

测量环境放射性的快速方法

原子能出版社

测量环境放射性的快速方法

刘书田 译

原子能出版社

内 容 简 介

本书译自国际原子能机构出版的《测量环境放射性的快速方法》国际会议文集(1971年),本书只选择了其中的十二篇文章,针对不同的测量对象,简要地介绍了环境中主要放射性核素的快速分离、浓集和测量方法的现状,提出了监测环境放射性的快速方法发展的主要趋向,评述了一些新技术的应用。

本书可供从事环境监测、保健物理和放射化学工作的工人、技术人员参考,也可供有关专业的师生参考。

267.113

测量环境放射性的快速方法

刘 书 田 译

原子能出版社出版

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

(限国内发行)

☆

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ • 印张 $4 \frac{13}{16}$ • 字数105千字

1977年8月北京第一版 • 1977年8月北京第一次印刷

统一书号: 15175·092

定 价: 0.42 元

目 录

测量环境放射性时使用的分离和浓集方法(IAEA-SM-148/44)	(1)
海水中放射性钨络合物的有效捕集剂——	
硫化钨(IAEA-SM-148/79).....	(18)
浓盐溶液中 ^{59}Fe 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn 、 ^{137}Cs 和 ^{95}Zr 的快速、	
简单测定(IAEA-SM-148/31).....	(26)
快速放化分离技术(IAEA-SM-148/23).....	(40)
纸上电泳法快速分离天然放射性核素与 α 粒子径迹法	
探测 α 辐射体(IAEA-SM-148/28).....	(62)
测定环境中 ^{85}Kr 的分离技术(IAEA-SM-148/68).....	(70)
测定环境空气样品中 ^{85}Kr 的快速方法(IAEA-SM-148/11).....	(78)
环境样品中钨的测定(IAEA-SM-148/54)	(88)
环境样品中 α 辐射体的快速鉴定和	
测量(IAEA-SM-148/66)	(103)
事故状况下氙的监测(IAEA-SM-148/7)	(118)
蚀刻径迹计数法——鉴定可裂变物质的	
快速方法(IAEA-SM-148/48)	(124)
在苏联采用的测量环境放射性的	
快速方法(IAEA-SM-148/87)	(135)

测量环境放射性时使用的分离和浓集方法 (IAEA-SM-148/44)

波兰华沙工业大学

J. 明撒夫斯基(J. Minczewski)

一、引 言

测定环境中沾污因素的方法属于称为痕量分析的分析化学的主要内容。一方面，由于“高纯物质”工业应用的快速发展，另一方面，由于对保护人类环境的日益关心，使得近二十年间痕量分析有了很大的发展。

这方面的研究有两个主要倾向：第一，关于直接对痕量物质进行测定的仪器分析方法的研究，例如质谱，带有锗锂探测器的多道分析器，方波极谱和原子吸收光度法等；第二，关于快速、简单、有效地分离和浓集痕量物质的方法的研究，即用较简单的分析技术，如简单的 α 、 β 、 γ 计数装置、比色等单独进行测定。

由于人类正常的或意外的活动而引入人类环境（包括生物界）的痕量放射性处于特殊地位，就要采用测量放射性的极好方法——指最灵敏的分析方法。然而，从另一方面来看，现有的规程所允许的放射性范围对于环境分析是非常不够的，在现场采用最复杂的计数装置不一定总是可能的，在最终计数操作之前，就放射性核素痕量物质的测定来说，仍需要采用化学分离和浓集方法。

这次会议专门从事于测定环境放射性的快速方法的研究

究，特别是在核事故发生后立即（即使不是数分钟而是数小时）充分明确如何消除核事故的后果，需要尽快地得到环境样品的分析结果，其结果可作为对情况充分估价的依据。在这里，赫尔曼（Herrmann）对快速放化分离将作出很好的评论^[1]，还将给出分离和浓集方法的梗概。测量环境中的放射性，不仅要考虑到大多数例行测量的放射性同位素，而且要考虑更广泛的放射性核素（包括裂变产物）。现按周期表的形式将它们列于表 1 中。

