

T/BPMA

北京预防医学会团体标准

T/XXX XXXX—XXXX

海产品中氚的测定 管式燃烧法

Determination of tritium in marine products tube furnace oxidation combustion method

（征求意见稿）

（本草案完成时间：2023 年 8 月 31 日）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

发 布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由北京市疾病预防控制中心提出。

本文件由北京市预防医学会归口。

本文件起草单位：北京市疾病预防控制中心，福建省职业病与化学中毒预防控制中心，核工业北京地质研究院。

本文件主要起草人：王欢，马永忠，孙亚茹，姚美男，白斌，张燕，郑琪珊，王铁健，田飞。

海产品中氚的测定 管式燃烧法

1 范围

本文件规定了管式燃烧法分析和测定海产品中氚的方法和步骤。

本文件适用于鱼、虾、蟹、贝、藻类等海产品中氚的测定。水产品中氚的测定可参考使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 10259 液体闪烁计数器

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

管式燃烧法 tube furnace oxidation combustion method

经冷冻干燥后的海产品样品置于管式氧化燃烧装置中，在氧气、氮气等混合气体的流动氛围内，加热氧化燃烧，产生的水蒸气被冷凝，实现海产品中有机氚的收集。

3.2

组织自由水氚 tissue free water tritium, TFWT

海产品内不与其他组织成分相结合的游离态水中氚通常称为组织自由水氚。本标准组织自由水氚样品指生物鲜样经真空冷冻干燥处理后收集的液态水样品中的氚。

3.3

有机结合氚 organically bound tritium, OBT

海产品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氚。本标准中的有机结合氚样品指真空冷冻干燥或烘箱烘干后获取的海产品干样经管式氧化燃烧后收集的液态水样品中的氚。

3.4

探测效率 detection efficiency

在一定的探测条件下，测到的粒子数与在同一时间间隔内辐射源发射出的该种粒子总数的比值。

3.5

干鲜比 ratio of dry to fresh

1000 g海产品鲜样经干燥处理后所得的干重（g）与海产品鲜样质量（g）的比值，单位为g/g。

4 方法原理

海产品鲜样经真空冷冻后，存在于组织、细胞和细胞间隙中游离态的水结冰，利用升华原理，固态冰升华为水蒸气，再经过冷冻和解冻后，成为组织自由水，经纯化后与闪烁液混匀，用液体闪烁计数器测定样品中组织自由水氚的含量。

干燥后的海产品样品放入管式氧化燃烧装置中，通入设定比例的氧气、氮气等混合气体，预设升温程序，加热氧化燃烧，海产品中有机结合氚转化成水蒸汽后通过冷凝收集形成冷凝水。冷凝水中加入高锰酸钾和碳酸钠后常压蒸馏，纯化所得水样品与闪烁液混匀，用液体闪烁计数器测定样品中有机结合氚的含量。

5 试剂和材料

5.1 高锰酸钾（KMnO₄）。

- 5.2 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。
- 5.3 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)。
- 5.4 2,5-二苯基恶唑, 简称 PPO, 闪烁纯。
- 5.5 1,4-二[2-(4-甲基-5-苯基恶唑)]苯, 简称 POPOP, 闪烁纯。
- 5.6 甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)。
- 5.7 聚乙二醇辛基苯基醚, TritonX-100。
- 5.8 闪烁液: 取 6.000g PPO (见 5.5) 和 0.300g POPOP (见 5.5) 放入 1 000ml 容量瓶中, 用甲苯 (见 5.6) 和 TritonX-100 (见 5.7) 体积比 2.5:1 的混合溶剂稀释至刻度。摇匀后放入暗箱保存。也可购买市售的应用于氚测量的商用闪烁液。
- 5.9 高纯氮气。
- 5.10 高纯氧气。
- 5.11 氚标准溶液, 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。
- 5.12 氚本底水: 深地下水、低水平矿泉水或冰川水。

6 仪器和设备

- 6.1 真空冷冻干燥机, 冷阱温度 $-70\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 6.2 管式氧化燃烧装置, 温度可达 $1000\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 6.3 液体闪烁计数器: 仪器性能指标满足 GB/T 10259 的要求。
- 6.4 电解浓集装置。
- 6.5 分析天平, 感量 1mg。
- 6.6 蒸馏烧瓶, 50 mL, 配套蛇形冷凝管和电加热套等。
- 6.7 蒸馏烧瓶, 500 mL, 配套蛇形冷凝管和电加热套等。
- 6.8 冷冻干燥设备。
- 6.9 电导率仪。
- 6.10 酸度计。
- 6.11 粉碎机。
- 6.12 冷阱。
- 6.13 烘箱。
- 6.14 生物水分仪。
- 6.15 样品瓶, 聚乙烯、聚四氟乙烯或低钾玻璃, 20 mL。
- 6.16 一般实验室常用仪器和设备, 如冰箱、烧杯等。

