

● 综 述 ●

我国放射分析化学研究的进展

郭景儒

柴之芳

(中国原子能科学研究院 北京 102413) (中国科学院高能物理研究所 北京 100080)

摘要 对最近10年间我国在放射分析化学研究的各个方面取得的显著进展,包括方法学和应用研究进行了评述。

关键词 放射分析化学, 进展, 中国

随着核科学和技术的发展,我国的放射分析化学研究从方法学 to 应用研究都取得了显著进步,不少工作得到了国外同行的肯定和引用。1990年, Ehmman^[1]为美国分析化学杂志所写的评论“Nuclear and Radiochemical Analysis”中,引用了我国学者的工作论文27篇。这充分显示了我国放射分析化学研究的水平和在国际学术界所占的地位。

1992年4月,在桂林召开的由112名代表参加的第一次全国放射分析化学学术讨论会上收到论文126篇。本文是大会的特邀报告,总结了从1982年到1991年这10年间我国放射分析化学研究所取得的进展。

1 文献收集

我们利用《中国核科技文摘》收集了国内出版的有关核科技文章的文摘;我们还检索了《Radiochimica Acta》和《Journal of Radioanalytical and nuclear chemistry》两种期刊,共收集到从1982年到1991年这10年期间我国学者在国内外刊物上发表的有关放射分析化学的792篇文献,还收集了这10年间出版的9本专著^[2-10]。此外还有许多综述文章,将分别在所隶属的标题下叙述。

2 锕系元素分析

在锕系元素分析中有关铀、钍工作很多,其中分光光度法测定铀、钍开展得最多。孙嘉彦^[11]、彭昌海^[12]分别评述了三元络合物在铀、钍光度测定中的应用。为提高分析灵敏度而开展的寻找新的三元络合物显色体系的工作取得了不少成绩^[13,14]。

激光的出现对分析化学产生了巨大影响,在锕系元素分析中也不例外。固体或液体荧光法测定痕量铀,传统光源已普遍为激光所替代。郑企克等^[15]在我国首先采用激光诱导荧光法测定超微量铀。光纤的应用可以使激光荧光法对铀实现遥测,这在核工业中有重要意义,秦启宗曾对我国学者的贡献作过综述^[16];郑伟杰等^[17]、何阿弟等^[18]在这方面做了出色的工作。唐延吉等^[19]将光纤-电导传感器用于即时在线同时分析铀和硝酸。他们还建立了一种非常规的荧光络合滴定法^[20]测定多种锕系元素,工作有创新性。徐永源等^[21]应用激光-时间分

辨荧光法测定 U_3O_8 中的痕量硼,工作很有特色。

铈和钷的分析工作比起铀、钍要少得多。孙文豪^[22]对乏元件溶解液中铈和钷的分析作了评述。他推荐控制电位库仑法,并用这个方法测定了乏元件溶解液中的钷含量^[23],得到了满意的结果。为了乏元件后处理流程研究的需要,近年来开展了一些铈、钷价态分析工作^[24,25],使后处理研究获得了更多的信息。

近年来发展迅速的ICP-AES法,由于灵敏度高并可同时进行多元素测定,在铈、钷的杂质分析中发挥了重要作用^[26]。

3 裂变产物分析

裂变产物核素中大部分可以用直接 γ 能谱法测量,而不需经过放化分离。因此,单个裂变核素的放化分析工作近年来很少有报道。郭景儒^[27]从方法学角度综述了裂变产物分析的进展。

从裂变产物中发现短寿命丰中子新核素的诱人前景促进了快速放化分离技术的发展。李学良^[28]和茅云等^[29]撰写了介绍快化分离技术的文章。兰州近代物理所已建起一套自动快化分离装置,实验工作也已起步。另外,有人从裂变产物中快速分离了 $12.6s$ ^{110}Ru 、 $11s$ ^{111}Rh ^[30]和 $2.4min$ ^{114}Pd ^[31],但是这些工作的水平尚不能适应发现新核素的要求。

稀土核素在裂变产物中占有重要地位。在能耗和裂变产额测量工作中稀土核素的离子交换分离是不可少的步骤。以 α -HIBA为淋洗剂的梯度淋洗加压阳离子交换的方法^[32,33],其分离纯度和收率都是令人满意的。

对于 ^{89}Sr 、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 这些纯 β 核素的分析仍沿用放化分离- β 计数的方法。应用新试剂和新方法分离放射性锶的工作^[34,35]是对经典的发烟硝酸沉淀法的改进。此外 ^{99}Tc 的分析也有文献报道^[36]。

