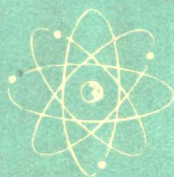


放射性制剂的 制备与测量方法

論文集

〔苏联〕B.B.波契卡列夫 主編



中国科学院原子核科学委员会編輯委员会編輯
中国工业出版社出版

放射性制剂的 制备与測量方法 論文集

〔苏联〕B.B.波契卡列夫 主編

吳养洁 徐墨耕 周稚仙 譯

严 氢 校

中国工业出版社

本論文集由三部分組成。第一部分介紹了放射性同位素和无机放射性制剂的制备問題。其中包括一些无载体同位素,某些胶体的和其他用于医疗方面的制剂的制备問題,以及某些短寿命同位素制剂制备的工艺問題。

第二部分研究了許多標記的有机化合物的制备方法,其中有通过基元化合物利用經典的合成的方法,有借助于同位素交換、中子对准备好的非放射性化合物的照射、生物合成和其他的制备方法。同时还專門对標記的有机化合物的分析問題进行了論述。

論文集的第三部分討論了制剂的放射性的絕對测量和相对测量,以及制剂的放射分析,这部分还包括对于某些新的仪器和裝置的描述,以及关于测量方法和测量技术的說明。

本論文集对广大从事同位素工作的科学家、工程师和技术人員均有裨益。

Под общей редакцией В.В.Бочкарева
**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИЗМЕРЕНИЯ
РАДИОАКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ**
СБОРНИК СТАТЕЙ
АТОМИЗДАТ Москва 1960

* * *

放射性制剂的制备与測量方法

論文集

吳养洁 徐墨耕 周稚仙 譯 严 氢 校

*

中国科学院原子核科学委员会編委会編輯

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $9^{1/2}$ ·字数244,000

1965年5月北京第一版·1965年5月北京第一次印刷

印数0001—2,410·定价(科六)1.40元

*

統一书号: 15165·3924(核委-43)

目 录

第一部分 无机放射性制剂的制备

放射性同位素与标记化合物的制备	1
放射性元素——裂变产物的制备	6
从照射过的氯化钾中分离无载体 S^{35}	20
放射性医疗用胶体制剂的制备方法	27
放射性硫标记的硫化铁和黄铁矿的制备	35
无载体 Au^{199} 的制备	45
Cr^{51} 标记的铬酸钠和氯化铬的制备	50
由中子照射过的锗中制取无载体 As^{77}	55
由中子照射过的铈中制取无载体 Pr^{143}	67
某些 P^{32} 制剂的制备	79
检验 P^{32} 标记的磷酸氢二钠中铝杂质的方法	84
无载体 P^{32} 的制备	90
抗坏血酸盐- Fe^{59} 的制备	97
Hg^{203} 标记的 $HgCl_2$ 制剂中微量汞的测定	103
β 和 γ 放射源的制备	110
短寿命放射性同位素制剂的生产特点	115

某些 β 放射性气体和液体的放射性的绝对测量	249
用钟罩式计数器测定 C^{14} 标记的挥发性液体放射性的方法	256
某些放射性制剂的放射化分析	266
供放射性测量用的含有 S^{35} 的元素硫、硫化钨和硫酸钨 样品的制备	279
标准 β 放射源的制备方法	282

第二部分 标记有机化合物的制备

用放射性同位素标记的有机制剂	121
以乙炔-1, 2- C^{14} 为基础的有机化合物的合成	126
C^{14} 标记的萘中的蒽与菲的测定	135
以甲醛- C^{14} 为基础的 C^{14} 标记有机化合物的合成	145
C^{14} 标记的苯乙烯和聚苯乙烯的合成	152
用电化学方法制备某些标记制剂	156
用同位素交换法制备 S^{35} 标记的有机化合物	164
聚甲基丙烯酸甲酯- C^{14} 的制备	170
I^{131} 标记的有机化合物的制备	175
晶状维生素 B_{12} 的中子照射	179
葡萄糖1, 6- C^{14} 的生物合成	188
S^{35} 标记的硫脲的定量测定	193
S^{35} 标记的蛋氨酸 (甲硫基丁氨酸) 的微量测定	199
C^{14} 标记的酪氨酸的定量测定	206
放射性医疗制剂中杂质砷的检验	209

