

稳定同位素



稳定同位素

${}^2\text{D}^1\text{H}$ 氘	${}^6\text{Li}$ 锂	${}^{10}\text{B}$ 硼	${}^{15}\text{N}$ 氮	${}^{13}\text{C}$ 碳	${}^{16}\text{O}$ 氧
${}^{17}\text{O}$ 氧	${}^{18}\text{O}$ 氧	${}^{32}\text{S}$ 硫	${}^{20}\text{Ne}$ 氖	${}^3\text{He}$ 氦	${}^{124}\text{Xe}$ 氙

71.991
7
3

杨国华 刘福昶 著

原子能出版社

内 容 简 介

本书简要地介绍了稳定同位素的特性和当前生产状况,着重讲述了它们在核能、物理、化学、生物、医学、药理学等科学领域以及工农业生产方面的特殊用途和贡献,此外还形象地描述了它们的主要分离和分析方法。本书是核技术丛书的一个分册,语言生动、通俗易懂,是一本稳定同位素科普读物,能对具有初中以上文化程度的读者,提供稳定同位素技术的入门知识。

核技术丛书

稳 定 同 位 素

杨国华 刘福昶 著

责任编辑 石庆元

原子能出版社出版

(北京2108)信箱

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

开本787×1092 ·印张3.5·字数74千字

1988年8月北京第一版·1988年8月北京第一印

印数1—900

ISBN 7-5022-0059-2

TL·24 定价: 1.10元

序

1896年，天然放射性的发现拉开了揭示原子内部奥秘的序幕。继这以后，经过世界各国许许多多科学工作者数十年的辛勤探索和研究，取得了辉煌的成果：发现了不少新的放射性元素；实现了人工核反应；人工合成了放射性同位素；中子、质子和正电子的发现，丰富了人们对原子核的认识；从三十年代起，各种类型加速器的建成，为核物理研究提供了一种强有力的新工具，同时用加速器生产了很多新的放射性同位素；1939年，发现了核裂变，接着，1942年，建成了世界上第一座核反应堆，它标志着人类进入了原子能时代。核反应堆提供了一种强大的中子源，为中子的研究和应用，以及放射性同位素的大量生产创造了条件。这样，放射性同位素、放射源、放射性标记化合物、放射性药物和同位素仪表等的研制和供应，逐步走上了商品化的道路，为核科学技术在各个领域中的应用打下了良好的基础。

核反应堆技术的进步和成熟，导致五十年代中核电站的出现，开创了核科学技术应用的另一崭新的领域。核能发电突出的特点是单位重量燃料的发电量十分高，一座100万千瓦的核电站每年仅消耗约一吨铀-235，而烧煤电站则需270万吨标准煤。目前核电的成本不比火电贵，对环境的污染也少，包括反应堆在内的核发电设备现已十分成熟，达到了商品化水平。今天，核能发电已占世界电能总装机容量的十分之一，可以肯定，今后仍将不断增长。

加速器的发展，使它超出了原先专供核物理研究的范围，已开始向着应用领域迈进。加速器能生产纯度高、半衰期短、发射正电子的无载体放射性同位素。加速器产生的各种粒子束流比放射性同位素放射出的射线的强度高很多，它为核科学技术的应用提供了一种新工具，开辟了新领域。

核技术丛书包括十几个专题，基本上反映了核技术及其在各个领域中的应用概貌，出版丛书的目的在于使读者对核技术的特点及其应用能获得较清晰而又正确的了解，消除对放射性和射线的恐惧，普及核技术应用知识，推动同位素和射线等核技术的应用，为我国四个现代化建设做出应有的贡献。

张宗卿

目 录

第一章 什么是同位素

- 一、从原子结构看同位素..... 1
- 二、稳定同位素的特点..... 3
- 三、稳定同位素在自然界中的含量..... 5
- 四、稳定同位素分离方法发展简介..... 9
- 五、主要稳定同位素目前生产概况..... 11