4 活化分析

作为微量乃至常量元素分析方法之一的活化分析法在我国已有近35年的发展历史。自1978年以来,每3年举行一次全国性的活化分析会议,其高潮是以1990年在北京举行的“国际活化分析及其应用会议”为标志,这是第一次在我国,也是在亚洲举行的大型国际活化分析会议。

田伟之^[37]已系统且详尽地总结了我国活化分析的发展历史、主要成果和现代动向,并展望了未来,共收集了我国活化分析工作者的470篇论文。柴之芳和马建国^[38,39]自1988年起,每两年为《分析试验室》刊物撰写一篇关于我国活化分析的评述文章,共列入了420篇论文。

自1982年以来的这10年中,我国在活化分析方法学上的最重要进展应属中国原子能科学研究所的微型反应堆^[40],该堆特别适用于短寿命核素和生物、液体样品的活化分析。在方法学方面的其它重要成果有:田伟之^[41]的全面参量化,马建国等^[42]的活化分析专家系统,宋全勋^[43]的缓发中子测铀系统等。利用 ^{252}Cf 中子源的瞬发 γ 射线中子活化分析进行工业过程控制^[44],检测煤的发热量^[45],利用体内中子活化分析进行活体动物全氮量的测定^[46],用快中子活化分析探测塑性爆炸物^[47],可活化示踪法在生物医学^[48]和泥沙运动^[49]研

究中的应用,地气法找矿^[50]等新方法大多具有较高的经济价值,有的可能最终形成有价值的商品。

放射化学分离在活化分析中主要集中在铂族元素^[51,52]、稀土元素和重金属^[53]等方面。柴之芳等^[54]利用化学预处理结合中子活化分析研究了铀的赋存状态。

与国际活化分析发展趋势相似,我国活化分析的大量工作是将其应用于环境、生物、地学、宇宙学、材料、工业和考古等领域,对于边缘交叉学科的发展起了重要推动作用。其中重要的应用成果是地质界限样品中铀异常的寻找^[55]。

5 环境及生物材料的放射分析

测定环境及生物材料中的放射性元素(或核素)时,遇到的困难是基体量大、成分复杂及待测物质浓度低。因此不少学者^[56-58]对样品的预处理及浓集方法进行了研究改进。

裂变产物⁹⁰Sr、¹³⁷Cs以及Th、U、Pu、Am等锕系元素的分析继续受到重视,发表的文章较多,尤其是切尔诺贝利核事故后环境样品分析的工作更多,受篇幅限制不能详述。应当提出的是俞誉福等^[59]论述了环境和生物材料中低水平铀测定的最新进展。他们的通过萃取闪烁剂萃取后用超低本底液闪烁计数器测定超铀核素的建议很有价值。

近年来室内氡的危害已普遍为人们所重视,因此和国外情况相似,国内也开展了许多测量空气中氡的研究工作。其中双滤膜法^[60,61]研究得最多,也最深入。林莲卿^[62]详细介绍和比较了测量空气中²²²Rn的各种技术。

环境和生物样品分析的困难性常使分析结果误差增大和实验室间结果的可比性差。为解决这个问题,近年来开展了一些国内和国际实验室间的比对工作^[63-65],收到了很好的效果。国际比对的结果显示,我国分析工作的水平是相当高的。例如,由国际放射性参考中心(IRC)组织的共有13个国家24个实验室参加的测定河泥样品中放射性核素含量的比对工作中^[63],只有包括我国卫生部工业卫生实验所在内的两家数据误差小于10%。

6 燃耗测量与质谱分析

为了反应堆的安全运行和核燃料的充分利用,必须对元件的燃耗进行准确测量。这是一个实验环节多、精度要求高、放射性剂量大的工作。这些年来,我国学者应用燃耗监测体法^[66-68]和重同位素比值法^[69,70]对生产堆、动力堆、高通量堆元件以及秦山核电站考验元件的燃耗进行了测量,精度达到了国外同类工作的先进水平。

同位素稀释质谱分析是燃耗测量中最主要的分析方法。除此之外,质谱分析在其它方面也有广泛应用^[71],李思林^[72]还对质谱分析中应用的树脂珠技术作了介绍。

7 标准参考物质

在实际分析中,用标准参考物质代替化学标准的趋势在继续增长。除国际上现有的国际原子能机构^[73]、美国国家标准和技术研究所^[74]、欧洲共同体^[75]等标准参考物质主要研制组织外,我国国家技术监督局也出版了标准参考物质手册^[76]。我国的标准参考物质发展极为迅速,现已有近80种一级标准参考物质和40余种二级标准参考物质,可供生物、环境、地学、考古、材料等样品中微量元素的分析及质量监控之用。文献[37-39]详细介绍了我国放

