

基于微波前处理技术快速测定 生物样品中放射性核素的 γ 能谱方法

徐晋¹ 成丰² 金晓祥²

¹(中广核惠州核电有限公司 惠州 516353)

²(阳江核电有限公司 阳江 529941)

摘要 建立以大容量微波干燥碳化灰化一体装置为载体制备生物灰样、采用高纯锗 γ 能谱法直接测量生物灰样放射性核素的生物样品分析测定方法,实现核电厂周边环境生物样品中 γ 放射性核素活度浓度的快速测定。与传统灰样制备法对比研究结果表明:该微波灰样制备法可使生物样品制样效率提高约2~5倍,平行样相对偏差小于14.8%,加标回收率为87.0%~116%。采用配对 t 检验法验证,二者之间无显著性差异。该方法具有准确度高、分析效率高、操作简单、安全环保等优点,是快速测定生物样品中 γ 放射性核素活度浓度的理想方法。

关键词 微波灰样制备法,生物样品, γ 能谱,快速测定

中图分类号 R14

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0054

引用该文:

徐晋,成丰,金晓祥.基于微波前处理技术快速测定生物样品中放射性核素的 γ 能谱方法[J].辐射研究与辐射工艺学报,2023,41(6):060702. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0054.

XU Jin, CHENG Feng, JIN Xiaoxiang. Rapid determination of radionuclides by gamma spectrometry in biological samples using a microwave pretreatment technique[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(6): 060702. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0054.



Rapid determination of radionuclides by gamma spectrometry in biological samples using a microwave pretreatment technique

XU Jin¹ CHENG Feng² JIN Xiaoxiang²

¹(CGN Huizhou Nuclear Power Co., Ltd., Huizhou 516353, China)

²(Yangjiang Nuclear Power Co., Ltd., Yangjiang 529941, China)

ABSTRACT In this study, biological ash samples were prepared by establishing a high-capacity microwave integrated device for carbonizing and ashing. Radioactive nuclides in biologically derived ash samples using high-purity germanium gamma spectrometry were directly measured for rapid determination of γ radionuclide activity concentration in environmental bio-samples from nuclear power plant surroundings. A comparison with the traditional ash preparation method was also conducted. The results showed that the microwave-ash preparation method can improve the preparation efficiency of biological samples by approximately 2 to 5 times, with a relative

基金资助: 中国广核集团企业内部自研项目(2021-2022年)资助

第一作者: 徐晋,男,1987年4月出生,2011年于长沙理工大学获学士学位,主要从事核电厂辐射环境监测工作

通信作者: 成丰,高级工程师, E-mail: marker023@126.com

收稿日期: 初稿 2023-06-30; 修回 2023-08-07

Supported by China General Nuclear Power Group Enterprise Internal Self research Project (2021-2022)

First author: XU Jin (male) was born in April 1987, and obtained his bachelor's degree from Changsha University of Science and Technology in 2011. He mainly works on radiation environment monitoring in nuclear power plants

Corresponding author: CHENG Feng, senior engineer, E-mail: marker023@126.com

Received 30 June 2023; accepted 07 August 2023

deviation of less than 14.8% for parallel samples and a spike recovery rate ranging from 87.0% to 116%. A paired T-test revealed no significant difference between the two methods. The proposed method has the advantages of high accuracy, high analytical efficiency, simple operation, greater security, and environmental friendliness. It is an ideal method for quickly determining γ radionuclide activity concentration in biological samples.

KEYWORDS Microwave ash preparation method, Biological sample, Gamma spectrometry, Rapid determination

CLC R14

生物样品是监测环境放射性物质向人体转移的生物链传播效应的重要依据。生物样品的快速制备与其放射性监测历来为辐射环境监测人员所重视。核电厂环境生物样品中 γ 放射性核素监测分析方法主要依据《生物样品中放射性核素的 γ 能谱分析方法》(GB/T 16145—2020)^[1]。通常情况下,核设施正常运行期间或核事故初期生物样品中放射性活度浓度值较低,在测量前需要将一定量的生物样品经干燥、碳化和灰化等工序浓缩制成灰样才能上机测量。国标方法中生物样品灰样制备法主要依靠干式灰法,使用工业干燥箱、电炉炒锅和马弗炉等传统制样设备。这种传统制样方法具有制样时间长、需要人员不间断值守、温度不能精准控制、影响部分短半衰期放射性核素样品测量准确性等缺点。近年来,增压微波溶样技术在环境样品和食品消解中不断得到发展^[2-4],该技术利用密闭容器中的酸性或氧化性溶液,通过微波加热对样品进行高压消解,能够将固态类样品完全溶于水中,实现对数克级含重金属样品的测定。借助该微波技术,目前国内已有研究人员在常压下不添加任何化学试剂的情况下,研制出大容量生物样品快速灰化装置,并建立了相应的预处理方法,该方法针对Sr和Cs两种元素的回收率通过ICP-OES和AAS等测量技术进行了对比研究^[5-7],取得了一定进展,但并未在 γ 能谱分析方面进行研究报告,且该装置需要通氮气,产生的尾气未经过净化处理直接排放,对环境极不友好。针对上述微波前处理技术,至今未得到辐射检测领域的相关专家和研究人员的足够重视和推广,国内外核电厂绝大多数环境监测实验室仍采取传统制样方法对环境生物样品进行分析测量,不符合生态环保理念,这势必会阻碍整个行业放射性监测技术的发展。为解决上述问题,本文设计了一套带两级尾气净化系统的新型大容量微波干燥碳化灰化一体装置,样品容器为20 L石英坩埚,无需使用氮气和添加其他任何化学试剂,用于环

