

环境和生物样品中 ^{14}C 的分析方法初探*

王智慧^{1,2}, 陈飞^{1**}, 张震¹, 李玉文¹, 王延飞², 王雪涛¹

(1. 国家卫生健康委职业安全卫生研究中心, 北京 102308; 2. 南华大学化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:为了系统地了解环境和生物样品中碳-14(^{14}C)的测量方法,明确各种方法可能存在的优缺点,本文在比较国内测量方法的基础上,对 ^{14}C 测量方法体系进行了深入的探索,讨论了基于不同体系样品预处理相关的沉淀法、鼓泡法、高温燃烧氧化法、湿法氧化法、氧化燃烧法和氧弹燃烧法等,基于样品制备相关的粉末悬浮法、直接吸收法、苯合成法和石墨法等,基于样品测量方法相关的液闪 β 放射性计数法和加速器质谱法等,系统地分析了不同方法存在的问题并提出解决方案,希冀能以此提高实验室技术人员对分析方法的理解决,提高我国环境和生物样品中 ^{14}C 测量水平。

关键词: ^{14}C ;环境和生物样品;预处理;样品制备;测量分析

中图分类号:O615.2

DOI:10.19789/j.1004-9398.2021.05.009

0 引言

碳-14(^{14}C)是一种低能 β 放射性核素,最大能量为156 keV,半衰期为5 730 a。 ^{14}C 在自然界中有多种来源,宇宙射线与氮-14(^{14}N)的(n,p)反应,核爆试验以及核反应堆堆芯材料中C、N和O元素的活化等都能产生 ^{14}C 。因此, ^{14}C 既是天然放射性核素,又是重要的人工放射性核素。世界卫生组织(World Health Organization, WHO)、国际劳工组织(International Labour Organization, ILO)和联合国环境规划署(United Nations Environment Programme, UNEP)等机构把 ^{14}C 定义为影响人体健康的8个主要放射性核素之一^[1]。天然和人工产生的 ^{14}C 主要以气态 CO_2 形式存在于环境中, $^{14}\text{CO}_2$ 通过沉降和光合作用进入土壤和植物,进而通过食物链进入人体,参与人体代谢并在人体富集,导致人体存在长期的内照射风险。由于 ^{14}C 是长寿命核素,其在人体内累积的辐射剂量不容忽视。随着核技术的不断发展,在核设施运行过程中,大量 ^{14}C 排入周边环境。因此,近年来国家加大了对环境,尤其是核电站周边环境 ^{14}C 的监测力度。

在职业健康监测和工作场所放射危害因素监测中,工作环境中和体内的 ^{14}C 监测越来越受关注,

对应的监测方法也在不断完善。石敏^[2]采用氧化燃烧法收集松针等生物样品中的C,使得样品损失程度降低,加标回收率高达95.7%,采用粉末悬浮法制备样品,并使用低本底液闪测量仪测量得到 ^{14}C 的质量活度为 (22.2 ± 1.9) Bq/kg,探测下限为14.3 Bq/kg;杨海兰^[3]在苯合成法中采用氧弹燃烧装置对样品进行预处理,该方法样品处理过程简便,且样品中的C几乎都能转化为 CO_2 ,并用液闪 β 放射性计数(liquid scintillation counter, LSC)法测得 ^{14}C 的质量活度为181.0~396.0 Bq/kg,探测下限为1.0 Bq/kg;李斌和罗茂丹^[4]对 H_2O 中 ^{14}C 样品的收集首次使用四级吸收鼓泡法,提高了对 $^{14}\text{CO}_2$ 的捕集速度和效率,优化LSC测量时 CaCO_3 用量和闪烁液选取条件,使得该方法探测下限降低至0.12 mBq/L。

目前,我国有关 ^{14}C 对于环境和生物影响研究还处于起步阶段,现有研究 ^{14}C 测量方法的文献虽多,但还没有系统地研究 ^{14}C 测量方法的文献,这对后续研究分析环境和生物样品中的 ^{14}C 造成困扰,不利于提高 ^{14}C 监测的准确性和时效性。本文在综合国内文献的基础上,系统地介绍了不同样品 ^{14}C 分析预处理流程,讨论不同分析方法的样品制备特点,同时比较几种常见的 ^{14}C 分析和测量手段,对现阶段测量方法的弊端提出了解决方案,将 ^{14}C 测量

收稿日期:2020-09-26

* 天津市自然科学基金重点项目(19JCZDJC40500);环境放射性研究网络中心国际合作项目(I-20-15)

** 通信作者:chenf_irm@126.com

分析中的干扰影响降到最低,能够提高测量的准确性.