第三部分 放射性制剂的测量

制剂的放射性测量鉴定	214
测量 β 、 γ 放射源剂量特性的方法	222
利用钟罩式计数器测量同位素的 β 放射性	227

第一部分 无机放射性制剂的制备

放射性同位素与标记化合物的制备

В.И. 列文 (Левин)

随着工业核反应堆的出现, 一个独立的工业部门——放射性同位素的生产——得到了发展⁽¹⁾。

目前, 大多数放射性同位素是在核反应堆中用中子照射天然元素来制备的。其次是借助于某种类型的加速器, 用带电粒子轰击靶子的方法来制备同位素。采用这种方法主要是为了生产那些不能在反应堆中生成的同位素。

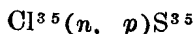
在用过的核燃料的再生处理所得到的废物中, 含有重核裂变产物, 它们是制备一系列元素的放射性同位素的重要来源 (参看本书第6页)。

在用中子照射靶子所进行的核反应中, (n, γ) 反应对于放射性同位素的制备最为重要。按此反应, 可以制取绝大多数元素的同位素。同时, 一般不需要对照射过的靶子作另外的化学处理, 以便把需要的同位素分离出来或进行纯化; 这种靶子直接就是放射性同位素的原始制剂。

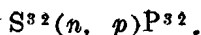
对于许多元素 (主要指原子序数 Z 不大的元素) 来说, (n, p) 和 (n, α) 阈反应在放射性同位素的制备上比较方便。大家知道, (n, p) 反应可广泛地用于制备以下的放射性同位素:



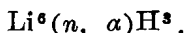
S^{35} (参看第20页)



和无载体的 P^{32} (参看第90页)



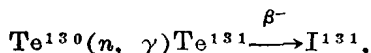
(n, α) 反应主要用于制备氦



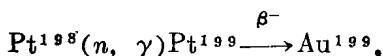
借助于阈中子反应，同样可以制得许多其他元素的同位素，例如 Co^{58} 和 Ca^{45} 。在某些情况下，利用 $(n, 2n)$ 反应比较适当。

在绝大多数情况下，阈反应的产率随着中子能量的增加而显著增长。因此，为了得到高的产率，最好利用快中子含量最大的中子流。

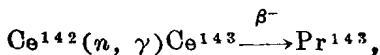
(n, p) 和 (n, α) 类型的反应结果，可得到化学上与原始靶子物不同的元素的放射性同位素，利用这种反应可以制备比放射性高和无载体的制剂。在某些情况下，无载体制剂可以利用继发过程获得，这一过程是在反应堆中用中子照射靶子时或在照射以后发生的。由于最初的短寿命同位素（照射时按 (n, γ) 反应所直接得到的）的 β 衰变结果而生成新的放射性同位素，是一种最简单的情況。例如由中子照射过的碲制备 I^{131}



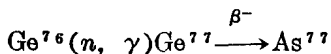
由中子照射过的铂制备无载体的 Au^{199} （参看第45页）



由中子照射过的铈制备 Pr^{143} （参看第67页）



由照射过的镨制备 As^{77} （参看第55页）



以及某些其他的放射性同位素都是用这种方法制备的。

通过在核反应堆中对靶子的照射制备 Mg^{28} 和 F^{18} ，可以作为利用继发核反应制取同位素的另一种例子；在制备 Mg^{28} 的情况下，靶子中含有锂和镁；在制备 F^{18} 的情况下，靶子中含有锂和氧。当锂与中子按 $Li^6(n, \alpha)H^3$ 反应相互作用时，可得到具有

相当大能量的 H^3 核——氚核。这些氚核与靶子的第二种物质的核相互作用，即生成新的同位素⁽²⁾。

在加速器上用带电粒子轰击靶子的方法制备放射性同位素，其效率比在反应堆中照射为低，因而它主要用于制取那些在反应堆中不可能制备的或者在制备上不经济的同位素。例如，属于这种的有： Be^7 、 Na^{22} 、 Mn^{52} 、 V^{48} 和其他同位素⁽³⁾。经常用氦核或质子来轰击。用 α 粒子轰击则较少。为了制备最重的超铀元素，可用加速的氧、氮和碳的离子进行轰击。

