

高等学校试用教材

辐射化学实验方法

上册

刘东元 吕恭序

编著

陈文琇

童天真

审校

原子能出版社

新登字077号

高等学校试用教材

辐射化学实验方法

上册

刘东元 吕恭序 陈文琇 编著
童天真 审校

原子能出版社

内 容 简 介

本书是高等学校辐射化学专业、放射化学专业本科生或研究生的实验教材。

全书分上、下两册。本书为上册，上册由理论部分、实验部分和附录组成。理论部分共六章，内容涉及辐射源，辐射剂量学，水和水溶液、有机物、聚合物、生物相关物质的辐射化学。实验部分共22个实验。此外，还有相关的附录。下册将阐明研究辐射化学基本过程的近代实验方法及与辐射加工工艺和核工艺有关的实验方法，共六章，包括试剂的纯化和辐照样品准备；研究辐解产物分布的常用方法；短寿命中间产物的检测以及动力学研究；辐射化学胶束效应；典型辐射加工工艺举例；辐射化学在核工艺中的应用等。

本书也可作为从事辐射加工的工程技术人员、辐射防护人员、辐射源操作及管理人士的参考书。

☆ ☆ ☆ ☆

本书上册由童天真审校，经放射化学与核化工教材委员会放射化学分教材委员会于1989年12月由袁荣尧主持召开的审稿会审定，同意作为高等学校试用教材。

高等学校试用教材

辐射化学实验方法

上册

刘东元 吕恭序 陈文琇 编著

童天真 审校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

国防科工委印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/32 1·印张11.25·字数252千字

1992年6月北京第一版·1992年6月北京第一次印刷

印数1—1000

ISBN7-5022-0507-1

TL·275 (课) 定价：2.90元

前 言

本书是根据原核工业部教育司（现中国核工业总公司教育培训部）于1984年6月在北京召开的教材编写会议审定的辐射化学实验方法编写提纲编写的。全书分上、下两册。上册于1989年12月已经中国核工业总公司教育培训部在北京召开的审稿会审定同意，作为高等学校试用教材。

上册书的内容包括理论部分、实验部分及附录。理论部分共六章：第一章是辐射源，主要介绍 $^{60}\text{Co}\gamma$ 源及电子加速器等辐照装置的基本知识。第二章是电离辐射剂量学，介绍各种辐射量的内涵、单位及其相互之间的关系和剂量测量方法。第三章是水和水溶液的辐射化学，主要论述纯水及无机物、有机物水溶液的辐射化学反应。第四章是有机化合物的辐射化学，主要论述了脂肪族、芳香族有机物非水体系的辐射化学反应，以及二元体系有机物的辐化效应。第五章是聚合物的辐射化学，论述了辐射聚合、辐射接枝、辐射交联及辐射降解的过程及机制。第六章是生物相关物质的辐射化学，论述了生物物质的辐射效应，水溶液及干态的氨基酸、肽和蛋白质的辐化反应，本章还介绍了酶的辐射固定化技术。实验部分共选编了22个实验。实验部分是编者在多年使用的辐射化学实验讲义的基础上，经过增删、修改而成的。另外，还选编了与实验有关的基础常数及其换算、国际单位制及实验装置。本书第一、六章、附录由刘东元编写，第二、三章

由吕恭序编写，第四、五章由陈文琇编写。

上册书各部分的内容，力图保持其系统性，重点在实验部分，目的是使读者通过实验进一步加深对辐射化学基础知识的理解。同一个实验，尽量多介绍几种实验方法，以便读者根据自己实验室的具体情况加以选用。

在讲授过辐射化学课之后，使用本教材进行实验教学较为适宜。它的后续课程有辐射剂量学、聚合物的辐射化学等。

上册书审稿会由北京大学袁荣尧副教授主持。参加审稿会的有中国科技大学张曼维教授、中国原子能科学研究院童天真副研究员、中国核工业总公司第五研究所张庆波高级工程师、本书责任编辑张恩海副编审。与会者对本册书提了许多宝贵的修改意见，给编者以极大的帮助。在此表示衷心的感谢！

