

放射性示踪技术 及应用

〔英〕 E·安东尼·埃文斯

〔日本〕 村 松 光 雄

编

FANGSHE
XING
SHIZONG
JISHU
YINGYONG

原子能出版社

放射性示踪技术及应用

〔英〕E·安东尼·埃文斯
〔日本〕村松光雄
赵阿金 林琼芳 应后杰 蒲以同
汪忠明 石庆元 田鹏轩
吕延晓

编
译
校

原子能出版社

内 容 提 要

本书对放射性示踪技术的基本知识、实验设计原理以及对开展研究的基本条件作了较系统的介绍,并对放射性示踪技术在化学研究中的应用进行了讨论。主要内容有:放射性核素的选择,应用示踪化合物的安全操作,放射性测量,示踪化合物的制备,放射性示踪产品的分析和质量控制,放射化学制剂的贮存,无载体放射性核素的特殊行为,同位素效应,交换过程,溶液性质,扩散与界面现象,以及放射性示踪技术用于环境研究等。各章分别由国际上该领域富有经验的专家撰写。

本书可供从事核科学技术应用方面工作的技术人员阅读,特别对于放射性同位素及其制品研制,生产和使用的工作人员有较大的参考价值,同时也可供从事化学研究和生命科学研究的物理化学工作者、生物学与医药学科技人员以及大专院校有关专业的师生参考。

Radiotracer Techniques and Applications

E. Anthong Evans and Mitsuo Muramatsu

Marcel Dekker, Inc. 1977

放射性示踪技术及应用

〔英〕E·安东尼·埃文斯 编

〔日本〕村 松 光 雄

赵阿金 林琼芳 应后杰 蒲以同 译

汪忠明 石庆元 田鹏轩

吕延晓 校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

北京昌平兴华印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本787×1092 1/16 ·印张20·字数508千字

1990年7月北京第一版·1990年7月北京第一次印刷

印数1—670

ISBN 7-5022-0249-8

TL-97 定价: 20.10元



关于这本书

放射性示踪技术作为一种现代化的重要信息获取手段已广泛应用于国民经济,以及生物医学和其科学研究领域。这种技术的应用广度可与当代微电子学相比拟。放射性示踪技术具有高度灵敏精细的特点,它把人类的视野从宏观推向微观,使科学家有可能从分子水平,甚至原子(原子核)水平考查客观物质世界。这一点在分子生物学中体现得十分突出,目前分子生物学的发展几乎一步也离不开放射性示踪技术。如果说17世纪光学显微镜的发明标志着生物医学发展的一个里程碑,那么本世纪放射性示踪技术的出现对于生物医学的发展也具有同等的意义。这样的评价可以说一点也不过分。

近年来,随着核辐射探测技术的进步,特别是电子计算机的引入,放射性示踪技术已提高到了一个新的水平。这是由于放射性示踪技术作为一种高度灵敏的信息获取手段,与一种可迅速处理大量信息的现代化设备——电子计算机相结合,构成一种珠联璧合的近乎理想化的信息系统。这一系统无疑将为现代科学技术的发展作出重要的贡献。

《放射性示踪技术及应用》(Radiotracer Techniques and Applications)正是这样一本专论性著作,该书讨论了放射性核素作为一种灵敏的示踪剂在化学和生物研究领域中的应用,以及应用中所遇到的问题与解决办法。原书分1,2两卷,共二十三章。作者是英国、日本、美国、澳大利亚、捷克斯洛伐克、西德、加拿大等国富有经验、具有国际水平的专家(共37位),他们撰写了各自精通的领域。全书由 E. Anthony Evans(英国)和 Mitsuo Muramatsu(日本)主编。因此这本书也体现了一种国际合作的精神。

本中译本仅包括原书1卷的内容,即第一章到第十四章。这十四章又可分为两部分:第一部分即一至七章,主要讨论放射性示踪技术的基础,内容包括放射性核素的选择、应用放射性示踪化合物的安全操作、放射性的测量(特别是生物样品的测量)、放射性示踪化合物制备、放射性示踪产品的分析和质量控制,以及放射化学制剂贮存所遇到的自分解问题等;第二部分即八至十四章主要讨论放射性示踪技术在化学研究中的应用和问题,包括无载体放射性核素的特殊行为、同位素效应、交换过程、溶液性质、扩散与界面现象,以及放射性示踪技术用于环境研究。

原书2卷没有译出,其内容也是饶有兴味的,主要介绍放射性示踪技术在生物医学研究中的应用。这里列出2卷各章的标题与作者,有兴趣的读者可以翻阅原书。

第十五章 生物合成研究中的放射性示踪剂, Heing G. Floss

第十六章 药物代谢中的放射性示踪技术, Robert D. Smyth与Allyn F. DeLong

第十七章 同位素在基础细胞学与应用细胞学中应用的前景与问题, Ludwig E. Feinendegen

第十八章 酶活性测定与酶学测定的放射性示踪技术, Kenneth G. Oldham

第十九章 放射性同位素用于研究农业化学试剂在植物、动物和昆虫中的新陈代谢, Gerald C. Still, G. Paulson与Dennis R. Nelson

