ICS 67.120.30
CCS X 09

团　体　标　准

T/BPMA 22—2024

海产品中氚的测定　管式燃烧法

Determination of tritium in seafood—Tube furnace oxidation combustion method

2024-04-23 发布　　2024-04-23 实施

北京预防医学会　发布
中国标准出版社　出版

全国团体标准信息平台

全国团体标准信息平台

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由北京市疾病预防控制中心提出。

本文件由北京预防医学会归口。

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。

全国团体标准信息平台

全国团体标准信息平台

海产品中氚的测定　管式燃烧法

1　范围

本文件描述了管式燃烧的液体闪烁计数法分析海产品中氚的方法和步骤。

本文件适用于海产品中氚的测定。淡水产品中氚的测定可参照使用。

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

GB 12375　水中氚的分析方法

HJ 1126　水中氚的分析方法

3　术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4　方法原理

通过冷冻干燥过程收集组织自由水氚,冷冻干燥后的干样经过氧化燃烧收集有机结合氚。组织自由水氚和有机结合氚的水样纯化后,分别用液体闪烁计数器测定氚的活度浓度。方法流程图见附录 A。

5　试剂和材料

5.1　高锰酸钾($KMnO_4$),分析纯。

5.2　无水碳酸钠(Na_2CO_3),分析纯。

5.3　无水葡萄糖($C_6H_{12}O_6$),优级纯。

5.4　2,5-二苯基恶唑($C_{15}H_{11}NO$,CAS 号 92-71-7,简称 PPO),闪烁纯。

5.5　1,4-二[2-(4-甲基-5-苯基恶唑)]苯($C_{26}H_{20}N_2O_2$,CAS 号 3073-87-8,简称 POPOP),闪烁纯。

5.6　甲苯(C_7H_8,CAS 号 108-88-3),闪烁纯。

5.7　聚乙二醇单辛基苯基醚($(C_2H_4O)_nC_{14}H_{22}O$,CAS 号 9002-93-1,中文别名曲拉通 X-100),纯度≥98.0%。

5.8　闪烁液:适用于水相的测量,配制方法按照 GB 12375 水中氚的分析方法,也可购买市售应用于氚测量的商用闪烁液。

5.9　氧气,纯度≥99.9%。

5.10　氮气,纯度≥99.9%。

5.11　阳离子交换树脂,全交换当量≥4.5 mol/g。

5.12 氚标准溶液，活度浓度为 5 Bq/g～500 Bq/g，4 ℃保存。
5.13 本底水，氚计数率尽量低的水，如活度浓度小于 0.1 Bq/L，或与外界交换较少的深层地下水。
5.14 催化剂，材料为氧化铜或氧化铝载钯、氧化铝载铂等。

6 仪器和设备

6.1 真空冷冻干燥装置，冷阱温度≤－40 ℃。
6.2 管式氧化燃烧装置，含配套冷阱及吸收瓶，最高加热温度≥1 000 ℃。
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，电解浓集因子≥5。
6.5 分析天平，感量 1 mg。
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 电导率仪，测量范围 0 mS/cm～100 mS/cm。
6.9 酸度计，pH 值测量范围 0～14.0。
6.10 粉碎机，粉碎细度 4.375 mm～18.75 mm（70 目～300 目），最大容量 1 000 g。
6.11 烘箱，控制温度为室温～300 ℃。
6.12 液闪测量瓶，20 mL。
6.13 元素分析仪，氢元素测量精密度≤0.1%，准确度≤0.3%。

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，最小采样量应保证可食用部分为 1 kg。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，立即称量鲜重 m_i。

若样品不能及时处理，应于 4 ℃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

将 7.1 中海产品鲜样切成薄片或块状，放入真空冷冻干燥装置（6.1）中，冷冻干燥至样品恒重，称干样质量 m_f。分别收集冻干后的海产品干样和冷阱中的液态水，用粉碎机（6.10）将海产品干样磨粉后备用。

7.2.1.2 组织自由水纯化、浓集

量取 300 mL 冷阱中组织自由水样品至蒸馏烧瓶（6.7）中，加入少量（约 0.5 g）高锰酸钾（5.1），常压蒸馏，收集中间部分馏出液，密封保存，待用。

若蒸馏后样品需要进行电解浓集，需要将常压蒸馏后的样品经阳离子交换树脂（5.11）处理，使电导率满足电解浓集装置（6.4）要求后按照 HJ 1126 水中氚的分析方法进行电解浓集。电解浓集后样品密封保存，待用。

