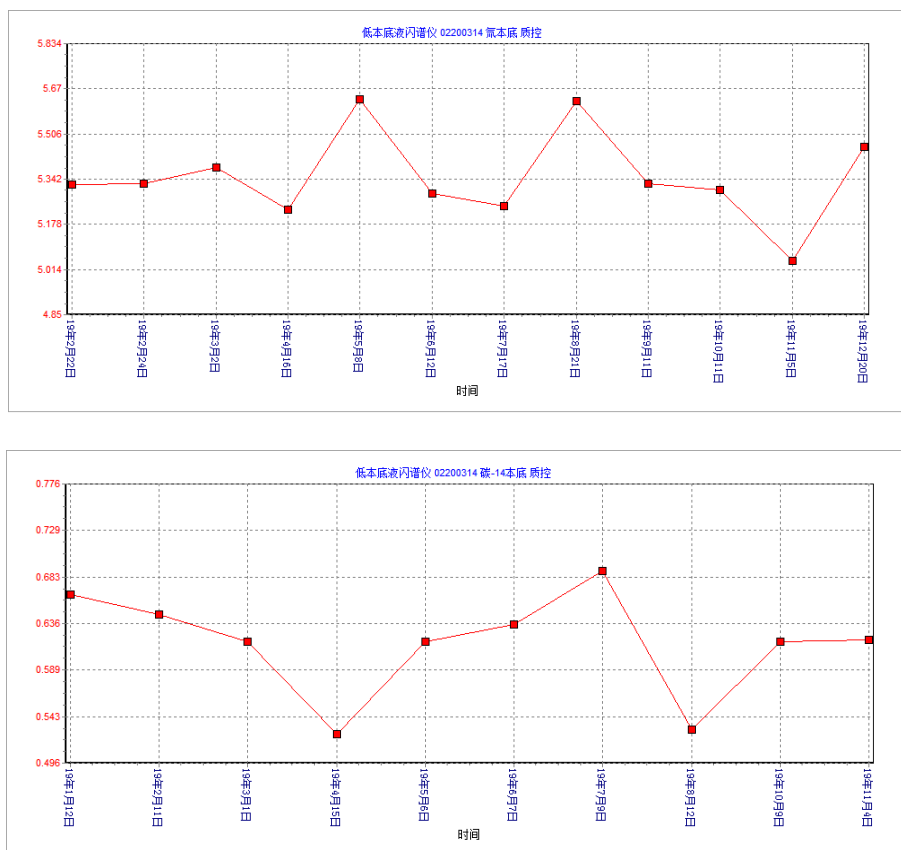


图 5-2 液闪谱仪氚和碳-14 本底质控图

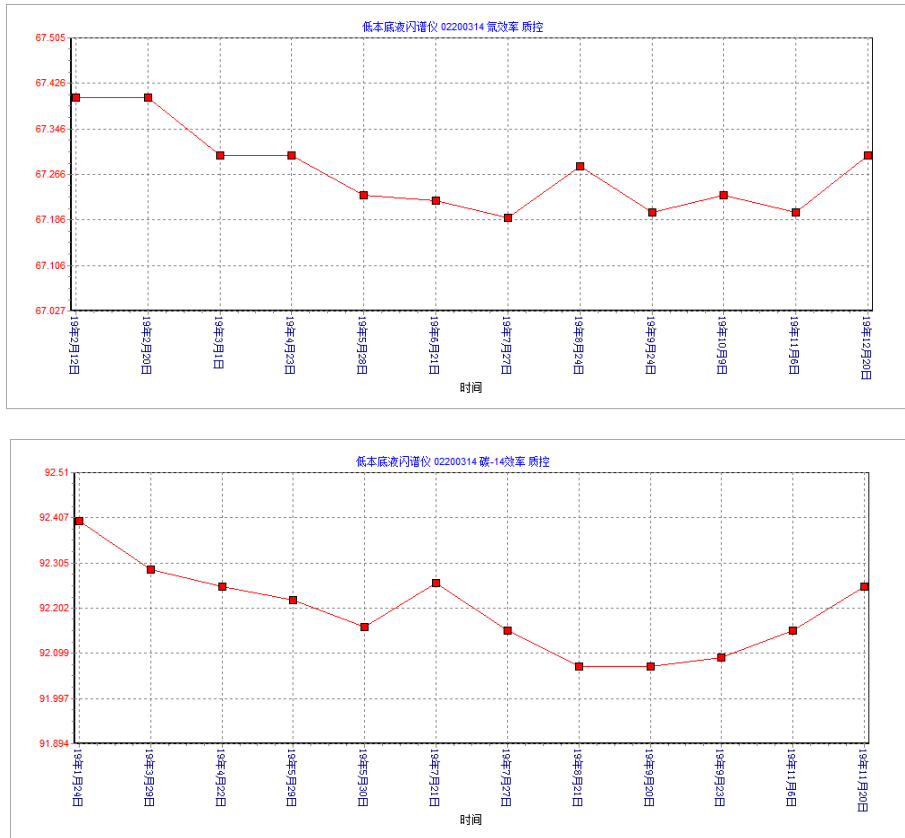


图 5-3 液闪谱仪氡和碳-14 效率质控图

### 5.8.3 平行双样的测定

每批次 ( $\leq 20$ ) 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 个平行样。

平行双样测定结果的相对偏差  $\leq 30\%$ , 也可按照公式 (5-14) 进行判断。

$$|y_1 - y_2| \leq \sqrt{2}U(y) \quad (5-14)$$

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。

### 5.8.4 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。若测量的全过程空白试剂计数率在本底计数率 3 倍标准偏差范围内则可以忽略。如果空白值不能忽略, 则应选用更低放射性的试剂或选用空白值代替本底值。

## 5.9 地标推广使用过程中主要问题及解决措施

### 5.9.1 管式氧化燃烧装置化学回收率的测定

5.6.7 详细介绍了管式氧化燃烧装置化学回收率的测定方法，并在征求意见稿中给出建议：采用元素分析仪进行生物样品中氢和碳元素的分析，计算氢和碳-14 的化学回收率，可进一步提高方法的准确度。

