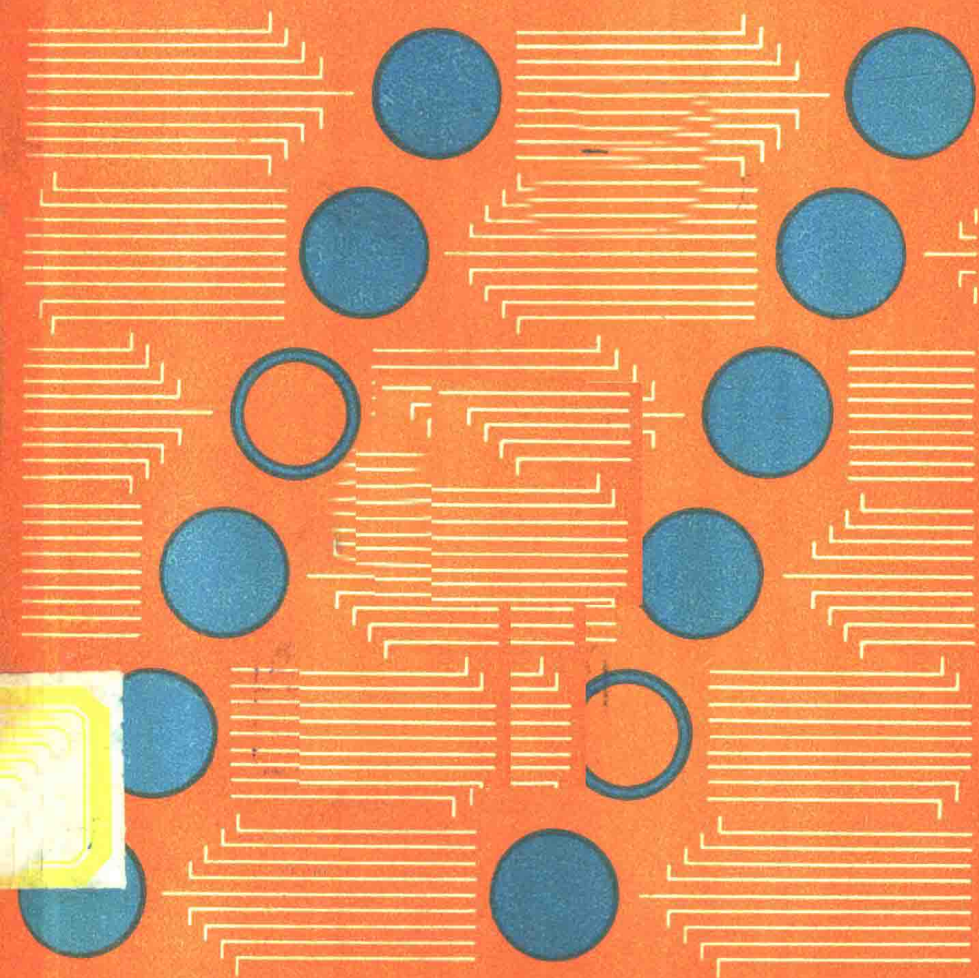


示踪分析法



毕木天 编著

原子能出版社

示踪分析法

毕木天 编著

原子能出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了各种示踪分析方法的原理和放射性操作的基本知识。主要内容如下：第一章叙述了放射性操作的基本知识，第二章至第五章介绍各种示踪分析方法，第六章阐述了辐射吸收和辐射反射分析法。在第二至第五各章末选编了少量有代表性的示踪分析实例，供读者参考。