7.2.1.3 海产品含水率的测定

可将海产品鲜样置于真空冷冻干燥装置中(6.1),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 ω。也可将海产品鲜样置于 105 ℃烘箱内(6.11),烘干至恒重后,称量海产品前后质量差,计算海产品的含水率 ω。海产品的含水率采用公式(1)计算。

$$\omega = \frac{m_i - m_f}{m_i} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中:

ω ——海产品含水率;

m_i ——烘干或冷冻干燥前海产品鲜样质量,g;

m_f ——烘干或冷冻干燥后海产品干样质量,g。

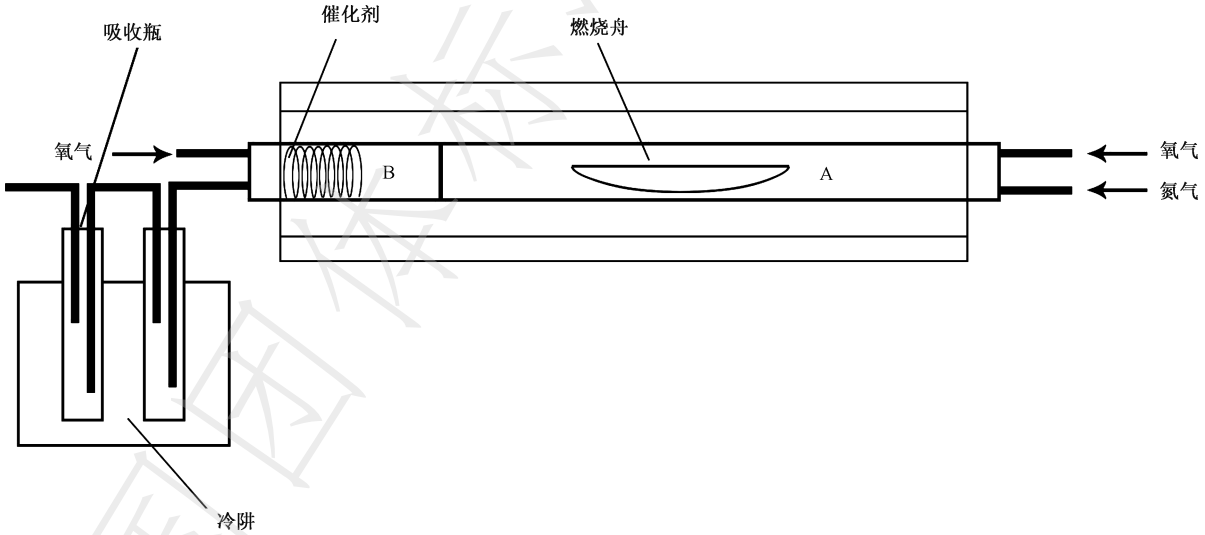
7.2.2 有机结合氚样品的制备

7.2.2.1 样品粉碎

真空冷冻干燥至恒重或烘箱 105 ℃下烘烤至恒重的海产品干样经粉碎机(6.10)磨粉后备用。

7.2.2.2 氧化燃烧装置的准备

将催化剂(5.14)装入管式氧化燃烧装置(6.2)催化区。取两个已干燥的水蒸汽吸收瓶,称量,置于 2 ℃～3 ℃冷阱中冷却。按图 1 将管式氧化燃烧装置和各部件连接起来。



标引序号说明:

A——氧化燃烧区;

B——催化区。

图 1 管式氧化燃烧装置示意图

7.2.2.3 氧化燃烧

称取 30 g 海产品干样装入样品燃烧舟内,质量记为 M。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(5.9)和氮气(5.10),检查装置气密性。确认气密性良好后,控制气体流速通气 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。海产品氧化燃烧升温程序及氧气和氮气流速调节设定

见附录 B。

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，称量吸收水蒸气后吸收瓶的质量。吸收水蒸气前后吸收瓶的质量差即为冷凝水的质量，记为 m_{OBT}，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(5.2)，用酸度计(6.9)调节溶液的 pH 值至 7.0，转入蒸馏烧瓶(6.6)，加入少量高锰酸钾(5.1)，于 95 ℃氧化回流 1 h，然后于 105 ℃常压蒸馏收集馏出液。

7.2.2.6 氧化燃烧过程的回收率测定

称取 30 g 无水葡萄糖粉末(5.3)，质量记为 M，按照 7.2.2.2～7.2.2.4 方法操作，称量吸收瓶中冷凝水的质量，记为 m_{OBT}，与理论上生成的水分质量比较，计算装置对有机结合氚的回收率。也可采用元素分析仪(6.13)测定海产品干样中氢含量，海产品干样中氢含量记为 P，与理论上生成的水分质量比较，计算装置对有机结合氚的回收率。使用氧化燃烧装置处理后样品回收率采用公式(2)计算。

$$Y=\frac{m_{OBT}}{9\times P\times M} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：