### 5.9.2 有机结合氚水干扰的去除

5.6.8 分析了有机结合氚水干扰去除方法，并在征求意见稿中明细方法内容，同时给出了建议：参考《水中氚的分析方法》（HJ 1126-2020），利用淬灭校正曲线校正仪器的探测效率。

## 6. 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 方法验证的组织实施

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168）等要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括探测下限、精密度、正确度等。

编制组选取了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、江苏省疾病预防控制中心、苏州热工研究院有限公司、江苏省核与辐射安全监督管理中心共 6 家实验室开展生物中组织自由水氚的方法验证。

选取了山东省核与辐射监测中心、福建省辐射环境监督站、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、江苏省核与辐射安全监督管理中心共 6 家实验室开展生物中有机结合氚和碳-14 的方法验证。

#### 6.1.2 方法验证样品的配制和分装

蔬菜和猪肉样品在实验室冷冻后，收集自由水氚，混匀，分发给 6 家实验室进行组织自由水氚测量，蔬菜和猪肉样品冻干后，粉碎混匀，分发给 6 家实验室进行有机结合氚和碳-14 测量。

#### 6.1.3 验证开展时间

方法验证样品于 2018 年 1 月寄送给各验证参加单位，验证开展时间为 2018 年 1 月~2018 年 9 月。

### 6.2 方法验证过程及结论

本次实验验证了卷心菜、猪肉两种样品中组织自由水氚、有机结合氚和碳-14 放射性活度的测量结果。对卷心菜中组织自由水氚进行加标测试，对已知活度的卷心菜中有机结合氚和猪肉中碳-14 放射性活度进行测定，根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168），实验室内和实验室间方法精密度和正确度验证结果分别见表 6-1 和表 6-2。



表6-1 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

表 6-2 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

## 7. 与开题报告的差异说明

标准名称更改为《生物中氚和碳-14 的分析方法 管式燃烧法》。

增加了“术语和定义”一章，修改附录章节。

其他内容，基本无差异。

## 8. 标注征求意见稿技术审查情况

标准征求意见稿技术审查过程中，专家提出的主要意见包括：增加“术语与定义”；调整并完善液闪谱仪的刻度章节；增加碳-14 的吸收法制样内容；补充碳-14 燃烧回收率研究内容；梳理方法验证数据和结果；补充地标实施以来，方法使用经验反馈；进一步规范标准文本的编写。编制组对上述意见均予以采纳，且在本征求意见稿和编制说明中均予以体现。专家意见见附件 2。

## 9. 参考文献

- [1] 俞誉福.环境放射性[M].上海.复旦大学出版社, 1993:189.
- [2] 谭璞, 周国丰, 白杉等.压水堆核电厂 <sup>14</sup>C 产生机理与处理技术探讨[J], 绿色科技, 2016 (6) : 8-11.
- [3] 杨怀远编著.氚的安全与防护[M].北京.原子能出版社.
- [4] 申慧芳, 钱渊, 杜林, 刘卫, 核设施氚气态释放后植物中有机氚的研究进展[J].原子能科学技术.第 48 卷第 10 期.2014 年 10 月.
- [5] 杨海兰, 杨帆, 马雄楠, 保莉.有机氚氧化燃烧制样装置的研制及应用[J].

- [6] 高金芳, 冯春生, 杜志忠.  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  标记植物样本液闪测量燃烧制样. 吉林农业科学, 1986 (8) : 84-87.
- [7] 孙勋杰, 林清, 王家玥等. 大亚湾核电基地环境介质中  $^{14}\text{C}$  水平调查[J].辐射防护通讯, 2017, 37 (2) : 5-12.
- [8] 王钟堂, 胡丹, 许宏等. 秦山核电基地外围水体环境中  $^{14}\text{C}$  水平和分布[J].原子能科学技术, 2015, 49 (3) : 404-408.
- [9] 孟莉萍, 保莉, 杨海兰等.水中  $^{14}\text{C}$  的样品制备与分析方法研究[J].环境科学与管理, 2017, 42 (8) : 139-142.
- [10] 秦人伟. $^{14}\text{C}$  用于天然食品添加剂的检测[J].中国食品添加剂, 2015 (9) : 147-149.
- [11] Simona Popoaca, Cristina Bucur and Vasile Simionov, Determination of  $^3\text{H}$  and  $^{14}\text{C}$  in Organic Sample after Separation through Combustion Method[J].Journal of Energy and Power Engineering . 2014 (8):1687-1694.
- [12] 孟莉萍, 保莉, 杨海兰等.我国福建和海南部分地区饮用水中  $^{14}\text{C}$  含量测定及内照射剂量估算[J].中国辐射卫生, 2017, 26 (5) : 515-517.
- [13] 赵京山, 齐锦生.液闪测量方式及影响因素评述[J].河北医科大学学报, 1998, 19(6) : 377-378.
- [14] 张丽民, 孙洁, 陈杞等.几种闪烁液和溶剂的荧光光谱分析[J].第二军医大学学报.1990, 11 (3) :263-264.
- [15] GB/T 16145-1995 《生物样品中放射性核素的  $\gamma$  能谱分析方法》

附件 1:

# 方法验证报告

方法名称: 生物样中氡和碳-14 的分析方法 管式燃烧法

项目主编单位: 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、福建省辐射环境监督站、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

项目负责人及职称: 王利华 (高级工程师)

通讯地址: 南京市建邺区云龙山路 75 号 电话: 025-87715262

报告编写人及职称: 王利华 (高级工程师)、孙恋君 (高级工程师)