利用多次的中子反应，亦即多次重复的 (n, γ) 反应来制备大量的超铀元素比较有利⁽⁴⁾。在许多情况下，这样的反应也可以有效地用于制备不太重的同位素。

在放射性同位素的生产中，也利用在 高能（20~25 兆电子伏）轫致辐射作用下进行的所谓光核反应。这种高能轫致辐射是借助于加速器得到的。这一方法的优点在于，有可能在中子不足的情况下生产某些同位素。例如其中包括有按 $As^{75}(\gamma, n)As^{74}$ 光核反应制备 As^{74} 。许多其他的同位素可以按类似的 (γ, n) 反应以及 (γ, p) 反应制取⁽⁵⁾。

当对用过的核反应堆燃料进行处理，以使裂变材料中未消耗完的部分再生时，可得到大量的放射性元素——裂变产物。其中许多放射性裂变产物有成效地应用于国民经济各部门。在它们之间可以举出的 γ 放射源有 Cs^{137} 、 Ce^{144} ，等； β 放射源有 Sr^{90} 、 Pm^{147} 等（参看第 6 页）。

含有放射性同位素的最初产物的化学处理特点，决定于放射性污染的存在和对最终制剂在化学状态上所提出的要求。

在最简单的情况下，可直接利用照射过的靶子作为放射性制剂。有时候，可将化学处理法简化为将照射过的金属或氧化物溶解于酸（或者借助于其他类似的过程）来制备某些盐的较简单的操作过程。

在许多情况下，为了生产必要的制剂，必须制订专门的、有时还要相当精确而复杂的工艺过程。例如，当制备放射性 I^{131} 时

(要从相当大量被照射过的 TeO_2 中把极微量的 I^{131} 提取出来)、当制备无载体同位素制剂(专门的放射性治疗制剂)时、或合成复杂的化合物等,情况都是如此。

从靶子中分离无载体放射性同位素时,必须克服相当大的困难。在某些情况下,即由于某种原因出乎意外地存在有相当大浓度的“标记”元素的非放射性同位素,或者需要提高比放射性时,这种制剂具有重要的意义。

为了从照射过的靶子中把放射性同位素分离为纯粹的状态,必须采用不同的分离方法,其中包括沉淀、色层分离、有机溶剂萃取、蒸馏诸方法。利用放射性核生成时的反冲能量制备富集的放射性同位素制剂,是一种特殊的放射化学方法(齐拉-却尔曼斯方法和类似的过程)⁽⁶⁾。

选定能远距离制备放射性制剂,而尽可能不采用手工操作的方法,是极为重要的。从这一观点出发,色层分离法,特别是萃取法最为方便。本书中所描述的制备无载体 Au^{199} 、 As^{77} 、 Pr^{143} 和 P^{32} 等制剂的方法就是应用萃取法的例子。

应当指出,为大规模的工业过程所制定的许多萃取设备结构,大部分不适用于放射性化合物的制备。在这种情况下,必须制定合乎远距离操纵用的实验室规模的特种结构的萃取器。

在不可能用直接照射非放射性物质的方法,来制备所需要的标记化合物的情况下,必须采用某种合成的方法。在最简单的情况下容易实现的普通的化学合成法,当制备复杂的、特别是有机化合物时,就变得非常难以实现。这时,基于同位素交换、辐射化学过程、“热原子”反应等特殊的合成方法是很有价值的⁽⁷⁾。这是一个完全崭新的并极有前途的研究领域。看来,其可能性远远超出制备标记化合物的范围。

同位素交换法对于标记化合物的制备有着很大的意义。如果交换容易进行,就能够迅速而简便地制备所需要的标记化合物,或者可以从复杂的混合物中分离出纯粹的放射性同位素。有时在所用的同位素或外部放射源的放射性射线作用下,能使同位素交

換更为容易和迅速进行。但是,在这种情况下,由于原始化合物的輻射化学分解过程和由这时所形成的基团产生的許多新标记化合物和非标记化合物的輻射化学合成过程,使交换反应复杂化了。