第二十章 海洋生物学中的放射化学示踪剂, Sam R. Petrocelli, Jack W. Anderson

与Jerry M.Neff

第二十一章 竞争性结合蛋白质分析(包括放射免疫分析), Beverley E.Pearson Murphy与Denis C.Lehotay

第二十二章 放射性核素的医学诊断应用, Joseph A.DeGrazia

第二十三章 治癌放射性药物的开发趋向, Joseph Stanley Mitchell

放射性示踪技术近10年来取得了长足的进展,这在基础医学与临床医学的研究中也表现得十分明显。如果说50年代碘-131及其标记化合物作为体内放射性药物的应用达到了全盛时期,那么60年代在世界经济发达国家,由于开展了 γ 照相机的应用(逐渐取代了落后的扫描机),锝-99m标记化合物在临床上得到普及。近10年来 γ 照相机与锝-99m放射性药物更趋完善,因而这一技术已成为医院的常规影象手段;一般简单X射线难于应付的脏器(如脑、肝等)影象,应用锝-99m标记化合物可以得到满意的结果。70年代兴起了X射线断层显象(X-CT)和超声显象,从而进一步推动放射性示踪技术从脏器形态学检查向脏器的动态功能研究方向上发展。70年代后期,回旋加速器生产的放射性药物得到应用,特别是一些超短寿命的核素,如碳-11,氮-13,氧-15和氟-18标记的无机和有机化合物,它们对于追踪人体的生化过程具有特殊的意义。这不仅因为这些放射性核素的半衰期短(有利于患者),而且更因为这些核素本身就是人体的重要组成元素,能更真实地反映出人体内部的本质。如今加速器生产的各种贫中子放射性核素的标记化合物已成为商业化的体内放射性药物的重要内容之一。近年来发展的一种先进的全自动放射性同位素合成装置(ARIS),又称化学黑箱(CBB)解决了短寿命放射性核素标记化合物的合成问题。在这种装置中放射性核素的分离、标记药物的制备与质量控制,均通过计算机在无菌、屏蔽的条件下以极短的时间远距离在线自动完成,真正达到了快速、质优和安全的生产目标。这些先进的药物合成技术与现代的医学显象装置如单光子发射断层显象(SPECT)和正电子发射断层显象(PET)相结合,使放射性示踪技术有可能对人体内部脏器的形态和功能进行动态、定量和立体的考查,从而把医学显象技术提高到一个全新的水平。应用正电子标记放射性药物(如碳-11葡萄糖等)对人类大脑进行某种定量的研究,有助于阐明癫痫、痴呆或精神分裂症的病理学机制,这样有可能第一次将人的行为、思维与脑化学联系起来,并在分子水平上考查人脑的功能与活动,从而有可能把生命科学推向新的发展境界。此外,一些锝-99m与碘-123标记的放射性药物在功能代谢的研究上与正电子标记化合物有异曲同工之妙。这些药物目前在评价脑栓塞与心肌梗塞的病变组织中有重要意义。令人更感兴趣的是,放射性标记抗肿瘤的单克隆抗体的发展,今后不仅作为一种癌症的示踪手段出现,而且还可能作为一种特异性的癌细胞追杀药物(生物导弹)受到重视。

体外放射性药物主要是指放射免疫分析(RIA)用的碘-125标记化合物。放射免疫分析技术自1959年问世以来获得了迅速的发展,1977年有关学者因此荣获诺贝尔奖金。如今放射免疫分析药盒生产已成为世界一项具有显著经济效益和社会效益的新兴产业。在我国这种先进的检测技术现已逐步推广与普及到一些大的县级医院。近年来,世界体外放射测定技术正从放射免疫分析向免疫放射测定分析(IRMA)方向发展,两者的区别只是碘-125标记化合物的不同:放射免疫分析的标记化合物是碘-125标记抗原,而另一种则是标记抗体。两者相较,免疫放射测定分析具有更高的灵敏度,而且可测定的范围更广。这两种分析技术目前主要用于内分泌疾病,癌症和传染病的诊断和疗效评价。还有一种体外放射检测技术放射性受

体分析 (RRA) 现正处于实用试验阶段, 用于甲状腺疾病诊断; 放射性标记 DNA 探针是一项正在开发的项目, 主要用于直接鉴定乙型肝炎病毒; 在肿瘤检测方面目前正试图通过单克隆抗体进一步提高标记肿瘤相关化合物的灵敏度和特异性。

从以上放射性药物发展的简要叙述可以清楚地看出放射性示踪技术近年来在基础医学和临床医学研究以及应用方面所取得的卓越成就与今后发展的潜力。有些专家预言, 本世纪末世界高技术中“最亮的科技之星”可能要从医用放射性示踪技术中选出。

放射性示踪技术在生物技术, 如细胞融合技术、单克隆抗体技术、生物反应器技术, 甚至基因重组技术中的应用还可以举出更多的例子, 这里限于篇幅, 恕不赘述。有兴趣的读者可以跟踪近期出版的杂志或文献。

本书对放射性示踪技术的基本知识、实验设计原理, 以及对开展研究所需的基本条件作了较系统的介绍, 并且对放射性示踪技术在化学研究中的应用进行了讨论, 因而具有重要的实际意义。内容翔实, 文献丰富。本书可供从事核科学技术应用方面的科技人员阅读, 特别对于放射性同位素及其制品的研制、生产和使用的工作人员有较大的参考价值。本书同样也可供从事化学研究和生命科学研究的物理化学工作者, 生物科学工作者, 医药学科学工作者以及大专院校有关专业的师生参考。

本书第一、五、九、十二、十三、十四章由赵阿金译, 第二、三章由林琼芳译, 第四、六章由应后杰译, 第七章由蒲以同译, 第八章由汪忠明译, 第十章由石庆元译, 第十一章由田鹏轩译。全书由吕延晓审校。