报告日期: 2022 年 8 月 30 日

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证人员登记表

姓名	性别	年龄	职称	专业	参加工作年份
毛万冲	女	32	工程师	辐射防护及环境保护	2012.7
张莉	女	33	工程师	安全技术及工程	2010.7
赵锐	女	32	工程师	环境工程	2013.7
王虎	男	37	工程师	环境工程	2003.7
马加一	男	35	工程师	粒子物理与原子核物理	2013.7
吴连生	男	34	高工	放射化学	2012.7
张海英	女	29	工程师	核工程与核技术	2013.7
曾帆	男	33	工程师	应用化学	2011.7
贺毅	男	32	工程师	辐射防护	2012.7
王利华	女	39	高级工程师	核能与核技术	2001.7
陶盛辉	男	29	/	环境工程	2017.7
丁洪深	男	32	工程师	应用化学	2011.7
刘文娜	女	30	工程师	分析化学	2014.7
赵新景	男	32	助理工程师	无机化学	2011.7
钱震	男	28	助理工程师	放射化学	2011.7
关庆涛	男	29	工程师	核化工与核燃料工程	2012.7
李文政	男	28	工程师	辐射防护与环境工程	2012.7
刘军	男	27	工程师	辐射防护与环境工程	2012.7
魏计房	男	31	工程师	核物理	2012.7
张馨星	女	31	工程师	放射化学	2012.7
王伟	男	29	工程师	海洋化学	2015.7
王荣元	男	30	助理工程师	放射化学	2015.7
王方	男	36	处长	核工程与核技术	2006.7
杨帆	男	33	工程师	应用化学	2007.7
姜冬	男	27	工程师	放射化学	2012.7

表 1-2 使用仪器登记表

单位	仪器名称	规格型号	性能状况
四川省辐射环境监测站	超低本底液体闪烁计数器	Quantulus1220	仪器性能正常, 满足 GB/T 10259
连云港辐射环境监测站	超低本底液体闪烁计数器	Quantulus1220	仪器性能正常, 满足 GB/T 10259
江苏核电有限公司	超低本底液体闪烁计数器	Quantulus1220	仪器性能正常, 满足 GB/T 10259
苏州热工研究院有限公司	超低本底液体闪烁计数器	Quantulus1220	仪器性能正常, 满足 GB/T 10259
江苏省疾病预防控制中心	超低本底液体闪烁计数器	ALOKA LB7	仪器性能正常, 满足 GB/T 10259
江苏省核与辐射安全监督管理中心	超低本底液体闪烁计数器	Quantulus1220	仪器性能正常, 满足 GB/T 10259
山东省核与辐射安全监测中心	超低本底液体闪烁计数器	Quantulus1220	仪器性能正常, 满足 GB/T 10259
	冷冻干燥机	LGI-10	/
福建省辐射环境监督站	超低本底液体闪烁计数器	Quantulus1220	仪器性能正常, 满足 GB/T 10259
	氟碳管式氧化燃烧装置	Pyrolyser-6 Trio	/
辽宁省核与辐射监测中心	超低本底液体闪烁计数器	Quantulus1220	仪器性能正常, 满足 GB/T 10259
	氟碳管式氧化燃烧装置	MTT	/
国家海洋局北海环境监测中心	超低本底液体闪烁计数器	Quantulus1220	仪器性能正常, 满足 GB/T 10259
	氟碳管式氧化燃烧装置	SK2-4-10	/
山东核电有限公司	超低本底液体闪烁计数器	Quantulus1220	仪器性能正常, 满足 GB/T 10259
	氟碳管式氧化燃烧装置	/	/

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

单位	名称	生产厂家、规格	纯度
四川省辐射环境监测站	闪烁液	Hisfase III, 1L	闪烁纯
连云港辐射环境监测站	闪烁液	Hisfase III, 1L	闪烁纯
江苏核电有限公司	闪烁液	Hisfase III, 1L	闪烁纯
苏州热工研究院有限公司	闪烁液	Hisfase III, 1L	闪烁纯
江苏省疾病预防控制中心	闪烁液	Hisfase III, 1L	闪烁纯
江苏省核与辐射安全监督管理中心	闪烁液	Hisfase III, 1L	闪烁纯
	2, 5-二苯基恶唑	国药集团化学试剂有限公司, 10g	分析纯
	1,4-双-[5-苯基恶唑基-2]-苯	国药集团化学试剂有限公司, 5g	闪烁纯
	TritonX-100	西陇化工有限公司, 500ml	化学纯

单位	名称	生产厂家、规格	纯度
山东省核与辐射监测中心	2, 5-二苯基恶唑	国药集团化学试剂有限公司, 10g	分析纯
	1,4-双-[5-苯基恶唑基-2]-苯	国药集团化学试剂有限公司, 5g	闪烁纯
	TritonX-100	西陇科学股份有限公司, 500ml	化学纯
	闪烁液	PerkinElmer	闪烁纯
福建省辐射环境监督站	2, 5-二苯基恶唑	国药集团化学试剂有限公司, 10g	分析纯
	1,4-双-[5-苯基恶唑基-2]-苯	国药集团化学试剂有限公司, 5g	闪烁纯
	TritonX-100	西陇化工有限公司, 500ml	化学纯
	闪烁液	PerkinElmer	闪烁纯
辽宁省核与辐射监测中心	2, 5-二苯基恶唑	国药集团化学试剂有限公司, 10g	分析纯
	1,4-双-[5-苯基恶唑基-2]-苯	国药集团化学试剂有限公司, 5g	闪烁纯
	TritonX-100	天津市精细化工研究所, 500ml	化学纯
	闪烁液	PerkinElmer	闪烁纯
国家海洋局北海环境监测中心	2, 5-二苯基恶唑	国药集团化学试剂有限公司, 10g	分析纯
	1,4-双-[5-苯基恶唑基-2]-苯	国药集团化学试剂有限公司, 5g	闪烁纯
	TritonX-100	西陇科学股份有限公司, 500ml	化学纯
	闪烁液	PerkinElmer	闪烁纯
山东核电有限公司	2, 5-二苯基恶唑	国药集团化学试剂有限公司, 10g	分析纯
	1,4-双-[5-苯基恶唑基-2]-苯	国药集团化学试剂有限公司, 5g	闪烁纯
	TritonX-100	西陇科学股份有限公司, 500ml	化学纯
	闪烁液	PerkinElmer	闪烁纯