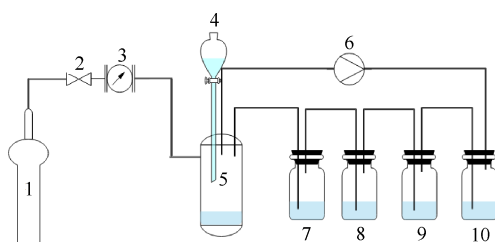
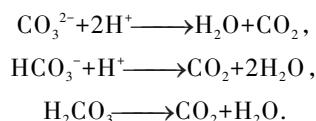
1 样品预处理

1.1 水体中 ^{14}C 分析样品预处理

水体中的 ^{14}C 是由大气中的 $^{14}\text{CO}_2$ 通过气-液界面交换进入并溶解于海水、河水和湖泊中, ^{14}C 以无机碳和有机碳2种形式存在.陈利刚等^[5]使用总碳分析仪测量核电厂液态流出物中 ^{14}C ,在加 H_3PO_4 对无机碳转化的基础上,采用湿法氧化法实现了对有机碳的转化,这保证了开展全碳中的 ^{14}C 的测量条件,结果表明,该方法能够有效消除其他放射性核素的干扰,探测下限大幅降低.

1.1.1 总无机碳

水体总无机碳(total inorganic carbon, TIC)的含量比较低,需要对样品进行浓缩预处理,从而形成碳酸盐沉淀. TIC形成碳酸盐沉淀的方法包括沉淀法和鼓泡法^[6-7].沉淀法是直接调节水样的pH,加入沉淀剂形成碳酸盐沉淀,这种方法虽操作简单方便,但水体中杂质太多,对实验结果的干扰太大;鼓泡法是在充满 N_2 空间内,向含有 ^{14}C 样品的容器中加入 H_3PO_4 生成 CO_2 ,在抽气泵的作用下, CO_2 被碱性吸收瓶吸收,其实验装置如图1所示^[7],该方法装置虽比沉淀法装置复杂,但适用于各种水体.反应式为:



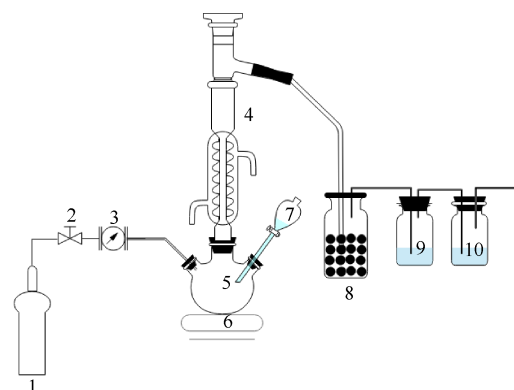
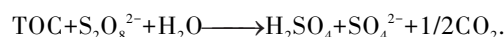
注:1为氮气瓶;2为阀门;3为流量计;4为盛有酸性溶液的恒压漏斗;5为反应瓶;6为抽气泵;7~10为盛有碱性溶液的吸收瓶.

图1 水体中总无机碳样品预处理装置^[7]

无论是鼓泡法还是沉淀法,都需要向水样中加入沉淀剂.在综合成本和沉淀效果后常用的沉淀剂是 CaCl_2 ,但 CaCl_2 可能会产生难溶的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,这会与生成的 CaCO_3 共沉淀,带来实验误差,为防止生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,需控制水样的酸碱度pH 10~11.

1.1.2 总有机碳

水体总有机碳(total organic carbon, TOC)样品处理方法主要是高温燃烧氧化法^[6]和湿法氧化法^[6,8].高温燃烧氧化法的原理是 H_2O 在加热条件下产生氢氧根(OH^-),在催化剂或特高温条件下, OH^- 与含C有机物反应生成 CO_2 和 H_2O .现有文献报道有3种高温催化的温度设置:(1)温度设置为1200℃,无需添加催化剂,但需要解决氧化管材料和制作工艺问题以适应这种过高温; (2)温度设置为950℃,需添加 CuO 作为催化剂,但是由于温度高,石英管的使用寿命缩短,成本变高;(3)温度设置为680℃,需与过渡金属氧化物催化剂作用于样品,不足是由于设置温度低,虽延长了石英管的使用寿命,但难以选取到最佳催化剂.湿法氧化法的原理是在高温条件下,通过化学反应把 H_2O 中有机物的C氧化成 CO_2 ,实验装置如图2所示^[6,8].该方法是将整个装置处于 N_2 空间内,向装有样品的三颈烧瓶中,加入过硫酸盐使TOC中的C生成 CO_2 ,滴加浓 H_2SO_4 不断驱赶 CO_2 进入干燥瓶中,进而被碱性溶液吸收,反应式为



注:1为氮气瓶;2为阀门;3为流量计;4为冷凝管;5为三颈烧瓶;6为加热炉;7为漏斗;8为干燥瓶;9~10为吸收瓶.

