ICS 13.280
CCS Z33

T/BPMA

北 京 预 防 医 学 会 团 体 标 准

T/XXX XXXX—XXXX

海产品中碳-14 的测定 管式燃烧法

Determination of carbon-14 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

北京预防医学会　　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，核工业北京地质研究院，福建省职业病与化学中毒预防控制中心。

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

海产品中碳-14 的测定 管式燃烧法

1 范围

本标准规定了管式燃烧法分析和测定海产品中碳-14含量的方法和步骤。

本标准适用于鱼、虾、蟹、贝、藻类等海产品中碳-14的测定。水产品中碳-14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 14883.1 食品中放射性物质检验(总则)

GB/T 10259 液体闪烁计数器

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

烘干或冻干后的海产品样品放入管式氧化燃烧装置内，在氧气、氮气混合气体流动的情况下，加热氧化燃烧，产生的二氧化碳气体被氢氧化钠碱性溶液吸收，形成CO_3^{2-}，CO_3^{2-}进一步转化成碳酸钙沉淀。通过吸收法或悬浮法制备待测样品进行测量。

吸收法：将制成的碳酸钙沉淀粉末用盐酸进行滴定，释放出的二氧化碳经干燥后用专用吸收液吸收，再与闪烁液混合制成待测样品在液体闪烁计数器中测量。

悬浮法：将制成的碳酸钙沉淀粉末研磨均匀后，称取适量粉末，加入去离子水和闪烁液形成固体悬浮物后在液体闪烁计数器中测量。

5 试剂和材料

5.1 碳-14 标准溶液：活度浓度建议为 100 Bq/g～1000 Bq/g，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。

5.2 氢氧化钠溶液，c(NaOH)= 3 mol/L。

5.3 氢氧化钠溶液，c(NaOH)= 0.5 mol/L。

5.4 氯化铵（NH_4Cl），分析纯。

5.5 饱和氯化钙溶液：称量 74 g 氯化钙（见 5.4），溶于 100 g 去离子水中。

5.6 盐酸溶液，c(HCl)= 2 mol/L。

5.7 无水碳酸钠（Na_2CO_3），优级纯。

5.8 无水葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$），优级纯。

5.9 无水乙醇（C_2H_5OH），分析纯。

5.10 氮气（N_2），纯度≥99.9%。

5.11 氧气（O_2），纯度≥99.9%。

5.12 3-甲氧基丙胺($C_4H_{11}NO$，CAS 号 5332-73-0)，纯度>99.0%，冷藏保存。

5.13 2,5-二苯基恶唑（$C_{15}H_{11}NO$，CAS 号 92-71-7，简称 PPO），纯度≥98.0%。

5.14 1,4-双（2-甲基苯乙烯基）苯（$C_{24}H_{22}$，CAS 号 13280-61-0，简称 Bis-MSB），纯度≥99.0%。

5.15 1,2,4-三甲基苯（C_9H_{12}，CAS 号 95-63-6），纯度≥98.0%。

5.16 丙二醇甲醚（$C_4H_{10}O_2$，CAS 号 107-98-2），纯度≥99.0%。

5.17 1,4-双[2-(5-苯基)恶唑基]苯（$C_{24}H_{16}N_2O_2$，CAS 号 1806-34-4，简称 POPOP），纯度≥98.0%。

5.18　二甲苯（C_8H_{10}，CAS 号 1330-20-7），纯度≥99.0%。
5.19　聚乙二醇单辛基苯基醚（$C_{18}H_{28}O_5$，CAS 号 9002-93-1，中文名称曲拉通 X-100），纯度≥98.0%。
5.20　吸收法闪烁液配制方法：称取 2,5-二苯基恶唑（见 5.13）4.4 g 和 1,4-双（2-甲基苯乙烯基）苯（见 5.14）0.22 g，溶于 450 mL 1,2,4-三甲基苯（见 5.15）和 50 mL 丙二醇甲醚（见 5.16），混合均匀后冷藏待用。也可选用具有同等效果的商用闪烁液。
5.21　悬浮法闪烁液配制方法：称取 2,5-二苯基恶唑（见 5.13）7 g 和 1,4-双[2-(5-苯基)恶唑基]苯（见 5.17）0.35 g，溶于 1 L 二甲苯（见 5.18）和 500 mL 聚乙二醇单辛基苯基醚（见 5.19）中，混合均匀且无明显固体颗粒。也可选用具有同等效果的商用闪烁液。

