

高等学校试用教材

放射化学实验

叶明吕 主编

原子能出版社

高等学校试用教材

放射化学实验

叶明吕(主编) 唐静娟 编著
俞 潘 郑成法
张庆熹 王祥云 审校

原子能出版社

内 容 简 介

本书阐述了放射化学实验的基本原理、特点和技术以及放射性示踪技术的应用。书中编入了三十五个放射化学实验。实验内容包括：共沉淀、离子交换色层、溶剂萃取、纸上电泳和电化学自沉积等分离实验；用分子电镀法、蒸发法等制备测量源；同位素稀释法、中子活化分析等放射化学分析法的应用以及某些低水平放射性样品的分析；某些核素和标记化合物的制备。

本书可用作高等学校放射化学专业及有关专业的放射化学实验试用教材，也可供放射医学、放射地质、放射化工、环境保护等专业的师生以及从事原子能、放射性同位素工作的科技人员参考。

高等学校试用教材

放射化学实验

叶明吕 (主编) 唐静娟 编著
俞誉福 郑成法
张庆熹 王祥云 审校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

重庆印制一厂印刷

(重庆枇杷山后街79号)

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11 $3/8$ ·字数 253千字

1983年5月第一版·1983年5月第一次印刷

印数 0001—3300·统一书号：15175·462

定价：1.20元

前 言

本书是根据一九七八年七月在青岛召开的放射化学编写出版规划会上所审定的《放射化学实验》编写大纲编写的，可用作放射化学专业实验试用教材。书中总结了我们多年来放射化学实验教学经验，并吸取了某些新的科研成果。

本书阐述了放射化学实验的基本特点、基础知识和安全防护，侧重于从实验要求的角度，阐述了放化分离、放化分析以及其他实验的基本原理、基本操作和技术。书中共编入了三十五个放射化学实验，各学校可根据实际情况，具体条件和要求酌加选用。

对每个实验均介绍了实验目的、基本原理、主要试剂与仪器、实验步骤、实验结果与数据处理、思考题，使学生在阅读每个实验内容之后，能在教师的指导下完成实验。

本书由复旦大学物理二系放射化学教研室叶明吕（主编），唐静娟，俞誉福，郑成法编写，由北京大学技术物理系放射化学教研室张庆熹，王祥云审校。一九八一年七月在北京召开了审稿会，对本书初稿进行了审查，与会代表对书稿提出了宝贵的意见和建议。根据审稿会的意见，编者作了进一步修改。

在编写本书时，我们得到了北京大学、四川大学等院校和中国科学院原子能研究所、上海原子核研究所、中国科学院高能物理研究所等科研单位的大力支持，他们并为本书编写提供了不少有益的实验资料。此外，复旦大学的领导和有关同志在本书编写过程中给予多方面的关心与支持。庞亚芳、何阿弟、王爱玲等同志参加了部分实验的验证工作。杨君平、

唐志华同志为本书描绘插图，易昭阳同志为本书拍摄了几张图片。在此我们一并表示衷心的感谢。

由于编者的水平有限，本书中不妥之处在所难免，恳请广大师生及读者批评指正。

编者 1982年3月

目 录

第一章 放射化学实验的基本特点	1
第一节 放射化学实验的基本特点	1
一、放射性	1
二、不恒定性	2
三、微量和低浓	4
第二节 低浓放射性溶液在实验中出现的某些特殊问题	5
一、放射性胶体的形成及其防止	5
二、放射化学实验中载体的使用	8
三、放射性物质的吸附及其防止	9
第二章 放射化学实验的安全防护和基本操作	11
第一节 放射化学实验的基础知识	11
一、放射化学实验室的基本要求	11
二、放射化学实验室安全防护规则	13
三、放射性污染的去除与废物处理	15
第二节 放射化学实验中的安全防护	20
一、剂量及其单位	20
二、放射性防护	24
第三节 放射化学实验的基本操作	30
一、放射性物质的存放和转移	31
二、放射性溶液的移取	31
三、放射性溶液的加热、蒸发、浓缩和烘干	32
四、放射性物质的固液相分离	33
五、放射性粉末操作及气溶胶防护	34
六、放射性测量源的制备	35
第三章 放射化学分离法的基本原理和实验技术	39
第一节 离子交换色层分离法	39