由于译校者水平有限, 书中错误之处在所难免, 恳望读者批评指正。

吕 延 晓

1988年6月于北京

目 录

第一章	放射性示踪实验的设计	(1)
第二章	放射性核素的选择及其性质	(5)
第三章	放射性示踪实验的安全问题	(18)
第四章	生物材料中放射性测定	(42)
第五章	放射性示踪化合物制备	(61)
第六章	放射性示踪化合物的质量控制和分析	(85)
第七章	放射性示踪化合物的贮存与稳定性	(115)
第八章	无载体放射性核素的行为	(166)
第九章	反应动力学——机理和同位素效应	(183)
第十章	同位素交换过程	(196)
第十一章	溶液的性质	(221)
第十二章	扩散	(252)
第十三章	界面现象	(271)
第十四章	环境研究中的放射性核素	(308)

第一章 放射性示踪实验的设计

Mitsuo Muramatsu

(日本东京都大学理学院化学系)

E. Anthony Evans

(英国放射化学中心有机部)

人们不值得由于某一科学研究在化学和生物学进展中所起的作用，而给它以过多的赞誉。然而，某些方面的科学成就确实应归功于放射性示踪实验。这种实验是利用作为化学和生物学过程进行程度主要量度的某些特定物质原子、分子、离子、碎片、集合体等的质量来提供关于它们的命运的信息。在原理上，此类信息能够否定或确认以前用常规技术得到的知识。符合一定实验条件的放射性示踪技术情况就是这样，在这种实验条件下某放射性核素的放射性活度 R 绝对正比于所研究的特定物质的质量或数量 n 。要建立下面这个恒定关系

$$\frac{R}{n} = k \quad (1)$$

必须使来自不同方面的各种矛盾的要求同时得到满足。通常，式中常数 k 的定义是

$$k = \eta \lambda q \sigma \quad (2)$$

其中

$$\eta = \frac{R}{-dN'/dt} \quad (3)$$

为 t 时刻，对 N' 个放射性原子的探测效率（或总计数效率），

$$\lambda = \frac{-dN'/dt}{N'} \quad (4)$$

为这种放射性原子核的衰变常数，

$$q = \frac{N'}{n'} \quad (5)$$

表示 n' 个该化学形式分子为 N' 个放射性原子所标记，

$$\sigma = \frac{n'}{n} \quad (6)$$

表示放射性标记的分子数 n' 与总分子数（标记的加未标记的） n 之比。这最后一项即 σ （单位是分子/分子或原子/原子），或者更常见的是乘积 $\lambda q \sigma$ （单位是原子/时间/分子，dpm/mol 或 Ci/mol）被称为比活度，在设计放射性示踪实验中，这是一个重要的因素。

在许多情况下，经化学或生物学处理的样品的 n 值是由它的 R 值与一个未经处理的标准样品中相同分子的已知数量（或质量） n_s 的对应放射性活度 R_s 之比来求得：

$$n = \frac{R}{R_s} n_s \quad (7)$$

但是必须记住，只有未知样品与标准样品的 k ($=\eta \lambda q \sigma$) 相等时，方程 (7) 才成立。为此，我们常常选择如下的条件

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \frac{\lambda}{\lambda_s} = \frac{q}{q_s} = \frac{\sigma}{\sigma_s} = 1 \quad (8)$$

式中下标S指标准样品。

第一个条件 $\eta = \eta_s$ 是否能满足，主要取决于放射性核素的选择（第二章）和所用的放射性活度测定方法（第四章）。前者决定了所要探测的辐射的类型和能量，而后者与怎样正确地定量测定此放射性核素有关。在探测效率 η 的一般表达式

$$\eta = \eta_g \cdot \eta_a \cdot \eta_b \cdot \eta_{sa} \cdot \eta_{sc} \cdot \eta_c \quad (9)$$

中，探测效率 η 为样品几何因子 η_g 、衰减因子 η_a 、反散射因子 η_b 、自吸收因子 η_{sa} 和自散射因子 η_{sc} 及计数效率 η_c 的函数，因此，未知样品和标准样品间所有对应的因子都要相等，否则，必须对其差异加以适当的修正。不同样品之间 η 差的修正方法，分别在关于辐射监测的剂量评价（第三章）、各种样品的液体闪烁和其他测定方法（第四章，第六章）、诊断给药而进入人体的放射性同位素量的估计（第二十二章）、环境研究用样品的制备（第十四章）的章节中加以介绍。放射自显影技术（第四章）也可应用，特别在作不均匀地吸附在固/液界面的放射性标记化合物的分布测定（第十三章），以及进入动物组织和细胞中的放射性标记化合物的分布测定（第十六，十七和二十章）时，尤为适用。

辐射在物质中的衰减，可巧妙地用于 ^{14}C ， ^{35}S 和 ^3H 之类软 β 放射体标记的各种化合物的扩散常数（第十二章）和吸附量（第十三章）的测定。此时，观察到的放射性主要来源于有关介质中的放射性标记分子。第二十三章讨论治疗癌症用的放射性药物，作者描述了用结合入癌细胞中的氚标记化合物照射癌细胞的杰出实验。