如果同位素交换法可以有效地用于合成許多标记化合物的話,那么,基于利用核反应能的其他的一些特殊方法,虽然在許多情况下曾經得到相当有希望的结果,但仍旧处于研究阶段。

毋庸置疑,最近的将来,在放射性同位素和标记化合物的生产中,无论在增加产品品种方面,和在改善用于这一目的之方法方面,均将获得显著的成就。

参 考 文 献

1. Папп А. Ф. Получение радиоизотопов. В сб. «Химия и химическая технология». Изд-во иностр. лит., № 5, 161 (1957).
Mellish C. E., Payne J. A. Nature, 178 (№ 4527), 275 (1956).
Бочкарев В. В., Кулиш Е. Е., Тупицын И. Ф. Некоторые технические и технологические аспекты производства радиоактивных изотопов и меченых соединений в СССР. Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1958, 6, 25 (1959).
2. Stang L. G., Tucker W. D., Doering R. F., Weiss A. J., Greene M. W., Banks H. O. Труды международной конференции по получению и использованию изотопов. Париж, 1957, № 190, Nucleonics, 15, № 6, 135 (1957).
3. Banks H. O. Nucleonics, 13, № 12, 62 (1955); Clarke E. T., Irvine J. W. Phys. Rev., 70, № 11/12, 893 (1946); Martin J. A., Livingston R. S., Murray R. L., Rankin M. Nucleonics, 13, № 3, 28~32 (1955).
4. Мак-Кэй Г. Возможности получения актинидных элементов. В сб., «Химия и Химическая технология». Изд-во иностр. лит., 158, № 4 (1958).
5. Мурин А. Н., Нефедов В. Д. и др. ДАН СССР, 111, № 4, 806~807 (1956); Успехи химии, 26, № 2, 164 (1957); Mac Gregor M. H. Nucleonics, 15, № 11, 176 (1957).
6. Szillard L., Chalmers T. Nature, 134, 462 (1934); Торопова М. А. Ж. неорг. хим., 2, № 5, 1201 (1957); Нефедов В. Д.,

- Торопова М. А. Ж. неорг. хим., 3, № 1, 175 (1958).
7. Рогинский С. З. В сб.: «Проблемы кинетики и катализа», 9, 411 (1957).
- Несмеянов А. Н., Борисов Е. А. Успехи химии, 27, № 2, 133 ~ 161 (1958); Pauly J., Sûe P. J. phys. et radium, 18, № 1, 22 (1957); Ahrens R. W., Sauer M. C., Willard J. F. J. Amer. Chem. Soc., 79, № 12, 3285 (1957); Evans J. B., Quinlan J. E., Willard J. E., Industr. and Engng Chem., 50, № 2, 192 (1958).

放射性元素——裂变产物的制备

В.И. 列文 (Левин)

导 言

在核反应堆运转过程中, 有大量的放射性元素——裂变产物生成。它们是核动力工程的副产品。当再生核燃料时, 去除裂变产物是一项复杂的工作, 而且费用亦很大。同时, 无论是混合物状态的裂变产物, 或是某些经提取和纯化过的放射性元素状态的裂变产物, 都在国民经济中得到了愈来愈多的应用^(1,2)。

利用放射性裂变产物作为放射源具有最重要的意义。那些在裂变产物的混合物中大量存在的, 并且具有较长半衰期的放射性同位素最适用于这一目的。在表 1 中指出了实用价值最大的裂变产物, 并列出了它们的基本性质和在存放时间不同的裂变产物混合物中的含量。

从所列举的数据可以看出, 根据半衰期和含量的大小, 可以把 Cs^{137} 和 Sr^{90} 分离出来, 用作制备长时间作用的 γ 和 β 放射源。利用 Ce^{144} , Ru^{106} 和 Zr^{95} (分别带有相应的子体同位素 Pr^{144} , Rh^{106} 和 Nb^{95}) 作为放射源也很重要。强 γ 放射源可由 Ba^{140} (带