第二章 稳定同位素的用途

- 一、取之不尽的巨大能源——氘..... 15
- 二、原子能工程中的珍宝..... 19
- 三、农业科学研究的理想工具..... 24
- 四、研究生物反应的绝妙指示剂..... 31
- 五、活跃在医学科学战线上的新兵..... 38
- 六、药理学研究者的得力助手..... 46
- 七、打开科学宝库的一把钥匙..... 52

第三章 稳定同位素分离方法

- 一、电磁分离法..... 65
- 二、气体扩散法..... 66
- 三、离心法..... 68
- 四、热扩散法..... 70
- 五、蒸馏法..... 73
- 六、化学交换法..... 76
- 七、激光分离同位素..... 84
- 八、电解法..... 88

第四章 同位素分析

- 一、质谱分析 (MS) 93
- 二、核磁共振分析 (NMR) 101

三、发射光谱法.....	103
四、红外光谱法.....	104
五、活化分析.....	105

第一章 什么是同位素

一、从原子结构看同位素

今天人们对宇宙中的太阳系都比较熟悉。太阳居中，质量最大，其他行星则小得多，并以一定的轨道绕着太阳不停地旋转。巧得很，构成自然界形形色色物质的微小粒子——原子的结构竟与这个偌大的太阳系相像。原子的中央是一个带正电的核，称为原子核，它的质量几乎等于整个原子的质量，但是它的体积与整个原子体积相比，则小得多了，直径只不过 10^{-13} 厘米。环绕原子核不停旋转的电子，称为电子壳层。电子带负电，质量极小，只有氢原子质量的 $1/1836$ 。电子的数目恰好等于原子核正电荷的数目，因此原子核所带的正电荷和电子壳层中负电荷的总和相等而符号相反，整个原子呈中性。原子的直径大约是 10^{-8} 厘米，这就是原子的简单模型。

著名的门捷列夫元素周期表现在已为世人所熟知，此表的奥妙就在于各种元素是按照它们的原子核正电荷或核外电子的数目多少顺序排列的。一种核电荷数的原子占据周期表中的一个格子位置，称为一种元素。

属于周期表中一个元素格子位置上的原子是否都是一样呢？要回答这个问题，必须对原子核的微观结构作进一步的了解。大量的实验事实证明，原子核是由质子和中子等基本粒子组成。质子带有与电子电量相同但符号相反的正电荷，

它实际上就是氢的原子核，质量数为 1。元素原子核内的质子数就是元素在周期表中的原子序数 Z 。而中子却是一种中性粒子，质量几乎与质子相等。由于电子的质量很小，所以原子的质量数 A 实际上就等于核内质子和中子数之和，而且是整数。同一原子序数（即质子数目相同）的核，可以有不同数目的中子，因而有着不同的原子量。由于它们在元素周期表中同位于一个格子位置上，化学性质相同，所以1910年英国科学家索地把它们叫做同位素，希腊文就是（在周期表中）“占同一位置”的意思。

每种元素的同位素数目都是有限的，因为对于一定数目的质子，中子过多或过少，都可能使核不能存在下去。在同位素中，有的核是稳定不变的，称为稳定同位素；有的核则因质子数目与中子数目之间的不相称变得不稳定，而放射出某种人眼不能见到的射线，称为放射性同位素。以第一号元素氢为例， $Z = 1$ 的氢原子，因核内中子数不同，有三个同位素。其一定名为氕（读“撇”，或称普通氢，也可叫“轻氢”），符号是 ^1H ，核内无中子，质量数为 1，在天然氢中含量约为 99.985%；其二称氘（读“刀”，亦称“重氢”），符号是 ^2H 或 D ，核内有一个中子，质量数为 2，在天然氢中含量仅为 0.0147% 左右；第三个是氚（读“川”），符号是 ^3H 或 T ，核内有二个中子，故质量数为 3，由于核内中子比质子多，不稳定，因而具有放射性。前两者称为氢的稳定同位素，第三个则是氢的放射性同位素。