选定放射性示踪剂的比活度 $\lambda q \sigma$ 的值必须足够大，以保证实验所要求的灵敏度（第十至二十一章），而又要尽可能小，使得在该实验条件下自辐解（第七章）可以忽略，并且能安全地进行实验（第三章）。从这一观点出发，在配制放射性示踪化合物（第五章）时需要认真考虑使其符合质量控制方面的要求（第六章）。放射性示踪化合物还必须同时满足高化学纯度、高放射化学纯度和高放射性核纯度的要求。这样才能保证化学和生物现象主要跟主分子数 n_m 有关，所有放射性同位素原子都确实在 $n'_m (= \sigma_m n_m)$ 个主分子上，以及放射性活度 $R (= R_m + R_i)$ 完全是在放射化学上不同于 $N'_i (= q_i \sigma_i n_i)$ 个原子（第二章）的 $N'_m (= q_m \sigma_m n_m)$ 个放射性原子的贡献。下标 m 和 i 分别代表主要成分和杂质成分。化学纯度为

$$w_c = \frac{n_m}{n_m + n_i} \quad (10)$$

放射化学纯度为

$$w_{rc} = \frac{q_m \sigma_m n_m}{q_m \sigma_m n_m + q_i \sigma_i n_i} \quad (11)$$

放射性核纯为

$$w_{rn} = \frac{\eta_m \lambda_m q_m \sigma_m \eta_m}{\eta_m \lambda_m q_m \sigma_m \eta_m + \eta_i \lambda_i q_i \sigma_i \eta_i} \quad (12)$$

因为 n_m 个分子的行为并不总是和 n'_i 个分子的相同，所以经化学和生物学处理的样品的 w_{rc} 和 w_{rn} 值与未处理的样品（第十五，十九章；也可参阅第六，七章）的对应值有很大差别。差别的大小取决于对“标记”材料的处理方式和程度，以及它对这种处理的敏感度。在第六章，该章的作者详细讨论这些问题及其可能的解决办法。与此相协调，第五章单独阐明选择

适合放射性示踪实验的标记方法的原则。这样，读者在这些章节的许多地方都会找到一个重要的词：“为了什么？”（或其同义词）。

人们可能会说条件 $\lambda=\lambda_0$ 是能自动地得到满足的。但是方程(4)是以统计处理为基础的，为此必须保证有足够高的计数率 R ，这最终导致必须要求比活度足够高，才能确立统计处理的有效性。大多数从市场上买到的标记化合物样品的比活度为 $10^{-1}\sim 10^2\text{Ci}^*/\text{mmol}$ 数量级，这对大多数放射性示踪实验来说是足够高了。有时为了达到更高灵敏度，还需要更高的比活度。典型的例子是微溶化合物溶解度（ppb或更小的量级）测定（第十一章）、各种界面上单分子层吸附量（ $10^{-10}\text{mol}/\text{cm}^2$ ）测定（第十三章）以及极小量（譬如说 10^{-12}mol ）的抗体、半抗原、激素、维生素和药物的蛋白质结合测定法（第二十一章）。本质上，比活度的最大值由 λ 决定。例如， ^{14}C 或 ^{11}C 标记化合物的比活度上限值，在 $q=1$ 和 $\sigma=1$ 时，分别为 $62.4\text{mCi}/\text{mmol}$ 和 $9.18\times 10^9\text{mCi}/\text{mmol}$ 。显然，半衰期越短，放射性示踪实验设计可能越方便，不过寿命太短的放射性核素难以操作，而且常常不可能转化成实用的化学形式。第十二章将讨论短寿命放射性核素在供人体诊断用时的优点和缺点。第二十三章中讨论如何用氚标记的化合物（最大 $\lambda q\sigma=116\text{Ci}/\text{mmol}$ ）进行癌组织的细胞内照射。放射性示踪法的一个独特优点是，藉助于热力学第二定律可预先确定同位素稀释对灵敏度的影响。然而有时在处理无载体放射性核素极稀溶液时，必须格外小心，如此稀的溶液中放射性核素的行为，并不总是可由较高浓度溶液中该放射性核素的性质外推解释之。第八章（以及第三章的一部分）将指出，它如何偏离根据热力学定律作出的理论推测。

条件 $q=q_0$ 所包含的意思，比数学式所表示的更多。为了能在不存在干扰的情况下研究动力学过程， $\lambda q\sigma$ 必须足够低，以保证实验条件未受自辐解产物的干扰（第七章）。这是同位素交换（第十章）和自扩散（第十二章）实验的绝对条件。必须安排好实验步骤细节，使得有可能观察纯粹由熵增加引起的自发过程，而无焓（或总能量）消散。的确，如果没有同位素示踪剂，就不可能研究这些有意义的过程。另一方面，当示踪实验涉及化学反应（或多种化学反应）时，由于断键消耗能量， q 一般与 q_0 不同（第九，十五，十六章），因此人们关心的是 q/q_0 的数值。在此情况下，化学反应或生物反应的机理可用跟踪标记同位素原子的命运来研究（第十五至二十章），这种标记（原子）应在稳定不易变化的位置上，否则，就要对某特定原子由于同位素交换而在分子内或分子间转移加以校正（第十章）。不用说， q/q_0 对1的偏离包含着同位素效应的因素，从这里可以期望得到速率测定步骤中包含的关于化学键“本质”的信息（第九章）。多数这类实验现在不要求大的 $\lambda q\sigma$ 值。

许多示踪实验研究人员都默认 $\sigma=\sigma_0$ 这一条件，认为不论在平衡状态还是动态，放射性标记物的行为与未标记物的完全一样，由于我们研究的是不发生断键的分子过程中所涉及的重物质，因此这一点几乎是正确的。溶液中的离子迁移（第十一章），惰性介质中的扩散（第十二章），或物理吸附（第十三章）就是这种过程的例子。总之，标记分子或离子的命运受初级同位素效应的影响很小，可以忽略，也就是说，由统计性个体的动能差异引起的这种效应很小，可以忽略（从统计动力学上说）。但在化学反应中，轻原子或轻基团的命运还取决于次级同位素效应（标记和未标记物质在过程控制点上其振动频率不同），包括隧道效应（不超越能垒时化学过程的几率对质量数的关系）。这些影响因素最终表现于化学过程的