陆相梯、贾海顺、张连水、包华影、袁国栋等同志，分别参加了有关实验的编写工作。书中的图大部分是由陆相梯同志绘制的。编者对上述同志表示感谢！

上册书作为辐射化学实验的教科书，在国内首次公开出版发行。限于编者水平，书中不妥之处在所难免，恳请读者批评、指正。

编 者

1990年于北京师范大学

目 录

I. 理论部分

第一章 辐射源	(2)
第一节 辐射源的类型	(2)
一、按辐射性质分类	(2)
二、按辐射来源分类	(5)
第二节 ^{60}Co 和 ^{137}Cs γ 辐射源	(7)
一、 ^{60}Co γ 辐射源的制备和一般性质	(7)
二、 ^{137}Cs γ 辐射源的制备和一般性质	(10)
三、两种 γ 辐射源的比较	(11)
第三节 ^{60}Co γ 辐照装置	(12)
一、辐射源的排布方式	(12)
二、 ^{60}Co 源的贮藏室	(14)
三、源的升降系统	(16)
四、辐照室	(17)
五、通风	(19)
六、操作控制装置	(19)
第四节 加速器辐射源	(20)
一、辐射化学研究常用的加速器	(21)
二、电子加速器的原理及特点	(22)
三、电子加速器使用中的几个问题	(25)
第五节 γ 辐射源与电子加速器的比较	(27)

一、穿透性及剂量率	(27)
二、剂量的均匀性	(28)
三、辐照设施的稳定性	(28)
四、建源投资	(29)
第六节 辐射损伤及辐射防护标准	(29)
一、天然辐射	(29)
二、辐射与人体健康的关系	(30)
三、辐射防护标准及其演变	(33)
第七节 辐射防护	(35)
一、辐射的电离性及穿透性	(35)
二、辐射防护的基本原则	(36)
三、辐射防护的措施	(37)
四、 γ 辐射防护厚度的计算	(38)
参考资料	(39)
第二章 电离辐射剂量学	(40)
第一节 辐射量和单位	(41)
一、放射性活度及其单位	(41)
二、照射量及其单位	(41)
三、吸收剂量及其单位	(43)
四、带电粒子平衡	(44)
五、剂量当量及其单位	(45)
六、辐射化学产额	(47)
第二节 剂量计算	(48)
一、由照射量计算吸收剂量	(48)
二、样品中吸收剂量的计算	(52)
第三节 剂量测量的基本方法	(55)
一、照射量的标准测量方法	(56)
二、吸收剂量的测量方法	(59)

三、辐射剂量测量的标准化	(66)
参考资料	(69)
第三章 水和水溶液的辐射化学	(70)
第一节 纯水辐解及产物分析	(70)
一、纯水辐解机理	(70)
二、水辐解中间产物的性质	(72)
三、pH 对初级自由基的影响	(75)
四、初级产物的测定和计算	(77)
第二节 稀水溶液的辐射化学	(79)
一、无机物稀水溶液的辐射化学	(79)
二、有机物稀水溶液的辐射化学	(87)
第三节 浓水溶液的辐射化学	(92)
一、浓水溶液辐解的一般特征	(92)
二、溶质对液态水辐解基本过程的影响	(93)
参考资料	(95)
第四章 有机化合物的辐射化学	(96)
第一节 脂肪族化合物	(96)
一、概述	(96)
二、饱和烃	(98)
三、不饱和烃	(110)
第二节 芳香族化合物	(112)
一、主要的辐解产物及其产额	(113)
二、芳香族烃类化合物的辐射化学反应机制	(115)
第三节 含氧有机物	(116)
一、醇和醚类	(116)
二、醛和酮类	(117)
三、羧酸和酯类	(118)
第四节 二元体系有机化合物的辐射效应	(118)