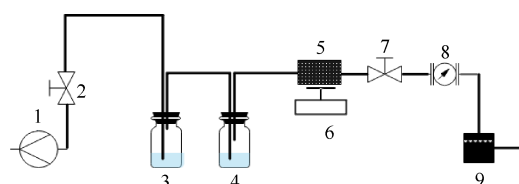
图2 湿法氧化法装置^[6,8]

高温燃烧氧化法虽能快速氧化颗粒,但易受到 H_2O 中共存离子的干扰,且催化剂高温易失活.与高温燃烧氧化法相比,湿法氧化法的优点是样品中的含C有机物只能被过硫酸盐氧化,不受 H_2O 中其他溶解物质的干扰;弊端是装置较复杂且需要控制反应温度,若温度过高,过硫酸盐的分解速率会超过其氧化速率,造成实验误差.

1.2 空气中 ^{14}C 分析样品预处理

空气中的 ^{14}C 主要以 CO_2 形式存在,此外还有少

量的CO.空气中¹⁴C的捕集方法有2种:一种方法是用固体分子筛或碱石棉作为吸收剂,吸收空气中的CO₂,在高温环境中酸化释放出CO₂,之后用碱性吸收瓶吸收.目前,国内没有这种专门吸收CO₂的吸收剂,该实验装置繁琐,成本高.另一种方法是在抽气泵作用下,将一定体积的空气通过过滤器进入到装置中的高温催化床,使空气中的CO全部氧化为CO₂,其实验装置如图3所示^[9].该方法操作过程简便,可通过多级吸收装置提高对空气中的CO₂捕集效率,提高实验结果的准确性.

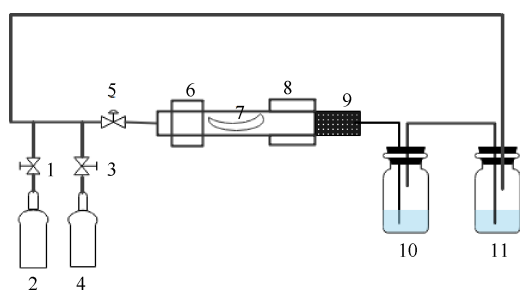


注:1为抽气泵;2、7为阀门;3~4为碱性吸收瓶;5为催化床;6为加热器;8为流量计;9为过滤器。

图3 空气中¹⁴C分析样品收集装置^[9]

1.3 生物中¹⁴C分析样品预处理

生物样品预处理的方法有催化氧化燃烧法和氧弹燃烧法.催化氧化燃烧法的实验装置如图4所示^[3].其处理过程是将生物样品冷冻干燥、粉碎后,称取一定质量置于样品舟中,并放入三温区管式炉加热,可使样品中的C充分氧化为CO₂,产生的CO₂气体用碱性吸收瓶吸收.其中:对于含油脂少的生物样品,三温区管式炉的温度可设高,减少保温时间;而含油脂多的,可缓慢升高温度,增加其保温时间使其充分反应.催化氧化燃烧法实验装置无记忆效应,样品可连续处理,操作十分安全.

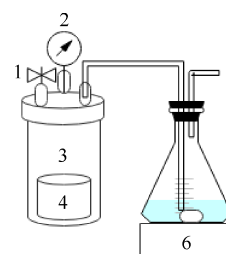


注:1、3、5为阀门;2为氧气瓶;4为氮气瓶;6为移动电炉;7为样品舟;8为固定电炉;9为催化床;10~11为碱性吸收瓶。

图4 氧化燃烧法装置^[3]

氧弹燃烧法也是一种常见的生物样品¹⁴C的分析方法^[10-11],其实验装置如图5所示^[11].该方法的基本过程是,取适量烘干后的含C的生物样品粉末加入氧弹装置,把含NaOH溶液的烧杯置于氧弹装置

底部,通入O₂,通电激发样品燃烧,生成的CO₂用碱液吸收.该方法可瞬间氧化样品,燃烧速度快,C回收率高,操作简单方便,但样品的处理条件是在高压富氧下进行,操作不当容易发生爆炸,研究人员需注意人身安全.



注:1为针阀;2为气压表;3为氧弹;4为燃烧杯;5为吸收装置;6为磁力搅拌器。

图5 氧弹燃烧法装置^[11]

2 样品制备

根据¹⁴C样品的测量方法不同,样品制备方法也不同.基于LSC法测量的样品制备方法主要有粉末悬浮法、直接吸收法、苯合成法和石墨法.其中石墨法是基于加速器质谱(accelerator mass spectrometry, AMS)法测量的主要样品制备方法.

2.1 粉末悬浮法

粉末悬浮法是用NH₃·H₂O或NH₄Cl调节吸收了CO₂的碱性溶液^[12-14],使溶液pH 10~11,缓慢滴加饱和的CaCl₂溶液使之生成CaCO₃沉淀,烘干后研磨成粉末,将其与闪烁液一起加入计数瓶中,用液闪计数器测量.实验中需要注意的是,在调节pH时,NH₃·H₂O或NH₄Cl不能过量,否则生成的Ca(OH)₂极易与CaCO₃共沉淀,对CaCO₃粉末的质量和悬浮造成不利影响.

