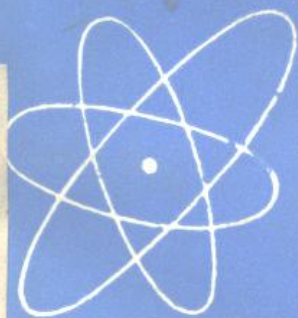


生物和环境样品
放射分析方法

生物和环境样品 放射分析方法

王功鹏 赵 法 编著



中国环境科学出版社

58.1731

出版

58.1731
126

生物和环境样品 理化分析方法

王功鹏 编著
赵 法
吴德昌 主审

中国环境科学出版社

内 容 简 介

本书是作者根据多年从事放化分析的实践经验,参考国内外通用的、标准化的先进分析方法编写而成。

书中介绍了铀、钍、镭及其子体浓度测定的基本原理、方法和现状,以及放化分析的基本概念和问题,还给出了十几种人们最为关注的常见的放射性核素的近40个分析程序,书后附有有关的参数和名词术语。

本书可供环境保护、卫生、核工业、冶金工业等部门的科研人员及有关大专院校师生阅读参考。

生物和环境样品放化分析方法

王功鹏 编著
赵 法

吴德昌 主审

责任编辑 李静华

中国环境科学出版社 出版

北京崇文区东兴隆街69号

河北省香河县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年7月第 一 版 开本 787×1092 1/32

1987年7月第一次印刷 印张 8

印数 0001—8000 字数 180千字

ISBN 7-80010-049-9/X0050

统一书号 13239·0107

定价: 1.90元

序

生物和环境样品中放射性核素的测定在辐射防护和环境保护工作中具有十分重要的意义。为了给辐射防护实验室提供一套参考分析方法，使放化分析方法规范化，加强质量保证，我部委托军事医学科学院放射医学研究所王功鹏、赵法两同志编写本书。

本书是作者根据从事环境及生物样品放化分析工作20余年的实际经验，参考国内外通用的、标准化的分析方法编写而成。本书重点介绍生物和环境样品中铀、钚、钍及其短寿命子体浓度的测定方法，并对这三方面的现状及有关问题给出了综述性的介绍。考虑到环境放射性污染愈来愈受重视，所以也编入了一些其他放射性核素的分析方法。书中介绍了分析方法的原理、分析程序以及实验中可能遇到的问题。为了适应不同实验室的实际情况，书中还介绍了同一放射性核素的几种测定方法，以供选择使用。为了方便起见，附录中选列了一些常用的资料。

本书内容丰富，具有实用价值，可供从事放化分析、环境监测、辐射防护和“三废”治理的初、中级科技人员以及高等院校、中等专业学校有关专业的师生参考。希望本书能给在第一线工作的同行们提供一些有用的方法与知识，同时恳请同行们在实践中不断改进与完善它。

本书资料来源：（1）作者所在实验室资料；（2）国家卫生部，食品卫生检验方法（放射性物质部分）；（3）北京市卫生防疫站资料；（4）核工业部部颁标准分析方法；（5）国内较先进的其他分析方法。

40212

书中第六章第九节引用了余耀仙同志的资料，书中还引用了金梅荪同志和陆龙根同志的著述，本书承蒙吴德昌教授给予指导和审阅，谨在此一并致以衷心的感谢。

中国人民
解放军 第二炮兵后勤部卫生部

1986年9月 北京

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 放化分析的特点	(1)
第二节 铀的荧光分析方法简介	(5)
第三节 测定钚的方法和一些问题	(30)
第四节 室内空气中氡的浓度及其测定方法简介	(43)
第二章 铀的测定	(56)
第一节 TRPO萃取荧光法测定尿和水中铀	(56)
第二节 TBP萃取荧光法测定尿中铀	(66)
第三节 激光液体荧光法测定尿中铀	(68)
第四节 TRPO萃取-固体荧光法测定土壤和空气中的铀	(73)
第五节 TRPO萃取-固体荧光法测定食品样品中的铀	(77)
第六节 激光液体荧光法测定环境和食品样品中的铀	(80)
第三章 钚的测定	(87)
第一节 阴离子交换法测定尿和空气样品中的 ^{239}Pu	(87)
第二节 空气、尿和动物组织中钚的测定	(95)
第三节 水中钚的测定	(98)
第四节 TRPO萃取法测定动植物样品中的钚、镅和镎	(101)
第五节 离子交换法测定环境土壤中的钚	(104)
第六节 阴离子交换法测定食品中的 ^{239}Pu	(107)
第七节 萃取色层法测定食品中的钚	(110)
第四章 氡及其子体浓度的测定	(114)
第一节 闪烁法测定空气和水中氡的浓度	(114)
第二节 坑道空气中氡浓度的测定	(121)
第三节 氡的短寿命子体浓度及其 α 潜能值的测定	(126)
第四节 活性炭吸附 α 谱仪测定室内氡	(133)
第五节 气球法测定大气中氡、氡浓度及其子体 α	