所有元素的各种同位素分别代表一种原子核的类型，统称核素。也就是说同一元素的不同核素才叫做同位素，但是以往并没有严格地区分过这两种称呼。

元素所有的性质可以分成两类，第一类是直接依赖于核

质量与核结构的核性质，称为“核内”性质，原子量、放射性及核反应特性等等属于这一类。第二类是依赖于核外电子壳层结构的“外部”性质，化学性质与大部分物理性质属于这一类。同一元素的同位素，它们原子中的电子数目相等，壳层结构也基本一样，这些原子的外部性质差不多是相同的，所以同位素及其化合物也就难于以外部性质加以区别。由于核的结构不同，同位素可以有完全不同的核内性质。更深入的研究指出，核的质量对电子能级有着极为轻微的影响，因而外部性质也就出现微小的差异，正如后面讲到的，这些差异性将成为它们之间相互分离和分析检出的依据。同位素的这些又相似又有差异的特性，使得它们具有许多特殊的用途。

二、稳定同位素的特点

在已发现的2000多种核素中，稳定同位素约有275个，其余的则是放射性同位素。稳定同位素和放射性同位素之间的分野是相对的。近代仪器能测出的最短半衰期是 10^{-10} 秒，寿命更短的同位素现在还发现不了；现在仪器能测出的最长半衰期是 10^{16} 年，寿命更长的放射性同位素，我们目前还只好认为它是稳定的，所以目前稳定同位素是指半衰期大于 10^{16} 年的核素而言的。

一般说来，原子序数（或核内质子数）从1至82的元素，至少有一个稳定同位素（ $_{43}\text{Tc}$ 和 $_{61}\text{Pm}$ 除外），原子序数大于82的元素就没有稳定同位素了。有21个元素至今只发现一个稳定同位素，如铍、氟、钠、铝、磷、硒等等。

顾名思义，稳定同位素的特点就在于它稳定，没有放射

性。又因为它是同一元素的同位素，所以具有相似的外部性质和不同的核内性质。稳定同位素可用于示踪技术，并在核工业中发挥独特的作用。

早在1912年人们就发现了稳定同位素，而且比放射性同位素更早地在科学研究中得到应用。但因它们来源困难，测试仪器（主要是质谱仪）价格昂贵，限制了它们的推广应用。四十年代后期，开始大量生产人造放射性同位素，它们的测试仪器比较简单，灵敏度又高，所以在这以后放射性同位素就在很大程度上取代了稳定同位素。到了六十年代，稳定同位素生产方法有了重大的改进，产量不断增加，价格大幅度下降。同时分析仪器不断发展，使用也比较普遍了。所以稳定同位素在各个领域中的应用获得了发展。

作为示踪原子，稳定同位素比起放射性同位素有着如下的优点：（1）没有放射性，宜于临床应用，尤其适用于儿童和孕妇。（2）在标记物的合成及处理上比较简单，不衰变，不会辐射分解，不必采取防护措施，实验不受时间限制。（3）最常用的碳、氮及氧等稳定核素都没有毒性。氘仅在高浓度时有毒性，只要控制使用的浓度，即可安全地发挥它的作用。（4）用质谱或核磁共振谱分析可直接测出稳定核素标记原子在化合物分子中的位置，而放射性核素示踪则需要经过复杂的化学降解及产品分离等手续才能确定出标记原子在分子中的位置。（5）稳定核素与放射性核素配合使用的双标记实验，有时能解决单独使用放射性核素所无法解决的问题。（6）用质谱技术测定“同位素比值”，要比放射性示踪实验中测定“比活度”方便。（7）对那些用量较大而血浆浓度却很低的新药，很难用放射性标记药物进行动力学测定，否则所需剂量将会产生危险的辐射损伤。