境生物样品前处理。

目前,对于微波干燥碳化灰化技术在环境生物样品放射性核素的 γ 能谱检测方面还没有国标方法,国内外少有该技术在环境生物样品放射性核素 γ 能谱分析使用的文献和专利报道。因此,本文参照国家标准GB/T 16145—2020检测方法的基本理论,首次研究采用该微波干燥碳化灰化前处理技术,尝试利用放射性核素 γ 能谱测定方法进行验证,并与国标传统灰样制备法进行分析比较,以期检验该技术在生物样品 γ 能谱检测中的可行性和应用价值,为后续建立新监测分析方法提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与设备

BE-3830型高纯锗 γ 谱仪(美国CANBERRA公司);大容量微波干燥碳化灰化一体装置(自主设计,含两级尾气净化系统);KH-120AS型烘箱(广州市康恒仪器有限公司);L40/12型马弗炉(德国Nabertherm GmbH公司);电炉加热装置(含铁锅,市售);XP16001L电子天平(瑞士METTLER TOLEDO公司,感量0.1 g);圆柱形样品盒(核工业北京地质研究院, $\Phi 75\text{ mm}\times 35\text{ mm}$);以上计量设备均在检定有效期内。

1.2 试剂及标准溶液

草木灰监测效率校准源(中国计量科学研究院,草木灰40.58 g,含 ^{241}Am 、 ^{133}Ba 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu 、 ^{60}Co 等核素);鱼灰标准源(中国原子能科学研究院,海鱼灰83.50 g,含 ^{241}Am 、 ^{133}Ba 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu 、 ^{60}Co 等核素);多核素混合液体源(法国AREVA CERCA LEA公司,含 ^{54}Mn 、 ^{57}Co 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn 、 ^{109}Cd 、 ^{137}Cs 、 ^{241}Am 、 ^{139}Ce 等核素);实验室所用水均为Milli-Q IQ 7005(Merck Millipore公司,法国)制得的高纯水。

1.3 样品处理

1.3.1 样品采集与保存

选取鸡、淡水鱼、海鱼、海虾（中国毛虾）、青口、牡蛎、紫菜作为试验对象，采样地点：鸡为核电厂附近农户家，淡水鱼为核电厂附近某养殖户，其余样品为南海某核电海域。样品采集量不少于 20 kg，装于聚乙烯塑料袋内。保存时，清洗去除样品表面附着物，1~4 °C 冷藏。

1.3.2 样品前处理

按照《辐射环境监测技术规范》（HJ 61—2021）§6.2 “样品采集与处理” 要求完成样品前处理^[8]。其中，海虾（中国毛虾）预处理方法为：将冷藏的毛虾样品取出，放入塑料筐内，控水 20 min 左右（以 20 s 塑料筐不滴水为参考标准），分 4 等份，称重（鲜重）；选 1 份采用传统灰样制备方法制样，另外 3 份采用微波灰样制备方法制样，并选两份分别加一定量多核素混合液体源作为加标回收试验样品。

两种前处理方法包括传统灰样制备方法和微波灰样制备方法。（1）传统灰样制备方法：将上述经预处理的生物样品放入烘箱徐徐加热至 105 °C，干燥 12 h，然后将烘干样品放入炒锅中，在电炉上进行碳化，并不时搅拌，使样品充分碳化至无烟。单次样品碳化量一般不超过炒锅约二分之一的深度。碳化时，注意防止样品明火燃烧。碳化后的样品转移至马弗炉，以 10 °C/min 的升温速率升温至 200 °C 恒温 2 h，再升温至 300 °C 恒温 2 h，然后升温至 380 °C 恒温 44 h 以上，直至灰化完全（即样品颜色呈灰白色，疏松，不含碳粒，无烧结现象）。（2）微波灰样制备方法：经预处理的生物样品分类适量放入 20 L 石英坩埚中，使用大容量微波干燥碳化灰化一体装置进行前处理，直至灰化完全。本装置石英坩埚可自动定位升降进入或离开炉腔，在仪器 PLC 编程设置不同温度梯度的前处理时间，前处理总时间约 40~90 h。具体程序升温参数设置列于表 1。