	潜能值.....	(143)
第六节	放射性气溶胶分散度的测定.....	(150)
第五章	总放射性的测量	(162)
第一节	水中总 β 活性的测量.....	(162)
第二节	厚样法测定水、沉积物和生物样品中的 总 β 活性.....	(163)
第三节	土壤中总 β 活性的测量	(166)
第四节	食品中减钾总 β 活性的测定	(166)
第五节	^{40}K 的测定.....	(169)
第六节	水中总 α 、总 β 活性的测定	(172)
第七节	固体样品中总 α 活性的测定	(175)
第八节	食品中总 α 活性的测定.....	(179)
第六章	^{226}Ra 、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 和钍的测定	(183)
第一节	射气闪烁法测定水中 ^{226}Ra	(183)
第二节	射气闪烁法测定食品中的 ^{226}Ra	(187)
第三节	发烟硝酸法测定食品中的 ^{90}Sr	(189)
第四节	二-(2-乙基己基)磷酸 (HDEHP) 放置萃取法测定食品中的 ^{90}Sr	(195)
第五节	二-(2-乙基己基)磷酸 (HDEHP) 直接萃取法测定食品中的 ^{90}Sr	(198)
第六节	食品中钙的测定	(200)
第七节	磷钼酸铵法测定食品中的 ^{137}Cs	(203)
第八节	亚铁氰化钴钾法测定食品中的 ^{137}Cs	(207)
第九节	TRPO萃淋树脂分离分光光度法测定水中钍.....	(210)
第十节	动植物样品中铀和钍的联合测定.....	(213)
附录 1	单位和换算系数	(219)
附录 2	国际单位制 (SI) 的十倍数和分数单位的 SI词头	(221)
附录 3	部分食品平均灰样比及可食部分要求	(222)

附录 4	生物样品灰化时的参考温度.....	(223)
附录 5	^{222}Rn 的累积, 即 $(1 - e^{-\lambda t})$ 函数值.....	(224)
附录 6	水的重量、体积与温度的关系.....	(225)
附录 7	百分比与几率单位对照表.....	(225)
附录 8	常用酸碱溶液的配制.....	(234)
附录 9	高锰酸钾、酸和碱溶液的配制和标定方法...	(236)
附录10	有关的名词术语.....	(238)

第一章 概 述

第一节 放化分析的特点

同普通化学分析相比较,放射化学分析具有许多特点。首先,在欲分析的样品中,放射性物质的含量是非常微小的。在一般情况下,它们的绝对重量约在 10^{-10} — 10^{-12} g之间。这样小的量虽然也象毫克量的元素一样,可以被萃取、离子交换和电化学方法分离,但是用沉淀法分离它们却是非常困难的。因为一般达不到溶度积,即使能达到,也看不见生成的沉淀。因此,必须借助于载体的帮助,即加入非放射性元素作为载带物质,将放射性物质分离出来。与此相联系的是放射化学分析并不要求对测定的核素百分之百的分离,而只要求准确地知道有全部放射性核素的百分之多少被分离出来,这是和普通化学分析间的最大区别。

也有不加入载体的放射化学分析方法,一般只有萃取、离子交换和蒸馏等步骤。化学产额可以是预先通过条件实验来确定,或者也可以在欲分离的样品中加入同一核素的另一放射性核素(加入已知活度)来确定分离的产额。例如,放射化学分析 ^{239}Pu 时可加入已知活度的 ^{238}Pu 来确定化学产额。

其次,由于放射性核素随时间发生衰变和增长,因此,分析样品时放射性核素的含量随分析时间的变化,含量是不固定的。这在一般分析化学中是见不到的。所以,在进行放射化学分析时必须考虑时间因素。