6　仪器和设备

6.1　低本底液体闪烁计数器：仪器的性能指标应满足 GB/T 10259 的要求。
6.2　管式氧化燃烧装置，温度可达 1000 ℃±10 ℃。
6.3　真空冷冻干燥装置或者烘箱。
6.4　分析天平，感量 1 mg。
6.5　粉碎机。
6.6　酸度计。
6.7　液闪计数瓶，20 mL。
6.8　抽滤装置。由真空泵、抽滤瓶，布氏漏斗、滤纸等组成。
6.9　二氧化碳滴定吸收装置。由 250 mL 三口烧瓶、氮气瓶、磁力搅拌器、100 mL 分液漏斗、冰水浴、流量计、橡胶导管和玻璃导管等组成。
6.10　一般实验室常用仪器和设备，如冰箱、烧杯等。

7　样品预处理

7.1　按照 GB 14883.1 的要求采集海产品可食部分作为分析样品，洗净后控干表面水分，称鲜样质量。若样品不能及时处理，应于 0 ℃～4 ℃保鲜。
7.2　将鲜样品放入真空冷冻干燥装置或者烘箱中干燥至恒重，称干样质量。
7.3　将干样品粉碎、过筛后备用。

8　分析步骤

8.1　样品的氧化燃烧

8.1.1　在燃烧样品前，将催化剂装入氧化燃烧装置的高温催化区，通入氧气，加热至 700 ℃后保持 6～8 h，使铜丝充分氧化成氧化铜。
8.1.2　取两个干净的水蒸气冷凝管置冷肼中于 2 ℃～3 ℃冷却。量取 250mL 氢氧化钠溶液（见 5.2）分别置于两个碱液吸收瓶内并称重。取一个硅胶干燥剂管/柱，称重。
8.1.3　称取 3～5 g 海产品干粉样品，装入样品燃烧舟内，置于氧化燃烧装置的高温氧化区，通入氧气/氮气混合气体，检查装置气密性。
8.1.4　确认气密性良好后，调节气体流速，约 3 min 排空氧化燃烧管内空气后，将氧化燃烧装置和吸收部件按图 1 连接起来。
8.1.5　设定氧化燃烧程序（典型海产品样品氧化燃烧程序设定可参考附录 B），启动升温，燃烧中仔细观察通氧情况，避免碱液吸收瓶内的气泡大量溢出。
8.1.6　氧化燃烧程序结束后，切断电源，停止通气。

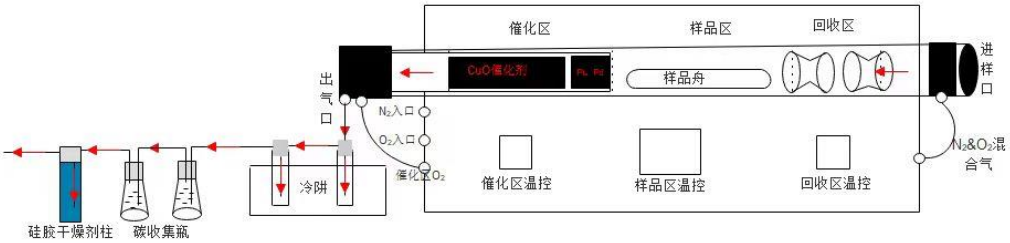

图1　海产品中碳-14 氧化燃烧装置示意图

8.2　氧化燃烧产物的收集与处理

8.2.1　称量吸收二氧化碳气体后的碱液吸收瓶和硅胶干燥管的质量。

8.2.2　将已吸收了二氧化碳的氢氧化钠吸收液转入到 1000 mL 烧杯中，加入氯化铵（见 5.4），调节 pH 值到 10-11，然后用饱和氯化钙溶液（见 5.5）滴定，直至无白色沉淀产生为止。

8.2.3　静置 30 min 后，安装抽滤瓶、布氏漏斗和滤纸进行抽滤，并分别用去离子水和无水乙醇（见 5.9）洗涤沉淀 2 次。

8.2.4　取下滤纸和沉淀，放入烘箱中于 105 ℃烘干至恒重。

8.3　吸收法制样

8.3.1　待测样品的制备

8.3.1.1　向液闪计数瓶中加入 9 mL 3-甲氧基丙胺（见 5.12），拧紧盖子擦干外壁后称重，将称重后的液闪瓶放入冰水浴中冷却 10 min。

8.3.1.2　取 5 g 烘干的碳酸钙沉淀置于三口烧瓶中，加入 150 mL 去离子水和一个搅拌子。将三口烧瓶放置在磁力搅拌器上，按照图 2 所示安装分液漏斗，向分液漏斗中注入 60 mL 盐酸溶液（见 5.6），并连接气路，检查气密性。