本书可供从事示踪分析的技术人员和大专院校有关专业师生参考。

示 踪 分 析 法

编 著 毕木天

责任编辑 崔廷荣

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售



开本787×1092 1/32·印张61/8·字数 137 千字

1984年9月第一版·1984年9月第一次印刷

印数1—2,500·统一书号：15175·558

定价：0.78元

目 录

序.....	(1)
第一章 放射性操作基本知识.....	(3)
第一节 关于放射性的基本概念和基本单位.....	(3)
第二节 放射性测量.....	(13)
第三节 示踪实验室的基本要求和安全防护规则.....	(17)
第四节 放射性污染的去除和废物处理.....	(21)
第五节 示踪分析中的基本化学操作.....	(24)
第六节 放射性示踪剂的选择.....	(28)
第二章 放射性同位素稀释法.....	(30)
第一节 稀释法的原理和计算公式.....	(30)
一、直接稀释法.....	(32)
二、反稀释法.....	(35)
三、连续稀释法.....	(36)
四、应用第二种同位素的稀释法.....	(37)
五、亚计量同位素稀释法.....	(38)
六、亚-超当量通用同位素稀释法.....	(59)
第二节 同位素稀释法的实验技术问题.....	(71)
一、同位素的选择.....	(71)
二、化学处理问题.....	(72)
三、分离与测量.....	(72)
第三节 放射性同位素稀释法的应 用和分析方法选编.....	(73)
[分析方法例 1] 金属锆中少量钨的测定.....	(76)
[分析方法例 2] 亚计量离子交换同位素稀	

释法测定微量铁·····	(79)
[分析方法例 3] 亚计量萃取同	
位素稀释法测定铅·····	(81)
[分析方法例 4] 应用亚-超当量	
同位素稀释法测定硒·····	(83)
[分析方法例 5] 应用亚-超当量	
同位素稀释法测定铈·····	(84)
第三章 放射性滴定·····	(87)
第一节 放射性滴定的基本原理·····	(87)
第二节 沉淀放射性滴定·····	(88)
一、同位素示踪法·····	(89)
二、非同位素示踪法·····	(96)
三、两相分离法和滴定技术·····	(96)
四、提高沉淀滴定法的灵敏度·····	(99)
五、非水介质中的沉淀放射性滴定·····	(100)
第三节 络合放射性滴定·····	(100)
一、萃取法·····	(100)
二、固体指示剂法·····	(106)
三、离子交换法·····	(109)
第四节 氧化还原放射性滴定·····	(109)
第五节 应用辐射吸收和反射的滴定法·····	(110)
第六节 应用和分析方法选编·····	(111)
[分析方法例 6] 合金与精矿砂中铍的测定·····	(115)
[分析方法例 7] 合金中银的测定·····	(116)
[分析方法例 8] 天然水中氯离子的测定·····	(117)
[分析方法例 9] 天然水中硫酸根的测定·····	(118)
[分析方法例 10] 合金中锆的测定·····	(118)

[分析方法例11]应用离子交换	
测定铟和钴的放射性滴定法·····	(120)
第四章 同位素交换分析法 ·····	(122)
第一节 同位素交换的基本概念·····	(122)
第二节 同位素交换分析法的原理和分类·····	(123)
一、平衡同位素交换法·····	(124)
二、不平衡同位素交换法·····	(129)
第三节 应用和分析方法选编·····	(131)
[分析方法例12]测定碘的两相交换法·····	(131)
[分析方法例13]不平衡同位素	
交换法测定有机碘化物中的碘·····	(133)
[分析方法例14]微量银的同位	
素交换测定法·····	(134)
[分析方法例15]应用同位素交	
换法测定痕量无机汞·····	(137)
第五章 其他化学示踪分析法 ·····	(139)
第一节 ThB示踪法(Ehrenberg法) ·····	(139)
第二节 沉淀剂直接示踪法·····	(141)
第三节 置换法·····	(142)
第四节 氧化法·····	(144)
第五节 应用 ⁵⁹ Fe的草酸钾测Be法·····	(145)
第六节 定量加入法·····	(146)
第七节 测定铈的放射性校正法·····	(148)
第八节 浓度相关分配法(CDD法)·····	(149)
第九节 应用和分析方法选编·····	(150)
[分析方法例16]利用标记磷酸盐测定铝·····	(150)
[分析方法例17] ¹³¹ I示踪法测定铜·····	(153)

[分析方法例18]矿物中铍的示踪测定·····	(154)
[分析方法例19]利用 ⁴⁵ Ca型阳 离子交换树脂测定钢铁中的少量铝·····	(156)
[分析方法例20]大气中硫酸根的测定·····	(158)
[分析方法例21]应用放射性双 硫脲锌试剂测定微量汞·····	(161)
[分析方法例22]测定亚微克量 硼的放射性试剂法·····	(163)
[分析方法例23]应用吡咯烷氨荒 酸钴标记化合物萃取测定微量汞·····	(166)
第六章 辐射吸收和反射分析法·····	(172)
第一节 辐射吸收法·····	(172)
一、 β 射线吸收分析法·····	(173)
二、 γ 射线和X射线吸收分析法·····	(173)
三、中子吸收法·····	(176)
四、 α 射线吸收法·····	(179)
第二节 辐射反射分析法·····	(179)
一、 β 射线反射分析法·····	(179)
二、 γ 射线反射分析法·····	(185)
三、 α 射线反射法·····	(187)
四、中子慢化和散射分析法·····	(188)