该方法优点是简单易行,实验设备条件易于满足,缺点是加入沉淀剂CaCl₂时,可能会产生具有一定淬灭效果的Ca(OH)₂,导致实验误差;样品制备时,CaCO₃和闪烁液混合时需形成稳定的乳白色凝胶,否则会影响样品的稳定性,造成探测效率低和测量计数的重复性差;另外,该方法不适合含杂质较多的样品.

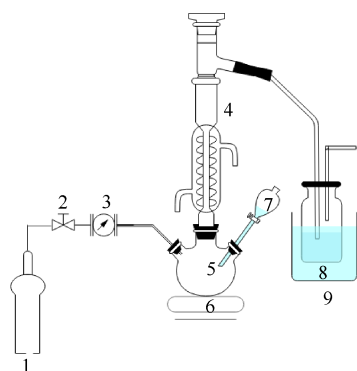
2.2 直接吸收法

直接吸收法是在N₂环境下^[7,10],向已加入CaCO₃的三颈烧瓶中滴加H₃PO₄生成CO₂,CO₂经N₂载带后进入置于冷水浴的计数瓶中,实验装置如图6所示^[7].在许多文献资料中,直接吸收法又叫

Carbo-sorb法.目前,直接吸收法中,采用的碱液有市售的有机碱3-甲氧基丙胺($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$),也有市售的碱石棉.反应式为:



该方法消除了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等杂质对吸收过程的干扰,具有更高的测量效率和更好的重现性,以及流程简单、耗时少和成本低的特点,但当样品量少时,会影响测量精度.章书维等^[13]优化直接吸收法的条件,在原有基础上加入氧化剂后进入紫外氧化反应器,提高了C转化为 CO_2 的效率, CO_2 透过选择性气体渗透薄膜组件,被固定在制好的样品瓶中,避免了 ^{14}C 受相邻能量区间衰变核素的干扰,提高了 ^{14}C 测量的准确度和精密度;谷韶中^[10]利用氧弹燃烧生物干样,利用直接吸收法捕获释放的 CO_2 ,制备 ^{14}C 液闪测量样品,结果表明该法具有较高的探测效率(约80.0%),探测下限为 1.45 min^{-1} ,重现性良好.



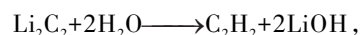
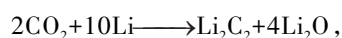
注:1为氮气瓶;2为阀门;3为流量计;4为冷凝装置;5为三颈烧瓶;
6为磁力搅拌器;7为漏斗;8为计数瓶;9为水槽。

图6 直接吸收法装置^[7]

2.3 苯合成法

苯合成法是经典的制备 ^{14}C 样品的方法^[3,6],其实验装置如图7所示^[6].合成苯时整个系统处于真空状态下,样品中的C在高温催化燃烧炉中氧化为

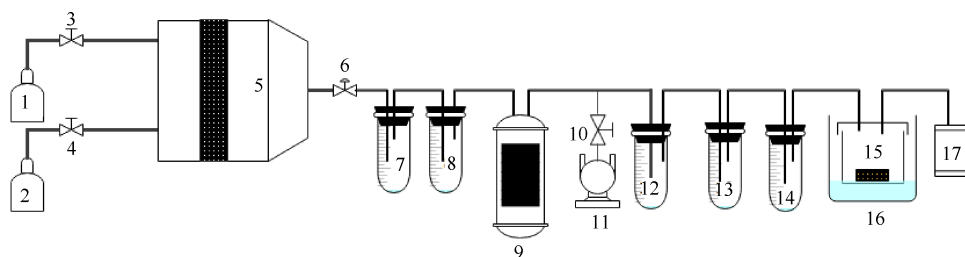
CO_2 ;生成的 CO_2 经过干冰冷阱去除 H_2O ,在液氮冷阱中被收集;将得到的 CO_2 通过合成反应炉转化为碳化锂(Li_2C_2);在合成反应炉中加入适量的 H_2O 使得 Li_2C_2 变为乙炔(C_2H_2);生成的 C_2H_2 先经过 H_3PO_4 和 H_2SO_4 混合冷阱除去杂质,再经过干冰冷阱,收集于液氮冷阱中; C_2H_2 在催化剂作用下在合成苯反应器中合成苯(C_6H_6).此反应中为提高 C_2H_2 的转化效率,加快 C_6H_6 的合成速度,通常采用硅铝球作为催化剂,且需将反应器置于冷水浴中,以防止反应放出大量的热造成 C_6H_6 被分解.反应式为:



与前2种方式相比,苯合成法是将合成的 C_6H_6 配置成闪烁液,把含C量极高且具有抗淬灭性的 C_6H_6 作为溶剂成为闪烁液的一部分,所制备的样品测量更精准,且苯合成法测量 ^{14}C 质量活度具有较高的计数效率和较低的探测下限.但存在的不足是整个制样过程复杂繁琐,装置复杂,制样周期长且对制样系统真空度要求极高.

