



# 海产食品中 $^{65}\text{Zn}$ 的测定\*

尹毅

(国家海洋局第一海洋研究所)

温从江

(青岛市卫生防疫站)

海洋中的 $^{65}\text{Zn}$ 主要来源于沿海原子能工业、核动力舰船及热核武器试验。锌是生物体几种重要酶的组成元素,普遍存在于各种海洋生物体内。由于 $^{65}\text{Zn}$ 排入量大,半衰期较长,生物对它的吸收和浓缩能力很强,因此,海产食品中 $^{65}\text{Zn}$ 的含量多少直接关系到海洋环境的保护和人们的身体健康。下面就对我国沿海海产食品中 $^{65}\text{Zn}$ 的测定作一介绍。

## 测量方法与仪器

### 一、方法

$^{65}\text{Zn}$ 通过电子俘获和 $\beta^+$ 衰变两种方式衰变为 $^{65}\text{Cu}$ 。在衰变过程中产生能量为1.12MeV的 $\gamma$ 射线(强度为51%)和能量为0.324MeV的 $\beta$ 射线(强度为1.54%)<sup>[1]</sup>,亦产生能量为8.0KeV的特征X射线。海产食品中 $^{65}\text{Zn}$ 的测量属低水平放射性测量,依优质因子Q( $Q \propto \eta^2/B$ )作为选择测量方法的主要技术指标。为此,选用反符合屏蔽低本底NaI(Tl) $\gamma$ 谱仪,通过对 $^{65}\text{Zn}$ 的1.12MeV $\gamma$ 射线的测量,达到测定海产食品中 $^{65}\text{Zn}$ 的目的。

### 二、仪器

反符合屏蔽低本底NaI(Tl) $\gamma$ 谱仪的主探测器<sup>[2]</sup>直径为80毫米、厚为80毫米的圆柱型NaI(Tl)晶体,加直径为80毫米、厚为80毫米的纯NaI(Tl)光导,用一只光电倍增管收集光信号;反符合环探测器由三块外径为200

毫米、内径为100毫米、厚为100毫米的NaI(Tl)晶体叠加而成,上面用8只光电倍增管收集光信号。主探测器置于环探测器中心孔道内。整个探头放在壁厚为145毫米钢、25毫米铅、5毫米不锈钢和5毫米有机玻璃的圆环体物质屏蔽内。用512道脉冲幅度分析器测谱。

主探测器表面位于环探测器中部位置时,在主探测器表面中心处,该谱仪对所用 $^{65}\text{Zn}$ 标准面源的探测效率 $\eta$ 为2.3%,相应的积分本底为1.66cpm,能量分辨率为12.2%。若样品和本底测量时间均取400分钟,当置信度为95%时,该装置的探测下限为0.28cpm。

### 三、 $\gamma$ 谱的解析

定性和定量分析 $\gamma$ 能谱,是确定所测样品中核素种类和强度的重要步骤。 $\gamma$ 谱的解析是复杂的,一般由电子计算机进行运算。由于本实验所测量的是已知 $^{65}\text{Zn}$ 的单能 $\gamma$ 射线,谱图简单,可用袖珍电子计算机进行 $\gamma$ 谱分析。

1. 全能峰参数的确定:lnQ作图法<sup>[3]</sup>。 $^{65}\text{Zn}$ 标准源的实测 $\gamma$ 谱近似服从统计学正态分布。因此,按统计学正态分布特征进行 $\gamma$ 谱分析。正态分布的概率密度函数为:

$$y(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{\sigma}\right)^2} \quad (1)$$

作函数 $Q(x)$ , 令

$$Q(x) = \frac{y(x-1)}{y(x+1)} \quad (2)$$

将(1)式代入(2)式得:

\* 此文系1979年10月“全国海产品放射性调查学术会议”上的专题报告。宋绍义、哈继录同志对本工作给予指导帮助,谨此致谢。

$$Q(x) = \exp\left[\frac{2(x-x_0)}{\sigma^2}\right] \quad (3)$$

对(3)式两边取自然对数,得线性方程式:

$$\ln Q(x) = \frac{2}{\sigma^2}x - \frac{2}{\sigma^2}x_0 \quad (4)$$

利用实测数据和(4)式作图,可得 $\ln Q(x)$ 与 $x$ 的关系直线,在 $\ln Q(x) = 0$ 处对应的 $x$ 值( $x = x_0$ )即为全能峰峰址,由直线的斜率可求得全能峰宽度参数 $\sigma$ 。由正态分布特征求得全能峰半宽度参数 $B = 2.355\sigma$ ,进而求得能量分辨率 $F$ 。实验求得: $x_0 = 228$ 道; $\sigma = 11.8$ 道; $B = 27.8$ 道; $F = 12.2\%$ 。