表 1 微波仪器工作条件
Table 1 Heating parameters of microwave apparatus

加热参数设定 Heating parameters						
加热时段 Heating period	加热温度 / °C Heating temperature	加热功率 / % Heating power	保温温度 / °C Holding temperature	保温功率 / % Holding power	保温偏差 / °C Temperature deviation	保温时间 / min Holding time
1	80	80	80	60	2	5
2	105	80	105	60	2	15
3	150	80	150	60	2	20
4	180	80	180	60	2	40
5	240	80	240	60	2	40
6	280	80	280	60	2	60
7	300	80	300	65	2	60
8	350	85	350	65	2	360
9	380	85	380	65	2	1 800~4 800

1.3.3 样品分装

样品灰化完成后，选择与刻度源规格、材质一致、未被放射性污染的圆柱形样品盒（ $\Phi 75$ mm × 35 mm），将灰样装于样品盒中，装样密度尽可能均匀，并尽量保证与效率刻度源的质量密度或体积一致。准确称重，精确到 0.1 g。密封样品盒，填写样品名称、样品编码等信息，存放至少 15 d 后进行 γ 能谱分析。

1.4 样品测定

1.4.1 本底测量

BE-3830 型高纯锗 γ 谱仪，升高压后待机稳定状态 30 min 以上。将圆柱形样品空盒（ $\Phi 75$ mm × 35 mm）置于仪器探头表面中心位置，设置测量时间为 80 000 s，记录其本底计数。

1.4.2 样品测量

同本底测量方法一致。将装有待测生物灰样的圆柱形样品盒（ $\Phi 75$ mm × 35 mm）置于仪器探头

表面中心位置，设置测量时间为80 000 s后，录入样品信息，记录其样品计数，通过仪器效率刻度

曲线自动扣除本底计数计算样品活度浓度。生物样品 γ 放射性核素分析流程见图1。

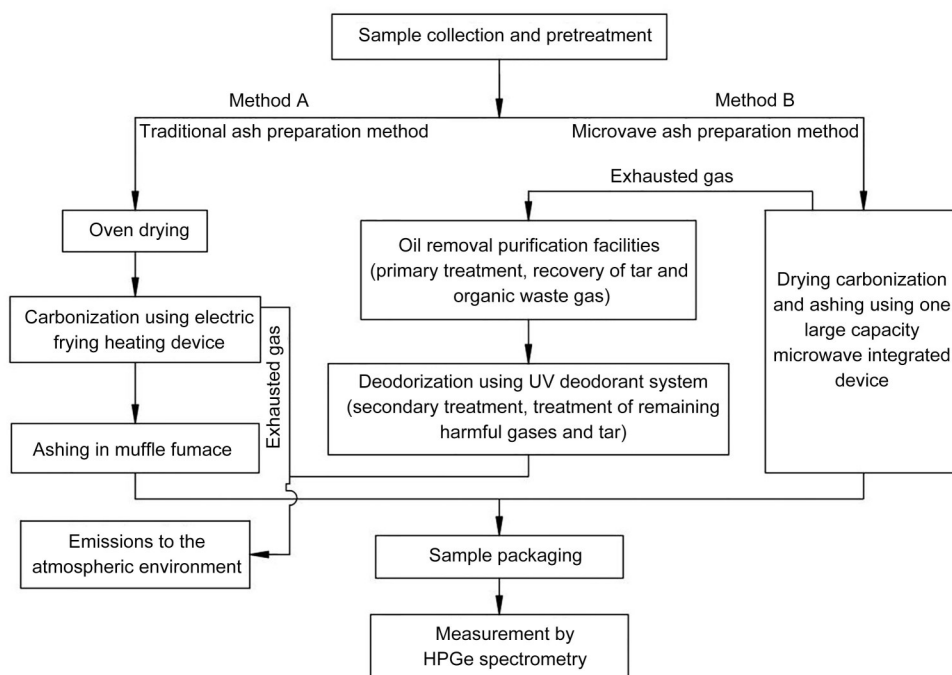


图1 生物样品 γ 放射性核素分析流程
Fig.1 Flowchart of analysis of γ radionuclides by gamma spectrometry in biological samples

2 结果与讨论

2.1 前处理时间对比

生物样品的前处理过程一般分为干燥、碳化及灰化阶段，干燥和碳化时间所有生物样品均可在8~10 h内完成，灰化时间一般在30~80 h可全部

完成。在典型条件下，传统灰样制备法和微波灰样制备法的前处理速度列于表2。由表2可知，同一样品处理量，微波法的前处理速度明显快于传统灰样制备法，制样效率大幅提高，样品灰化更充分，大大减轻了劳动强度，特别在环境应急监测过程中优势突显。