## 1.2 方法探测下限测试数据

表 1-4 组织自由水汽探测下限测试结果

验证单位：江苏省核与辐射安全监督管理中心

平行样品编号		组织自由水汽		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/(kg 鲜))	1	0.607	0.801	/
	2	0.663	0.874	/
	3	0.698	0.920	/
	4	0.677	0.893	/
	5	0.691	0.911	/
	6	0.593	0.782	/
	7	0.677	0.893	/
平均值 $\bar{x}$		0.66	0.86	/
标准偏差 S		0.04	0.06	/

验证单位：四川省辐射环境监测站

平行样品编号		组织自由水汽		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/(kg 鲜))	1	0.76	1.10	/
	2	0.91	1.10	/
	3	0.68	0.90	/
	4	0.77	0.97	/
	5	0.67	1.00	/
	6	0.82	0.89	/
平均值 $\bar{x}$		0.77	0.99	/
标准偏差 $S$		0.09	0.09	/

验证单位：连云港辐射环境监测管理站

平行样品编号		组织自由水汽		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/(kg 鲜))	1	0.62	0.89	/
	2	0.56	0.88	/
	3	0.66	0.79	/
	4	0.52	0.67	/
	5	0.63	0.80	/
	6	0.74	0.89	/
平均值 $\bar{x}$		0.62	0.82	/
标准偏差 $S$		0.08	0.09	/

验证单位：江苏核电有限公司

平行样品编号		组织自由水汽		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/(kg 鲜))	1	0.63	0.87	/
	2	0.57	0.86	/
	3	0.68	0.78	/
	4	0.52	0.68	/
	5	0.67	0.83	/
	6	0.70	0.95	/
平均值 $\bar{x}$		0.63	0.83	/
标准偏差 $S$		0.07	0.09	/

验证单位：江苏省疾病预防控制中心

平行样品编号		组织自由水汽		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/ (kg 鲜))	1	0.607	0.801	/
	2	0.663	0.874	/
	3	0.698	0.920	/
	4	0.677	0.893	/
	5	0.691	0.911	/
	6	0.593	0.782	/
平均值 $\bar{x}$		0.66	0.86	/
标准偏差 $S$		0.04	0.06	/

验证单位：苏州热工研究院有限公司

平行样品编号		组织自由水汽		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/ (kg 鲜))	1	0.73	0.90	/
	2	0.72	0.81	/
	3	0.60	0.88	/
	4	0.70	0.93	/
	5	0.63	1.00	/
	6	0.72	0.89	/
平均值 $\bar{x}$		0.68	0.90	/
标准偏差 $S$		0.06	0.06	/

表 1-5 有机结合氚探测下限测试结果 (Bq/ (kg 鲜))

验证单位：山东省核与辐射安全监测中心

平行样品编号		有机结合氚		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/ (kg 鲜))	1	0.0536	0.235	/
	2	0.0536	0.235	/
	3	0.0533	0.234	/
	4	0.0536	0.235	/
	5	0.0539	0.237	/
	6	0.0539	0.237	/
	7	0.0534	0.235	/
平均值 $\bar{x}$		0.0536	0.235	
标准偏差 $S$		0.000212	0.000932	



验证单位：江苏省核与辐射安全监督管理中心

平行样品编号		有机结合氚		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/ (kg 鲜))	1	0.0495	0.177	/
	2	0.0540	0.193	/
	3	0.0569	0.203	/
	4	0.0552	0.197	/
	5	0.0563	0.201	/
	6	0.0483	0.173	/
	7	0.0552	0.197	/
平均值 $\bar{x}$		0.0534	0.192	/
标准偏差 $S$		0.0036	0.012	/

验证单位：连云港辐射环境监测管理站

平行样品编号		有机结合氚		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/ (kg 鲜))	1	0.046	0.201	/
	2	0.050	0.221	/
	3	0.045	0.198	/
	4	0.042	0.186	/
	5	0.047	0.207	/
	6	0.046	0.204	/
	7	0.046	0.201	/
平均值 $\bar{x}$		0.046	0.203	/
标准偏差 $S$		0.002	0.011	/

验证单位：辽宁省核与辐射监测中心

平行样品编号		有机结合氚		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/ (kg 鲜))	1	0.0597	0.262	/
	2	0.0577	0.254	/
	3	0.0596	0.262	/
	4	0.0601	0.264	/
	5	0.0594	0.261	/
	6	0.0576	0.253	/
	7	0.0589	0.259	/
平均值 $\bar{x}$		0.0590	0.259	/
标准偏差 $S$		0.0010	0.0004	/

验证单位：山东核电有限公司

平行样品编号		有机结合氚		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/(kg 鲜))	1	0.0748	0.328	/
	2	0.0758	0.333	/
	3	0.0751	0.330	/
	4	0.0748	0.328	/
	5	0.0720	0.316	/
	6	0.0744	0.327	/
	7	0.0730	0.321	/
平均值 $\bar{x}$		0.0743	0.326	/
标准偏差 $S$		0.0013	0.006	/

验证单位：国家海洋局北海环境监测中心

平行样品编号		有机结合氚		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 (Bq/(kg 鲜))	1	0.0575	0.253	/
	2	0.0587	0.258	/
	3	0.0588	0.258	/
	4	0.0590	0.259	/
	5	0.0579	0.254	/
	6	0.0594	0.261	/
	7	0.0607	0.267	/
平均值 $\bar{x}$		0.0588	0.258	/
标准偏差 $S$		0.0010	0.005	/

表 1-6 生物中碳-14 探测下限测试结果

验证单位：山东省核与辐射安全监测中心

平行样品编号		碳-14 (Bq/(kg 鲜))		碳-14 (Bq/(g 碳))	备注
		卷心菜	猪肉		
测试结果	1	2.54	12.8	0.061	/
	2	2.62	13.2	0.063	/
	3	2.59	13.1	0.062	/
	4	2.62	13.2	0.063	/
	5	2.68	13.5	0.064	/
	6	2.62	13.2	0.063	/
平均值 $\bar{x}$		2.61	13.2	0.063	/
标准偏差 $S$		0.046	0.23	0.001	/