Y ——氧化燃烧装置对有机结合氚的回收率；

m_{OBT}——葡糖糖或海产品干样氧化燃烧后收集的水样质量，单位为克(g)；

M ——加入的葡萄糖或海产品干样的质量(一般取 30 g)；

P ——葡萄糖或海产品干样中氢含量；

9 ——转换系数。

8 氚的测定

8.1 本底水样的测定

取 8 g 本底水(5.13)和 12 mL 闪烁液(5.8)置于 20 mL 液闪测量瓶(6.12)中作为本底水样，摇荡混合均匀，于暗处放置 12 h。选择液体闪烁计数器(6.3)低能氚测量模式，测量时间不少于 1 000 min。

8.2 标准样品的测定

取 8 g 氚标准溶液(5.12)和 12 mL 闪烁液(5.8)置于 20 mL 液闪测量瓶中(6.12)作为标准样品，摇荡混合均匀，于暗处放置 12 h。选择液体闪烁计数器(6.3)低能氚测量模式，测量时间不少于 1 000 min。

8.3 待测样品的测定

称取 8 g 纯化后的组织自由水氚或有机结合氚样品和 12 mL 闪烁液(5.8)置于 20 mL 液闪测量瓶(6.12)中作为待测组织自由水氚样品或有机结合氚样品，摇荡混合均匀，于暗处放置 12 h。选择液体闪烁计数器(6.3)低能氚测量模式，测量时间不少于 1 000 min。

9 结果计算与表示

9.1 探测效率

液体闪烁计数器探测效率采用公式(3)计算。

$$E=\frac{n_r-n_b}{60\times D} \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中：

E ——仪器对氚的探测效率；

n_r ——标准样品计数率，单位为每分钟(min^{-1})；

n_b ——本底水样计数率，单位为每分钟(min^{-1})；

D ——标准样品的放射性活度，单位为贝克(Bq)；

60 ——转换系数。

9.2 海产品中组织自由水氚活度浓度

海产品中组织自由水氚活度浓度采用公式(4)计算。

$$A_{TFWT}=\frac{(n_{TFWT}-n_b)\times\omega}{60\times m\times E\times\eta}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(4)$$

式中：

A_{TFWT}——组织自由水氚活度浓度，单位为贝克每千克(Bq/kg)；

n_{TFWR} ——组织自由水氚样品计数率，单位为每分钟(min^{-1})；

ω ——样品含水率；

m ——氚测量所取水样质量，单位为克(g)；

η ——电解浓集因子，未进行电解浓集的样品，电解浓集因子取 1；

1 000 ——转换系数。

9.3 海产品中有机结合氚活度浓度

海产品中有机结合氚活度浓度采用公式(5)计算。

$$A_{OBT}=\frac{(n_{OBT}-n_b)\times m_{OBT}\times(1-\omega)}{60\times m\times E\times Y\times M}\times 1\,000 \qquad \cdots\cdots(5)$$

式中：

A_{OBT}——有机结合氚活度浓度，单位为贝克每千克(Bq/kg)；

n_{OBT} ——有机结合氚样品计数率，单位为每分钟(min^{-1})；

m_{OBT}——海产品干样氧化燃烧后收集的冷凝水质量，单位为克(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样的质量，单位为克(g)。