序

原子能科学技术的发展为我们提供了各种放射性同位素。利用放射性同位素作为示踪剂的示踪技术是近二、三十年来才发展起来的一门新技术：这种技术已成为解决现代科学和工业技术中许多重大问题的一种有效手段。由于示踪技术具有许多优点和独到之处，应用范围越来越广，越来越受到人们的重视，这种技术具有广阔的发展前途。我国自五十年代以来，也在科学技术中运用示踪技术解决了许多问题，取得了不少成绩。在四化建设中，示踪技术的应用更有大力开发的必要。

示踪技术在我国的应用虽然取得了不少成绩，但是仍然没有得到应有的发展和广泛的应用。主要原因不外三点：(1)科技界对这种技术了解得不多，国内出版这方面的书籍，特别是专著太少；(2)同位素供应条件和实验室使用条件等受到限制；(3)对放射性危害的宣传过多，而各种管理措施又往往不够好，以致使很多人对放射性产生了不必要的惧怕心理。其实使用少量放射性同位素进行示踪工作，只要加强控制、严格管理，是完全可以保证安全的。当前，一方面有必要对放射性知识多做一些普及工作，另一方面有必要出版一些系统介绍示踪技术的专著。有见于此，笔者不揣简陋，编写本书，以期对开展示踪技术能有微小的促进作用。

示踪技术的应用范围很广，其中应用放射性示踪原子进行分析工作的技术叫做“示踪分析”，某些书刊也常常把这类

分析技术叫做“示踪原子在分析化学中的应用”或“放射化学分析”等。示踪分析技术可分为两大类：一是利用射线的吸收和散射特性进行分析的方法（类似利用可见光、红外光和紫外光的分析方法），二是利用同位素的化学性质一致性的示踪分析方法。前者几乎无化学操作，可认为属于物理方法；后者运用各种化学反应，有化学操作，可认为属于化学分析方法。本书重点介绍后一类方法。

示踪分析的优点是方法简便，可避免很多繁杂的化学分离手续，在某些情况下可设计成自动分析；只需要使用少量放射性同位素就可以测定常量、微量和超微量物质。与活化分析相比，示踪分析不需要反应堆和加速器等大型设备，便于推广。与一般化学分析相比，其缺点是需要使用特殊的探测仪器和安全防护措施，工作人员需要受过一定的操作放射性技术的训练。

本书主要是系统介绍各种示踪分析方法，对放射性操作的基本知识只作了比较简要的介绍；凡是想从事示踪分析工作的同志，还需要阅读有关核物理和放射化学的教科书。

本书重点介绍示踪分析的原理，也选编了少量有代表性的分析方法作为示例，以便读者对示踪分析技术有更具体的了解。

限于本人业务水平，书中难免有错误和不当之处，希望读者批评指正。

编者

1982年1月

第一章 放射性操作基本知识

第一节 关于放射性的基本概念和基本单位

一、放 射 性

有些元素的原子核不稳定，能自发地放射出某种射线，这种现象就叫作放射性。射线（或称辐射）包括 α 射线、 β 射线和 γ 射线（极少数原子核放出 β^+ 射线）。

α 射线是由 α 粒子组成， α 粒子实际上就是氦原子核(${}^4_2\text{He}$)，由两个中子和两个质子构成，其质量和氦核相等，即等于4.002775原子质量单位，相当于氢原子质量的4倍；一个氦核重 6.64×10^{-24} 克。不同的放射性物质所放射的 α 粒子的速度不同(即能量不同)， α 粒子带有2e正电荷，有很强的电离作用(经过介质，使介质分子发生电离)。 α 射线很容易被物质吸收，0.05毫米厚的铝片就可以把 α 射线全部吸收掉。