典型的环境样品包括：空气、水（表层水和海水）、植物、生物样品（如牛奶、组织和各种排泄物）。

二、样品的二次沾污和损失

痕量分析中化学分离和浓集的一般程序引起一些重要问题^[2-6]，

1. 样品可能被待测定的痕量元素沾污而产生二次沾污，这种沾污是由样品与周围的空气及实验室器皿相接触等原因所造成的；

2. 由于在实验室器皿壁上的吸附，痕量元素的挥发等而引起样品中痕量组分的损失；

3. 分离和浓集过程的反应的化学平衡以及（或）在操作中引起痕量组分的损失。

这里就这三条简单地讨论一下并比较一下痕量放射性核素和痕量稳定同位素的行为，是很有意义的。至少第（1）条和第（3）条对放射性核素看来是特别适用的。

测定放射性核素对分析样品的污染是相当靠不住的，例如，当测量痕量稳定钠时，在程序中最大的困难在于避免这

个元素对样品的二次沾污。

对于第(3)条也有类似的情形。在通过加入已知量的稳定同位素来测定反应和(或)分离(例如萃取)的化学产额的常规程序中,能够计算出适当的校正因子,从而得到结果。当我们操作痕量稳定同位素时,情况就不是这样。与之相反,自然可以引入放射性示踪剂作为测定痕量组分回收率的指示剂,但在一个普通的非放化实验室里,这一操作就太麻烦了。

涉及到待测痕量放射性核素因吸附或挥发而造成可能的损失,只有第(2)条既适用于放射性核素,也适用于稳定性同位素。

在深入研究本文的内容之前,我想说明一下我引用的一些术语。“大量-微量”分离是指去除样品的基体而将痕量元素保留在溶液和柱子中的分离。“微量-大量”分离是指相反的过程,要去除的是痕量元素,基体保留着。最后,“微量-微量”分离是指痕量元素混合物的分离,以得到单个的元素。

在痕量分析中应用的最重要的分离和浓集方法是沉淀和共沉淀法、萃取法、离子交换法和挥发法。本文对每种方法将作简单介绍。

三、沉淀和共沉淀

沉淀和共沉淀是痕量放射性核素的分离和浓集方法中最常用的方法。由于待测定的痕量元素是放射性核素,所以允许我们在共沉淀过程中,采用这一核素的稳定同位素作载体。当以共沉淀法来分离痕量稳定核素时,情况就不一样。通常,当引入待测放射性核素的稳定同位素作为载体时,就

可以完成定量分离的全过程，另外可得到过程的化学收率，从而使我们能计算出样品中放射性核素含量的准确数值。

当从环境样品中分离痕量放射性核素时，我们主要着重在“微量-大量”和“微量-微量”分离。通过沉淀法分离样品主要组分的问题，在此特定范围内，实际上是不存在的。表2以周期表的形式列出了采用载体共沉淀法可以浓集和分离的一些放射性核素。表征了可分离指定的放射性核素的最重要的形式。

能够以氢氧化物形式分离的放射性核素，采用 $R-OH$ 类型的有机试剂，例如8-羟基喹啉和铜铁试剂，也分离得相当完全。能够以难溶硫化物形式沉淀的一些放射性核素，用 $R-SH$ 型有机试剂，例如巯基荒酸衍生物、氧荒酸衍生物、巯基剂 and 别的试剂作络合剂，同样可沉淀下来。

从表2中可看出，对所有列入的元素，总可以找到一种简便的形式，以采用适当的沉淀剂从溶液中分离它们的微量组分。

举一些实例。采用稳定的碘化银作为载体^[6]， ^{131}I 能以 AgI 的形式沉淀下来。尿中 ^{32}P 的分离测定，可采用磷钼酸盐的形式，其后转化为磷酸铵镁的沉淀法^[6]，或采用磷酸氢钙的形式，其后转化为磷酸铅的沉淀法^[7]进行。