第五节 其它有机化合物	(122)
一、含卤有机化合物	(122)
二、辐射有机合成	(123)
参考资料	(124)
第五章 聚合物的辐射化学	(125)
第一节 引言	(125)
第二节 聚合物的辐射效应	(126)
一、聚合物的辐射交联反应、辐射降解反应和化学变化	(126)
二、影响聚合物辐射效应的因素	(128)
三、辐射交联网的形成和聚乙烯的辐射效应	(130)
四、辐射降解聚合物分子量的变化和聚异丁烯的辐射降 解	(140)
第三节 辐射聚合反应	(144)
一、辐射聚合的优点	(144)
二、辐射聚合的反应机理	(145)
三、辐射自由基聚合反应的动力学及影响因素	(146)
四、液相中的离子聚合反应动力学	(150)
五、固相辐射聚合	(152)
第四节 辐射共聚反应	(152)
第五节 辐射接枝共聚	(154)
第六节 辐射技术在工业中的应用	(156)
一、引言	(156)
二、已经实现工业化的辐射加工技术	(157)
三、将来可能被广泛采用的辐射加工技术	(159)
四、结束语	(161)
参考资料	(161)
第六章 生物相关物质的辐射化学	(163)

第一节 概论	(163)
一、直接作用和间接作用	(164)
二、辐射作用的时间标度	(164)
三、辐射对生物分子的作用过程	(165)
第二节 氨基酸、肽和蛋白质的辐射化学	(167)
一、氨基酸和肽	(167)
二、蛋白质	(172)
第三节 酶的辐射固定化	(175)
一、酶辐射固定化技术概要	(177)
二、过冷态固定化方法及其机制	(179)
三、酶的辐射固定化方法的特点	(184)
四、辐射包埋法使酶固定化的实例	(185)
参考资料	(185)

II. 实 验 部 分

实验一	辐射效应的定性观察	(188)
实验二	硫酸亚铁剂量计	(193)
实验三	硫酸铈剂量计	(203)
实验四	重铬酸盐剂量计	(212)
实验五	聚乙烯薄膜剂量计	(221)
实验六	电离室剂量法	(227)
实验七	$^{60}\text{Co}\gamma$ 辐射源安全剂量测定	(234)
实验八	水的辐射分解	(238)
实验九	硝酸钠溶液的辐射还原	(243)
实验十	辐射氧化-还原电位的测定	(250)
实验十一	乙醇的辐射氧化	(255)
实验十二	碘量法测辐照过的甲基环己烷自由基产	

	额.....	(262)
实验十三	用DPPH测定四氯化碳辐射自由基产额	(267)
实验十四	甲基丙烯酸甲酯的辐射聚合.....	(274)
实验十五	丙烯酰胺水溶液的辐射聚合及其分子量 的测定 (I)	(282)
实验十六	丙烯酰胺水溶液的辐射聚合及其分子量 的测定 (II)	(288)
实验十七	聚乙烯膜辐射接枝丙烯酸.....	(295)
实验十八	聚乙烯的辐射交联及其凝胶率的测定	(299)
实验十九	辐射交联聚乙烯熔融指数的测定.....	(304)
实验二十	聚甲基丙烯酸甲酯辐射降解产额的测定	(308)
实验二十一	乳酸脱氢酶的辐射固定化.....	(313)
实验二十二	聚乙烯醇的聚合度对辐射固定化的乳 过氧化物酶活力的影响.....	(319)

III. 附 录

附录 1	基础物理常数.....	(326)
附录 2	能量单位的换算.....	(327)
附录 3	时间单位的换算.....	(327)
附录 4	某些辐射量的单位.....	(328)
附录 5	用于构成国际单位制单位的倍数单位的词 头.....	(330)
附录 6	$^{60}\text{Co}\gamma$ 衰变不同时间保持原活度的分数	