2. 峰面积的确定: 设 $A$ 为峰面积、 $x_0 \pm n$ 为峰区边界道数、 $Y_{Si}$ 为样品源第 $i$ 道的全计数、 $Y_{Bi}$ 为试剂空白源第 $i$ 道的计数,则:

$$A = \sum_{i=x_0-n}^{x_0+n} (Y_{Si} - Y_{Bi}) \quad (5)$$

只有积分道区 $W$  ( $W = 2n + 1$ )选择恰当,才能使 $A$ 获得最佳结果。 $W$ 太小,由于分辨率的影响将使 $A$ 偏低; $W$ 太大,统计涨落引入的误差较大。 $W$ 最佳值的选择仍以优质因子 $Q$ 最大为原则。设归一化的 $^{65}\text{Zn}$ 的 $1.12\text{MeV}\gamma$ 射线全能峰总面积为1,由标准正态分布得知,函数 $f(x)$ 在 $\pm k\sigma$ 间的积分值即概率为:

$$f(x) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^k e^{-\frac{x^2}{2}} dx \quad (6)$$

$f(x)$ 与 $k$ 的关系可从常用数理统计表查得。 $x_0 \pm n$  ( $n = k\sigma$ )道区间的探测效率 $\eta$ 与 $f(x)$ 成正比。所以,通过对 $f^2(x)/B - \pm k\sigma$ 作图,可求得优质因子 $Q$ 与 $\pm k\sigma$ 的关系曲线,如图1所示。 $\eta^2/B$ 最大处的 $k$ 值即为最佳积分道区 $W$ 的求解

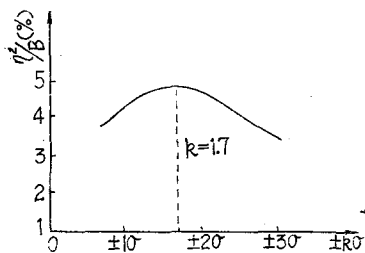


图1  $\eta^2/B$ 与 $\pm k\sigma$ 的关系曲线

参数。实验得出,当 $k = \pm 1.7$ 时,即208至248道为最佳积分道区。

## 测量结果

海产食品中 $^{65}\text{Zn}$ 含量 $Z$ 的计算公式为:

$$Z = \frac{I \times M_1}{2.22 \times \eta \times Y \times M_2 \times e^{-\lambda t}} \quad (\text{pCi/kg}) \quad (7)$$

式中: $I$ 为所测样品的净计数率(cpm); $M_1$ 为所测样品的灰鲜比(g/kg); $M_2$ 为所测样品的用灰量(g); $\eta$ 为仪器的计数效率(%); $Y$ 为化学回收率(%); $e^{-\lambda t}$ 为采样到测量的衰变校正因子。

用上述方法对我国沿海41种海产食品中的 $^{65}\text{Zn}$ 进行了测定,测量结果见附表。图2为青岛蛤蜊肉中 $^{65}\text{Zn}$ 的实测 $\gamma$ 谱。228道处对应的是 $^{65}\text{Zn}$ 的 $1.12\text{MeV}\gamma$ 射线全能峰;304道处对应的是 $^{40}\text{K}$ 的 $1.46\text{MeV}\gamma$ 射线全能峰。本底中的 $^{40}\text{K}$ 来源于NaI(Tl)晶体和光电倍增管;样品中的 $^{40}\text{K}$ 来源于电沉积制样过程中的微量 $^{40}\text{K}$ 污染。