表 1 主要的放射性裂变产物的相对强度和它们的衰减特性

同 位 素	半 衰 期	射 线 能 量 (兆电子伏)		保存一定时间后的相对强度				
		β	γ	45 天	1 年	3 年	10 年	
Sr ⁸⁸	50.5天	1.463	0.91(≈0.01%)	10.7	1.67	—	—	
Sr ⁹⁰ Y ⁹⁰	27.7年	0.545	无	} 0.51	5.1	19.4	56.5	
	64.2小时	2.26	1.73(≈0.02%); ($e/\gamma > 30$)					
Y ⁹¹	57.5天	1.537	1.19(0.22%)	12.8	3.48	—	—	
Ce ¹⁴¹	33.1天	0.581(33%)	0.142(30%)	10.6	0.11	—	—	
		0.442(67%)	($\frac{e}{\gamma} 0.22$)					
Ce ¹⁴⁴	285天	0.309(76%)	0.033; 0.041;	} 12.8	61.5	43.4	0.34	
		0.175(25%)	0.053; 0.059;					
			0.080; 0.095;					
			0.134;					
			0.0603; 0.696,					
Pr ¹⁴⁴	17.3分	2.98(95%)	1.5, 2.19					
		2.3(2%)						
		0.8(3%)						
Pr ¹⁴³	13.76天	0.932	无	2.99	—	—	—	

續表 1

同 位 素	半 衰 期	射 线 能 量 (兆电子伏)		保存一定时间后的相对强度				
		β	γ	45 天	1 年	3 年	10 年	
Nd ¹⁴⁷	11.6天	0.81(66%); 0.38(18%); 0.23(16%);	0.09; 0.121; 0.198; 0.277; 0.321; 0.400; 0.441; 0.533; 0.60; 0.688	0.7	—	—	—	
Pm ¹⁴⁷	2.64年	0.223	无	1.0	8.4	19.8	10.7	
Eu ¹⁵⁶	1.7年	0.154(80%) 0.243(20%)	0.0189; 0.0265; 0.0453; 0.060; 0.0865; 0.105	0.019	0.14	0.24	0.05	
Zr ⁹⁶ ↓ Nb ⁹⁵	65天 35天	0.36(43%) 0.396(55%) 0.89(2%) 0.158	0.722, 0.754 0.235(Nb ^{95m}) 0.765	14.6	4.86	0.01	—	
Tc ⁹⁹	2.12×10 ⁵ 年	0.29	无	—	—	—	—	
I ¹³¹	8.08天	0.815(0.7%) 0.608(87.2%) 0.335(9.3%) 0.250(2.8%)	0.080(2.2%); 0.163; 0.284 (5.3%); 0.364 (80%); 0.637(9%); 0.722(3%)	0.30	—	—	—	

續表 1

同 位 素	半 衰 期	射 线 能 量 (兆电子伏)		保存一定期間后的相对强度				
		β	γ	45 天	1 年	3 年	10 年	
Ru^{108} ↓ Ru^{108m}	39.8天 57分	0.119; 0.227 —	0.055; 0.297; 0.323; 0.366; 0.498; 0.610; 0.04	} 12.5	0.47	—	—	
Ru^{106} ↓ Rh^{106}	1 年 30秒	0.0392 3.53(68%); 3.1(11%) 2.44(12%); 2.0(3%) 其它(6%)	无 10个量子, 能量从0.513 到2.66	} 1.04	5.8	5.9	0.16	
Cs^{137} ↓ Ba^{137m}	26.6年 2.6分	0.514(92%); 1.17(8%) —	0.662	} 0.28	2.94	10.8	31.2	
Kr^{85}	10.3年	0.672 0.15(0.65%)	0.517	0.15	1.45	5.0	10.1	
Xe^{133}	5.3天	0.347	0.081	0.08	—	—	—	
Ba^{140} ↓ La^{140}	12.8天 40.2小时	1.02(60%); 0.48 2.15; 1.67; 1.34; 1.10; 0.83	0.03; 0.13; 0.16; 0.30; 0.44; 0.54 7个量子, 能量0.328到3.00	5.5	—	—	—	

子体 La^{140})制备。 β 放射体 Pm^{147} 和 Eu^{155} (虽然含量较少)具有重要的性质。 Pr^{143} 、 Nd^{147} 以及 Sr^{89} 和 Y^{91} 的提取也很重要。

在溶解用过的释热元件时(使之再生),大部分裂变产物和铀一起转入溶液中。同时,在放出的气体中含有气态的裂变产物 Xe^{135} 、 Kr^{85} 和大部分的放射性碘,这些同位素也有着广泛的用途(特别是碘)。这样,在核燃料的再生处理过程中,裂变产物被浓缩在液态的和气态的废物中,这些废物就是制备上述放射性元素的原料。