表2 两种方法前处理速度对比
Table 2 Comparison of pre-treatment speed between the two methods

样品类型 Sample type	样品量 / kg Sample weight	传统灰样制备法 Traditional ash sample preparation method			微波灰样制备法 Microwave ash sample preparation method		
		前处理 总时间 /d Total pretreatment time	灰鲜比 (g·kg ⁻¹) Ash to fresh ratio	分批处理 次数 Batch processing times	前处理 总时间/d Total pretreatment time	灰鲜比 (g·kg ⁻¹) Ash to fresh ratio	分批处理 次数 Batch processing times
鸡 Chicken	8.23	40	6.40	2	12	6.11	2
淡水鱼 Freshwater fish	10.8	35	10.2	2	10	10.0	2
海鱼 Sea fish	9.70	40	12.2	2	10	11.7	2
海虾 Sea shrimp	10.5	20	17.4	2	8	13.6	2
青口 Mussel	7.55	14	17.4	2	4	16.6	1
牡蛎 Oysters	13.0	25	6.66	2	5	6.92	1
紫菜 Laver	11.4	20	6.08	2	8	5.38	2

进一步分析,微波前处理效率高的主要原因是传统灰样制备法在碳化阶段全靠人工,一般情况下在白天正常上班时间内进行,而微波灰样制备法是将干燥、碳化和灰化融为一体,中途无需转移样品,可24 h连续工作,无需人员值守,其独特优势是人工不可比拟的。根据运行经验来看,部分类型的生物样品灰化时间保守估计仍可再优化缩短10~30 h。因不同生物样品因油脂含量不同,灰化时间长短会略有差异,油脂含量高的(如家禽、鱼类)灰化时间应适当延长,反之亦然。一般而言,在核设施事故初期或少量放射性物质释放等情况下,生物样品放射性活度浓度较低,样品采集直接上机测量可能很难准确测定。通过试验证明,微波灰样制备法可快速“富集/浓

缩”放射性核素,提高生物样品分析效率,这对核事故应急科学决策意义非凡,不可小觑。

2.2 加标回收率试验

本试验选择海虾(中国毛虾)为试验对象,在两份样品中分别加入定量的待测多核素混合液体标准物质,进行加标回收率试验,根据微波作用原理也可选择其它种类生物样品。经测定该方法加标回收率为87.0%~116%,满足最新标准《电离辐射监测质量保证通用要求》(GB 8999—2021) §9.4关于加标回收率一般应在80%~120%的测定要求^[9]。试验结果表明,该微波灰样制备法准确度较高,可满足生物样品 γ 核素的测定要求。结果列于表3。

表3 加标回收率试验结果
Table 3 Results of recoveries test

中国毛虾 <i>Acetes Chinensis</i>							
核素 Nuclide	原样测定值 /(Bq·kg ⁻¹) Original value	加标量/(Bq·kg ⁻¹) Added scalar quantity	加标测定值1 /(Bq·kg ⁻¹) Measured value 1	加标测定值2 /(Bq·kg ⁻¹) Measured value 2	加标回收率1 /% Recovery rate 1	加标回收率2 /% Recovery rate 2	相对偏差/% Relative deviation
⁵⁴ Mn	ND	430.7	388.4	424.7	90.2	98.6	4.47
⁵⁷ Co	ND	82.10	91.26	95.04	111	116	2.03
⁶⁰ Co	ND	622.5	644.4	641.8	104	103	0.20
⁶⁵ Zn	ND	1178	1263	1282	107	109	0.76
¹⁰⁹ Cd	ND	1763	1761	1761	100	99.9	0.01
¹³⁷ Cs	ND	429.0	373.3	374.7	87.0	87.3	0.18
²⁴¹ Am	ND	170.6	169.3	168.3	99.2	98.7	0.29
¹³⁹ Ce	ND	99.94	104.3	91.46	104	91.5	6.54

注:“ND”表示未检出。

Note:“ND”, not detected.

2.3 两种方法分析结果对比

采用高纯锗 γ 谱仪分别对传统灰样制备法(用A表示)和微波灰样制备法(用B表示)制得的7种环境生物灰样进行测定, γ 能谱测得平行样相对偏差(用C表示)在0.00%~14.80%,完全满足《电离辐射监测质量保证通用要求》(GB 8999—2021) §9.4关于平行样品测量的相对平均偏差一般应控制在40%以内的测定要求^[9]。测定结果列于表4。

采用配对比较 t 检验法,将微波前处理法对不同生物样品同一核素分析结果与传统灰样制备法分别进行配对,按如下公式计算 $t_{A/B}$ 值^[10]。低于样品探测限的按样品探测限值参与计算,计算

结果列于表5。

$$t_{A/B} = \frac{(\bar{x}_{A/B} - 1) \cdot \sqrt{n - 1}}{S}$$

式中: $\bar{x}_{A/B}$ 为传统灰样制备法(A)和微波灰样制备法(B)分析结果对应比值(A/B)的平均值; n 为配对数($n=7$); S 为同一核素不同类型生物样品对应比值(A/B)的标准偏差。