2.4 石墨法

由于利用AMS法测量样品时,需要把样品转化为不同形态的C,常用转化方法是石墨法.石墨法的流程是:在真空条件下^[15],经过碾碎、酸洗、碱洗和酸洗,样品中的C在 CuO 催化剂的作用下生成 CO_2 ; CO_2 经酒精冷阱,得到纯净的 CO_2 ,再经液氮冷阱收集; CO_2 进入还原单元,在一定的温度和真空度下,将还原单元熔断密封;之后再将还原单元置于马弗炉中,使得 CO_2 还原为石墨单质,其实验装置如图8所示^[16].石墨法所用的还原剂有3种:(1) H_2 作为还原剂,取适量 H_2 加入密闭反应器, Fe 粉作为催化剂使 CO_2 还原为含C的石墨,此反应的反应速度快但 H_2 的纯度影响测量精度,导致本底偏高,转化率需要理论计算;(2) Zn 粉作为还原剂,此反应虽



注:1为 N_2 瓶;2为 O_2 瓶;3-4,6,10为阀门;5为高温催化燃烧炉;7,13为干冰冷阱;8,14为液氮冷阱;9为合成反应炉;
11为真空泵;12为 H_3PO_4 和 H_2SO_4 混合冷阱;15为合成苯反应器;16为冰水浴;17为收集瓶。

图7 苯合成法装置^[6]

速度慢、时间长,但本底值低,转化率可通过压力变化测量;(3)氢化钛(H_2Ti)-Zn粉作为还原剂,实验 H_2 均来自 H_2Ti 高温分解得到的 H_2 ,这样可降低气体原因产生的干扰,而且也可观察其转化率。

在石墨法中,需注意的:催化剂的粒径和用量影响制样产率和束流强度;还原单元中单质还原温度太高,使得C转化为 CH_4 ;为减少样品中残留的氢,抽真空时间要长,庞义俊等^[16]在现有方法的基础上,建立了一套石英玻璃材质的石墨化制样系统,优化了传统石墨法的实验条件.制备样品时经离子源引出的碳负离子束流优质,稳定性高,有利于实现高灵敏测量,且有效避免样品的交叉污染。

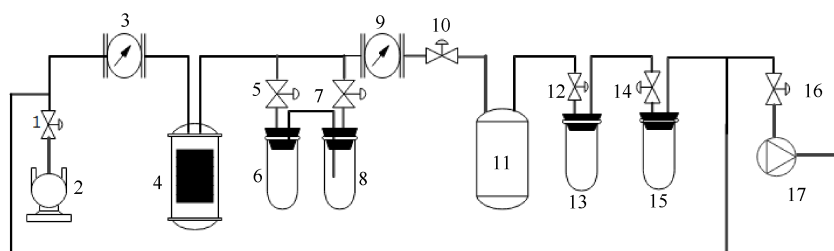
3 测量方法

¹⁴C的测量方法包括固体源计数法、气体正比计数法、LSC法和AMS法4种.其中,前2种方法最早用于¹⁴C的测量,如美国放射性化学家利贝首次用¹⁴C技术验证古埃及考古样品^[17],而后2种方法是现常用的¹⁴C测量方法,以下围绕后2种测量方法展开讨论。

3.1 LSC法

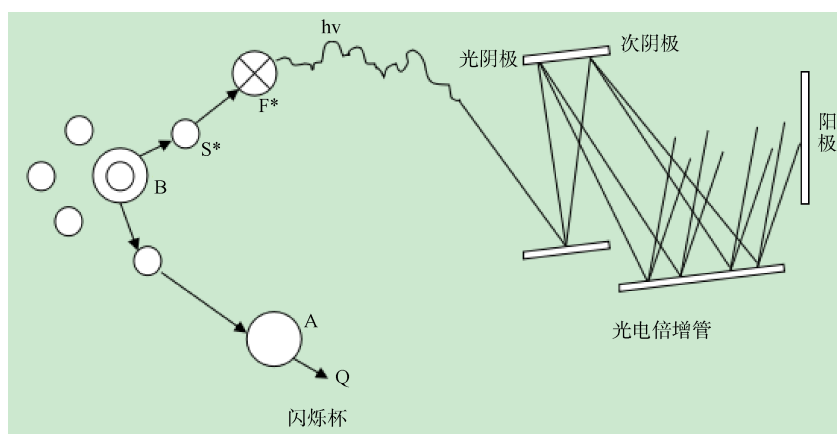
LSC法因其具有 4π 立体角的优越几何测量条件,是低能 β 射线的首选测量方法.其原理如图9所示^[18],把释放 β 射线的样品置于闪烁液中,辐射使溶剂分子电离与激发,闪烁体溶剂退激后,将能量传递给闪烁体溶质,闪烁体溶质退激后的能量以光电子的形式放出,利用对光特别敏感的光电倍增管将之转变为电脉冲,从而分析 β 射线的能量和计数的方法.其中,市场上常见的是Permafluor®E⁺闪烁液,该闪烁液能够有效减少样品测量时的淬灭^[19]。