最后，分析过程中伴有电离辐射。

一个放射化学分析程序的优劣，主要有以下几项指标：回收率、去污因数和是否简便易行。

一、回收率

回收率分放射性回收率和载体的化学回收率。在放射性核素分离纯化过程中，被测的放射性核素难免损失。因此，最终的分析结果，应经过放射性回收率或化学回收率的校准。

放射性回收率为：

$$R = A_1 / A_2 \times 100\% \quad (1-1)$$

式中：

R ——放射性回收率，%；

A_1 ——测得的小样品中被测核素或加入的被测核素的放射性活度；

A_2 ——原样品中被测核素或加入核素的放射性活度。

放射性回收率有时预先用多个已知被测放射性核素活度的样品测定，求其平均值，作为校正分析样品测定结果的常数用。由于各个样品的放射性回收率会有差别，所以这种方法会引入一定的误差。

最好是测定每一份样品的放射性回收率。例如，在测定尿中 ^{239}Pu 时，用加入 ^{238}Pu 来确定放射性回收率。因为 ^{238}Pu 是 α 放射性发射体，而 ^{238}Pu 能发射出 γ 射线，所以测定 ^{238}Pu 的 γ 放射性活度，便可求出回收率 R ，而不影响 ^{239}Pu 的测量。

但是，在绝大多数情况下是在分析样品中预先加入被测放射性核素的稳定性同位素（载体），以载体的化学回收率

代替放射性回收率来校正分析结果。化学回收率为：

$$R = W_1 / W_2 \times 100\% \quad (1-2)$$

式中：

R ——化学回收率，%；

W_1 ——测得的小样品中某一核素或加入的某核素的载体重量，mg；

W_2 ——原样品中某核素或加入的某核素载体的重量，mg。

载体的化学回收率可以用各种方法测定，如重量法、容量法、比色法等。但是由于放射化学特点的要求，经常应用重量法测定化学回收率。因为这样可以把制品的沉淀过滤到已恒重的滤纸上，在称重以后，把含有沉淀的滤纸片放在测量小盘上，进行放射性测量。这样很方便。应用重量法时，要求载体的沉淀物是化学纯的，具有恒定的化学组成，且吸湿性小。由于在分离纯化过程中常常加入各种沉淀剂和反载体，以及样品中可能存在大量杂质，因此最后的称重制品中可能含有可称量的非放射性杂质，引起化学回收率偏高，所以一定要保证最后的供称量的制品是化学纯的。

通常，测定化学回收率的操作程序要求十分简单、方便，最好是在烘箱中烘干就能得到固定组成的化合物，进行称量。由于放射化学分析的结果最后要进行回收率校正，所以有一些在定量分析化学中不能应用的重量法，为了简便也可采用。放化分析可以不百分之百的分离待测核素，这对分离带来了很大的方便；我们可以进行迅速操作，例如用离心倾泻代替过滤步骤，不需要将沉淀百分之百转移；同时分离步骤可以选择一些虽不能百分之百分离但纯化效果很高的化学反应。

尽管我们不要求百分之百的分离待测核素，但是还是希

望得到高的化学回收率。一般要求分析方法的化学回收率在60%以上。

二、去污因数

放射化学分离过程中,要求除去被测放射性核素以外的所有放射性核素,称为去污。去污因数是去污分离前和去污分离后某一污染核素的放射性活度之比值。为了求得分离方法对于某一放射性核素的去污因数,必须进行沾污试验。在习惯上,沾污试验是加入欲分离核素的载体和沾污放射性核素(准确测定其放射性活度, cpm),但不加入欲分离核素。然后按分析程序进行,将最后制品进行放射性测量,然后以下式计算去污因数:

$$d = N_1 / N_2 \quad (1-3)$$

式中:

d ——去污因数;

N_1 ——分析样品中污染核素或加入的污染核素的净计数率, cpm;

N_2 ——测得的样品中污染核素的净计数率, cpm。

加入的沾污放射性核素,必须处于无载体状态。如果应用有载体的放射性同位素进行沾污试验,就等于在溶液中加入沾污核素的反载体,而和实际情况不符。

为了较准确的求得去污因数,加入的沾污放射性核素的活度一般应在 10^4 cpm以上。在分析环境和生物样品时,加入的沾污放射性核素的活度可以低一些,但也不能低于 10^3 cpm。

用沾污试验求去污因数时,每次可以只加入一种沾污核素,这样得到对每个沾污核素的去污因数;也可以一次加入

全部沾污核素，每种加入核素的放射性活度是已知的，这样可以求出总的沾污核素的去污因数。也可以按最后得到的放射性净计数率及加入的每个沾污核素的活度计算出每个沾污核素的去污因数，这种实验方法的优点是较前一种方法的实验次数少一些，一般可以把以上两种方法结合起来。