结果表明,两种方法检验函数 t 绝对值($t_{A/B}$)均远小于临界值 $t_{0.05,5}=2.45$ ($f=6$) (查 t 分布表)^[10]。说明微波灰样制备法与传统灰样制备法之间均无显著性差异,两者测定结果是一致的,能够满足生物样品制备及测量要求。

表4 两种方法分析结果对比
Table 4 Comparison of analysis results of two methods

样品类型 Sample type	制样方法 Preparation method	核素(鲜重)/(Bq·kg ⁻¹) Nuclide (fresh weight)										
		⁷ Be	⁵⁴ Mn	⁵⁸ Co	⁶⁰ Co	^{110m} Ag	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th	²³⁸ U
鸡 Chicken	A	<0.056	<0.008	<0.008	<0.011	<0.007	<0.007	0.014	62.3	0.055	<0.023	<0.307
	B	<0.057	<0.009	<0.008	<0.010	<0.007	<0.007	0.016	63.4	0.041	<0.024	<0.309
	C / %	/	/	/	/	/	/	6.67	0.88	14.6	/	/
	DL	<0.036	<0.006	<0.005	<0.008	<0.005	<0.004	<0.006	<0.157	<0.013	<0.018	<0.034
淡水鱼 Freshwater fish	A	<0.088	<0.016	<0.015	<0.023	<0.013	<0.011	0.036	93.9	<0.029	<0.040	<0.121
	B	<0.092	<0.016	<0.016	<0.024	<0.013	<0.011	0.035	96.2	<0.025	<0.040	<0.125
	C / %	/	/	/	/	/	/	1.41	1.21	/	/	/
	DL	<0.027	<0.004	<0.004	<0.006	<0.004	<0.003	<0.004	<0.120	<0.010	<0.014	<0.026
海鱼 Sea fish	A	<0.107	<0.019	<0.019	<0.027	<0.016	<0.014	0.030	120	<0.029	<0.047	<0.145
	B	<0.098	<0.018	<0.018	<0.027	<0.014	<0.013	0.030	117	<0.027	<0.044	<0.138
	C / %	/	/	/	/	/	/	0.00	1.27	/	/	/
	DL	<0.030	<0.005	<0.004	<0.006	<0.004	<0.004	<0.005	<0.133	<0.011	<0.015	<0.028
海虾 Sea shrimp	A	<0.126	<0.021	<0.022	<0.031	<0.018	<0.015	0.026	77.8	0.099	0.101	<0.159
	B	<0.097	<0.017	<0.016	<0.024	<0.014	<0.012	0.023	63.5	0.089	0.075	<0.122
	C / %	/	/	/	/	/	/	6.12	10.1	5.32	14.8	/
	DL	<0.028	<0.005	<0.004	<0.006	<0.004	<0.003	<0.004	<0.123	<0.010	<0.014	<0.026
青口 Mussel	A	<0.099	<0.017	<0.017	<0.024	<0.014	<0.012	<0.018	48.9	0.151	0.104	<0.135
	B	<0.099	<0.018	<0.016	<0.023	<0.014	<0.013	<0.018	50.0	0.130	0.107	<0.130
	C / %	/	/	/	/	/	/	/	1.11	7.47	1.42	/
	DL	<0.039	<0.006	<0.005	<0.008	<0.005	<0.005	<0.006	<0.171	<0.014	<0.020	<0.037
牡蛎 Oysters	A	<0.051	<0.008	<0.008	<0.011	<0.007	<0.006	<0.008	19.9	0.055	0.111	0.393
	B	<0.047	<0.008	<0.007	<0.011	<0.006	<0.006	<0.008	24.5	0.045	0.109	0.346
	C / %	/	/	/	/	/	/	/	10.4	10.0	0.91	6.36
	DL	<0.023	<0.004	<0.003	<0.005	<0.003	<0.003	<0.004	<0.099	<0.008	<0.011	<0.021
紫菜 Laver	A	<0.036	<0.005	<0.005	<0.007	<0.005	<0.004	<0.005	33.1	0.061	0.093	<0.388
	B	<0.039	<0.006	<0.005	<0.007	<0.005	<0.005	<0.006	38.9	0.059	0.094	<0.454
	C / %	/	/	/	/	/	/	/	8.06	1.67	0.53	/
	DL	<0.026	<0.004	<0.004	<0.005	<0.004	<0.003	<0.004	<0.108	<0.009	<0.013	<0.026

注：“DL”表示探测下限。

Note: “DL”, detection limit.