验证单位：江苏省核与辐射安全监督管理中心

平行样品编号		碳-14 (Bq/ (kg 鲜) )		碳-14 (Bq/ (g 碳))	备注
		卷心菜	猪肉		
测试结果	1	3.69	15.2	0.078	/
	2	3.69	15.1	0.077	/
	3	3.80	15.6	0.076	/
	4	3.72	15.3	0.077	/
	5	3.79	15.6	0.073	/
	6	3.44	14.1	0.076	/
平均值 $\bar{x}$		3.69	15.1	0.076	/
标准偏差 $S$		0.13	0.55	0.002	/

验证单位：辽宁省核与辐射监测中心

平行样品编号		碳-14 (Bq/ (kg 鲜) )		碳-14 (Bq/ (g 碳))	备注
		卷心菜	肉类		
测试结果	1	3.02	15.2	0.072	/
	2	2.85	14.4	0.068	/
	3	3.50	17.7	0.084	/
	4	2.96	14.9	0.071	/
	5	3.63	18.3	0.087	/
	6	2.94	14.8	0.071	/
平均值 $\bar{x}$		3.15	15.9	0.076	/
标准偏差 $S$		0.33	1.67	0.008	/

验证单位：山东核电有限公司

平行样品编号		碳-14 (Bq/ (kg 鲜) )		碳-14 (Bq/ (g 碳))	备注
		卷心菜	猪肉		
测试结果	1	1.85	9.34	0.044	/
	2	1.97	9.93	0.047	/
	3	1.91	9.62	0.046	/
	4	1.87	9.44	0.045	/
	5	1.90	9.57	0.046	/
	6	1.81	9.11	0.043	/
平均值 $\bar{x}$		1.89	9.50	0.045	/
标准偏差 $S$		0.055	0.28	0.002	/

验证单位：国家海洋局北海环境监测中心

平行样品编号		碳-14 (Bq/ (kg 鲜))		碳-14 (Bq/ (g 碳))	备注
		卷心菜	猪肉		
测试结果	1	2.25	11.33	0.054	/
	2	2.30	11.59	0.055	/
	3	2.19	11.04	0.053	/
	4	2.21	11.14	0.053	/
	5	2.22	11.17	0.053	/
	6	2.34	11.81	0.056	/
平均值 $\bar{x}$		2.25	11.34	0.054	/
标准偏差 $S$		0.058	0.30	0.001	/

验证单位：连云港辐射环境监测管理站

平行样品编号		碳-14 (Bq/ (kg 鲜))		碳-14 (Bq/ (g 碳))	备注
		卷心菜	猪肉		
测试结果	1	3.59	15.6	0.086	/
	2	3.70	15.3	0.089	/
	3	3.82	15.2	0.092	/
	4	3.77	15.5	0.090	/
	5	3.68	15.7	0.088	/
	6	3.56	14.6	0.085	/
平均值 $\bar{x}$		3.69	15.3	0.088	/
标准偏差 $S$		0.10	0.40	0.003	/

### 1.3 方法精密度测试数据

表 1-7 组织自由水气精密度测试结果

验证单位：江苏省核与辐射安全监督管理中心

平行样品编号		组织自由水气		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	6.28	1.28	/
	2	5.55	1.01	/
	3	5.26	0.95	/
	4	5.33	1.39	/
	5	6.78	1.23	/
	6	6.35	1.34	/
平均值 $\bar{x}$		5.93	1.20	/
标准偏差 $S$		0.63	0.18	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		10.6	15.0	/

验证单位：四川省辐射环境监测站

平行样品编号		组织自由水汽		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	6.38	1.03	/
	2	5.75	0.98	/
	3	5.45	0.91	/
	4	5.43	1.06	/
	5	6.90	0.89	/
	6	6.90	1.00	/
平均值 $\bar{x}$		6.14	0.98	/
标准偏差 $S$		0.68	0.07	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		11.2	6.8	/

验证单位：连云港辐射环境监测站

平行样品编号		组织自由水汽		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	5.73	1.15	/
	2	6.11	0.95	/
	3	5.53	1.48	/
	4	6.27	0.94	/
	5	5.58	1.34	/
	6	5.67	1.48	/
平均值 $\bar{x}$		5.82	1.22	/
标准偏差 $S$		0.30	0.25	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		5.2	20.2	/

验证单位：江苏核电有限公司

平行样品编号		组织自由水汽		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	7.08	1.34	/
	2	7.09	1.72	/
	3	7.25	1.80	/
	4	7.23	1.97	/
	5	7.19	1.43	/
	6	7.01	1.47	/
平均值 $\bar{x}$		7.14	1.62	/
标准偏差 $S$		0.10	0.25	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		1.3	15.2	/

验证单位：苏州热工研究院有限公司

平行样品编号		组织自由水汽		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	6.80	1.20	/
	2	7.90	1.10	/
	3	7.00	0.80	/
	4	6.50	0.90	/
	5	6.20	1.00	/
	6	6.00	1.10	/
平均值 $\bar{x}$		6.73	1.02	/
标准偏差 $S$		0.68	0.15	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		10.1	14.5	/

验证单位：江苏省疾病预防控制中心

平行样品编号		组织自由水汽		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	7.30	0.80	/
	2	8.10	1.70	/
	3	6.70	1.50	/
	4	6.70	1.60	/
	5	2.90	0.90	/
	6	8.30	1.30	/
平均值 $\bar{x}$		6.67	1.30	/
标准偏差 $S$		1.97	0.37	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		29.5	28.8	/

表 1-8 有机结合气精密测试结果

验证单位：山东省核与辐射安全监测中心

平行样品编号		有机结合气		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	0.163	1.03	/
	2	0.128	0.876	/
	3	0.103	0.695	/
	4	0.122	0.710	/
	5	0.146	0.962	/
	6	0.154	0.897	/
平均值 $\bar{x}$		0.136	0.862	/
标准偏差 $S$		0.022	0.135	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		16.4	15.6	/

验证单位：江苏省核与辐射安全监督管理中心

平行样品编号		有机结合氚		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	0.12	1.39	/
	2	0.18	0.934	/
	3	0.17	0.896	/
	4	0.15	1.033	/
	5	0.084	1.005	/
	6	0.20	1.23	/
平均值 $\bar{x}$		0.15	1.08	/
标准偏差 $S$		0.04	0.19	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		28.2	17.6	/