一、离子交换树脂的基本性能	40
二、无机离子交换剂	46
三、离子交换色层分离的一些参数	48
四、离子交换色层分离实验技术	52
第二节 溶剂萃取分离法	62
一、溶剂萃取的一些参数	62
二、放化实验中常用的几类萃取剂	64
三、溶剂萃取实验技术	70
第三节 萃取色层分离法	75
一、萃取色层的一些特点	76
二、萃取色层分离的基本原理	76
三、萃取色层实验技术	78
第四节 共沉淀分离法	83
一、基本原理	84
二、共沉淀分离的实验技术	86
第四章 放射性示踪技术的应用	92
第一节 放射性示踪技术的类型及其优缺点	92
一、放射性示踪技术的类型	92
二、放射性示踪技术的优缺点	93
第二节 放射性示踪实验设计中的一些主要问题	94
一、放射性示踪剂的选择	94
二、合成标记化合物时需注意的几个问题	96
三、放射性示踪实验设计和注意事项	97
第三节 活化分析与同位素稀释分析	98
一、活化分析	98
二、同位素稀释分析	103
第四节 放射性示踪技术在其它方面的应用举例	105
一、络合物稳定常数的测定	105
二、交换电流的测定	107
三、重排反应机构的研究	108

四、 ^{86}Kr 示踪法检漏	108
五、农药残留量的测定	110
六、稻谷在不同生育时期对磷的吸收分配规律的研究	111
七、放射免疫分析法	112
第五章 放射化学实验	115
实验 一 放射源的分装	115
实验 二 点源的制备及放射性溶液浓度的测定	119
实验 三 共沉淀法分离 $^{208}\text{Tl}(\text{ThC}'')$ 及其半衰期的 测定	122
实验 四 吸附载带法测定废水中总 α 放射性	130
实验 五 β 射线在样品本身的自吸收	136
实验 六 玻璃吸附法研究放射性铈在溶液中的状态	143
实验 七 萃取分离法研究 ^{144}Ce - ^{144}Pr 的长期平衡	149
实验 八 $^{234}\text{Th}(\text{UX}_1)$ 示踪法研究 TBP 萃取 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 的机理	156
实验 九 用二(2-乙基己基)磷酸萃取铈的研究	163
实验 十 普勒克斯(Purex)流程——循环串级萃取 实验	170
实验 十一 PMBP 萃取法分离 ^{95}Zr - ^{95}Nb	184
实验 十二 ^{137}Cs 、 ^{60}Co 、 ^{144}Ce 在阳离子交换树脂上分配 系数 K_d 的测定	190
实验 十三 阳离子交换法分离 ^{141}Ce 与 ^{147}Pm	197
实验 十四 阴离子交换法分离 ^{59}Fe - ^{60}Co	203
实验 十五 硅胶吸附法分离 ^{95}Zr - ^{95}Nb	208
实验 十六 二(2-乙基己基)磷酸柱萃取色层法分离、测定 ^{90}Sr	213
实验 十七 纸上萃取色层分离 ^{144}Ce 、 $^{152+154}\text{Eu}$ 和 ^{91}Y	221
实验 十八 电化学自沉积法分离测定 ^{210}Po	233
实验 十九 ThB - ThC 的电化学分离及其生长衰变 曲线的测定	238

实验二十	纸上电泳法分离 ⁹⁰ Sr和 ⁹⁰ Y	245
实验二十一	放射火箭电泳自显影测定甲胎蛋白的含量	250
实验二十二	分子电镀法制备测量源	255
实验二十三	大体积水样中 ¹³⁷ Cs的测定	262
实验二十四	甲基异丁基酮萃取-电沉积法测定生物样品中 ⁵⁹ Fe	268
实验二十五	放射性滴定法测定 ²⁰⁴ Tl示踪液中铊载体的含量	273
实验二十六	平行同位素稀释法测定微量铯	278
实验二十七	亚化学计量同位素稀释法测定 ⁶⁵ Zn示踪液中稳定锌的含量	282
实验二十八	用热中子活化法测定天然水中的砷	288
实验二十九	用14兆电子伏快中子活化分析测定岩石样品中的硅	294
实验三十	碘乙烷与碘离子之间的同位素交换——无水乙醇中I ⁻ 与C ₂ H ₅ I交换反应速度常数和活化能的测定	297
实验三十一	齐拉-却尔曼斯效应的研究	305
实验三十二	⁵⁶ Mn的提取与溶液pH值的关系	311
实验三十三	医用核子发生器(母牛)的应用	316
实验三十四	¹²⁵ I-甲胎蛋白标记化合物的制备	323
实验三十五	尿嘧啶-5- ³ H标记化合物的制备	331
附 录		
附录一	常用放射性核素表	340
附录二	放射性核素的毒性分组	353
附录三	放射性物质污染表面的控制水平	354
附录四	放射性物质在露天水源中的限制浓度和放射性工作场所空气中的最大容许浓度	355
附录五	放射性核素的衰变与聚积	356