7 样品采集与制备

7.1 样品的采集与保存

采集海产品可食部分作为分析样品, 如需洗涤的样品, 用水迅速清洗, 洗净后用清洁干布擦去表面水分或晾干至表面水分除净, 立即称量。

若样品不能及时处理, 应于 $0\text{ }^\circ\text{C} \sim 4\text{ }^\circ\text{C}$ 保鲜。记录样品名称、采样时间、采样地点及鲜重等相关信息。

7.2 样品的制备

7.2.1 组织自由水氚样品的制备

7.2.1.1 真空冷冻干燥

取 1.0 kg 鲜样, 切成薄片或块状, 放入真空冷冻干燥设备中, 冷冻干燥至样品恒重, 分别收集冻干后的海产品干样和冷阱中的液态水。

7.2.1.2 组织自由水纯化

量取300 mL冷阱中组织自由水样品至蒸馏烧瓶（见6.7）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，密封保存，待用。

对使用固体聚合物电解质电解浓集装置（见6.4）进行电解浓集的样品，需要将常压蒸馏后的样品经离子交换柱处理，使电导率满足电解浓集装置要求后再进行电解浓集，密封保存，待用。

7.2.1.3 海产品含水率的测定

取5 g~15 g混匀的海产品鲜样，放入生物水分仪（见6.14）样品盘内，均匀摊开，测量自由水占生物鲜样的质量分数，即为海产品的含水率。或可将海产品鲜样置于105 °C烘箱内，烘至恒重后，称量海产品前后质量差，计算海产品的含水率。也可将海产品鲜样置于真空冷冻干燥设备中，冷冻干燥至样品恒重后，称量海产品前后质量差，计算海产品的含水率。

7.2.2 有机结合氚样品的制备

7.2.2.1 样品预处理

烘箱105 °C下烘烤至恒重或真空冷冻干燥至恒重的海产品干样用粉碎机（见6.11）磨粉后备用。

7.2.2.2 氧化燃烧装置的准备

将催化剂（铜丝或者铂）装入氧化燃烧装置高温催化区（图1）。取两个洁净的水蒸气吸收瓶，称重，置于冷阱中（见6.12）于-2 °C~-3 °C冷却。按图1将氧化燃烧装置和各部件连接起来。