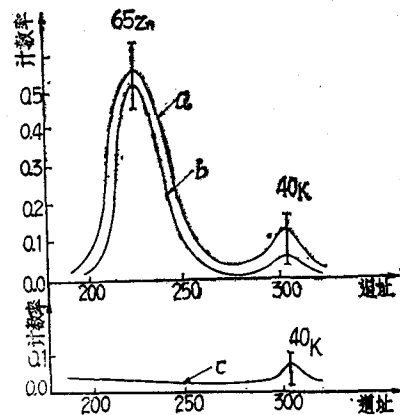


图2 青岛蛤蜊肉中 $^{65}\text{Zn}$ 的测定谱 a.样品全谱; b.样品谱; c.本底谱。

## 讨论

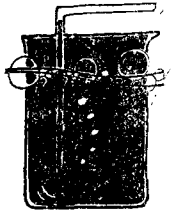
一、这是首次对我国沿海海产食品中的 $^{65}\text{Zn}$ 进行的测定。在所测定的41种海产食品中,约三分之二的样品中的 $^{65}\text{Zn}$ 未检出(低于仪器的最小可测量);检出的样品中 $^{65}\text{Zn}$ 的含量波动在3—17pCi/kg之间,说明我国沿海 $^{65}\text{Zn}$ 的

附表 1977—1979年我国沿海海产食品中<sup>65</sup>Zn的含量

样品名称	采样日期 (年月)	测量日期 (年月)	化学回收率 (%)	本底计数率 (cpm)	样品净计数率 (cpm)	<sup>65</sup> Zn含量 (pCi/kg)
渤海中国对虾	1977.10	1978.12	87.1	1.66	0.72	5.2±0.8
渤海大连湾蚯蚓	1977.11	1978.12	82.2	1.66	0.12	未检出
渤海海带	1977.8	1978.11	89.0	1.66	0.59	14.1±2.2
渤海兰点无鳔鲮	1977.8	1978.11	94.4	1.66	0.70	6.1±0.7
渤海杂色蛤	1977.11	1978.12	99.1	1.66	0.10	未检出
渤海日本枪乌贼	1977.12	1979.4	99.6	2.01	0.22	未检出
渤海毛蚶	1977.10	1978.12	63.8	1.66	0.60	13.6±1.6
渤海比目鱼	1977.10	1978.11	61.6	1.66	0.94	7.7±1.1
黄海海带	1977.5	1978.12	89.7	1.66	0.17	未检出
黄海裙带菜	1977.4	1978.12	63.0	1.66	0.38	11.0±2.3
黄海乌贼	1977.10	1978.11	89.1	1.66	1.00	6.1±0.7
黄海紫贻贝	1977.8	1978.12	89.0	1.66	0.58	10.8±1.9
青岛杂色蛤仔	1978.4	1978.12	73.7	1.66	10.46	108.4±1.9
黄海中国对虾	1977.10	1979.4	85.7	2.01	0.21	未检出
黄海鹰爪虾	1977.4	1978.12	76.7	1.66	0.53	7.4±1.4
黄海牙片	1977.4	1978.12	98.1	1.66	1.64	16.7±1.3
黄海大黄鱼	1978.4	1979.4	92.1	2.01	0.04	未检出
黄海短蛸	1978.6	1978.12	94.1	1.66	0.16	未检出
黄海日本枪乌贼	1977.11	1978.12	100.0	1.66	1.57	13.7±1.1
黄海中国毛虾	1978.10	1979.4	94.6	2.01	0.02	未检出
黄海带鱼	1977.6	1979.4	94.6	2.01	0.03	未检出
黄海兰点无鳔鲮	1977.5	1979.4	99.6	2.01	0.06	未检出
东海中国对虾	1977.8	1979.4	81.4	2.01	0.08	未检出
东海乌贼	1977.9	1979.4	88.7	2.01	0.04	未检出
东海鳎鱼	1977.9	1978.12	93.4	1.66	0.27	未检出
东海大黄鱼	1977.9	1978.12	缺	1.66	0.06	未检出
东海鲳鱼	1977.9	1979.4	81.4	2.01	0.00	未检出
东海肠浒苔	1978.1	1978.11	79.2	1.66	0.31	3.2±0.9
东海马面鱼	1978.1	1978.12	96.4	1.66	0.22	未检出
东海半滑舌鳎	1977.9	1979.4	89.0	2.01	0.21	未检出
东海坛紫菜	1977.11	1979.4	82.8	2.01	0.14	未检出
东海杂色蛤	1977.8	1979.4	75.1	2.01	0.25	未检出
东海蛭蛭	1977.8	1979.4	98.9	2.01	0.13	未检出
东海海带	1978.5	1978.12	87.1	1.66	0.16	未检出
东海带鱼	1977.10	1979.4	86.0	2.01	0.16	未检出
东海兰点无鳔鲮	1978.10	1979.4	94.3	2.01	0.19	未检出
东海鳎鱼	1978.10	1979.4	81.0	2.01	0.13	未检出
南海红笛鯛	1978.1	1978.11	84.6	1.66	0.24	未检出
南海小其林菜	1977.9	1978.11	93.3	1.66	0.59	13.0±1.8
南海灰星鲨	1977.10	1979.4	78.6	2.01	0.09	未检出
南海带鱼	1978.4	1979.4	98.0	2.01	0.16	未检出