第一章 放射化学实验的基本特点

第一节 放射化学实验的基本特点

我们知道，化学是研究原子中核外电子的转移或相互作用所引起的化学效应，并不涉及原子核的变化。而放射化学所研究的问题则与原子核的变化密切相关。放射化学主要是研究放射性核素和核转变产物的行为和化学性质，研究它们的制备、分离、纯化及鉴定的方法，以及研究放射性核素在化学和其他某些方面的应用。在放射化学实验中，研究的对象主要是放射性核素，因此，它除了具有与一般化学实验共同点之外，还具有下述三个主要特点。

一、放 射 性

放射性核素在参与化学反应过程中，按固定的速率进行衰变而放出带电粒子或 γ 射线。这是放射化学最重要的特点。因此，在放射化学中，对放射性核素在化学变化中的行为，它们的含量，纯度的鉴定等常常是通过测量它们所放出的射线来研究的。这形成了放射化学所特有的实验方法。

由于近代核辐射测量技术的高度发展，使放射化学分析方法的灵敏度远远超过一般化学分析。例如：灵敏度较高的光谱分析，其检出极限为 10^{-8} — 10^{-9} 克，最灵敏的荧光法的

检出极限也仅为 10^{-9} — 10^{-10} 克；而在放射化学的研究中，测量和鉴定浓度低至 $10^{-20}M$ 的核素则是经常的。例如，利用放射性测量技术，曾成功地鉴定了由离子交换色层分离所得的数千个原子的98号元素镅，以及仅有17个原子的101号元素钆。在个别情况下，采用特别灵敏的探测技术（如核子乳胶技术）还可以探测到几个原子的存在。此外，利用放射性核素发射的射线还可以对被研究的物质进行“跟踪”，这样就有可能观察整个化学反应历程中的每个过程，而这在一般化学实验中是难以做到的。

但是，射线的存在亦带来不利的一面。在处理强放射性物质时，必须考虑到由此所引起的特殊的化学变化，这就是辐射化学效应。例如，在强放射性物质的水溶液中，由于水的辐射分解，产生多种辐解产物，结果引起一系列的其它化学反应；在化学分离中，萃取剂或离子交换树脂在强辐射的作用下，也会产生辐射分解，这对化学分离是不利的。另外，放射性核素放出的射线对人体有一定的危害作用。为此，在进行放射化学实验之前，必须了解所用放射性核素的核性质，毒性以及应采取的防护措施；在实验工作中必须严格遵守放射性安全防护规定；在操作强放射性核素前，为了防止发生意外事故，应先用非放射性物质进行模拟试验（即冷试验）；同时每步操作必须谨慎小心，尽可能减少容器和设备的放射性沾污；放射性废物不可随意丢弃，必须妥善存放或回收处理。这些都是放射性给实验工作带来的很多特殊要求。

二、不 恒 定 性

在一般的化学研究中，所研究的元素或化合物只要使其

存在的外界条件不发生变化，它是恒定的。而在放射化学的研究中，放射性核素是主要的研究对象，即使在外界条件不发生变化任何变化的情况下，它们也按其固有的规律和速度发生衰变，母体不断减少，子体逐渐增加，这就使体系的组成不恒定和复杂化。因此，在研究过程中，我们既要考虑母体，又要注意到由母体衰变来的一系列子体造成的影响。

由于体系的组成是不断地改变的，在放射化学研究中若采用一般化学中所用的纯度概念和标准，已不足以说明问题，因而在放射化学的研究中，表示放射性物质纯度，通常采用“放射性纯”和“放射化学纯”这一纯度概念和标准。“放射性纯度”是指在放射性指示剂中所需的某种放射性核素占总放射性的百分比。如果某放射源纯度很高，就是说其中除了所需的某种放射性核素及其子体外，并无其它可被辐射测量出来的放射性物质存在。“放射性纯”的标准是从是否存在放射性杂质，而不是从化学成份这一角度来衡量的，因此若有少量非放射性杂质引入，并不影响“放射性纯度”的变化。例如：在 ^{144}Ce 放射性核素中带有少量的 ^{141}Ce 放射性核素，则此体系就不是“放射性纯”的。相反，在 ^{144}Ce 中带进少量的稳定铈或其它稳定元素，则此体系仍然是“放射性纯”的。在放射化学的研究中，经常严格要求的是“放射性纯”，对“化学纯”的要求可视具体情况而定。