* $1\text{Ci}=3.7\times 10^{10}\text{Bq}$ 。——译者注

动力学速度常数之比 K 标记/ K 未标记（第九，十，十五和十六章）。

必须非常注意安全地进行放射性示踪实验，第三章讨论放射性示踪化合物的安全操作，辐射监测技术，放射性污染和去污，以及废物安全处理、处置，第二十二章简要地讨论了类似的内容，特别是在诊断和临床研究中放射性同位素的安全使用。从安全问题的任何一方面来说，都应选择 $\lambda q\sigma$ 值尽可能低的放射性同位素示踪剂进行示踪实验，以符合根据国际性建议制定的国家的各项规定。例如，在ICRP建议中，规定只有当标记化合物的浓度不超过最大允许浓度（放射性活度/体积）时才能排入大气中。因为其蒸气压（质量/体积）在一定温度下是常数，所以这种化合物的“危险程度”只能用以放射性活度/质量表示的 $\lambda q\sigma$ 值来决定。

显然，原则上必须从两个主要方面来设计放射性示踪实验：一是必须寻求有效的、可重复的测定放射性活度的条件，二是必须选择一个合适的比活度 $\lambda q\sigma$ ，其值应在上限和下限之间。如果上下限相互交叉，我们怎么办呢？可以采用一些辅助的办法使情况获得部分的改善，例如，使用低本底计数器、改变样品贮存条件、改变实验细节等。如果这样还无效，那怎么办呢？最好的办法可能是放弃这个实验项目。

后面的各章由37位有经验的放射性示踪专家描述各个研究领域的最新技术，在许多方面他们严谨地阐述目前存在的问题和估计可能如何克服这些困难。

第二章 放射性核素的选择及其性质

Yukio Murakami

(日本东京都大学理学院化学系)

I. 引言

II. 放射性核素的性质

- A. 常用的放射性核素及其衰变方式
- B. 辐射类型
- C. 半衰期
- D. 连续衰变和放射性平衡

III. 放射性核纯度

- A. 比活度和无载体状态
- B. 放射性核杂质

参考文献

I. 引言

如前章所述,放射性核素的选择在设计放射性示踪实验时有着头等的重要性。实质上这一选择不仅取决于有关核素的放射化学性质而且还取决于实验的要求,这些要求太繁杂,不可能在一章里加以概要叙述。然而,所有这些条件都是彼此相联系的,因此我们可以从放射性核素的放射化学性质角度(包括衰变方式、辐射类型、半衰期、放射毒性等)并联系它们的生产方法,去考虑放射性核素选择的基本原则。例如,常用的放射性碘包括 ^{123}I , ^{124}I , ^{125}I , ^{131}I 和 ^{132}I ,其中 ^{131}I 最便宜,但用于人体,理论上说半衰期(8.05d)太长,在这方面, ^{132}I (半衰期2.33h)能代替 ^{131}I ^[1]。它的半衰期长的缺点可采用一种挤奶或“母牛”体系来克服(参阅I D节): ^{132}Te (78h) $\rightarrow$ ^{132}I $\rightarrow$ ^{132}Xe (稳定)^[2]。于是半衰期短就成了此核素的一个优点,它保证有高的灵敏度(第一章),并使连续相间进行实验成为可能。但是 ^{131}I 和 ^{132}I 这两种 β - γ 发射体,对人体的照射量较大。相反,电子俘获(EC)核素 ^{125}I ,它的特点是辐射剂量小^[4]和它的159keV γ 射线容易探测,尽管它的半衰期(13.3h)稍微显得短些。就半衰期来说, ^{125}I (60.2d)对蛋白质结合分析(第二十一章)和细胞学的研究(第十七章)等常规实验是有用的,但在它的低发射几率(7%)^[5]低能(35keV) γ 射线测量上有缺点。顺便提一句, ^{125}I 不包括在ICRP放射毒性表内(第三章的表1)。但它应该包括在中等毒性组内^[6]。

放射性核素的物理、化学性质,与非放射性核素的物理、化学性质完全相同。它们间的差异没有超过同位素效应引起的偏差(第九章)。不过有时,当我们涉及极低浓度的无载体放射性核素溶液时,还会碰到它们的特殊行为(第八章)。本章从放射化学角度来对放射性加以叙述。讨论这样一些性质怎么会影响尽可能符合放射性示踪实验要求的放射性核素的选

择，也许有一定的重要性。

II. 放射性核素的性质

A. 常用的放射性核素及其衰变方式

至今已确定的放射性核素包括天然的58种和人工制造的约1300种。其中大多数不常能用作放射性示踪剂，主要原因是制备困难、半衰期不合适，和放射性不足以定量。在表1内列出了220来种常用的放射性核素，还包含了在周期表中所反映的它们的化学特性。这些核素大多数是在反应堆中通过 (n, γ) ， (n, p) 和 (n, α) 等核反应生产的。某些短寿命核素如 ^{18}F 和 ^{52}Fe 等通常是用回旋加速器轰击法生产^[7~10]的，另一些如 $^{99}\text{Tc}^m$ 、 ^{90}Y 和 ^{140}La 等短寿命核素，可由市售的“母牛”系统用挤奶法制备（可参阅表5）^[11, 12]。在任何一种生产方法中，生产步骤很可能包含或多或少的化学处理，因而同位素生产者总是需要了解某个核素及其周围的那些元素（表1）的化学性质（II B节），因为它们有可能成为此放射性核素产品的杂质。