表5 方法A与方法B的 t 值比
Table 5 Ratio of t -value for method A and method B

样品类型 Sample type	放射性核素 Radionuclide										
	⁷ Be	⁵⁴ Mn	⁵⁸ Co	⁶⁰ Co	^{110m} Ag	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th	²³⁸ U
鸡 Chicken	0.98	0.89	1.00	1.10	1.00	1.00	0.88	0.98	1.34	0.96	0.99
淡水鱼 Freshwater fish	1.05	1.00	1.07	1.04	1.00	1.00	0.97	1.02	0.86	1.00	1.03
海鱼 Sea fish	1.09	1.06	1.06	1.00	1.14	1.08	1.00	1.03	1.07	1.07	1.05
海虾 Sea shrimp	1.30	1.24	1.38	1.29	1.29	1.25	1.13	1.23	1.11	1.35	1.30
青口 Mussel	1.00	1.06	0.94	0.96	1.00	1.08	1.00	1.02	0.86	1.03	0.96
牡蛎 Oysters	1.09	1.00	1.14	1.00	1.17	1.00	1.00	0.81	1.22	1.02	1.14
紫菜 Laver	0.92	0.83	1.00	1.00	1.00	0.80	0.83	0.85	1.03	0.99	0.85

续表

样品类型 Sample type	放射性核素 Radionuclide										
	⁷ Be	⁵⁴ Mn	⁵⁸ Co	⁶⁰ Co	^{110m} Ag	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th	²³⁸ U
平均值 Mean value($\bar{x}_{A/B}$)	1.06	1.01	1.08	1.06	1.09	1.03	0.97	0.99	1.07	1.06	1.05
标准偏差 Standard deviation(<i>S</i>)	0.11	0.12	0.13	0.10	0.11	0.12	0.09	0.13	0.16	0.12	0.13
<i>t</i> 值 <i>t</i> -Value ($t_{A/B}$)	1.22	0.19	1.40	1.20	1.79	0.54	0.67	0.14	0.99	1.07	0.81

2.4 尾气净化处理检测结果

通过委托外部有资质单位对净化处理后的废气进行检测, 结果均满足《广东省大气污染物排放限值》(DB 44/27-2001) 第二时段二级标准和

《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-1993) 二级标准要求^[11-12]。结果列于表6。

检测结果表明, 实验室两级尾气净化设施对生物样品前处理过程中产生的废气处置是有效的, 达到了环保排放要求, 符合当前生态环保理念。

表6 废气检测结果
Table 6 Results of waste gas detection

检测项目 Test items	实测浓度 Measured value	最高允许排放浓度/ (mg/m ³) Maximum allowable emission concentration	检测结果 Detection result	检测项目 Test items	实测排放 量/(kg/h) Measured emission	排放量标准 值/(kg/h) Emission standard value	检测结果 Detection result
苯 Benzene	<0.004	12	合格 Pass	氨 Ammonia	0.023	4.9	合格 Pass
甲苯 Toluene	0.273	40	合格 Pass	三甲胺 Trimethylamine	<1.0×10 ⁻³	0.54	合格 Pass
对二甲苯 Paraxylene	<0.009	70	合格 Pass	硫化氢 Hydrogen sulfide	<1.7×10 ⁻⁶	0.33	合格 Pass
间二甲苯 M-xylene	<0.009		合格 Pass	甲硫醇 Methyl mercaptan	<4.3×10 ⁻⁶	0.04	合格 Pass
邻二甲苯 O-xylene	<0.004		合格 Pass	甲硫醚 Methyl sulfide	<1.7×10 ⁻⁴	0.33	合格 Pass
甲醛 Formaldehyde	<0.025	25	合格 Pass	二甲二硫 Dimethyl disulfide	<3.5×10 ⁻⁶	0.43	合格 Pass
非甲烷总烃 NMHC	84.6	120	合格 Pass	二硫化碳 Carbon disulfide	<2.6×10 ⁻⁴	1.5	合格 Pass
臭气浓度(无量纲) Odor concentration (dimensionless)	741	2 000	合格 Pass	苯乙烯 Styrene	1.1×10 ⁻³	6.5	合格 Pass

由于生物样品前处理过程中伴有芳烃、焦油等有毒有害物质的产生, 尤其碳化过程会产生恶臭气体, 臭气浓度一般可达数千甚至上万以上。传统方法使用电炉碳化, 需要不停翻炒生物样品, 产生的有害物质通过通风橱直接排入外环境, 部分有害物质直接进入呼吸道, 不利于人员健康。据了解, 上述有害气体未经有效处理无组织排放至环境, 在国内同类放射性检测实验室普遍存在。

从实现污染物达标排放和保护监测人员健康出发, 实验室设计了两级尾气净化系统, 首先前处理过程中产生的废气经通风管道收集, 通过与微波碳化灰化一体装置相连的除油净化设施, 此阶段可回收生物样品绝大部分焦油和有机废气; 同时, 在通风系统末端布设紫外光解除臭净化系统, 对剩余的有害废气和焦油进行二级净化处理, 然后经 15 m 高排气筒排放至外环境。

2.5 两种测定方法比较

大容量微波干燥碳化灰化一体装置作用原理是：将环境生物样品放入石英坩埚中，微波产生后不依赖与任何介质传输，微波直接作用于生物样品上，生物样品吸收微波能量，在极性分子的