有机物主要组成元素中的氮和氧，它们的放射性同位素半衰期都太短，氧同位素中半衰期最长的是氧-15， $T_{1/2}$ 仅为2.1分钟；氮的放射性同位素中半衰期最长的是氮-13， $T_{1/2}$ 也不过只有9.96分钟。它们没有实用价值，所以在氮氧元素的示踪技术中只好使用稳定同位素氮-15和氧-17及氧-18。随着高灵敏度测试仪器的的发展，使用多元标记方法，还能进一步提高分析的灵敏度，例如采用 $^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$ 形式的标记物，检出灵敏度可以提高 4.4×10^6 倍。

一般说来，稳定同位素是没有毒性的。但是对于相对质量差最大的氢同位素氘来说，情况就不同了，由于它在许多反应过程中反应速度较慢，因而对生物过程有着抑制使用。以它的氧化物——重水（ D_2O ）为例，当水中的重水浓度达到一定程度时，水的物理常数就会发生明显的变化，细胞膜渗透率下降，细胞质的粘性增大，从而阻滞或毒化呼吸作用和发酵作用。如果人体水分中重水浓度达15—20%时，就会出现兴奋状态；达20—25%时，出现痉挛，但还是可以恢复的；如果达到30%时，就会出现昏睡现象；大于30%，导致死亡。

三、稳定同位素在自然界中的含量

在自然界中，原子核内质子数 Z 为偶数的元素竟占地壳重量的90%以上，其中分布最广的是 $Z = 1—20$ 的元素。 Z 大于30的元素总贮藏量却不及地壳重量的十万分之一。

从表1可以看出：对于原子能工业而言，或许更需要大规模生产稳定同位素，如氘，锂-6、锂-7和硼-10等，它们在地壳中的贮藏量要比铀和钍丰富得多。按原子百分比计

表1 原子核内质子数 $Z=1-20$ 元素*的稳定同位素
天然丰度及其在地壳中的分布

Z	元素 名称	A	天然丰度 %	在地壳中 所占原子 分数, %	Z	元素 名称	A	天然丰度 %	在地壳中 所占原子 分数, %
1	氢	1	99.9835	17.25	11	钠	23	100	1.82
		2	0.0147	2.5×10^{-3}			24	78.60	1.35
2	氦	3	$\sim 10^{-4}$	10^{-13}			25	10.11	0.174
		4	~ 100	4×10^{-6}			26	11.29	0.194
3	锂	6	7.52	9×10^{-4}	12	镁	27	100	4.80
		7	92.47	0.011			28	92.27	14.87
4	铍	9	100	10^{-3}			29	4.68	0.75
		10	19	1.3×10^{-3}			30	3.05	0.49
5	硼	11	81	5.7×10^{-3}	13	铝	31	100	0.07
		12	98.89	0.5			32	95.05	0.048
6	碳	13	1.11	6×10^{-3}			33	0.74	3.8×10^{-4}
		14	99.64	0.05			34	4.2	2.1×10^{-3}
7	氮	15	0.36	1.8×10^{-4}	14	硅	36	0.016	8.5×10^{-6}
		16	99.765	53.2			35	75.4	0.075
8	氧	17	0.036	0.02			37	24.6	0.025
		18	0.199	0.11	15	磷	36	0.337	5.7×10^{-7}
9	氟	19	100	0.07			38	0.063	1.1×10^{-7}
		20	90.92	3.6×10^{-7}			40	99.600	1.7×10^{-4}
10	氖	21	0.26	10^{-9}					
		22	8.82	3.5×10^{-8}					

续表

Z	元素名称	A	天然丰度%	在地壳中所占原子分数, %
19	钾	39	93.08	0.98
		40	0.012	1.25×10^{-4}
		41	6.91	7.3×10^{-2}
20	钙	40	96.97	1.37
		42	0.64	9.0×10^{-3}
		43	0.145	2.0×10^{-3}
		44	2.06	0.03
		46	0.0033	4.7×10^{-5}
		48	0.185	2.4×10^{-3}
90	钍	232	100	10^{-4}
92	铀	235	0.715	3×10^{-7}
		238	99.28	4×10^{-5}