β 射线由 β 粒子组成， β 粒子的质量为0.000549原子质量单位(相当于 α 粒子的1/7200)，并带有一个单位e的负电荷，所以实际上就是电子。 β 粒子在穿过物质时，电离作用较弱，不像 α 粒子那样容易被物质吸收，射程要比 α 粒子大得多。

γ 射线是由光子组成的， γ 光子能量很大，一般在几十

万电子伏以上（一般可见光的光子只有几电子伏）。 γ 射线的电离作用很弱，但其穿透性很强。 γ 射线在空气中一般可飞行几百米。9200厘米厚的空气层可使一百万电子伏的 γ 射线的强度减弱一半（4.5厘米厚的铝板或0.9厘米厚的铅板也可达到同样效果）。

二、射线的能量

不同放射性物质放射出的射线能量不同；同一放射性物质放出的射线能量也往往不同，其能量有一定的分布。对射线常采用的能量单位为电子伏(eV)。所谓电子伏是指电子在电位差为1伏的电场中从阴极移到阳极时所获得的能量。因为电子所带的电荷为 4.8×10^{10} 静电单位，1伏特的电位差等于 $1/300$ 静电单位，所以

$$1 \text{ 电子伏} = 4.8 \times 10^{10} \text{ 静电单位(电荷)} \times \frac{1}{300}$$

静电单位(电位差)

$$= 1.6 \times 10^{-12} \text{ 尔格}$$

在实际工作中又常用兆电子伏(MeV)作为能量单位。

三、放射性核素

具有放射性的元素和同位素称为放射性元素和放射性同位素，可统称为放射性核素。原子序数 Z 等于1至83的元素，每种元素有1个至几个稳定同位素（ $_{43}\text{Tc}$ 和 $_{61}\text{Pm}$ ，无稳定同位素，属例外）， $Z \geq 84$ 的元素只有放射性同位素。

自然界存在的放射性核素有三类：第一类是无衰变系列的原生天然放射性核素，如 ^{40}K 、 ^{50}V 、 ^{87}Rb 、 ^{115}In 、 ^{138}La 、 ^{147}Sm 、 ^{176}Lu 、 ^{187}Re 和 ^{209}Bi ；第二类是由宇

宇宙射线产生的放射性核素（也无衰变系列），如 ^3H 、 ^{10}Be 、 ^{14}C 、 ^{22}Na 、 ^{28}Mg 、 ^{36}Al 、 ^{31}Si 、 ^{32}P 、 ^{35}S 、 ^{34}Cl 、 ^{39}Ar 、 ^{81}Kr 等。以上两类核素都是 $Z < 84$ 。第三类是三个天然放射系中的核素（即有衰变系列的核素），其一是铀-镭系（ $Z = 81 - 92$ ），其二是钍系（ $Z = 81 - 90$ ），其三是锕（铀）系（ $Z = 81 - 92$ ）。这三种放射系中的核素都是 $Z \geq 81$ （Tl）。天然放射性核素中比较重要的是U、Th、Ra、Rn、 ^{40}K 、 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{87}Rb 等。

除了天然放射性核素以外，还有人工放射性核素（已超过一千种）。人工放射性核素是应用加速器或反应堆制造的，其中铀和钚的裂变产物，尤其是长寿命的裂变产物较为重要。

四、放射性衰变和半衰期

放射性核素是不稳定的，能自发地放射出射线，转变为另一种核素；这种现象称为衰变或蜕变。衰变速度完全不受外加因素（温度、压力等）的影响。衰变后的核有的是稳定的，有的是不稳定的，不稳定的核继续衰变。衰变前的核称为母体，衰变后的核称为子体。

放射性核素每个核的衰变并不是同时发生的，而是有先有后。在时间 t 到 $t + \Delta t$ 内衰变的数目 ΔN 是和 Δt 以及在 t 时尚未衰变的总核数成正比，即 $\Delta N \propto N \Delta t$ ，写成等式，则为

$$\Delta N / \Delta t = -\lambda N \quad (1.1)$$

式中 λ 为比例常数，称为衰变常数，右边负号表示 N 值随 t 的增大而减小，即 ΔN 是负的。如 Δt 很小，即可写成微分式 $dN/dt = -\lambda N$ ，积分后可得到：