“放射化学纯”，它是指在一种放射性制剂中，以某种特定的化合物或化学形态存在的放射性占该核素总放射性的百分数，例如：在医用碘-131的 NaI 注射液中，除了需要的 I^- 化学状态之外，可能还有少量的 I_2 ， IO_3^- ， IO_4^- 等化学状态存在。国产的该种注射液中标明它的放射化学纯度 $\geq 98\%$ ，即表示注射液中以 I^- 状态存在的放射性占碘-131总放射性

的98%以上。

由于放射性核素的不恒定性，使得放射性核素的制备、分离和纯化工作与普通元素有所不同。在进行各种化学操作和放射性测量时，必须考虑到时间因素，设计相应的实验方案。对于短半衰期的放射性核素，这种不恒定性的影响更为显著。实验方法应快速有效，必须在几分钟、几秒钟甚至更短时间内完成，这就要求采用相应的快速分离方法和鉴定方法，并应用衰变规律进行各种时间因素的校正。但是，对于半衰期相当长的放射性核素（如天然铀，钍等），在实验中它们的不恒定性一般可以不予考虑。

三、微量和低浓

在放射化学研究中，通常遇到的放射性物质的量是极少的。迄今为止，除铀、钍、钚等少数几种放射性物质有常量操作之外，绝大多数是在低浓和微量的条件下操作的，这是放射化学的又一特点。在普通的化学分析中，操作物质的量一般都在毫克级以上，微克量级算是微量了。但是在放射化学的操作中，放射性核素的量要比微克量级低得多。例如：在实验室中经常使用和操作放射性活度为每分中有 10^4 衰变数的放射性核素，将它们换算成相应的重量和克原子数，如表 1-1 所列。

由表中可见，它们的量都是非常少的，其溶液浓度往往极低。

因此，放射性溶液的浓度不能用普通化学中的摩尔浓度，当量浓度或克/升等单位来表示，而是用放射性浓度或比活度来表示。放射性浓度就是放射性溶液单位体积内所含的放射性活度，常用每毫升溶液中的贝柯数或居里数或毫居里

数或微居里数来表示。对于含载体的固体放射性物质则用比活度来表示，比活度就是该元素单位重量或该化合物每毫摩尔所含的放射性活度。

表1-1 活度为 10^4 衰变数/分的某些放射性核素所对应的量

核 素	半 衰 期	克 原 子
镭(^{226}Ra)天然	1602年	2.02×10^{-11}
镭 F(^{210}Po)天然	138.4天	4.77×10^{-15}
^{239}Pu 人工	2.44×10^4 年	3.07×10^{-10}
^{90}Sr 人工	28.1年	3.54×10^{-13}
^{144}Ce 人工	284.2天	9.8×10^{-15}
^{32}P 人工	14.28天	4.92×10^{-14}
ThC'(^{208}Tl)天然	3.1分	7.43×10^{-20} (~ 45000 个原子)

第二节 低浓放射性溶液在实验中出现的某些特殊问题

低浓度的放射性核素往往具有某些特殊的物理化学行为。如对它的特殊性不加注意，在操作中容易引起各种实验误差。例如低浓度的某些放射性溶液容易形成放射性胶体，在容器表面可能因产生放射性吸附而造成丢失，或放射性核素的价态可能发生改变等等，这些都必须在实验中引起注意。

一、放射性胶体的形成及其防止

在常量情况下，两种电解质如果能形成难溶化合物，通常它就以结晶或无定形沉淀自溶液中沉淀出来。但是微量的放射性物质却不是这样，将沉淀剂加入到 10^{-10} — 10^{-12}M 的放射性溶液里，使放射性物质直接沉淀出来是困难的，因为放射性核素的浓度太低，在加入沉淀剂时，往往不可能达到它

们的溶度积,即使达到溶度积亦因浓度太低,生成的结晶中心不可能长大聚集成大的沉淀形式析出,而是聚合成胶粒分散在溶液之中,形成放射性胶体.这种放射性胶体称为真胶体.有时在溶液中存在着胶粒大小的杂质,放射性物质吸附在这些杂质上也能形成放射性胶体,称为假放射性胶体.不管哪一种胶体,它的形成都是放射性物质在低浓情况下的一个特殊问题.当放射性核素处于胶体状态时,往往表现出许多和它处在离子(或分子)状态时很不相同的性质,会使它的离子交换、萃取、电化学沉积等发生反常的行为,给工作带来不少困难,使实验结果缺乏重复性,因此掌握胶体形成和消失的条件,对于获得正确的实验结果是很重要的。