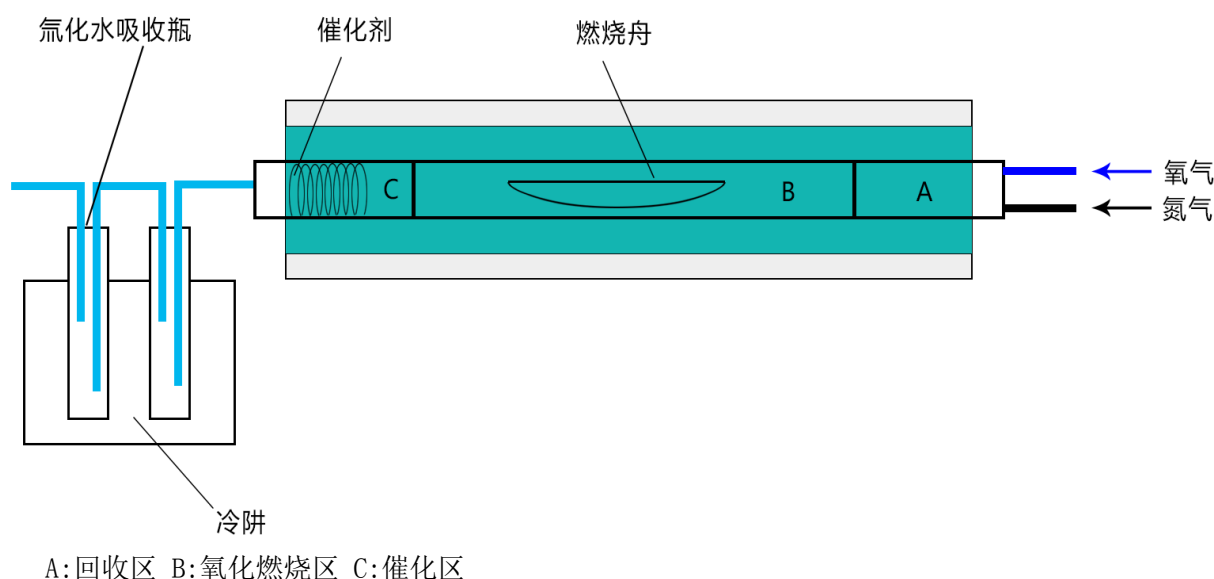


图1 管式氧化燃烧装置示意图

7.2.2.3 氧化燃烧装置的准备

称取30 g海产品干粉样装入样品燃烧舟内，将盛有样品的燃烧舟放入管式氧化燃烧装置氧化燃烧区，向管式氧化燃烧装置中通入氧气和氮气，控制气体流速在0.5 L/min，通气1 min，去除氧化燃烧管内空气。设置升温程序，启动升温，调节气体流速。待样品完全氧化燃烧后，切断电源，停止通气。典型海产品氧化燃烧升温程序及氧气和氮气流速调节设定可参考附表B.1。

7.2.2.4 有机结合氚的收集

样品经氧化燃烧产生的有机结合氚经冷阱中的吸收瓶收集，称量吸收瓶中冷凝水的质量，收集冷凝水，待用。

7.2.2.5 有机结合氚的纯化

在所收集的冷凝水中加入少量无水碳酸钠（见5.2），调节溶液的pH值至7左右，转入蒸馏烧瓶（见6.6），加入少量高锰酸钾（见5.1），于95℃氧化回流1h，然后105℃常压蒸馏收集馏出液。

7.2.2.6 氧化燃烧装置回收率的测定

称取30g葡萄糖粉末（见5.3）按照7.2.2.2-7.2.2.4方法操作，通过称量水蒸汽吸收瓶前后质量差，获得收集的水分质量，与理论上生成的水分质量比较，计算装置对有机氙的回收率。氧化燃烧装置回收率采用公式（1）计算。

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

式中：

Y —氧化燃烧装置对有机结合氙的回收率；

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，一般取30g。

8 样品测量

8.1 氙本底样品的制备

取氙本底水（见5.12）300mL放入蒸馏烧瓶中（见6.7）中，然后向蒸馏烧瓶中加入1g高锰酸钾（见5.1）。加热蒸馏，将刚开始蒸出的几毫升蒸馏液弃去，然后将蒸馏液收集于磨口塞玻璃瓶中，密封保存。

取8mL经处理的氙本底水和12mL闪烁液（见5.8）置于20mL样品瓶（见6.15）中作为本底样品，振荡混合均匀，于暗处放置12h。

8.2 氙标准样品的制备

取8mL氙标准溶液（见5.11）和12mL闪烁液（见5.8）置于20mL样品瓶中（见6.15）作为标准样品，振荡混合均匀，于暗处放置12h。

8.3 待测样品制备

称取8mL纯化后的组织自由水氙或有机结合氙样品和12mL闪烁液（见5.8）置于20mL样品瓶（见6.15）中作为待测组织自由水氙样品或有机结合氙样品，振荡混合均匀，于暗处放置12h。

8.4 测量

制备好的本底样品，标准样品，待测样品放入液体闪烁计数器中（见6.3），选择低能氙测量模式，本底样品、标准样品和待测样品测量时间不少于1000min。

8.5 探测效率计算

液体闪烁计数器探测效率采用公式（2）计算。

$$E = \frac{n_r - n_b}{60 \times D} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

E —仪器探测效率；

n_r —标准样品计数率，cpm；

n_b —本底样品计数率，cpm；

D —加入到标准样品中氙的活度，Bq。

9 结果的计算

9.1 海产品中常压蒸馏组织自由水氙比活度

海产品中常压蒸馏组织自由水氚比活度采用公式（3）计算。

$$A_{\text{TFWT}} = \frac{(n_{\text{TFWT}} - n_{\text{b}}) \times \omega}{60 \times m \times E} \times 1000 \dots\dots\dots (3)$$

式中：

A_{TFWT} —组织自由水氚比活度，Bq/(kg•鲜)；

n_{TFWT} —组织自由水氚样品计数率，cpm；

n_{b} —本底计数率，cpm；

ω —样品含水率；

m —氚测量所取水样质量，g；

E —仪器计数效率。

9.2 海产品中电解浓集组织自由水氚比活度

海产品中电解浓集组织自由水氚比活度采用公式（4）计算。

$$A_{\text{TFWT}} = \frac{(n_{\text{TFWT}} - n_{\text{b}}) \times \omega}{60 \times m \times E \times \eta} \times 1000 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

η —电解浓集因子；

其余同公式（3）。

9.3 海产品中有机结合氚比活度

海产品中有机结合氚比活度采用公式（5）计算。

$$A_{\text{OBT}} = \frac{(n_{\text{OBT}} - n_{\text{b}}) \times m_{\text{OBT}} \times (1 - \omega)}{60 \times m \times E \times Y \times M} \times 1000 \dots\dots\dots (5)$$