注1：四个平行样叠加作一次测量，化学回收率为四个平行样的平均值。

注2：样品分两批测定，两次本底计数率及探测下限存在一定的差别。



# 海水中溴的光度法测定的改进

齐大勇 曲长菱 周天泽

(中国科学院环境化学所)

海水中溴的测定,迄今多用量法<sup>[1A]</sup>。考虑到具体样品中溴含量的起伏,提出更低检出限的方法是有意义的,故光度法也早被建议使用<sup>[2]</sup>。该法灵敏、简易,但准确度稍逊。近年来溴的比色测定法研究日多<sup>[3]</sup>,对小量溴的测定,酚红法常受推荐<sup>[4]</sup>。此法可在大量Cl<sup>-</sup>存在下测Br<sup>-</sup>,但空白值高,氧化时间要严格控制,结果重现性差,长期未见用于海水分析。我们运用酚红法测海水中的Br<sup>-</sup>时,加入表面活性剂十八烷基苄基二甲基氯化铵,结果可提高该法灵敏度,效果也比较理想。该法不但适宜于一般海水样品,而且对浅海区或某些江河入海处的低含量样品也似适宜。有关试验条件及结果报告如下。

## 一、实验部分

1. 试剂和仪器:主要试剂有以下几种:

溴标准液:准确称取溴化钾(分析纯)0.1490克溶于水,在100毫升容量瓶中定容,此溶液1毫升含Br<sup>-</sup>1.00毫克。使用时,将其稀释到每毫升含5微克Br<sup>-</sup>。

醋酸盐缓冲液:取68克三水醋酸钠加30毫

污染既不普遍,也不严重。

二、检出的样品绝大部分位于渤、黄海海域。说明我国北部海域中<sup>65</sup>Zn的含量较南部海域高,这与我国核能的实际利用状况基本符合。

三、鱼类可食部分<sup>65</sup>Zn的含量较甲壳类、藻类和软体动物类可食部分<sup>65</sup>Zn的含量低,甲壳类、藻类<sup>65</sup>Zn的含量较高。因此,监测海洋中<sup>65</sup>Zn的污染可以甲壳类或藻类作为指示生物。

四、少数样品<sup>65</sup>Zn的含量较高。青岛杂色

升冰醋酸,用水稀释至1升,pH值为4.6—4.7。

酚红溶液:取21.0毫克酚红的钠盐溶于水,稀释至100毫升。

氯胺T:取50毫克氯胺T溶于100毫升水,貯于棕色瓶中,置于冷暗处,一般可用两星期。

硫代硫酸钠(2M):取49.6克五水合硫代硫酸钠,用煮沸而冷却的蒸馏水稀释至100毫升。

十八烷基苄基二甲基氯化铵:1%乙醇溶液。

上述药品均为北京化工厂出品,蒸馏水系市售品,经离子交换后电阻在50万欧以上。

仪器为72型分光光度计和雷磁25型pH计。

2. 一般操作步骤:绘制标准曲线,要在10毫升容量瓶中,加适量含Br<sup>-</sup>(1—20微克)的标准溶液,加水约8毫升,再加醋酸盐缓冲液0.4毫升、酚红0.1毫升,摇匀;然后加氯胺T 0.2毫升,摇荡,放置5分钟后,加硫代硫酸钠溶液0.1毫升,摇匀;加表面活性剂十八烷基苄基二甲基氯化铵溶液0.2毫升,稀释至刻度后摇匀;于607纳米波长处、1厘米比色池中,在72型分光光度计上测吸光度。用所得结

蛤<sup>65</sup>Zn的含量最高,高达 $1.1 \times 10^2$  pCi/kg,该样品中<sup>137</sup>Cs、<sup>55</sup>Fe的含量亦远远高于其他海产食品,这可能是由于青岛附近有污染源所致。关于这方面的问题,尚待进一步研究。

## 参 考 文 献

- [1] 中国科学院原子能研究所, 1959。放射性同位素应用知识。科学出版社。
- [2] 中国科学院原子能研究所, 1978。辐射防护监测技术汇编。原子能出版社。
- [3] 阪井英次、五藤博, 1966。原子力工业12(7):67。