$$\ln N = -\lambda t + K$$

式中 K 为积分常数。设 $t=0$ 时, $N=N_0$, 代入上式, 则得:

$$K = \ln N_0$$

所以

$$\ln N = -\lambda t + \ln N_0$$

或

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.2)$$

这个公式指出, N 值按照时间的指数函数而衰减。在实际应用时, 我们对未衰变的放射性核的数目 (N) 并不感兴趣, 我们想知道的是单位时间内有多少个核发生衰变, 即其衰变率 $-dN/dt$, 这个衰变率意味着单位时间放出多少粒子或 γ 射线, 也就表征出放射性强度, 而且是可以仪器进行实际测量的。微分 (1.2) 式, 可得到

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = \lambda N(t)$$

$$\lambda = \frac{-dN/dt}{N} \quad (1.3)$$

由 (1.3) 式可看到, λ 的物理意义就是单位时间内每一个核的衰变几率。每一种放射性同位素都有它固定的衰变常数。 λ 数值大的放射性同位素衰变得快, 反之衰变得慢。衰变常数的因次是 秒^{-1} 。除了衰变常数以外, 通常用来表示放射性特征的还有半衰期 ($T_{1/2}$), 其定义是放射性核的数目 (或原子数目) 因衰变而减少到原来的一半时所需要的时间, 即

$$t = T_{1/2} \text{ 时, } N = N_0/2 = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$

解上式可得:

$$e^{-\lambda T_{1/2}} = \frac{1}{2}$$

$$T_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0.693 / \lambda \quad (1.4)$$

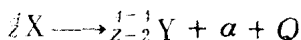
半衰期可用实验方法直接测量, 利用 (1.4) 式的关系, 可求出 λ 值。不同的放射性核素具有不同的半衰期, 其差别很大, 有的半衰期只有 10^{-10} 秒, 甚至更小, 有的长到亿年以上

(例如 ^{238}U 的半衰期为45亿年)。

五、衰变形式

放射性核素的衰变形式是多种多样的, 目前已知的有 α 衰变、 β 衰变、 β^+ 衰变或电子俘获、 γ 衰变、自裂变、放射中子的衰变等, 后两种形式为数很少。

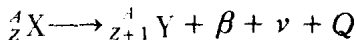
1. α 衰变 凡是 α 衰变的放射性核素在衰变之后, 它的原子质量数 A 降低 4 个单位, 原子序数 Z 降低 2 个单位。如令 X 代表母体, Y 代表子体, 则 α 衰变可用下式表示:



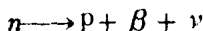
Q 为衰变能。

作为 α 衰变的天然放射性核素绝大部分是属于原子序数大于 82 的核素, 例如 $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th}$ 。人工放射性核素大部分都不是 α 衰变, 而那些作 α 衰变的人工放射性核素也大多是原子序数大于 82 的核素, 例如 ^{213}Bi 、 ^{230}U 、 ^{233}Np 、 ^{232}Pu 等。

2. β 衰变 因 β 粒子的质量与核的质量相比要小得多, 所以作 β 衰变的母体和子体的原子质量数 A 是相同的, 但子体原子序数 Z 却比母体提高了一个单位。 β 衰变可用下式表示:



式中 ν 是中微子 (其质量小于电子质量的万分之五), Q 为衰变能。 β 衰变可以看成是母体核中有一个中子转变成质子的结果, 即



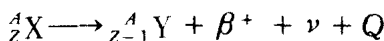
3. γ 衰变 γ 射线是从原子核内部放射出来的一种电磁辐射, 波长很短 ($10^{-8} \sim 10^{-11}$ 厘米), 其性质和 X 射线十分相似。在放出 γ 射线的核衰变过程中, 通常是 γ 射线伴随 α 射线或 β 射线等一起发射。在母体放射 β 粒子 (或其他粒子) 后, 子体处于激发态, 随之立即 (约 10^{-13} 秒) 跃迁到基态, 而放出 γ 射线。这种能级跃迁对于核的原子序数和原子质量数都没有影响, 所以称为“同质异能跃迁”。这种处于不同能级, 但 A 和 Z 都相同的核素称作“同质异能素”。