放射性胶体的形成与下述因素有关:

(1) 放射性核素在溶液中水解或形成难溶化合物的趋势越大,则越有利于放射性胶体的形成.相反如在溶液中有能与放射性核素形成可溶性络合物的物质时,则可防止胶体的生成。

(2) 在溶液中其它悬浮粒子的存在将有助于放射性胶体的形成.悬浮粒子越多,越有利于胶体的形成。

(3) 体系中电解质的影响是非常复杂的,它可以使放射性胶体发生凝聚,胶溶和改变电荷等.一般情况下,在低酸度体系中胶体易于生成,而在高酸度或有强电解质存在的体系中胶体不易生成。

(4) 溶剂性质和溶液存放时间对放射性胶体的形成亦有影响.例如无载体铅和铋在丙酮和二氧六环中不形成胶体,而在甲醇、乙醇、苯和水中都呈现胶体性质.新制备的钋在 $10^{-5}M$ 的硝酸溶液中,用离心法分离可得到35%钋是以胶态存在,若放置45天后离心分离,则可得71%的钋以胶态

存在。

因此，我们在设计实验方案时，应当注意不造成有利于胶体形成的条件。从实践中发现，有两种防止胶体形成的方法是有效的：第一，保持溶液为酸性。对于多数元素，增加溶液中氢离子浓度能使胶体形成的程度急剧降低，对于容易水解的元素也是如此。例如在0.1N HCl 溶液中，铋已不形成胶体；第二，加入络合剂，例如在ThB-ThC溶液中，柠檬酸盐的浓度为 $10^{-5}M$ 时，有58.2%的ThB(^{212}Pb)和71.1% ThC(^{212}Bi)呈胶体状态，如果柠檬酸盐的浓度增加到 $10^{-2}M$ ，则呈胶态的ThB只有5.4%。

如果放射性物质的微粒均匀地分散在气体中，它会形成气溶胶。应该特别引起注意的是空气中的气溶胶。由于放射性气溶胶进入人体内部会引起严重的危害，所以放射性气溶胶也是放射化学中值得注意的一个重要问题。

形成放射性气溶胶的原因，一般有以下几种：

(1) 在放射性物质的研磨、粉碎、过筛、放射性溶液的煮沸、和蒸发等过程中，放射性微粒扩散到空气中形成气溶胶。

(2) 天然放射性元素镭、钍X、射钍、锕等，在它们衰变过程中，放出射气Rn、Tn、An等，这些放射性气体以及它们的放射性子体和周围空气中的杂质结合在一起形成放射性气溶胶。

(3) 放射性核素在空气中衰变时所产生的反冲原子亦能生成气溶胶，即使反冲原子是非放射性核素，在 α 衰变的过程中，当反冲原子飞出时，往往也会把放射性物质一起带出来，在空气中形成放射性气溶胶，尤其象 ^{239}Pu 等极毒的放射性核素，反冲形成放射性气溶胶的问题必须特别重视。

为了防止或减少放射性气溶胶的生成，放射性物质必须保存在密闭的容器内。可能产生放射性气溶胶的操作应在手套箱或通风柜内进行，工作人员应戴口罩。

二、放射化学实验中载体的使用

载体的使用，如前所述，在放射化学的研究中，放射性核素的量都是极其微量的。即使原来在常量情况下能生成难溶化合物的元素，在这样低浓微量情况下，往往只能生成胶体，而得不到正常的沉淀。因此为了研究某种放射性核素的化学性质和行为，或分析测定其在样品中的含量，以及将它们从复杂体系中进行分离时，常常需要加入一些常量物质，对微量的放射性核素起到载带作用，这种常量物质称之为载体。载体是在化学反应过程中与被研究的放射性核素具有相同或相似行为的物质，因此只有两类物质可作为载体，一是放射性核素的稳定同位素，一是放射性核素的化学类似物。用稳定同位素作为载体的称为同位素载体，以化学类似物作载体的称为非同位素载体。

在复杂体系中分离某一放射性物质时，除了加入欲分离核素的载体之外，有时为了减少体系中其它放射性杂质的夹带，还加入这些杂质的化学类似物或稳定同位素，使分离出的放射性物质中，其它放射性杂质的夹带量大大减少；此外，为了减少器皿对放射性物质的吸附，经常采用加入一定量的稳定同位素。被加入的这些稳定同位素或化学类似物起到一种反载带的作用，故称之为反载体。

使用载体和反载体时，为了起到预期的作用，常常用化学方法使载体与放射性核素处于相同的化学状态。通常采用下述两种方法：