.....	(331)
附录 7 各向同性点源照射量的累积因子 B	(332)
附录 8 宽束 ^{60}Co γ 辐射在不同减弱倍数时几种防 护材料的厚度 (cm)	(334)
附录 9 几种材料屏蔽 γ 射线的半减弱厚度	(335)
附录 10(1) 各种元素的质能吸收系数, μ_{en}/ρ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) 表	(336)
附录 10(2) 某些混合物及化合物的质能吸收系 数, μ_{en}/ρ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) 表	(338)
附录 11(1) 几种元素的质量碰撞阻止本领, S/ρ ($\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	(339)
附录 11(2) 几种物质的质量碰撞阻止本领, S/ρ ($\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	(340)
附录 12 日立 200-20 型双光束分光光度计的原理及 使用	(341)
附录 13 辐射化学实验常用气体的净化装置	(346)

I.理 论 部 分

第一章 辐 射 源

一般地讲，天然的和人造的放射性核素，以及高能荷电粒子，都可作为不同用途的辐射源。但是，辐射化学研究及辐射加工中所使用的辐射源，当前主要是 γ 辐射源（特别是 ^{60}Co γ 源）及能量范围在 $0.2\sim 10\text{MeV}$ 的电子束源。本章将着重介绍 ^{60}Co γ 辐射源和电子加速器辐射源及其使用，并适当介绍辐射防护的有关知识。

第一节 辐射源的类型

一、按辐射性质分类

按辐射的性质，辐射源可分为电磁辐射、电子及其它荷电粒子、中子三类。

电磁辐射是非直接电离辐射，其中包括 γ 射线、X射线及紫外线等，其性质示于表I.1.1中。

γ 辐射可以由下列三种途径获得：

- (1) ^{60}Co 、 ^{137}Cs 自发地发射 γ 射线；
- (2) 在原子核反应堆活性区孔道中，用硼化物吸收掉中子，可得到较纯的 γ 射线；

(3) 电子加速器所产生的高能电子，与高原子序数靶子的原子核碰撞时，在核库仑势的作用下，电子将偏转并减速，将一部分能量转变为辐射能，产生韧致辐射，发射 γ 射线。

表1.1.1 典型电磁辐射的波长及能量

辐射类型	典型波长 (nm)	能量 (eV)
无线电波	$1.00 \times 10^{12} \sim 1.00 \times 10^{10}$	$1.24 \times 10^{-9} \sim 1.24 \times 10^{-1}$
微波	1.00×10^7	1.24×10^{-4}
红外光	远红外 1.00×10^4	1.24×10^{-1}
	近红外 1.00×10^3	1.24
可见光(红→紫)	$7.00 \times 10^2 \sim 4.2 \times 10^2$	1.78~2.95
紫外光	近紫外 3.00×10^2	4.13
	远紫外 2.00×10^2	6.20
	舒曼紫外 1.50×10^2	8.27
X射线	软X射线 3.00×10^1	41.3
	硬X射线 1.00×10^{-1}	1.24×10^4
γ射线	$3.00 \times 10^{-2} \sim 3.00 \times 10^{-4}$	$4.13 \times 10^4 \sim 4.13 \times 10^6$

高能电子主要是由电子加速器所产生的。其它带电粒子可以由不同类型的加速器产生，也可以是天然的或人工制造的放射性核素。带电粒子辐射源主要有：

(1) α 辐射源 不稳定的重原子核，可以自发地放出一个α粒子，而变成另一个原子核，以此作为α辐射源。即

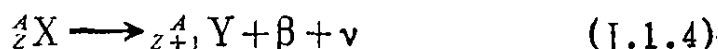


例如



由 (I.1.2) 式及 (I.1.3) 式可知，α粒子就是质量数为4、带有两个正电荷的粒子，实际上就是氦原子核。天然的α衰变，多是在原子序数大于82的核素中发生的。

(2) β 辐射源 放射性原子核发射出电子和中微子，而转变成另一种原子核的过程，称为β衰变。



例如 ${}^{14}_6\text{C} \longrightarrow {}^{14}_7\text{N} + \beta + \nu + Q$ (I.1.5)