表1内，对有些元素如He, Li, B和Ne等没有列出质量数，因为它们没有半衰期合适的放射性核素。人们必须用稳定同位素跟踪这些原子或有关化合物的命运。氮和氧的情况与此相类似，为此目前常使用氧和氮的同位素 ^{15}N 和 ^{18}O ，其代价是要采用费用高、测量步骤烦杂的质谱分析法进行测定。如果分别用回旋加速器生产的短寿命 ^{13}N 和 ^{15}O 代替这两核素，就不会遇到这些困难了^[13]。第一章简要地讨论了用于放射性示踪剂实验的一些短寿命核素的优缺点。第二十二章列举了若干诊断用短寿命核素。

这些放射性核素都衰变（经过或不经中间状态）到处于基态的子体核素，衰变时伴随各种辐射形式的能量消散，如 α （ $^4\text{He}^{2+}$ ）， β^- （负电子）， β^+ （正电子）， γ （电磁波），特征X射线或连续X射线。在衰变纲图内，代表核能级的两条水平线之间的距离表示能量差，这些能级同伴随原子序数增加 $\searrow$ （ β^- ）或减少 $\swarrow$ （ α ， β^+ ，或EC）的能量消散有关。垂直箭头 $\downarrow$ 表示从激发态至基态的同质异能跃迁（IT），符号 $\curvearrowright$ 表示 β^+ 衰变随后由于同周围物质相互作用的结果，一个正电子转化为一对能量为0.511MeV彼此方向相反的湮没 γ 射线。对于图中(a)~(g)，简要解释如下：

(a) ^{35}S （半衰期87.6d），一种纯 β^- 发射体，发射0.167MeV的 β^- 射线。

(b) ^{137}Cs （30.0a）发射1.17MeV（6.5%）和0.511MeV（93.5%）的 β^- 射线，前者与衰变到基态 ^{137}Ba 有关，而后者与衰变到 ^{137m}Ba 有关， ^{137m}Ba 发射0.66MeV γ 射线。

(c) ^{13}N （10min）发射1.20MeV的 β^+ ， β^+ 湮没成能量各为0.511MeV的一对 γ 射线。

(d) ^{64}Mn （303d）是一种电子俘获（EC）核素，其衰变子体从激发态到基态的核跃迁发射0.84MeV的 γ 射线。另一辐射是其子体核素 ^{64}Cr 的5.989keV特征KX射线。因此，在放射性测量时选那一个辐射，视计数条件而定。

(e) ^{22}Na （2.60a）的2.84MeV衰变能量由能量为0.54MeV的 β^+ （90%），两个能量各为0.511MeV的湮没 γ 辐射和1.28MeV的核跃迁 γ 射线组成，其余部分（10%）由EC过程提供。

(f) ^{64}Cu 的衰变由EC（43%）、 β^+ （19%）和 β^- （38%）组成，结果分别形成激发态

1. 根據估計，該項用途的示數與實際用途

族	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	W	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VIA	0
1	H														He
2	Li	Be								B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg								Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
6	Cs	Ba	Lanthanides	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
7	Fr	Ra	Actinides												

IA: 碱金属族
 IIA: 碱土金属组
 IB-VIIB和VIII: 过渡金属
 VIIA: 卤素族
 VIA: 氧族
 VA: 氮族
 IVA: 碳族
 IIIA: 铝族
 IIIB: 钛族
 VIII: (左至右) 铁 钴 镍 铜 镉 汞 铂 金
 IVB: 钪族
 VB: 钒族
 VIB: 铬族
 VIIB: 锰族
 VIIA: 稀有气体族
 0: 稀有气体族