一个放射化学测定程序的去污效果不仅与程序本身是否有效有关，而且与操作者的技术熟练程度有关。操作者应严格地控制操作条件，才能达到预期的去污效果。

三、程序的简易程度

放射化学分析程序的简易程度涉及仪器设备是否通用、价廉，试剂是否便宜易得，操作步骤是否容易掌握，以及需要花费多长时间等。

目前，每种放射性核素都有多种成熟的放射化学分离程序。这些程序在不同的指标方面各有优点和不足，每个实验室都应该根据自己的设备条件、技术水平和分析任务的要求选择使用。本书所选列的放射化学分离程序，适于在普通放射化学实验室中应用。

第二节 铀的荧光分析方法简介

在辐射防护和环境保护工作中需要灵敏度高、精密度较好的微量铀分析方法，早期多用容量法、极谱法和比色法，这些方法的灵敏度比较低；目前灵敏度比较高的方法主要有x-射线荧光法、缓发中子法、核径迹法、中子活化法和固体荧光分光光度法。灵敏度较高的前四种方法需要有如反应堆、加速器或昂贵的仪器等特殊设备才能应用，而固体荧光分光光度法虽然设备简单，但是通常需要预先将铀从基质中

进行一系列的浓集与分离，因而精密度和准确度受到一定限制，测量误差较大。近十多年来，人们利用六十年代初兴起的激光技术，建立并发展了激光诱导荧光法（简称激光荧光法）测定超微量铀的新技术与新设备。激光荧光法可直接测定溶液中的超微量铀，铀的检出限可达0.03ppb，其灵敏度比固体荧光法高两个数量级，测定水样时一般不需浓集与分离，所以方法快速、简便，并适用于环境和生物样品中低水平铀的测定。本节着重介绍有关用固体荧光分光光度法和激光荧光法测定微量铀的发展简史、原理、特点、方法和应用于实际样品中铀测定的概况。

一、固体荧光法

1. 铀的荧光分析方法的发展简史

1852年斯托克斯（Stokes）首次指出铀在紫外光照射下能产生荧光的性质。后来有人对铀酰化合物作了发光光谱方面的研究。1926年人们发现微量铀化合物与硼砂或氟化钠熔融后，所产生的黄绿色荧光比相应的铀化合物溶液以及晶体的铀酰盐的荧光都大为增强。直到1935年赫尼格尔（Hernegger）等才第一个利用铀的这些荧光性质于铀的定量分析。从此铀的荧光分析方法就有不断的进展。到1944年以后，铀的荧光分析方法逐渐由目视荧光法发展为荧光分光光度法。

2. NaF-U熔融物（荧光体）的发光机理及熄灭剂对NaF-U荧光的熄灭作用

（1）铀的荧光性质

许多物质，在吸收外界能量后即处于激发状态，当激发态返回基态时，其过剩的能量便以各种形式释放出来。其中以光能形式释放其剩余能量的称为发光。用一定光频光线进

行激发而产生的发光，叫做光致发光。当外界激发作用停止后，发光物质不是同时停止发光，而是逐渐衰落，自激发停止到物质停止发光的时间间隔称为衰落期间。根据衰落期间的长短，结合其他发光特征，便能决定该物质发光动力学的本质。发光衰落期间小于 10^{-6} s的发光称为荧光，又称短时光。发光衰落期间大于 10^{-6} s，则称为磷光，又称为长时光。

固体熔融物（如特种玻璃、某些物质的熔珠等）的发光可简单的分为三种类型。这三种类型的发光内在的物理学过程示意图，如图1-1。

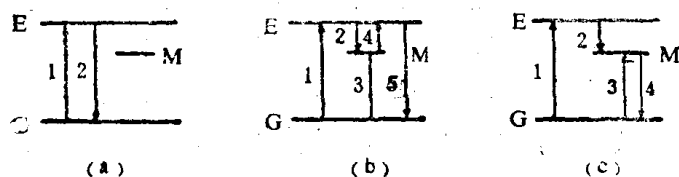


图1-1 固体介质中，物质发光动力学示意图

图1-1中(a)为第一类发光情况。衰落期间短，温度对发光强度及衰落期间影响不大。G是被激发物质电子的基态，E为电子的激发态。电子在受激发时，不改变自旋方向，简单地从G上升到E，G与E都只有一个谱线，这种激发，称之为单线激发，电子在G与E之间的跃迁是许可的，因此电子自E返回到G的跃迁速度是很快的。这样释放能量表现为短期发光。这种电子由激发态返回到基态的光能过程，只决定于发射体内部的电场。这种发射叫做自立发光，外界因素对自立发光的影响是微弱的。