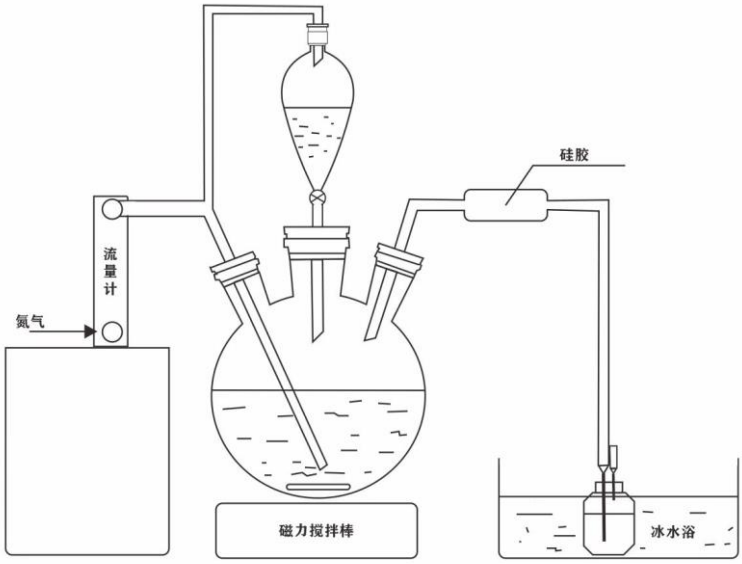

图2　二氧化碳吸收装置简图

8.3.1.3　确认气密性良好后，通入氮气净化气路 5～10 min，然后将氮气流速控制在 5 mL/min。将放置于冰水浴中的液闪计数瓶按照图 2 所示连接。

8.3.1.4　以 2 mL/min 的流速滴入盐酸溶液（见 5.6），待三口烧瓶中的沉淀完全消失后，将氮气流速调节至 10 mL/min，继续通气 20 min 排空气路中二氧化碳。
8.3.1.5　擦干液闪计数瓶外壁后称重，计算吸收的二氧化碳的重量。
8.3.1.6　向液闪计数瓶中加入 9 mL 吸收法闪烁液（见 5.20），拧紧盖子，振荡混合均匀。

8.3.2　本底样品的制备

向三口烧瓶中加入5.3 g无水碳酸钠（见5.7），按照8.3.1释放和吸收二氧化碳，加入闪烁液（见5.20）制备本底样品。

8.3.3　标准样品的制备

按照8.3.2的步骤另外制备一份本底样品，定量加入不大于0.1 g的碳-14标准溶液（见5.1）制成标准样品。

8.4　悬浮法制样

8.4.1　待测样品的制备

将烘干后的碳酸钙沉淀用研钵研磨成均匀的粉末。准确称取2 g粉末，放入20 mL液闪计数瓶中，加入4 mL去离子水和14 mL悬浮法闪烁液（见5.21）。拧紧瓶盖后用力振荡，直到样品混合完全、均匀悬浮为止。

8.4.2　本底样品的制备

称取一定量的无水碳酸钠（见5.7）于烧杯中，加入氢氧化钠溶液（见5.3）溶解。用氯化铵（见5.4）调节pH值至10-11，然后用饱和氯化钙溶液（见5.5）滴定，直至无白色沉淀产生为止。静置30 min后，进行抽滤，并分别用去离子水和无水乙醇（见5.9）洗涤沉淀2次，在105 ℃烘箱中烘干至恒重。按照8.4.1的步骤制成本底样品。

8.4.3　标准样品的制备

称取一定量的无水碳酸钠（见5.7）于烧杯中，加入氢氧化钠溶液（见5.3）溶解，再加入一定量的碳-14标准溶液（见5.1），用氯化铵（见5.4）调节pH值至10-11，然后用饱和氯化钙溶液（见5.5）滴定，直至无白色沉淀产生为止。静置30 min后，进行抽滤，并分别用去离子水和无水乙醇（见5.9）洗涤沉淀2次，在105 ℃烘箱中烘干至恒重。按照8.4.1的步骤制成标准样品。

8.5　测量

测量样品之前，液体闪烁计数器应预热30 min。将本底样品、待测样品和标准样品计数瓶外壁擦干，放入液体闪烁计数器中暗化24 h后测量。建议样品测量时间至少为300 min。

8.6　氧化燃烧装置回收率的测定

准确称取5 g无水葡萄糖（见5.8）按照8.1操作，通过称量装有氢氧化钠碱性溶液的吸收瓶和硅胶干燥管前后质量差，获得收集的二氧化碳质量，与理论应该生成的二氧化碳的质量比较，计算装置对二氧化碳的回收率。

9　数据处理

9.1　仪器探测效率的计算

根据8.5测量碳-14本底样品和标准样品得到的计数率，按照式（1）计算仪器对碳-14的探测效率：

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

式中：

E——仪器的探测效率；
N_s——标准样品的计数率，count/min；
N_b——本底样品的计数率，count /min；
D——加入到标准样品中碳-14的放射性活度，Bq。