^{144}Ge 的分离测定，在加入稳定铈作载体后，依次以氢氧化物，高碘酸盐，最后以草酸盐的形式被分离。为了分离痕量铈，必须采用经典的载体，最初采用磷酸铈，其后用氢氧化铁作为捕集剂^[6]。为此也采用过其他捕集剂^[6]，其中之一是在采用氢氧化铁和氢氧化镧的混合物之后，再转化为氟化镧。

通过硫酸钡、碳酸钡、铬酸钡^[6]同铯的共沉淀作用，或

采用碳酸铁和碳酸锶，或用草酸钙作锶的捕集剂^[6]，曾分离了溶液中的放射性锶。硫酸钡和硫酸铅已经用作痕量²²⁶Ra的共沉淀的捕集剂。

为此目的而特别制备的二氧化锰，曾被提出作为捕集剂或共沉淀剂，以用于分离海水中的放射性钋、⁵⁴Mn、⁶⁰Co和其他放射性核素^[8]。究竟二氧化锰是作为共沉淀剂，或作为吸附物质，还是作为一种离子交换剂仍然不清楚。

即使不容易形成难溶性沉淀物的碱金属¹³⁷Cs，采用四苯基硼盐也可以沉淀下来。

引入溶液中作为载体的稳定同位素的量应当足够大，以便很快形成适用于过滤(或离心)和洗涤来分离的沉淀物。载体量过大能引起存在于溶液中的其它放射性核素的共沉淀，载体量应该大到足以使我们能测定沉淀过程的收率。

由于共沉淀操作快速、有效，而且可以采用很简单的设备，对操作者不需要专门训练，因而，共沉淀作为测定环境中放射性核素的一种分离方法，得到了广泛的应用。共沉淀法所得到的沉淀物在计数装置上也很容易测量。共沉淀的浓集因数通常是很高的。

电化学还原放射性核素至元素形式是沉淀的特殊情况。这一方法在测定钚中有广泛的应用，在适当的电极上电沉积后的钚*可直接计数测量^[6]。尿中的²¹⁰Po以元素形式沉积在镍箔上也可进行测定^[9]。

库兹涅索夫及其同事研究了一个有意义的共沉淀方法^[10,11]。他们采用有机化合物来分离痕量的无机离子。选择同待测痕量组分化学性质相类似的，具有碱和酸特性的有机

* 目前，自溶液中电沉积钚不可能得到元素态的钚——译者注。

化合物，使它们与痕量组分形成盐或离子对形式的化合物，例如 Me^+R^- ， R^+MeOn^- ， $\text{R}^-\text{MeGl}_n^-$ 等等。库兹涅索夫已经用这一类共沉淀剂来测定海水中的痕量铀^[10]，其浓集因数非常高，数量级高达 10^9 。

四、色 谱 法

色谱过程是利用待分离组分在体系（静止相-流动相）中的不同行为进行分离的。此方法用作分离和浓集痕量组分是十分有效的，其最重要的特征是具有普遍性。若包括气相色谱，色谱分离法则可适用于周期表中所有的元素。

离子交换色层和反相分配色层是最经常用于痕量组分的分离和浓集的两种色谱技术。

离子交换色层，其静止相是一种离子交换剂，流动相是水溶液或非水溶液，可分为两个主要类型。第一类是利用阴离子和阳离子交换剂，利用离子与交换剂的化学亲和力的差异而达到分离；第二类是采用特殊的吸附剂，吸附剂仅仅与一种离子能起交换作用。用特殊的吸附剂充满柱子，其作用就如同待测痕量组分的筛子一样。遗憾的是，仅仅知道几种特殊的交换剂，因而这种技术不可能广泛使用。