验证单位：辽宁省核与辐射监测中心

平行样品编号		有机结合氚		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	0.205	0.994	/
	2	0.152	0.825	/
	3	0.144	0.679	/
	4	0.147	0.726	/
	5	0.163	0.920	/
	6	0.186	0.869	/
平均值 $\bar{x}$		0.166	0.836	/
标准偏差 $S$		0.024	0.118	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		14.7	14.2	/

验证单位：山东核电有限公司

平行样品编号		有机结合氚		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	0.149	1.05	/
	2	0.149	1.08	/
	3	0.180	1.05	/
	4	0.131	1.05	/
	5	0.140	0.99	/
	6	0.153	1.07	/
平均值 $\bar{x}$		0.150	1.05	/
标准偏差 $S$		0.017	0.031	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		11.0	3.0	/

验证单位：国家海洋局北海环境监测中心

平行样品编号		有机结合氚		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	0.153	0.707	/
	2	0.141	0.698	/
	3	0.129	0.911	/
	4	0.130	0.851	/
	5	0.156	0.917	/
	6	0.127	0.851	/
平均值 $\bar{x}$		0.139	0.823	/
标准偏差 $S$		0.0130	0.097	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		9.2	11.8	/

验证单位：连云港辐射环境监测管理站

平行样品编号		有机结合氚		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	0.12	0.73	/
	2	0.14	0.81	/
	3	0.11	0.67	/
	4	0.11	0.67	/
	5	0.12	0.69	/
	6	0.14	0.83	/
平均值 $\bar{x}$		0.12	0.73	/
标准偏差 $S$		0.01	0.07	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		11.1	9.7	/

表 1-9 生物中碳-14 精密度测试结果

验证单位：山东省核与辐射安全监测中心

平行样品编号		碳-14		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	7.13	34.6	/
	2	8.33	49.6	/
	3	8.05	42.3	/
	4	8.10	40.1	/
	5	9.60	37.3	/
	6	7.37	41.1	/
平均值 $\bar{x}$		8.10	40.8	/
标准偏差 $S$		0.87	5.12	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		10.7	12.5	/



验证单位：江苏省核与辐射安全监督管理中心

平行样品编号		碳-14		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	8.87	36.6	/
	2	6.47	26.4	/
	3	7.37	43.2	/
	4	8.25	30.8	/
	5	9.85	23.8	/
	6	5.18	28.4	/
平均值 $\bar{x}$		7.67	31.5	/
标准偏差 $S$		1.69	7.19	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		22.0	22.8	/

验证单位：辽宁省核与辐射监测中心

平行样品编号		碳-14		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	7.88	41.8	/
	2	8.85	39.8	/
	3	8.54	35.2	/
	4	8.54	45.3	/
	5	9.05	39.1	/
	6	7.81	40.0	/
平均值 $\bar{x}$		8.45	40.2	/
标准偏差 $S$		0.50	3.32	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		6.0	8.3	/

验证单位：山东核电有限公司

平行样品编号		碳-14		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	6.62	33.4	/
	2	6.21	36.2	/
	3	6.96	34.8	/
	4	6.62	36.5	/
	5	6.48	35.5	/
	6	5.86	36.5	/
平均值 $\bar{x}$		6.46	35.5	/
标准偏差 $S$		0.38	1.22	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		5.9	3.4	/

验证单位：国家海洋局北海环境监测中心

平行样品编号		碳-14		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	6.95	34.1	/
	2	6.79	36.7	/
	3	6.01	28.6	/
	4	5.80	32.4	/
	5	7.67	40.3	/
	6	6.30	40.4	/
平均值 $\bar{x}$		6.59	35.4	/
标准偏差 $S$		0.69	4.64	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		10.5	13.1	/

验证单位：连云港辐射环境监测管理站

平行样品编号		碳-14		备注
		卷心菜	猪肉	
测试结果 Bq/ (kg 鲜)	1	7.30	41.43	/
	2	8.10	27.51	/
	3	6.70	30.81	/
	4	6.70	22.69	/
	5	2.90	25.42	/
	6	8.30	30.89	/
平均值 $\bar{x}$		6.67	29.79	/
标准偏差 $S$		1.97	6.52	/
相对标准偏差 $RSD$ (%)		29.5	21.9	/

#### 1.4 正确度测试结果

表 1-10 组织自由水汽正确度测试结果

平行样品编号		组织自由水汽					
		卷心菜	卷心菜	卷心菜	卷心菜	卷心菜	卷心菜
加标回收率 (%)	实验室	江苏省核与辐射安全监督管理中心	四川省辐射环境监测站	连云港辐射环境监测管理站	江苏核电有限公司	江苏省疾病预防控制中心	苏州热工研究院有限公司
	1	98.3	88.4	103	89.0	86.0	87.3
	2	98.1	93.3	103	103	111	98.1
	3	95.0	89.6	107	112	115	93.3
	4	94.4	107.3	99.0	109	108	99.2
	5	97.0	101.5	98.0	99.0	106	87.2
	6	96.9	118	97.0	89.0	114	95.7
平均值 $\bar{x}$		96.6	99.7	101.2	100.2	106.7	93.5
标准偏差 $S$		1.6	11.5	3.8	9.8	10.7	5.2

表 1-11 有机结合氚正确度测试结果

平行样品编号		有机结合氚					
		卷心菜	卷心菜	卷心菜	卷心菜	卷心菜	卷心菜
实验室		山东省核与辐射安全监测中心	江苏省核与辐射安全监督管理中心	辽宁省核与辐射监测中心	山东核电有限公司	国家海洋局北海环境监测中心	连云港辐射环境监测管理站
测试结果 (Bq/(kg·鲜))	1	1.03	1.39	0.994	1.05	0.707	0.73
	2	0.876	0.934	0.825	1.08	0.698	0.81
	3	0.695	0.896	0.679	1.05	0.911	0.67
	4	0.710	1.033	0.726	1.05	0.851	0.67
	5	0.962	1.005	0.920	0.99	0.917	0.69
	6	0.897	1.23	0.869	1.07	0.851	0.83
平均值 $\bar{x}$		0.862	1.08	0.836	1.05	0.823	0.73
样品的已知活度浓度		0.883	0.883	0.883	0.883	0.883	0.883
相对误差 RE (%)		2.38	22.5	5.32	18.9	6.80	17.33