式中：

A_{OBT} —有机结合氚比活度，Bq/(kg•鲜)；

n_{OBT} —有机结合氚样品计数率，cpm；

m_{OBT} —样品氧化燃烧后生成水的质量，g；

Y —氧化燃烧装置对有机结合氚的回收率；

M —氧化燃烧时海产品干粉的质量，g；

其余同公式（3）。

附 录 A (资料性) 探测下限和不确定度

A.1 海产品中常压蒸馏组织自由水汽探测下限

海产品中常压蒸馏组织自由水汽探测下限采用式 (A.1) 计算。

$$L_D(TFWT) = \frac{4.65 \sqrt{\frac{N_b}{t_b}} \times \omega_H}{60 \times m_H \times E_H} \times 1000 \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

$L_D(TFWT)$ —海产品中组织自由水汽探测下限, Bq/(kg·鲜);

N_b —氚本底样品计数率, cpm;

t_b —氚本底样品测量时间, min;

ω_H —海产品的含水率;

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。

A.2 海产品中电解浓集组织自由水汽探测下限

海产品中电解浓集组织自由水汽探测下限采用式 (A.2) 计算。

$$L_D(TFWT) = \frac{4.65 \sqrt{\frac{N_b}{t_b}} \times \omega_H}{60 \times m_H \times E_H \times \eta} \times 1000 \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

η —电解浓集因子;

其余同公式 (A.1)。

A.3 海产品中组有机结合氚探测下限

海产品中组有机结合氚的探测下限采用式 (A.3) 计算。

$$L_D(OBT) = \frac{4.65 \sqrt{\frac{N_b}{t_b}} \times m_{OBT}(1-\omega_H)}{60 \times m_H \times E_H \times Y_H \times M} \times 1000 \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

$L_D(OBT)$ —海产品中有机结合氚探测下限, Bq/(kg·鲜);

m_{OBT} —海产品氧化燃烧后产生的水样质量, g;

Y_H —氧化燃烧装置对有机结合氚的回收率;

M —氧化燃烧时海产品干粉的质量, g;

其余同公式 (A.1)。

A.4 不确定度

测量结果的不确定度的各分量包括采用A类评定方法或B类评定方法求出分量。A类方法指通过统计方法计算得出, 主要贡献是计数率统计误差。B类方法是指非A类评定方法, 例如标准物质的不确定度, 称量的不确定度等。各不确定度分量 u_i 采用“方和根”法合成得到合成标准不确定度 u_c 。

计数率的A类不确定度 $u_{A,r}$ 采用式 (A.4) 计算。

$$u_{A,r} = \frac{\sqrt{\frac{N_x}{t_x} + \frac{N_b}{t_b}}}{N_x - N_b} \dots\dots\dots (A.4)$$

式中:

$u_{A,r}$ —计数率引起的A类不确定度;

N_s —样品计数率，cpm；
 N_b —本底计数率，cpm；
 t_s —样品计数时间，min；
 t_b —本底计数时间，min。

合成不确定度采用式 $u_{c,r}$ (A. 5) 计算。

$$u_{c,r} = \sqrt{u_{A,r}^2 + u_{B,r,1}^2 + u_{B,r,2}^2 + u_{B,r,i}^2 + \dots + u_{B,r,n}^2} \dots\dots\dots (A. 5)$$

式中：

$u_{c,r}$ —合成标准不确定度；

$u_{A,r}$ —A 类不确定度；

$u_{B,r,i}$ —B 类不确定分量。

扩展不确定度采用式 (A. 6) 计算。

$$U = k u_{c,r} \dots\dots\dots (A. 6)$$

式中：

U —扩展不确定度；

k —包含因子，一般取2，相应置信度约为95%；

附 录 B
(资料性)
海产品氧化燃烧程序设定

海产品氧化燃烧时，催化区温度设置为750℃，回收区温度设置为400℃。氧化燃烧区升温程序见表B.1。

表B.1 海产品氧化燃烧区升温程序及气体调节

阶段	温度 ℃	升温速率℃/min 或保 温时间 min	催化区 O ₂ L/min	燃烧区 N ₂ L/min	燃烧区 O ₂ L/min
1	160	5℃/min	0.2	0.4	0.1
2	160	30 min	0.2	0.4	0.1
3	260	1.5℃/min	0.2	0.4	0.1
4	260	60 min	0.2	0.4	0.1
5	400	1.5℃/min	0.2	0.4	0.1
6	400	60 min	0.2	0.1	0.4
7	600	5℃/min	0.2	0.1	0.4
8	600	40 min	0.2	0.1	0.4

参 考 文 献

- [1] GB 12375—1990 水中氟的分析方法
-