* 附带列出 $Z > 20$ 的钍和铀。

算，氘、锂-6、锂-7及硼-10在地壳中含量总共是17.263%，若按重量百分比计，也有0.034423%；而铀、钍在地壳中总含量按原子百分比计只有 $1.403 \times 10^{-4}\%$ ，按重量百分比计也只有0.0014%。可见人们利用轻核聚变（即热核反应）获取能量要比利用重核裂变更有前途。

在自然界各种物质中天然元素的同位素组成并不是完全相同的，这种现象很值得注意。出现这种现象的原因大概可归纳成两个方面。第一，某些元素，尤其是轻元素，在自然条件下所进行的某些反应中，质量数不同的同位素反应的趋势和速度不一样，出现了部分的分馏现象。例如碳酸盐矿石

中 ^{13}C 的丰度要比大气 CO_2 中的高1—2%，而大气 CO_2 中的 ^{13}C 丰度又比植物及石油中的高1%左右。这说明大气的 CO_2 与碳酸盐在自然界的同位素交换反应中发生了分馏现象，使得碳酸盐中 ^{13}C 获得轻微的富集，而植物在光合和分化过程中也发生分馏现象，不过在这种情况下植物中的 ^{13}C 被贫化了。由于海洋中浮游生物吸化过程中存在有同位素分馏效应，因此海水硫的同位素丰度就和陆地矿物及陨石中的不一样。水在蒸发过程中发生同位素分馏作用，所以自然界中水的密度有着比较明显的差别，海洋水量大约是淡水的300倍，而且每年要蒸发掉400万亿吨水，其中三分之一冷凝到陆地上。淡水量大约有4000万亿吨，它们中很大部分最后还是要流回大海的。这种大自然循环过程，使得淡水中的同位素组成很快得到恢复而趋向一致，因此可以作为标准，即大的江河湖泊水中的重水丰度基本上是一样的，约为0.0147克原子%。但对于浩瀚的大海就做不到这一点，海水中原来被浮游生物效应造成的重水丰度差别会被固定下来，所以海水中重水的丰度是因地而异的，而且比河水高1—3.5 γ *。高原湖水与盐湖水比海水密度高1—6 γ ，温泉和雪水中则比河水低0.5—3 γ 。

再者，当某种同位素是放射性衰变产物时，也会出现自然界同位素组成变更的现象。例如钾的弱放射性同位素 ^{40}K ，在衰变过程中生成 ^{40}Ar ，所以钾矿中 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值要比空

* 在水的同位素分析工作中，微小的密度差通常用 γ 为单位表示，所谓 γ 是指 1×10^{-6} 密度单位。水密度的变化是由于分子中氢和氧同位素含量改变引起的，改变1 γ 相当于 ^2H 含量改变5%或 ^{18}O 的含量改变0.4%。

气中的比值高3倍以上。先卤石中这个比值甚至比空气中的高10倍。由于这种衰变不断发生，所以空气中的惰性气体氦的含量最高。另一个有趣的例子是某种星球中碳元素，它的 ^{13}C 丰度远比地球和陨石中的高，地球上 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值是1.1‰:98.9，而这种星球上这个比值竟达到1:2，这个现象对于天文学上一个有名的假说很有意义，这个假说认为星球与太阳的一部分能源，是由质子和碳同位素中途参加而生成氦核的核反应过程产生的。

四、稳定同位素分离方法发展简介

稳定同位素都存在于天然物质中。所谓稳定同位素的生产，就是把某一元素的几种稳定同位素混合物相互分开，使其中一种或两种以上同位素浓度提高到一定的程度（即大于天然丰度），故稳定同位素的生产主要是通过分离操作来实现的。

大家一定都希望知道，人类第一次是怎样发现自然界中存在有稳定同位素的。早在十九世纪末叶，就有人对零零碎碎不成整数的元素原子量提出了疑问，怀疑一种元素的原子它们的原子量是否都完全相同。自从居里夫妇发现了放射性之后人们发现元素相同但原子量不同的原子多达几十种，它们都有特殊的放射性，但是其他的物理、化学性质却极为相近。后来还发现所有天然放射性元素衰变结果最后都变成了没有放射性的铅原子，但是不同的衰变途径所生成的铅原子，它们的原子量是不同的。如从铀系衰变而得的铅，原子量是206；由钍系衰变而得的铅，原子量却为208；天然的铅原子量为207.21。所以铅元素是这些原子量不同的稳定同位