某些 γ 衰变不放出 γ 射线, 而是放出内转换电子, 即通过发射核外绕行电子使核从激发态回到基态。

4. β^+ 衰变 β^+ 粒子称为正电子或阳电子, 是一种质量和电子相同, 但带有 1 e 单位正电荷的粒子。 β^+ 衰变可以看成是由于核中的一个质子转变成中子而放出 β^+ 粒子和中微子:

$$p \longrightarrow n + \beta^+ + \nu$$

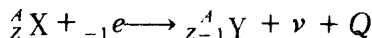
β^+ 衰变的子体和母体具有相同的原子质量数 A , 但原子序数 Z 降低了 1 个单位, 可表示如下:



5. 电子俘获 原子核俘获了一个绕行电子而使核里的一个质子转变成中子和中微子, 即

$$p + e \longrightarrow n + \nu$$

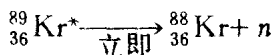
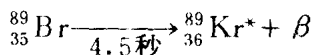
这种衰变方式可表示如下式:



因为 K 壳层最靠近核, K 电子被俘获的几率比其他壳层电子被俘获的几率大, 所以常见的是 K 电子俘获。

6. 其它类型的核衰变 原子序数 $Z \geq 90$ 的核素会自发地发生裂变，分裂成两个质量较小的碎片（较小的原子核），这种衰变过程称为自裂变。自裂变不是核衰变的主要方式。例如 ^{238}U 和 ^{230}Th 主要的核衰变是放射 α 粒子，自裂变仅占很小一部分。

有的衰变放射中子（缓发中子），常见于铀、钚等裂变产物中。这是由于在裂变时，裂片核都处于高激发态，而且有着过多的中子，因此有可能放射中子而衰变。这种衰变的半衰期都很短，例如 ^{89}Br ， $T_{1/2} = 4.5$ 秒。凡是放射缓发中子的核素，同时放射 β 射线，其整个衰变过程可表达如下：



六、放射性强度单位

常用放射性强度单位是居里，每秒发生 3.7×10^{10} 次核衰变为 1 居里。居里单位相当大，因此通常采用毫居里和微居里等较小的单位。1 毫居里 $= 3.7 \times 10^7$ 核衰变/秒。应该指出：居里数相同的两个放射源只是表示这两种放射源在每秒钟内核衰变的次数是相同的，但并不表示所放射出的射线的数目是相同的。例如 ^{60}Co 衰变时，除了放出一个 β 粒子外，还放出两个 γ 光子； ^{33}Cl 衰变时，放射一个 β^+ 粒子和一个 γ 光子；而 ^{32}P 衰变时却只放射 β 粒子，并无 γ 射线。

另一常用单位是“毫克镭当量”，其定义是：凡放出 γ 射线的放射源和 1 毫克标准镭在同样条件下所引起的电离作用相等时，其放射性强度叫 1 毫克镭当量。

在一般实际工作中所测出的放射性强度是从所使用的测量仪器上得到的每分钟的脉冲计数，在示踪分析中可直接用来表示放射性强度(计数/分)。用计数/分表示的放射性强度是相对强度。

在少数情况下，放射性强度用每分钟衰变数表示，所表示的放射性强度是绝对强度，可以直接换算成居里。

七、放射性比度

在示踪分析中常常用到放射性比度这一概念。放射性比度一般是指放射性物质的单位重量中的放射性强度，在实际工作中一般用计数/分·毫克表示。

八、示踪原子、示踪剂和标记化合物

示踪原子是有特殊放射性标记又容易测定的原子，所以又称标记原子。放射性原子由于能放射出射线，比较容易测定，因此测定灵敏度较高。稳定性原子由于其质量有差异，可用质谱仪、核磁共振仪等仪器进行测定，操作复杂，灵敏度有限，所以多利用放射性示踪原子进行示踪实验工作。通常所说的示踪原子一般就是指放射性示踪原子。

作为示踪原子来使用的放射性同位素，通常称作示踪剂(有时也称作放射性指示剂)，在示踪实验中，一般是使用放射性同位素的溶液。在示踪分析中，示踪剂多采用放射性的无机盐类，在某些情况下要求使用特定的含有标记原子的有机化合物。凡是含有放射性标记原子的任何化合物都可称作放射性标记化合物(或简称标记化合物)，但是习惯上一般所说的标记化合物多是指比较复杂的含有标记原子的有机化合物(或某些较复杂的无机络合物)。