自然,近10年到15年来,放射化学家主要注意研究和改进从全部裂变产物中分离和仔细纯化裂变物质的方法。对分离裂变产物和制备纯裂变产物的问题研究的很少。然而,关于从裂变产物的混合物中分离个别放射性元素的文献却发表了不少,但所拟制出的大多数方法都是用于分析目的,而不适用于工业规模。

文献关于从工业过程中分离 Cs^{137} 阐述得最为详细。为此,利用了铍矾的结晶作用、磷钨酸盐的沉淀、以及铈与Ni或Fe的亚铁氰化物的共沉淀和用四苯基硼酸的沉淀等方法⁽³⁻⁹⁾。对于其他放射性元素——裂变产物——的制备只有比较概括性的叙述。在外国作者所发表的文献中,最重要的是鲁普(Rupp A.F.)和兰姆(Lamb E.)等分别在第一届、第二届日内瓦和平利用原子能国际会议上的报告^(3,8)。在这些报告中叙述了美国采用的分离裂变产物的工艺过程,它主要是通过沉淀和离子交换操作进行的。这种分离过程的缺点在于:由于采用多次沉淀和结晶的操作,使得工艺过程复杂、生产率低,而采用在有机树脂上的离子交换又受到有机树脂对射线作用的不稳定性的限制。

苏联所拟定的分离放射性元素的工艺流程⁽¹⁰⁾主要是利用液体萃取,利用沉淀处理较少。按照这一工艺流程对放射性原料(工业废物)进行综合处理,即可以从一份原料中连续地分离出所有最重要的放射性元素。

我们比较详细地讨论一下某些已经发表的分離放射性裂变产物的工艺过程。

放射性碘和气态裂变产物的分离

当铀裂变时,生成了一系列碘的同位素(表2),其中许多已在医学上得到了应用。碘 131 亦可由中子照射碲化物制取⁽¹¹⁻¹²⁾,而同位素 I^{132} 和 I^{133} 只能从裂变产物中分离。

表2 裂变时所得的碘同位素性质

同位素	半衰期	裂变时的产率(%)	射线的能量(兆电子伏)	
			β	γ
I^{131}	8.08天	3.0	0.815(0.7%); 0.608(87.2%); 0.335(9.3%); 0.250(2.8%)	0.080; 0.163; 0.284; 0.364; 0.637; 0.722
I^{132}	2.26小时	4.5	2.12(18%); 1.53(24%); 1.16(23%); 0.9(20%); 其它(15%)	0.53; 0.62; 0.67; 0.78; 0.96; 1.16; 1.40; 1.96; 2.2
I^{133}	20.8小时	6.6	1.3(91%); 0.4(9%)	0.53(94%); 0.85(5%); 1.4(1%)
I^{134}	52.5分	8.0	2.5; 1.5	0.12; 0.86
I^{135}	6.7小时	6.3	0.5(35%); 1.0(40%); 1.4(25%)	0.42; 0.53; 0.86; 1.04; 1.14; 1.28; 1.46; 1.72; 1.80
I^{129}	1.72×10^7 年	—	0.15	0.038

溶解照射过的铀时,大部分碘随气态反应产物一起放出。按照美国已发表的方法⁽³⁾,大部分的碘被收集于冷凝器中,而其余部分用冷却到 3°C 的水吸收。将冷凝液和洗涤水合并在一起,用过氧化氢处理,以氧化亚硝酸盐,然后将碘蒸入弱碱性溶液中。将馏出液用硫酸酸化,加入过氧化氢,利用有11个塔板的精馏塔进行蒸馏。二次馏出液用稀亚硫酸吸收,加入碳酸氢钠使pH到9,然后分装成针剂以供医用。

对 I^{132} 、 I^{133} ⁽¹³⁾和 I^{129} ⁽⁸⁾的制备方法亦有描述。在裂变产物中那一种碘的同位素占多数与铀的照射时间和自反应堆中取出后存放时间的长短有关。如果必要, I^{132} 可由 Te^{132} 制备,后者是从裂变产物中以Te为载体分离出来的。碲在塔中被氧化铝