Arun等^[20]研讨表明,LSC法的检测效率取决于已吸收样品的吸收剂所占计数瓶里总液体的体积比,体积比越高,其对光的淬灭产生的效率就越低,因此,对于比活性低的样品,应优化已吸收样品的吸收剂与计数瓶内总液体的体积.实验表明,当已吸收样品的吸收剂所占体积比为50.0%时,检测效率为83.4%,计数效率为81.2%;D'Souza等^[21]优化了氧化燃烧方法,将环境基质中的C转换为 CO_2 ,通过低温捕获和被吸收剂吸收 CO_2 到吸收器中进行测量,避免了与确定燃烧和捕集过程中回



注:1、5、7、10、12、14、16为阀门;2为真空泵;3、9为流量计;4为高温催化燃烧炉;6为酒精冷阱;8为液氮冷阱;11为还原单元;13、15为液氮冷阱;17为机械泵。

图8 石墨法装置^[16]



注:S*是激发的溶剂分子;F*是激发的闪烁剂分子;A表示外分子;B是光电子;Q是热能;hv为荧光光子;→为能量转换。

图9 液体闪烁计数器工作原理^[17]

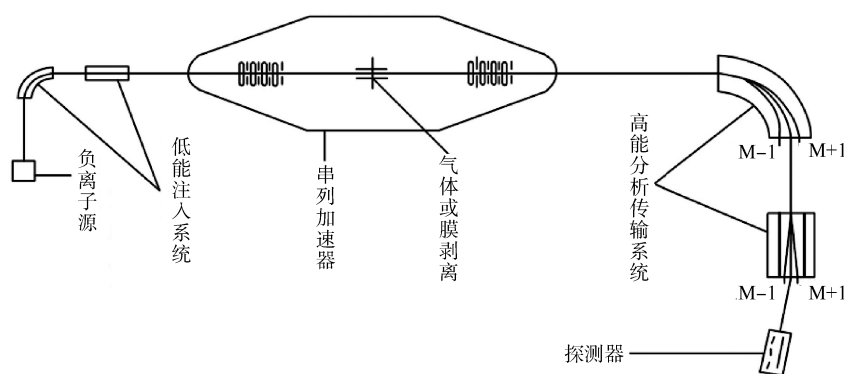
收C有关的不确定性,提高了在测量中的准确性和精度.

与固体源计数法和气体正比计数法相比,该方法具有稳定性好,测量本底值低和灵敏度高的特点^[22],但与AMS法相比,测量周期长,用量大且目前最需要解决的问题是淬灭校正^[23],现常用的解决方法是商品闪烁液的替换,即在第一闪烁体的基础上加入第二闪烁体增加光子产额,这样可有效减少样品测量时的淬灭.

3.2 AMS法

AMS法是现代化的测量 ^{14}C 灵敏度最高的分析技术,可测量样品中微量的核素,其原理如图10所

示^[24].石墨单质在离子源中电离成碳负离子引出,在低能注入系统进行质量选择后,加速至MeV量级,可排除分子本底干扰,加速后的负离子进入气体剥离器被剥离成不同电荷态的正离子,正离子通过磁分析器和电分析器,然后用半导体探测器排除同量异位素的干扰,可得到 ^{14}C 和 ^{12}C 的原子个数比.广西师范大学自主研发了我国首台小型单极静电加速器质谱仪,也是世界最小型化的加速器质谱仪之一.其测试时间大幅度缩短,样品受污染程度小,制样产率高,提高了测试精度以及整个测试系统的探测灵敏度.该法可测量大气 $\text{PM}_{2.5}$ 样品以及某些珍贵的考古样品^[15].



注: M为目标离子质量数; M+1和M-1为相邻离子质量数.

图10 加速器质谱的结构原理^[23]

Quan等^[25]为直接测得碳酸盐样品中的 ^{14}C ,在原有基础上增加了串联加速器,测量时需将碳酸盐样品与金属粉末混合.为了让AMS提供更高的碳束电流和更低的本底,他们选择与金属粉末铌(Nb)混合.分析时使用的最佳碳酸盐样品质量为1.5~2.0 mg,所得碳的束流为8.0%,精密度为1.0%,可应用于探究古生物中 ^{14}C ,为古生物样品快速分析提供了大量数据;Pang等^[26]通过对AMS系统的研制,成功建立了我国第一个 ^{14}C 测量用AMS系统,也是能量最低的单级AMS系统,实现了AMS系统的小型化,实验证明,该系统通过测量气溶胶中的 ^{14}C 可有助于分析气溶胶的来源,实现对 ^{14}C 的高灵敏度测定,同时实现了基于 ^{14}C 的大气粒子源分析.