作用下，生物样品急剧升温，经过干燥、碳化、灰化3个工艺段，在实验室完成对环境生物样品的前处理。笔者结合上述试验结果及实验室运行经验，通过多个维度将该微波灰样制样法与传统灰样制备法进行比较^[13-14]，其优缺点列于表7。

表7 两种测定方法比较
Table 7 Comparison of two pre-treatment methods

方法 Methods	传统灰样制备法 Traditional ash sample preparation method	微波灰样制备法 Microwave ash sample preparation method
加热方式 Heating mode	热传导、对流和辐射原理使热量从外部传至物料内部(存在温度梯度,故加热的物料不均匀) Heat is transferred from the outside to the inside through three ways: heat conduction, convection, and radiation (Temperature gradient leads to uneven heating)	被加热体内部偶极分子高频往复运动,产生“内摩擦热”,物料内外部同时加热和升温(加热速度快且均匀) Material is heated by 'internal friction heat', caused by high frequency reciprocating motion of dipole molecules inside the heated body. Material internal and external heating and heating-up at the same time (heating speed is fast and uniform)
制样时间和效率 Sample preparation time and efficiency	制样时间较长,单个样品约2~6周,劳动强度大 Sample preparation time is long, 2~6 weeks for a single sampling process, higher labour intensity	制样时间缩短,单个样品约1~2周,制样效率高 Sample preparation time is shortened, 1~2 weeks for a single sample preparation, high sample preparation efficiency
温度控制 Temperature control	电炉(含电炉丝)不能定量控制温度 Electric furnace (including electric wire) cannot control temperature quantitatively	测温元件热电偶,可控制干燥、碳化和灰化各个阶段的温度,使得温度不超过400℃ Thermocouple used for temperature measuring element. Able to control temperature in various stages of the drying, carbonization and ashing, temperature does not exceed 400℃
核素损失可能性 Nuclide loss probability	大(炒锅底部长时间高温容易凸凹变形,收集转移可能会损失) Large (the bottom of the frying pan is prone to convex and concave deformation. Loss could be happen during collection and transfer)	小(石英玻璃坩埚,灰样可全部收集) Small (quartz glass crucible, ash samples can be fully collected)
样品处理量 Sample handling capacity	较大 The larger	大(油脂类样品除外) Large (except for oil samples)
沾污可能性 Contamination possibility	小(通风橱易结垢油污,清洗难度大) Small (ventilation cabinet is easy to scale oil, cleaning is difficult)	无(石英坩埚易清洗,且含油烟回收系统) No (quartz crucible is easy to be cleaned, and oily smoke recovery system is integrated)
对设备腐蚀性 Corrosivity to equipment	小(海洋生物腐蚀铁制品) Small (marine biological corrosion of iron products)	无 No
安全系数 Safety factor	低(容易着火) Low (easy to catch fire)	高(碳化阶段不通氧气,不易着火) High (no oxygen in the carbonization stage, not easy to catch fire)
健康危害程度 Health hazard degree	高,对呼吸道有刺激 High, irritating to the respiratory tract	无(全封闭式,含净化装置) No (fully enclosed, with purification device)

续表

方法	传统灰样制备法	微波灰样制备法
Methods	Traditional ash sample preparation method	Microwave ash sample preparation method
设备操作	操作工序繁琐,需3种设备完成干燥、碳化和灰化等前处理工序	操作简单,自动升降,一键启动,全过程无需人员值守
Equipment operation	Operation process is complicated, and three kinds of equipment are needed to complete the pretreatment process such as drying, carbonization and ashing	The equipment is easy to be operated, automatic lifting, one key start, Unattended throughout the entire process
设备费用	较贵,电消耗量大	较便宜,电消耗量低
Equipment cost	More expensive, larger power consumption	Cheaper, lower power consumption
测量准确度	较高(长半衰期放射性核素)	高(长、短半衰期放射性核素)
Measurement accuracy	High (long half-life radionuclides)	High (long and short half-life radionuclides)
适用范围	长半衰期核素	短、长半衰期核素
Scope of application	Long half-life nuclides	Short and long half-life nuclides

通过对比分析,微波灰样制备法的主要特点是生物样品整个前处理过程均在同一坩埚容器内一次性完成,免去了在烘箱、电炉加热装置、马弗炉等设备上转移样品,相比传统灰样制备法,该法将干燥、碳化和灰化过程“融为一炉”,全过程无人值守,既安全、环保、经济,又能实现不同类型生物样品的快速测定。

3 结论

本文研究建立了微波灰样制备 γ 能谱法快速测定环境生物样品中 γ 放射性核素的新方法,该法制样效率可提高约2~5倍,测得不同类型生物样品平行样相对偏差均小于14.8%,加标回收率为87.0%~116%,能够满足环境生物样品的快速分析。本文进一步与传统灰样制备法进行分析比较,微波灰样制备法拥有诸多优点,能为辐射环境监测快速化提供可靠技术支撑。微波前处理技术的应用验证对生物样品中 γ 放射性核素的常规和应急分析具有特殊意义,为后续修订国家标准分析方法提供了参考和借鉴。