素混合物，从而提出了 铅存在 不同稳定同位素 的说法。但是，是否只是放射性衰变 产物的元素才 有稳定同位素呢？这个问题当时仍然没有明确的答案。1921年，著名物理学家汤姆逊在实验室里第一次证实了一般元素也有稳定同位素。他对空气放电管（用冷冻法除净空气中的二氧化碳后）作低压放电，生成的阳离子束通过一电磁场，使其偏转后投射到荧光屏上。具有同一电荷与质量比（ e/m ）的离子，在屏上形成一条抛物线。这时他发现空气中除了普通的质量数为20的氖抛物线外，还出现质量数相当于22的另一条比较弱的抛物线，说明空气中存在着一种质量数为22的粒子。可是，在门捷列夫周期表上，没有这个原子量元素的位置，因此他得出结论，认为新发现的粒子是氖的稳定同位素，在周期表上和质量数为20的普通氖同处一个格子内。

首次证实天然氖气中包有 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne （以后发现还有 ^{21}Ne ）稳定同位素的实验装置，就是以后的质谱分析仪和电磁分离器的雏型。1919年由阿斯顿制成的第一台质谱仪就是利用这种原理，利用它又发现氦、氩、氙、氯等元素的40多种稳定同位素。1927—1929年期间，人们利用光谱的高分辨率还找到了 ^{13}C ， ^{16}N ， ^{17}O 和 ^{18}O 等稳定同位素。由于当时人们还不懂得它们的用途，因此实际的分离工艺几乎没有人研究过。

从1930年起出现真正以分离同位素为目的的研究工作，那一年凯逊在 -248.4°C 低的温度下蒸馏液氖，结果实现了 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 的分离。1932年尤里在 -252.6°C 温度下蒸发液氢，在残留液中首次发现并分离出氘来（由氢原子光谱的谱线位移确定的）。他还通过理论计算，进一步证实了同位素间存在着微小的蒸气压差别，这可以作为分离的依据。于

是各国对稳定同位素分离方面的研究工作就逐渐增加起来了。世界上第一批重水（0.1克，浓度99%以上）是1933年用20升水电解制得的。1936年尤里等用精馏方法从水中富集了 ^{18}O ，随后又用化学交换法富集了 ^6Li ， ^{13}C ， ^{15}N 和 ^{34}S ，不但证实了早年发表过的有关分离的计算理论，同时也发现了化学交换法对大量分离轻同位素是很合适的。与此同时也采用了几种物理方法分离了若干种同位素。但在1930—1941年期间稳定同位素分离还处于探索阶段，此时尚无工业规模的生产，少量分离物只是供研究同位素本身的核性质以及作为示踪原子用。

自从1939年第二次世界大战爆发后，由于军事原子能工业的发展，迫切需要大量的同位素，因此同位素分离工作进入了工业生产阶段。1942年美国首先用电磁方法分离 ^{235}U ，由于该法产率甚低，不久即被气体扩散法取代。在战争年代里美国、德国和加拿大等国家还建造了重水和 ^{10}B 的大规模生产工厂。战后美苏加紧研究并制造热核武器，因此不断改进氘、氚和钾-6等生产方法，产量也日益增加。

七十年代开始随着激光技术的发展，利用激光分离稳定同位素已成为同位素分离工作中很有竞争力的一种方法。但目前仍处于试验阶段，真正实现工业化生产，尚需一段时间。

五、主要稳定同位素目前生产概况

由于用途不一，各种稳定同位素的年产量悬殊很大，大致可分成两类：一类作为原子能工业材料用，产量以数百公斤或吨计；另一类作为示踪原子用于科学研究，产量则以公