与LSC法相比,AMS法的丰度灵敏度更高(同位素原子数之比可达 10^{-16}),测量精度也更胜一筹.另外,AMS测量技术可以对几十甚至上百个独立的 ^{14}C 样品进行同时测量,且测量全程可由专业程序进行自动监控,极大地提高了测量效率,减少了时间成本,但需要在低能端控制碳氢(CH)结合物的

分子离子含量,且需要对样品中的催化剂进行除C,这样能进一步降低 $(^{12}\text{CH}+^{13}\text{C})/^{12}\text{C}$,尽可能避免周围环境中的 ^{14}C 对目标样品的污染^[27].该法存在的缺点是目前仪器较庞大且价格昂贵,推动仪器小型化和专用化是急需解决的问题^[27-28].

4 总结

本文讨论了 ^{14}C 样品预处理、样品制备及测量方法的原理以及优缺点,并对主要存在的问题提出了解决方案.

样品预处理方法中,与沉淀法相比,鼓泡法更适用于复杂水体,增加多级吸收装置可提高 CO_2 的捕集效率;与高温燃烧氧化法相比,湿法氧化法的氧化效果更专一,不易受到水体中共存离子的干扰,但需控制反应温度;与催化氧化燃烧法相比,氧弹燃烧法的氧化效率更高,处理时间更短,且适用范围更广,但需注意研究人员操作安全.

样品制备方法中:直接吸收法能够避免杂质离子的干扰,实验制备所需样品的过程更为简单,但

对于少量样品精密度不够;石墨法制备样品量少、时间短,但催化剂和单质还原温度是影响样品产率和测量束流强度的主要因素,因此,催化剂的用量、粒径和还原单元中单质还原温度对准确测量 ^{14}C 质量活度至关重要;与粉末悬浮法和直接吸收法相比,苯合成法制备样品测量时,具有更高的计数效率和更低的探测下限,但制备样品过程复杂且所需真空条件苛刻。

样品测量方法中,与LSC法相比,AMS法所需的样品量极少、测量时间短、测得丰度灵敏度更高(同位素原子数之比可达 10^{-16}),且测量精度也更胜一筹,但样品易受污染,仪器较大且价格昂贵,因此推动仪器小型化和专用化是急需解决的问题。AMS法虽灵敏度高,但其仪器昂贵且体积大,现多用于

考古测年等方面,而对于环境和生物样品中 ^{14}C 活度测量,现阶段各实验室多采用的是LSC法。

5 结束语

^{14}C 是核设施正常运行时向外部环境中排放的放射性核素之一,是核设施对周围公众所受辐射剂量的主要贡献者,因此,建立可靠的 ^{14}C 测量方法是环境监测中的一项重要工作。本文在综合国内文献的基础上,分析了多种样品预处理、制备和测量方法的原理及优缺点,并对存在的主要问题提出了解决方案。这为优化实验条件,实现对环境和生物样品中 ^{14}C 的准确测量提供了依据,对于实验室人员探究分析样品中的 ^{14}C 具有重要参考价值和指导意义。