${}^{32}_{15}\text{P} \longrightarrow {}^{32}_{16}\text{S} + \beta + \nu + Q$ (I.1.6)

${}^{35}_{16}\text{S} \longrightarrow {}^{35}_{17}\text{Cl} + \beta + \nu + Q$ (I.1.7)

这一衰变过程，实际上就是放射性原子核中一个中子转变成质子的过程，即

$$n \longrightarrow p + \beta + \nu \quad (\text{I.1.8})$$

所以， β 射线就是放射性核素的原子核所发射出来的电子流。当它被介质阻止之后，就成为自由电子，与一般的电子没有什么区别。因而， β 辐射源，也可以被看作为一种电子辐射源。

(3) 重带电粒子 现代的各种加速器，可以将从氢核素到铀核素的离子以及某些化合物的离子，加速到一定的能量。

中子辐射源 利用重核素的核裂变反应以及某些 (α, n) 、 (γ, n) 核反应，可以获得中子流，以此作为中子辐射源。由核裂变反应获得中子流，最主要的设施，是原子核反应堆。

常用的中子源是镭-铍中子源，它是利用天然的 α 辐射，以铍作为靶子物所制得的中子源。

$${}^9_4\text{Be} + \alpha \longrightarrow {}^{12}_6\text{C} + n + 5.701\text{MeV} \quad (\text{I.1.9})$$

镭-铍中子源发射的中子，具有连续变化的能谱。中子平均能量为 $3.9 \sim 4.7\text{MeV}$ 。中子产额为 $2.7 \sim 4.6 \times 10^3 \text{n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{TBq}^{-1}$ ($1.0 \sim 1.7 \times 10^4 \text{n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Ci}^{-1}$)。

由于 ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ 的半衰期长达1620a，所以中子发射率几乎不随时间而变化，常被用来作为标准中子源。它的主要缺点是伴有很强的 γ 辐射。这对于希望使用纯中子辐射，自然是不利的。

镅-铍 ($^{244}\text{Am}-^9\text{Be}$) 中子源是新近发展起来的 (α, n) 中子源。它的中子产额为 $5.4 \times 10^7 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{TBq}^{-1}$ ($2.0 \times 10^6 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Ci}^{-1}$)。由于它的半衰期为443a, 且伴随的 γ 辐射相对较弱, 因而已得到广泛的应用。

新近发展起来的另一种新型中子源是铕 (^{252}Cf), 它自发裂变产生中子。由于它必须在中子通量密度为 $5 \times 10^{15} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的高通量密度核反应堆中才能生产, 所以目前无法广泛推广使用。

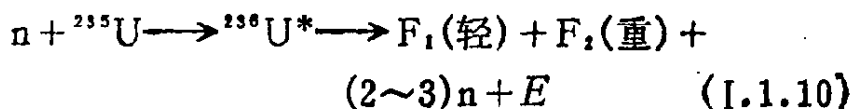
二、按辐射来源分类

按辐射产生的方式分类, 辐射源可分为同位素辐射源 (包括天然的和人造的放射性核素源)、原子核反应堆、机械源 (各种加速器和X光机等)。

同位素辐射源, 包括 α 、 β 、 γ 辐射源。常用的放射性核素辐射源如表I.1.2所示。

原子核反应堆, 是进行可控核裂变反应的装置。它不仅是快中子、慢中子及 γ 射线的强大辐射源, 而且可提供大量的人造放射性核素。

核反应堆的基本原理, 就是中子轰击铀原子核, 从而使铀核发生裂变反应,



${}^{235}\text{U}$ 核俘获中子后, 形成激发态复合核 ${}^{236}\text{U}^*$, 它很快分裂成两块质量不等的碎片, 同时放出2~3个中子(n), 并放出巨大的能量E。轻碎片的原子量为90~102, 重碎片的原子量为132~143。这些碎片具有很强的放射性, 放射出大量的 γ