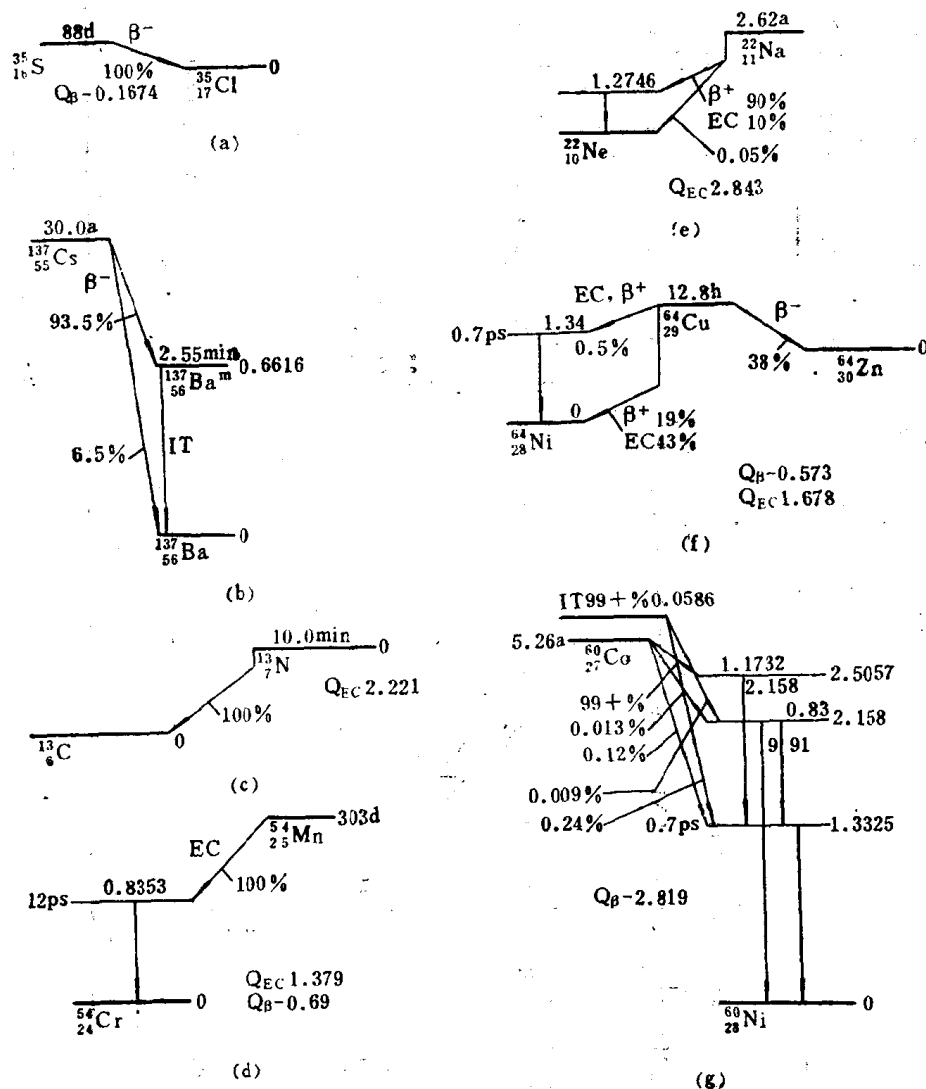


图1 衰变纲图实例

和基态的 ^{64}Ni 以及 ^{64}Zn 。再者，示踪实验中利用哪一种辐射要根据实验条件来决定。

(g) (n, γ) 反应生成的 $^{60\text{m}}\text{Co}$ (10.47min)，99%以上变成 ^{60}Co (5.26a)。 ^{60}Co 发射三种 β^- 射线，接着发射相应的 γ 射线，但实际可利用作放射性示踪实验的是 ^{60}Co 的级联辐射，主要是包括1.17 (=2.5057-1.3325) 和1.33MeV的级联 γ 射线。

在选择放射性核素时，示踪实验人员应仔细研究有关文献中提出的这类衰变纲图(14.15)。

B. 辐射类型

在示踪实验中，用于放射性核素定量的可探测的辐射有 β^- ， β^+ ， α ， γ 和X射线等几种。其中，头两种给出连续谱，下余的，除韧致辐射产生的连续X射线谱外，都是衰变产物的不连续特征能谱，因此为了测量某个特定核素，选择这样一种特征辐射是有利的。例如，对于EC核素，其子体核素的特征KX射线或LX射线太软 ^{51}Cr ， ^{125}I 和 ^{197}Hg 分别为5.5，31.8和80.7keV)，甚至用高分辨率的Ge (Li) 探测器也几乎无法加以有效的测量，比较好的

办法可能是利用从激发态到基态的同质异能跃迁产生的 γ 辐射。当此类 γ 辐射能量低时,常伴有内转换,产生一个能量不连续的内转换电子(e^-)。于是,EC核素 ^{51}Cr ,可用它的0.320MeV的 γ 射线(9%)或0.315MeV的转换电子计数测量加以定量测定。这种情况类似于常伴有一对湮没 γ 射线的 β^+ 辐射(参见图1中的图c)。例如, ^{22}Na (图e)的定量,采用1.28MeV(100%)或0.511MeV(180%)的 γ 射线,而不用它的特征X射线。

在测量 β 和 γ 放射性时会遇到一些难题。表2概括了按辐射能量和半衰期分类的常用 β 和 γ 发射体。由表2A可很明显地看出, ^{33}P 和 ^{45}Ca 这些 β^- 发射体的能量分别比对应的 ^{32}P 和 ^{47}Ca 低得多,所以对前面一类核素样品,需要作自吸收校正^[16]。这样的例子还可以在表2A的其它 β 发射体组以及表2B的 γ 发射体组中找到。在半衰期方面亦有类似情况,这将在下一节中讨论。

表3列出有实用价值的 β 发射体,以便容易设想为了达到最可靠和最有效计数应当如何制备计数测量样品,我们把计数测量技术细节放在第三(Ⅲ节)、四和六章中加以叙述。关于韧致辐射,即 β 粒子在核电场内减速时,它的能量转换成连续的X射线,此转换比随初始 β 射线能量的增加和相互作用物质原子序数的增加而增大。因此, ^{32}P (1.70MeV)或 ^{90}Y (2.27MeV)之类硬 β^- 发射体应该贮存在双层衬里的容器内,内层是由C/H/O组成的塑料(如有机玻璃)以阻挡 β 射线,外层是铅以阻止内屏蔽层中可能产生的这种连续X射线。

放射性核素选择中另一方面问题是放射性核素的安全操作问题。在表4中按照比 γ 射线常数*的大小顺序分类列出了主要 γ 发射体,比 γ 射线常数的定义是1mCi源在距离1cm处的照射量率(R/h)**。需要特别小心地对待属于第I组和第II组的放射性核素的辐射防护。

C. 半 衰 期

放射性核素选择标准之一显然是要挑选最适宜的半衰期 τ ,它应足够长,使衰变校正有意义或者不必作衰变校正,同时又要足够短,使废物易于处理,并能安全地进行示踪实验(第三章)。实际工作中,使用的放射性核素的半衰期应与实验需要持续时间 d 相配,对于某个实验, $d/\tau=0.04, 0.10$ 或 0.15 时,应使所选放射性核素的衰变校正分别为3.5%,6.6%或10%。例如,示踪核素铁命运的实验要几个月时间才能完成,那就避免使用 ^{59}Fe ($\tau=45.6\text{d}$, β^- - γ 发射体)而采用 ^{55}Fe (2.60a, EC),对 ^{55}Fe ,必须测量其子体核素 ^{55}Mn 的6.5keV KX射线或最高能量为0.23MeV的连续韧致辐射(虽然强度只有0.004%)。另一方面, ^{59}Fe 甚至可用于研究铁在氮气氛下同 $^{59}\text{Fe}^{+3}$ 水溶液相接触时的腐蚀作用^[18]。但是它们都不应施用于人体,对于医学诊断,回旋加速器生产的 ^{52}Fe (8.2h, β^+ -EC)^[19]是较合适的^[20, 21]。这样的例子在本书的许多章节中都有评述。