作为一种浓集方法，离子交换色层法是十分有效的，浓集系数可达 10^6 。布鲁克介绍了一个很好的例子^[12]，使用小小的阴离子交换柱，分离和测定了 250 升海水中 1.5 微克的金，在这种情况下，其测定限度为 10^{-12} 。

通常，在离子交换剂和溶液间很慢地达到平衡，这样，交换过程就耗费相当长的时间，因而测定方法要拖相当长的时间。这就是为什么特别在快速放化方法中不常常采用离子

交换分离法的原因。可是，离子交换色层法经常用于分离放射性核素。以碘化物形式存在的 ^{131}I 是用阴离子交换剂分离的^[6]。钷是在阳离子交换柱上(在最终纯化之前)或以硝酸盐络合物的形式在阴离子交换柱上分离的^[6]。

前面提到的第二种色谱技术——反相分配色层法，原则上是一个在柱上完成的连续的多级萃取过程。也可以理解为液体阴离子交换剂的色谱，静止相主要由酸性或中性磷酸酯和胺所组成，它们吸附在稳定的载体（例如硅藻土）上，流动相通常是水溶液。

该技术很类似于离子交换技术，可以成功地用于许多分离过程中，特别是微量-微量分离和微量-大量分离，如从钼中分离痕量铌^[13]，从钙中分离痕量钪^[14]，分离稀土元素^[15,16]以及分离许多别的元素。

此方法在分离环境样品中的放射性核素方面没有广泛应用。我相信在有些情况下，此方法可能有所帮助。

色谱法所讨论的最后一种类型是基于在无机离子交换剂上吸附放射性核素的方法。最好的例子是用铜或锌的亚铁氰化物分离 ^{137}Cs ^[17-19]。这些亚铁氰化物是典型的特殊的无机离子交换剂，这是一个最有前途的分离方法。遗憾的是，试图寻找许多其他特殊的无机离子交换剂，并没有得到分离铯那样好的结果。

也曾经用氧化铝的吸附来分离痕量组分，但不是很有选择性，曾用来分离海水的 ^{60}Co ^[20]，作者在分离 8000 升海水中的 ^{60}Co 时得到很高的浓集系数，最终测量浓度为 0.1 微微居 ^{60}Co /1000 升。

曾经用许多其他种类的吸附剂来分离放射性核素。有人提到通过特殊制备的玻璃纤维的吸附来分离钷，在由磷酸钙

盐酸溶液因碱化而沉淀出胶体，经过过滤和洗涤——可分离磷、锶、镭和铯^[6]。在常规分析中， ^{137}Cs 是被吸附在磷酸铵或它与古氏石棉的混合物上而达到分离的^[21]。

五、液-液萃取

液-液萃取过程是基于待萃取物在有机相和水相中溶解度的不同而实现的。如果分配系数足够高，萃取百分率就高，此过程通常用于分离。

通常，液-液萃取有可能将待测定的痕量放射性核素定量萃取至有机溶剂中，或将其反萃取至水相中。

这里只考虑微量-微量和微量-大量的分离过程，基体通常是不被萃取的。

通常，在萃取过程中采用体积差不多的两相（有机相和水相），因此，浓集系数不很高，一般不超过 10。萃取是一个快速操作，通常可在数分钟内完成，在快速方法中容易使用。

除了以元素形式存在的某些元素（例如碘）或某些共价化合物（例如四氧化钨）以外，无机物萃取至有机溶剂，一般需要将无机物转变为在有机相中可充分溶解的络合物形式。其中最重要的有：