9.4 结果表示

测定结果大于探测下限时，测量结果表述形式为：$A\pm U$。其中 A 为组织自由水氚活度浓度或有机结合氚活度浓度；U 为 2 倍扩展不确定度。

测定结果小于等于探测下限时，测量结果表示为“$<L_D$”，并注明探测下限值。探测下限和不确定度的计算见附录 C。

附　录　A
（资料性）
海产品中氚的测定　管式燃烧法流程图

海产品中氚的测定 管式燃烧法流程图见图 A.1。

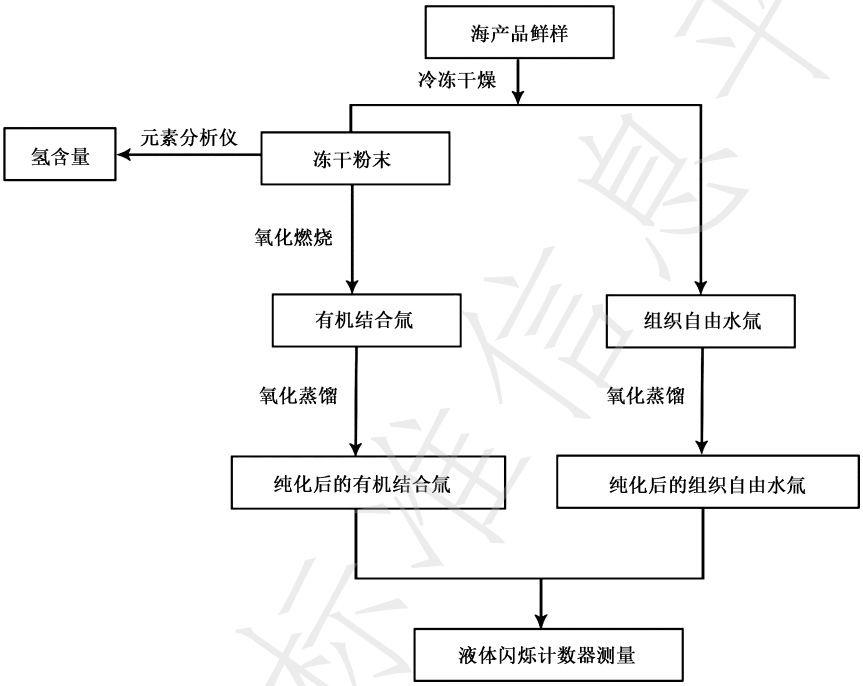


图 A.1　海产品中氚的测定 管式燃烧法流程图

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 ℃。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	燃烧区温度 ℃	升温速率或 保温时间	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

全国团体标准信息平台

附 录 C
（资料性）
探测下限和不确定度

C.1 海产品中组织自由水氚探测下限

海产品中组织自由水氚探测下限采用公式(C.1)计算。

$$L_D(\mathrm{TFWT})=\frac{3.29\sqrt{\frac{n_b}{t_s}\left(1+\frac{t_s}{t_b}\right)}\times\omega}{60\times m\times E\times\eta}\times 1\,000 \quad\cdots\cdots(\mathrm{C.1})$$

当样品测量时间和本底测量时间相等时，海产品中组织自由水氚探测下限采用公式(C.2)计算。

$$L_D(\mathrm{TFWT})=\frac{4.65\sqrt{\frac{n_b}{t_b}}\times\omega}{60\times m\times E\times\eta}\times 1\,000 \quad\cdots\cdots(\mathrm{C.2})$$

式中：

$L_D(\mathrm{TFWT})$——海产品中组织自由水氚探测下限，单位为贝克每千克(Bq/kg)；

t_s——样品测量时间，单位为分钟(min)；

t_b——本底水样测量时间，单位为分钟(min)。

C.2 海产品中组有机结合氚探测下限

海产品中有机结合氚探测下限采用公式(C.3)计算。

$$L_D(\mathrm{OBT})=\frac{3.29\sqrt{\frac{n_b}{t_s}\left(1+\frac{t_s}{t_b}\right)}\times m_{\mathrm{OBT}}\times(1-\omega)}{60\times m\times E\times Y\times M}\times 1\,000 \quad\cdots\cdots(\mathrm{C.3})$$

当样品测量时间和本底测量时间相等时，海产品中有机结合氚探测下限采用公式(C.4)计算。

$$L_D(\mathrm{OBT})=\frac{4.65\sqrt{\frac{n_b}{t_b}}\times m_{\mathrm{OBT}}\times(1-\omega)}{60\times m\times E\times Y\times M}\times 1\,000 \quad\cdots\cdots(\mathrm{C.4})$$

式中：

$L_D(\mathrm{OBT})$——海产品中有机结合氚探测下限，单位为贝克每千克(Bq/kg)。

C.3 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 $u_{c,r}$。

计数率的 A 类不确定度采用公式(C.5)计算。

$$u_{A,r}=\frac{\sqrt{\frac{N_x}{t_x}+\frac{N_b}{t_b}}}{N_x-N_b} \quad\cdots\cdots(\mathrm{C.5})$$

式中：

$u_{A,r}$——计数率引起的 A 类不确定度；

N_x——样品计数率，单位为每分钟(min^{-1})；

N_b ——本底水样计数率，单位为每分钟（min^{-1}）；

t_x ——样品计数时间，单位为分钟（min）；

t_b ——本底水样计数时间，单位为分钟（min）。

合成标准不确定度采用公式（C.6）计算。

$$u_{c,r}=\sqrt{u_{A,r}{}^2+u_{B,r,1}{}^2+u_{B,r,2}{}^2+u_{B,r,i}{}^2+,\cdots+u_{B,r,n}{}^2} \quad \cdots\cdots (C.6)$$

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。

扩展不确定度采用公式（C.7）计算。

$$U=ku_{c,r} \quad \cdots\cdots (C.7)$$

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%。