当涉及不同半衰期的同位素混合物,如 ^{32}P ($\tau=14.28\text{d}$)和 ^{33}P (25.5d)或 ^{198}Au (2.697d)和 ^{199}Au (3.15d)时,情况就有些复杂。具有不同衰变常数(λ_1 和 λ_2)的两种放射性核素的混合物,通常用总放射性活度 A 对经过的时间 t 的半对数作图进行分解分析。从衰变曲线即可测定两种核素的半衰期。但是必须记住,此时长寿命核素半衰期的误差常常会附加在纯粹属于短寿命核素半衰期的误差上,当作 $\lg A \sim t$ 关系图时使 t 至少为短寿命核素半

* 现称照射量率常数。——译者注

** 原文为剂量率(dose rate),应为照射量率(exposure rate) $1\text{R}=2.58 \times 10^{-4}\text{C/kg}$ 。——译者注

衰期的三倍长, 这个问题可以稍有改进。在某些情况下, 行之有效的方法是将 $A \exp(-\lambda_2 t)$ 对 $\exp[(\lambda_2 - \lambda_1)t]$ 作成线性关系图, 人们可从直线的斜率和它同纵坐标的截距, 求出 $t=0$ 时两种核素的放射性活度^[22~24]。对于都是放射性的母、子体核素的混合物, 就需要更为复杂的步骤, 这方面内容将在下节讨论。

表2A β 放射性核素的分类*

E τ^{**}	$<0.3\text{MeV}$	$0.3\sim0.5\text{MeV}$	$0.5\sim0.75\text{MeV}$
$<1\text{h}$			^{18}F
$1\sim3\text{h}$			^{52}Fe ^{127}Te ^{212}Pb ^{64}Cu
$3\sim9\text{h}$		^{107}Cd ^{28}Mg	^{187}W
$9\text{h}\sim1\text{d}$			
$1\sim3\text{d}$		^{231}Th ^{121}Sn ^{82}Br ^{239}Np	^{105}Rh ^{77}As
$3\sim10\text{d}$	^{132}Te	^{100}Au ^{175}Yb ^{133}Xe ^{177}Lu ^{169}Er	^{47}Sc ^{52}Mn ^{47}Ca ^{132}Cs ^{131}I
$10\sim30\text{d}$	^{191}Os ^{33}P ^{233}Pa		
$30\sim100\text{d}$	^{95}Nb ^{103}Ru ^{203}Hg ^{35}S	^{181}Hf ^{59}Fe ^{95}Zr ^{58}Co ^{185}W ^{46}Se	^{141}Ce ^{142}Ir
$100\text{d}\sim1\text{a}$	^{45}Ca $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$ ^{144}Ce	^{144}Ce	^{182}Ta $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$
$1\sim100\text{d}$	^{147}Pm ^3H ^{241}Pu ^{210}Pb ^{60}Co		^{134}Cs ^{22}Na ^{125}Sb ^{85}Kr
	^{227}Ac ^{63}Ni ^{60}Co		^{90}Sr ^{137}Cs
$>100\text{a}$	^{14}C ^{99}Tc		
E τ^{**}	$0.75\sim1.0\text{MeV}$	$1.0\sim1.5\text{MeV}$	$>1.5\text{MeV}$
$<1\text{h}$	^{11}C ^{69}Zn	^{13}N $^{116}\text{In}^{\text{m}}$	^{15}O ^{67}Ge ^{70}Ga ^{38}Cl
$1\sim3\text{h}$		^{43}Ar ^{149}Nd ^{31}Si	^{132}I ^{117}Cd ^{65}Ni ^{56}Mn
$3\sim9\text{h}$	^{85}Kr ^{43}K	^{44}Sc ^{105}Ru ^{171}Er ^{24}Na	
$9\text{h}\sim1\text{d}$		^{187}W	$^{152}\text{Eu}^{\text{m}}$ ^{77}Ge ^{42}K ^{142}Pr
$1\sim3\text{d}$	^{153}Sm ^{198}Au	^{151}Pm ^{143}Ce ^{140}La ^{149}Pm ^{115}Cd ^{76}As ^{166}Ho ^{140}La ^{122}Sb	^{90}Y
$3\sim10\text{d}$		^{186}Re ^{210}Bi ^{111}Ag	^{124}I ^{47}Ca
$10\sim30\text{d}$	^{147}Nd ^{143}Pr	^{140}Ba ^{74}As	^{32}P ^{86}Rb
$30\sim100\text{d}$	^{160}Tb	^{89}Sr ^{56}Co ^{123}Sn	$^{115}\text{Cd}^{\text{m}}$ ^{91}Y ^{124}Sb
$100\text{d}\sim1\text{a}$	^{88}Y		
$1\sim100\text{a}$	^{204}Tl ^{154}Eu	^{170}Tm	
$>100\text{a}$		^{152}Eu	

* 根据文献[14]的数据汇编。

** 按废物处置的临时贮存时间长短分类。