图1-1中(b)为第二类发光情况。其发光衰落期间可长达几分钟，其发射光谱组成与短时光发光相同，在一定温度范围内，发光强度随温度升高而增加。图1-1中(c)为第三类发光情况。其发光衰落期间也长，发光强度随温度降低

面增加。与第二类发光相比，它的发射光谱移向长波方向。G与E仍表示基态和激发态，M代表间稳定激发态。所谓电子间稳定激发态，又称为电子的三线激发态。根据量子力学理论，核外电子的分布，在同一轨域（同一能量水平）最多只能有两个电子，而且这两个电子具有相反的自旋方向。当电子受到激发时，改变了原先的自旋方向，即与其同伴电子具有相同的自旋方向，此时在光谱上由单一谱线分裂为三个谱线，因此电子的这种激发，又称作三线激发态。根据量子力学理论，不同谱线的激发态之间，电子能量转换是禁戒的，因此电子由间稳定态M直接回到基态G是禁戒的。这种电子跃迁机率很小，也即电子进入M态后，在此态停留的时间将较长。这是固体熔融液长期间发光产生的原因。M态能级较E态为低，当增高外界温度，供给发光物质热能，可促使电子由M态转入E态，接着电子在物质内部电场作用下，从E态跃迁到G态，并发光。这就是第二类发光的简单的物理过程。这类发光过程常受外界因素的影响，相对于第一类自立发光，称之为被迫发光。电子从M态直接跃迁到G态是禁戒的，但不是完全不可能的，只是机率很小而已。当在一定条件下（如降低环境温度），限制了电子先升到E，再返回到G，则电子亦可自M自立地跃迁到G，同时发光（自立发光），因此如温度为限制条件，则温度愈低，这种发光发展愈完全，光的强度愈大。同时，因为M能级低于E，因此其发射光谱偏于长波方向，这就是第三类发光的大致物理过程。

以上三类发光，在分类上都属于分立中心发光，即激发与发射都集中在同一粒子范围内，相对于分立中心发光的还有另一类复合过程发光。

以上只就与讨论铀的荧光现象有关的一些发光问题，进行必要的解释。有关光致发光的各种理论问题，在此从略。

作为分析基础的铀的荧光现象为光致发光，其衰落按指数规律进行，衰落期间为 10^{-4} s数量级，在发光分类上属于分立中心、自立发光系统。应该指出，从衰落期间看，铀化合物的发光，应属于磷光，但习惯上都称为荧光，本书也不例外。

(2) 铀荧光分析中的干扰元素及熄灭剂对于 NaF-U 荧光的熄灭作用

在铀的荧光分析中，起干扰作用的有两类元素。一类是非铀荧光元素，如铈、钽、钒、锑等。这些元素与氟化钠构成的熔融物，在紫外光线照射下，能产生一定强度的荧光。另一类是对 NaF-U 荧光有熄灭作用的元素。这类元素很多，时常遇见，从分析角度来看，后一类干扰元素更为重要。常见的熄灭元素（熄灭剂）见表 1-1。

所谓熄灭剂，又称猝灭剂，凡能对荧光引起熄灭作用的化学物质称熄灭剂，任何能降低荧光强度的作用，称熄灭作用。关于熄灭剂对 NaF-U 荧光的熄灭机制，曾有几种不同的说法。简述如下：

①认为在 NaF-U 的熔融物中，若有熄灭剂共同存在时，它可以减少铀对激发能量的吸收，特别是在熄灭剂的浓度较高的情况下，熄灭剂离子靠近铀的机率也大，熄灭作用就表现严重。

②在研究铁和钪对 NaF-U 熔融物荧光的熄灭作用时发现，熄灭作用不是铁或钪对激发光能量的吸收，而是通过能量的共振转移方式，在铀的激发初始态消除了其激发能，并且计算出能量转移的距离约为 $100\text{\AA}$ 。

③根据 U—O 键发光中心假说，可认为与铀结合的每个氧原子所剩余的一个负电荷，可吸引其他金属离子与其接近，并对发光中心发生作用。