作者贡献声明 徐晋负责实验分析方法验证并撰写文章;成丰提出研究课题,设计实验方案,统筹实施实验进度;金晓祥负责环境生物样品采集和前处理,参与实验样品分析。全体作者均已阅读并同意该论文最终的文本。

参考文献

- 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生物样品中放射性核素的 γ 能谱分析方法: GB/T 16145—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of China. Gamma spectrometry method of analysing radionuclides in biological samples: GB/T 16145—2020[S]. Beijing: China Standards Press, 2020.
- 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法: HJ 832—2017[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil and sediment - Digestion of total metal elements - Microwave assisted acid digestion method: HJ 832—2017[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2017.
- 但德忠. 环境生物样品预处理中的微波溶样技术[J]. 四川环境, 1994, 13(2): 32-35.
DAN Dezhong. Microwave digestion technique in pretreatment of environmental and biological materials [J]. Sichuan Environment, 1994, 13(2): 32-35.
- 叶润, 刘芳竹, 刘剑, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定大米中铜、锰、铁、锌、钙、镁、钾、钠8种元素[J]. 食品科学, 2014, 35(6): 117-120. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-201406024.
YE Run, LIU Fangzhu, LIU Jian, et al. Determination of

- contents of Cu, Mn, Fe, Zn, Ca, Mg, K and Na in rice using microwave digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. *Food Science*, 2014, **35**(6): 117-120. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-201406024.
- 5 成琼. 大容量生物样品快速灰化装置的研制[R]. 四川绵阳: 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 2011. CHENG Qiong. Development of a large-capacity rapid ashing apparatus for biological samples[R]. Mianyang of Sichuan Prov.: Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chinese Academy of Engineering Physics, 2011.
- 6 成琼, 董兰, 杜阳, 等. 公斤级生物样品微波灰化法与电炉-马弗炉法的对比[J]. *核化学与放射化学*, 2014, **36**(B12): 64-67. CHENG Qiong, DONG Lan, DU Yang, *et al.* Comparison on microwave ashing method and electric stove-muffle furnace method for kilogram level biological samples[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2014, **36**(B12): 64-67.
- 7 曹艺耀, 俞顺飞, 宣志强, 等. 食品放射性监测的快速微波灰化预处理方法研究[J]. *中华放射医学与防护杂志*, 2018, **38**(1): 43-47. DOI: 10.3760/cma.j.issn.0254-5098.2018.01.009. CAO Yiyao, YU Shunfei, XUAN Zhiqiang, *et al.* Study on rapid microwave-ashing pretreatment method for radioactivity monitoring in food[J]. *Chinese Journal of Radiological Medicine and Protection*, 2018, **38**(1): 43-47. DOI: 10.3760/cma.j.issn.0254-5098.2018.01.009.
- 8 中华人民共和国生态环境部. 辐射环境监测技术规范: HJ 61—2021[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2021. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Technical specification for radiation environmental monitoring: HJ 61—2021[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2021.
- 9 中华人民共和国生态环境部, 中华人民共和国国家市
场监督管理局. 电离辐射监测质量保证通用要求: GB 8999—2021[S]. 北京: 中国环境出版社, 2021. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China. General regulation of quality assurance for ionizing radiation monitoring: GB 8999—2021[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2021.
- 10 四川省环境科学学会. 环境监测常用数理统计方法[M]. 成都: 四川科学出版社, 1983. Sichuan Society of Environmental Sciences. Common mathematical statistical methods of environmental monitoring[M]. Chengdu: Sichuan Science Press, 1983.
- 11 广东省环境保护局, 广东省质量技术监督局. 大气污染物排放限值: DB 44/27—2001[S]. 广州: 广东省人民政府, 2001. Guangdong Provincial Environmental Protection Bureau, Guangdong Provincial Bureau of Quality and Technical Supervision. Emission limits of air pollutants: DB 44/27—2001[S]. Guangzhou: Guangdong Provincial People's Government, 2001.
- 12 国家环境保护局. 恶臭污染物排放标准: GB 14554—1993[S]. 北京: 中国环科院标准所, 1993. National Environmental Protection Agency. Emission standards for odor pollutants: GB 14554—1993[S]. Beijing: China Environmental Standards Institute, 1993.
- 13 潘自强. 电离辐射环境监测与评价[M]. 北京: 原子能出版社, 2007. PAN Zhiqiang. Environmental monitoring and evaluation of ionizing radiation[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2007.
- 14 肖雪夫, 岳清宇. 环境辐射监测技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2015. XIAO Xuefu, YUE Qingyu. Environmental radiation monitoring technology[M]. Harbin: Harbin Engineering University Press, 2015.