参 考 文 献

- [1] 赵新景,刘文娜,徐凯彦,等.海阳市空气中 ^{14}C 放射性水平研究[J].中国辐射卫生,2019,28(3):296-298.
- [2] 石敏.氧化燃烧法测量生物介质中有机 ^3H 和 ^{14}C 的活度[J].核化学与放射化学,2016,38(4):207-212.
- [3] 杨海兰.环境和生物样品中 ^3H 和 ^{14}C 的测量[J].核化学与放射化学,2004(3):184-188.
- [4] 李斌,罗茂丹.水中 ^{14}C 取样与测量方法的实验研究[J].四川环境,2011,30(4):13-16.
- [5] 陈利刚,刘衡,李付平,等.宁德核电厂液态流出物中 ^{14}C 测量[J].辐射防护通讯,2016,36(4):35-38.
- [6] 孟莉萍,保莉,杨海兰,等.水中 ^{14}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.
- [7] 杨海兰,保莉,马雄楠,等.鼓泡法结合 CO_2 直接吸收法进行环境水中无机 ^{14}C 的分析方法研究[J].辐射防护,2016,36(4):240-243+261.
- [8] 国家市场监督管理总局,生态环境部.核动力厂液态流出物中 ^{14}C 分析方法-湿法氧化法:HJ/T 1056—2019[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [9] 国家市场监督管理总局,中国核工业总公司.空气中 ^{14}C 的取样与测定方法:EJ/T 1008—1996[S].北京:中国标准出版社,1996.
- [10] 谷韶中.生物样品中的 ^{14}C 的制样方法研究[J].辐射防护通讯,2008,28(1):37-40.
- [11] 国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会.生物样品中 ^{14}C 的分析方法氧弹燃烧法:GB/T 37865—2019[S].北京:中国标准出版社,2019.
- [12] 肖军. CaCO_3 粉末悬浮法测定空气中 ^{14}C 的准确度影响因素讨论[J].辐射防护通讯,2003,23(4):42-45.
- [13] 章书维,肖小祥,强浩.核电厂中高活度 ^3H 样品中 ^{14}C 的测量方法研究与应用[J].产业与科技论坛,2018,17(18):51-52.
- [14] 王利华,沈乐园,陶盛辉,等. CaCO_3 悬浮法测量 ^{14}C 准确度影响因素分析[J].中国辐射卫生,2019,28(5):521-524+533.
- [15] 杨旭冉,庞义俊,何明,等.用于AMS测量的 ^{14}C 样品制备方法[J].同位素,2015,28(2):65-68.
- [16] 庞义俊,何明,杨旭冉,等.基于小型单极加速器质谱测量 ^{14}C 的样品制备技术研究[J].原子能科学技术,2017,51(10):1866-1873.
- [17] 蓝高勇,王华,应启和,等. ^{14}C 的前世今生[J].中国矿业,2019,28(2):502-504.
- [18] 卞正柱,张珏,张金卫.液体闪烁计数器进展简述[J].核电子学与探测技术,2006,26(4):536-538.
- [19] 高阳,朱月龙,谷韶中,等.生物样品 ^{14}C 液闪测量分析方法中的闪烁液研究[J].科技视界,2018(30):258-261.
- [20] ARUN B, VIJAYALAKSHMI I, RAMANI Y, et al. Optimization of ^{14}C LSC measurement using CO_2 absorption technique[J]. Radiochimica Acta, 2019, 108(4): 1-7.
- [21] D'SOUZA R S, NAYAK S R, MOHAN M P, et al. Optimisation of a batch thermal combustion method using a tube fur-

- nace oxidation system (pyrolyser) and LSC for carbon-14 determination in environmental matrices[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2020(10): 1-14.
- [22] 舒复君,张生栋,唐培家,等.液闪测量低能 β 核素的放射性活度[J].核化学与放射化学,2010,32(2):70-75.
- [23] 李晓芸,潘竞舜,娄海林,等.用液闪直接测量核设施周围环境中的氚[J].辐射防护,2019,39(2):111-117.
- [24] 王晓波,王伟,胡金君,等.加速器质谱在核科学研究中的应用进展[J].原子核物理评论,2013,30(2):161-165.
- [25] QUAN H,VLADIMIR L,MATTHEW K. Direct AMS ^{14}C analysis of carbonate[J]. Radiocarbon,2019,61(5):1431-1440.
- [26] PANG Y J,ZHAO Q Z,ZHANG Y X, et al. Development AMS device for ^{14}C measurement and its applications[J]. Annual Report of China Institute of Atomic Energy, 2017(0):85-86.
- [27] 窦亮,何明,杨旭冉,等.加速器质谱测量 ^{14}C 与 ^{41}Ca 在生物代谢研究中的应用[J].生命科学,2013,25(6):626-631.
- [28] 庞义俊. ^{14}C -AMS测量及其在 $\text{PM}_{2.5}$ 源解析中的应用[D].桂林:广西师范大学,2016.

Analysis method of ^{14}C in environmental and biological samples

WANG Zhihui^{1,2}, CHEN Fei¹, ZHANG Zhen¹, LI Yuwen¹, WANG Yanfei², WANG Xuetao¹

(1. Occupational Safety and Health Research Center, National Health Commission, Beijing 102308; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang Hunan 421001)

Abstract: In order to systematically understand the measurement methods of carbon-14(^{14}C) in environmental and biological samples, clarify the possible advantages and disadvantages of various methods. Based on the comparison of domestic measurement methods, this paper made an in-depth exploration of the ^{14}C measurement method system, and systematically analyzed the precipitation method, bubbling method, high temperature combustion oxidation method, wet oxidation method, oxidative combustion method and oxygen bomb combustion method on sample pretreatment; powder suspension method, direct absorption method, benzene synthesis method and graphite method on sample preparation; liquid scintillation counting method and accelerator mass spectrometry on sample measurement methods, this paper analyzes the problems existing in different methods and proposes solutions, hoping to deepen the understanding of analytical methods for laboratory technicians and improve the ^{14}C measurement level in environmental and biological samples in China.

Keywords: carbon-14; environmental and biological samples; pretreatment; sample preparation; measurement and analysis

(责任编辑:王 媛)