9.2 待测样品中碳-14 的放射性比活度

9.2.1 吸收法按下式计算待测样品中碳-14 的放射性比活度：

$$A_{C_1} = \frac{N_x - N_b}{60\omega_1 E_{吸} W_5} \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：
A_{C_1}——待测样品中碳-14的放射性比活度，Bq/(kgC)；
N_x——待测样品的计数率，count/min；
N_b——本底样品的计数率，count /min；
60——时间转换系数；
ω_1——二氧化碳中碳的质量分数；
$E_{吸}$——吸收法中液体闪烁器对碳-14的探测效率；
W_5——待测样品计数瓶吸收二氧化碳的质量，kg。

9.2.2 悬浮法按下式计算待测样品中碳-14 的放射性比活度：

$$A_{C_1} = \frac{N_x - N_b}{60\omega_2 E_{悬} W_6} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：
ω_2——碳酸钙中碳的质量分数；
$E_{悬}$——悬浮法中液体闪烁器对碳-14的探测效率；
W_6——悬浮法制样时称取的碳酸钙的质量，kg。

9.3 鲜样品的含碳率

$$K = \frac{W_2 W_4 \omega_1}{W_1 W_3 Y_C} \times 100\% \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：
K——鲜样品的含碳率；
W_1——样品鲜重，kg；
W_2——样品干重，kg；
W_3——燃烧时称取干样的重量，kg；
W_4——燃烧后生成二氧化碳的重量，即碱液吸收瓶和硅胶干燥管在吸收二氧化碳前后的重量差，kg；
Y_C——氧化燃烧装置对生物样品中碳的回收率。

9.4 鲜样品中碳-14 的放射性比活度

$$A_{C_2} = A_{C_1} K \quad \cdots\cdots (5)$$

式中：
A_{C_2}——鲜样中碳-14的放射性比活度，Bq/(kg 鲜)。

9.5 探测下限的计算

当样品源与本底的测量时间相近，统计置信水平为95%时，最小可探测样品净计数率LLD_n可用下式计算：

$$LLD_n = 4.65\sqrt{N_b / t_b} \quad \cdots\cdots (6)$$

式中：

t_b——本底的测量时间，min。

将上述公式代替样品净计数率代入碳-14的放射性比活度计算公式求得样品的探测下限L_D。

附　录　A
（资料性）
不确定度评定

A.1　合成标准不确定度

合成标准不确定度用式（A.1）计算：

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \quad \text{(A.1)}$$

式中：

u_C——合成标准不确定度；

u_A——测量不确定度A类评定；

$u_{B,i}$——i种影响因素引入的测量不确定度B类评定。

A.2　扩展不确定度 U

扩展不确定度用式（A.2）计算：

$$U = ku_C = k\sqrt{u_A^2 + \sum_i u_{B,i}^2} \quad \text{(A.2)}$$

式中：

U——碳-14测量结果的扩展不确定度；

k——包含因子，一般取2，相应置信水平约为95%。

A.3　碳-14 放射性比活度不确定度的 A 类评定

碳-14放射性比活度的A类不确定度主要贡献是计数率统计误差，碳-14计数率的A类不确定度$u_{A,r}$通过式（A.3）计算：

$$u_A = \sqrt{\frac{N_x}{t_x} + \frac{N_b}{t_b}} / (N_x - N_b) \quad \text{(A.3)}$$

式中：

u_A——碳-14放射性比活度计数率的不确定度；

N_x——待测样品的计数率，count/min；

N_b——本底样品的计数率，count /min；

t_x——样品的测量时间，min；

t_b——本底的测量时间，min。

A.4　碳-14 放射性比活度不确定度的 B 类评定

第i种影响因素对不确定度B类评定的贡献按式（A.4）计算：

$$u_{B,i} = a_i / \sqrt{3} \quad \text{(A.4)}$$

式中：

a_i——第i种影响因素可能值区间的半宽度。

不确定度B类评定总的结果用式（A.5）计算：

$$u_B = \sqrt{\sum_i u_{B,i}^2} \quad \text{(A.5)}$$

对于海产品中碳-14放射性比活度测量，从公式（2）～（5）可以看出，应进行不确定度B类评定的主要影响因素有：样品的质量（包括鲜样质量、干样质量、氧化燃烧后生成二氧化碳的质量、悬浮法称

取碳酸钙的质量、吸收法吸收二氧化碳的质量）、仪器的探测效率、氧化燃烧装置对生物样品中碳的回收率。

附　录　B
（资料性）
海产品样品氧化燃烧程序设定

表B.1 典型海产品样品氧化燃烧程序

阶段	燃烧区温度℃	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	20 min	0.2	0.4	0.1
3	260	2℃/min	0.2	0.4	0.1
4	260	20 min	0.2	0.4	0.1
5	460	2℃/min	0.2	0.4	0.1
6	460	30 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
注：催化区温度：700℃　回收区温度：500℃					