表 1-12 碳-14 正确度测试结果

平行样品编号		碳-14					
		猪肉	猪肉	猪肉	猪肉	猪肉	猪肉
实验室		山东省核与辐射安全监测中心	江苏省核与辐射安全监督管理中心	辽宁省核与辐射监测中心	山东核电有限公司	国家海洋局北海环境监测中心	连云港辐射环境监测管理站
测试结果 Bq/(kg 鲜)	1	34.6	36.57	41.8	33.4	34.1	41.4
	2	49.6	26.43	39.8	36.2	36.7	27.5
	3	42.3	44.1	35.2	34.8	28.6	30.8
	4	40.1	34.1	45.3	36.5	32.4	22.7
	5	37.3	35.6	39.1	35.5	40.3	25.4
	6	41.1	47	40.0	36.5	40.4	30.9
平均值 $\bar{x}$		40.8	37.3	40.2	35.5	35.4	29.8
样品的已知活度浓度		34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4
相对误差 RE (%)		18.7	8.4	16.9	3.1	3.0	13.4

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检测限、探测下限汇总

表 2-1 组织自由水氚探测下限测试结果汇总表 (Bq/(kg 鲜))

验证单位编号	卷心菜	猪肉
1	0.66	0.86
2	0.77	0.99
3	0.62	0.82
4	0.63	0.83
5	0.66	0.86

验证单位编号	卷心菜	猪肉
6	0.68	0.90
范围	0.62~0.77	0.82~0.99

结论：6家验证实验室对组织自由水氚的方法探测下限范围为：(0.62~0.99) Bq/(kg 鲜)。

表 2-2 有机结合氚探测下限测试结果汇总表 (Bq/ (kg 鲜) )

验证单位编号	卷心菜	猪肉
1	0.0536	0.235
2	0.0534	0.192
3	0.0460	0.203
4	0.0590	0.259
5	0.0743	0.326
6	0.0588	0.258
范围	0.0460~0.0743	0.192~0.326

结论：6家验证实验室对有机结合氚的方法探测下限范围为：(0.0460~0.326) Bq/(kg 鲜)。

表 2-3 碳-14 探测下限测试结果汇总表

验证单位编号	碳-14 (Bq/ (kg 鲜) )		碳-14 (Bq/ (g 碳) )
	卷心菜	猪肉	
1	2.61	13.2	0.063
2	3.69	15.1	0.076
3	3.15	15.9	0.076
4	1.89	9.5	0.045
5	2.25	11.3	0.054
6	3.69	15.3	0.088
范围	1.89~3.69	9.5~15.9	0.045~0.088

结论：6家验证实验室对碳-14 的方法探测下限范围为：(0.045~0.088) Bq/ (g 碳) 和 (1.89~15.9) Bq/ (kg 鲜)。

表 2-4 组织自由水氚精密度测试结果 (Bq/ (kg\_鲜))

实验室号	卷心菜			猪肉		
	$\bar{x}$	$S$	$RSD\%$	$\bar{x}$	$S$	$RSD\%$
1	5.93	0.63	10.6	1.20	0.18	15.0
2	6.14	0.68	11.2	0.98	0.07	6.8
3	5.82	0.30	5.2	1.22	0.25	20.2
4	7.14	0.10	1.3	1.62	0.25	15.2
5	6.73	0.68	10.1	1.02	0.15	14.5
6	6.67	1.97	29.5	1.30	0.37	28.8
$n$	6	6	6	6	6	6
实验室间平均值 $\bar{\bar{x}}$	6.41			1.22		
实验室间标准偏差 $s'$	0.52			0.23		
实验室间相对标准偏差 $RSD'$ (%)	8.1			18.8		
重复性限 $r$	2.63			0.64		
再现性限 $R$	2.81			0.87		

结论：6家验证实验室对活度浓度为 6.41 Bq/(kg 鲜)的卷心菜样品和 1.22 Bq/(kg 鲜)的猪肉样品中组织自由水氚进行精密度测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.3 %~29.5%和 6.8%~28.8%；实验室间相对标准偏差分别为：8.1%和 18.8%；重复性限分别为：2.63 Bq/(kg 鲜)和 0.64 Bq/(kg 鲜)；再现性限分别为：2.81 Bq/(kg 鲜)和 0.87 Bq/(kg 鲜)。

表 2-5 有机结合氚精密度测试结果 (Bq/ (kg\_鲜))

验证单位 编号	卷心菜			猪肉		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	0.136	0.022	16.4	0.862	0.135	15.6
2	0.15	0.04	28.2	1.08	0.19	17.6
3	0.166	0.024	14.7	0.836	0.118	14.2
4	0.15	0.017	11.0	1.05	0.031	3.0
5	0.139	0.013	9.2	0.823	0.097	11.8
6	0.12	0.01	11.1	0.73	0.07	9.7
$\bar{\bar{x}}$	0.144			0.897		
$s'$	0.016			0.14		
$RSD'$ (%)	10.9			15.4		
重复性限 (r)	0.065			0.330		
再现性限 (R)	0.074			0.490		

结论：6家验证实验室对活度浓度为0.144 Bq/(kg 鲜)的卷心菜样品和0.897 Bq/(kg 鲜)的猪肉样品中有机结合氚进行测试，实验室内相对标准偏差分别为：9.2%~28.2%和3.0%~17.6%；实验室间相对标准偏差分别为：10.9%和15.4%；重复性限为：0.065 Bq/(kg 鲜)和0.330 Bq/(kg 鲜)；再现性限为：0.074 Bq/(kg 鲜)和0.490 Bq/(kg 鲜)。

表 2-6 碳-14 精密度测试结果汇总 (Bq/ (kg 鲜))