1. 用有机配位体络合放射性核素的离子所生成的螯合物；

2. 由螯合剂和溶剂化的溶剂的相互作用所组成的协同体系，或由螯合剂与二烷基磷酸酯及中性次磷酸酯的相互作用所组成的协同体系；

3. 液体离子交换剂；

4. 具有简单的无机配位体的离子型络合物，它与适当的大有机离子形成离子对可被萃取。

表3列出了某些用有机试剂能萃取的重要的放射性核素。萃取法在从环境和生物样品中分离痕量放射性核素的应用，容易举出许多众所周知的例子，可介绍如下：

最简单和最常用的例子是测定水、牛奶和任何其他样品中的 ^{131}I 。方法是基于使样品中的碘化物转变成元素形式的碘，接着用氯仿或四氯化碳萃取，然后将萃取物直接计数测量，或再进一步处理。

用六硝基二苯胺钠的硝基苯溶液可萃取水中的 ^{137}Cs 。使用广泛采用的萃取剂——噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)，对转变为+4价态的铀是很容易萃取的^[6]。为了测定尿中的铀、镎和钍，有人采用三异辛胺的二甲苯溶液以氯络合物形式将它们共同萃取^[6]。尽管有机相中存在这些元素，此方法的作者利用铀、镎和钍的离子对的稳定性的差异的特点，相继将它们反萃取。首先用8 N HCl-0.05 M NH_4I 溶液反萃取铀，接着用4 N HCl和0.02 N HF溶液反萃取镎，最后用0.1 N HCl反萃取钍。这是一个所谓分步萃取(fractional extraction)的好例子。

用萃取法作为分离流程中的一个步骤分离海水中的 ^{53}Fe 是萃取的经典例子(即使不是萃取在分析化学中应用的第一个例子，也是最初应用的例子之一)，方法是用异丙醇作有机溶剂，以氯络合物的形式萃取铁^[22]。 ^{65}Zn 是用打萨宗萃取分离的^[28]。

表4列出了用于某些所研究的单个元素选择性萃取过程一览表^[24]，这些过程对放射性核素亦可适用。几乎所有重要的放射性核素，采用适当的萃取剂和掩蔽剂，均能选择性

表 4 选择的萃取程序

元 素	萃 取 体 系	干 扰 元 素	参考文献
锆	溶解在二甲苯中的三辛酸甲基硝酸铵		25
铈	溶解在氯仿中的 DEDTC, pH 9.2—9.5	用 EDTA + KCN 作掩蔽	26
镉	溶解在氯仿中的打萨宗, pH 14	用酒石酸钾 + $\text{NH}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$ 作掩蔽	27
铈	溶解在硝基苯中的 HTTA, 体系中有 LiOH	用 EDTA 作掩蔽	28
铈	溶解在二甲苯中的 HTTA, 0.5M H_2SO_4	Fe(III)	29
钴	SCN^- + 柠檬酸 + $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ - 乙酰丙酮, pH 4	用离子交换法去除锰	30
铁	溶解在二甲苯中的 HTTA, 2M HNO_3 + 9M NH_4NO_3	Ce(IV) 和 Zr 可被共萃取	31
锰	溶解在二甲苯中的 HTTA, 0.5M H_2SO_4 + 0.2M NaBrO_3		32
镨	溶解在甲苯中的单-(2-乙基己基)磷酸, 12M HCl		33
铈	溶解在二甲苯中的甲基二正辛胺, 10 M HCl		34
铈	溶解在二甲苯中的 HTTA		35
钋	溶解在四氯化碳中的打萨宗		36
铈	溶解在氯仿中的 8-羟基喹啉, pH 11.5—12	在 pH 为 9 时, 预先萃取草酸盐	37
钍	溶解在环己烷中的三正辛基氧膦, 1 M HNO_3		38
钨	TBP, 8—10M HCl	去除 Co	39
铀	硝酸四丙基铵 + 甲基异丁酮		35
钇	TBP, 0.2M HNO_3 + 2.5M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		40
铈	溶解在氯仿中的三苯胺, 3M HCl		41
铈	溶解在二甲苯中的 HTTA, 2 M HNO_3 + 1% H_2O_2		42