验证单位 编号	卷心菜			猪肉		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	8.10	0.87	10.7	40.8	5.12	12.5
2	7.67	1.70	22.2	31.5	7.19	22.8
3	8.45	0.50	5.9	40.2	3.32	8.3
4	6.46	0.38	5.9	35.5	1.22	3.4
5	6.59	0.69	10.5	35.4	4.64	13.1
6	6.67	2.00	30.0	29.8	6.52	21.9
$\bar{x}$	7.32			35.5		
S'	0.86			4.44		
RSD' (%)	11.8			12.8		
重复性限 (r)	3.34			14.2		
再现性限 (R)	3.88			18.0		

结论：6家验证实验室对活度浓度为7.32 Bq/(kg 鲜)的卷心菜样品和35.5 Bq/(kg 鲜)的猪肉样品中碳-14的测试，实验室内相对标准偏差分别为：5.9%~30.0%和3.4%~22.8%；实验室间相对标准偏差为：11.8%和12.8%；重复性限为：3.34 Bq/(kg 鲜)和14.2 Bq/(kg 鲜)；再现性限为：3.88 Bq/(kg 鲜)和18.0 Bq/(kg 鲜)。

表 2-7 组织自由水氚正确度测试数据汇总表

实验室号	卷心菜加标回收率 (%)
1	96.6
2	99.7
3	101.2
4	100.2
5	106.7
6	93.3
$Z$	6
加标平均值 $\bar{p}$	99.6
标准偏差 $s_p$	4.5
加标最终值 ( $\bar{p} \pm 2s_p$ )	99.6 $\pm$ 9.0

结论：6家实验室对活度浓度为6.41 Bq/(kg 鲜)的卷心菜样品进行了组织自由水氚的测定，加标回收率在93.3%~106.7%之间，加标回收率最终值为(99.6 $\pm$ 9.0)%。

## 2.2.4 有机结合氚验证结果汇总

表 2-8 有机结合氚正确度测试数据汇总表

验证单位编号	卷心菜有机结合氚	
	Bq/ (kg 鲜)	$RE_i(\%)$
1	0.862	2.4
2	1.08	22.3
3	0.836	5.3
4	1.05	18.9
5	0.823	6.8
6	0.73	17.3
平均	0.897	12.2
$\overline{RE} (\%)$	12.2	
$S_{\overline{RE}} (\%)$	8.3	

结论：6 家验证实验室对已知活度浓度为 0.883 Bq/ (kg 鲜) 的样品中有机结合氚进行测试，相对误差为：2.4 %~22.3%；相对误差最终值为：(12.2±16.6) %。

表 2-9 碳-14 正确度测试数据汇总表

验证单位 编号	碳-14	
	$\overline{x}_i$ (Bq/ (kg 鲜))	$RE_i(\%)$
1	40.8	18.6
2	31.5	8.4
3	40.2	16.9
4	35.5	3.2
5	35.4	2.9
6	29.8	13.4
平均值	35.5	3.2
$\overline{RE} (\%)$	10.5	
$S_{\overline{RE}} (\%)$	6.8	

结论：6 家实验室对已知活度浓度为 34.4 Bq/ (kg 鲜) 的样品中碳-14 进行测试，相对误差为 2.9 %~18.6 %；相对误差最终值为：(10.5±13.6) %。

### 3 方法验证结论

#### 3.1 精密度

6家实验室对浓度为 6.41 Bq/(kg 鲜) 和 1.22 Bq/(kg 鲜) 的蔬菜和肉类样品进行了组织自由水氚的测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 1.3%~29.5%, 6.8%~28.8%;

实验室间相对标准偏差分别为: 8.1%, 18.8%;

重复性限为: 2.63 Bq/(kg 鲜), 0.64 Bq/(kg 鲜);

再现性限为: 2.81 Bq/(kg 鲜), 0.87 Bq/(kg 鲜)。

6家实验室对浓度为 0.144 Bq/(kg 鲜) 和 0.897 Bq/(kg 鲜) 的蔬菜和肉类样品进行了有机结合氚的测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 9.2%~28.2%, 3.0%~17.6%;

实验室间相对标准偏差分别为: 10.9%, 15.4%;

重复性限为: 0.065 Bq/(kg 鲜), 0.330 Bq/(kg 鲜);

再现性限为: 0.074 Bq/(kg 鲜), 0.490 Bq/(kg 鲜)。

6家实验室对浓度为 7.32 Bq/(kg 鲜) 和 35.5 Bq/(kg 鲜) 的蔬菜和肉类样品进行了碳-14 的测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 5.9%~30.0%, 3.4%~22.8%;

实验室间相对标准偏差分别为: 11.8%, 12.8%;

重复性限为: 3.34 Bq/(kg 鲜), 14.2 Bq/(kg 鲜);

再现性限为: 3.88 Bq/(kg 鲜), 18.0 Bq/(kg 鲜)。

#### 3.2 正确度

6家实验室对浓度为 6.41 Bq/(kg 鲜) 的蔬菜样品进行组织自由水氚加标回收率测试:

加标回收率: 93.3%~106.7%;

加标回收率最终值: (99.6±9.0)%。

6家验证实验室对已知活度浓度为 0.883 Bq/(kg 鲜) 蔬菜样品中有机结合氚进行测试:

相对误差为: 2.4%~22.3%;

相对误差最终值为: 12.2±16.6%。

6家验证实验室对已知活度浓度为 34.4 Bq/(kg 鲜) 的肉类样品中碳-14 进行测试:

相对误差: 2.9%~18.6%;

相对误差最终值为: (10.5±13.6)%。

#### 3.3 探测下限



6家实验室对生物中组织自由水氚、有机结合氚和生物中碳-14方法探测下限为:(0.62~0.99) Bq/(kg 鲜)、(0.046~0.326) Bq/(kg 鲜)、(0.045~0.088) Bq/(g 碳)和(1.89~15.9) Bq/(kg 鲜)。

验证数据表明,方法的探测下限、精密度、正确度等各项特性指标得到了较好的验证,达到了预期要求。