射分析化学工作者在标准参考物质制备、定值、均匀度检验、国际比对和应用等方面的成果。成源棣等^[77]制备了国际上少有的人发标准参考物质。彭立新等^[78]考察了表征标准参考物质均匀性的取样常数,随后提出了离析常数,籍此研究了国际原子能机构的海洋沉积物参考物质SD-M/TM的均匀度。最近,柴之芳^[79]出席了第5届国际生物和环境参考物质会议,交流了标准参考物质的现状及未来的发展趋势。

标准参考物质的现代动向是:1)制备更多类型的标准参考物质,以满足日益增长的不同基体中痕量元素分析的需求;2)利用取样参数等参量研究标准参考物质在不同取样量(尤其是取样量小)时的均匀度;3)为适应微区分析的需要,应大力加强微区分析用标准参考物质的制备和鉴定;4)研制待测元素含量为 $\mu\text{g/kg}$ 水平的第二代标准参考物质;5)研制可测定元素赋存状态的第三代标准参考物质;6)开展称为第四代标准参考物质的标本库(重点是环境和生物标本)的研究。

8 核仪器分析

带有微机多道系统的Ge(Li)或HPGe γ 谱仪在我国已相当普及。应用 γ 谱仪测量放射性核素的含量已成了常规工作。近期研究工作集中在软件方面,如计算机解谱程序^[80]和谱仪的探测效率刻度研究^[81]。为了提高Ge γ 谱仪的峰康比和降低本底,宋绍仪等^[82]、苏琼等^[83]研制了反康普顿Ge γ 谱仪,性能相当好。

近年来液体闪烁测量在我国发展迅速,全国的液闪测量装置已超过1500台^[84]。江丕栋^[85]对我国的液闪探测技术作了评述。液闪测量 ^3H 、 ^{14}C 等低能 β 核素有着最佳效果,得到普遍应用。最近开展了液闪测量 ^3H 、 ^{14}C 活度的首次全国比对^[84],有28个实验室参加,比对结果良好。由于制源方便及没有自吸收影响,文献中应用液闪测量 α 核素的工作有增多的趋势^[86]。杨大助等^[87]利用现代液闪谱仪的脉冲形状分析功能实现了同时测量 α 和 β 核素,大大方便了实际应用。将萃取分离和液闪制源合并成一步操作的萃取液闪计数法^[88]是液闪测量的新发展。这种技术的优越性吸引了众多的国内研究者,研究工作十分活跃^[89-91]。

α 谱仪的研制和测量方面也取得了进展。刘玉莲等^[92]研制了适合低水平环境样品测量的平行板屏栅电离室。李树棠等^[93]配合这台谱仪建立了大面积 α 能谱源的制备方法,成功地测量了水中的 α 核素。

9 其 他

在同步辐射荧光分析的最新进展方面,钱琴芳等^[94]利用我国新建立的同步辐射光源(比常规光源强万倍以上)对头发的微量元素进行分析,灵敏度有极大提高,并可进行微区分析。另外,陈远盘^[95]介绍了同步辐射在分析化学中的应用。

我国参加不扩散核武器条约后,核安全保障方面的工作极需开展。朱荣保^[96]论述了核安全保障所需的非破坏分析工作的概况,有关的实验研究工作业已起步。

参 考 文 献

- 1 Ehmann W D, Robertson J D, Yates S W. Anal Chem, 1990; 62(12):50R
- 2 柴之芳. 活化分析基础. 北京:原子能出版社, 1982:
- 3 董灵英. 铀的分析化学. 北京:原子能出版社, 1982:

- 4 毕木天. 示踪分析法. 北京:原子能出版社, 1984:
- 5 郭景儒, 黄浩新. 裂变产物分析. 北京:原子能出版社, 1985:
- 6 杨守礼, 江丕栋, 林汉. 液体闪烁测量技术的进展和应用. 北京:科学出版社, 1987:
- 7 季欧, 李玉桂. 质谱分析法. 北京:原子能出版社, 1988:
- 8 罗文宗, 陈连仲. 放射化学分析. 北京:科学出版社, 1988:
- 9 庞巨丰. γ 能谱数据分析. 西安:陕西科学技术出版社, 1990:
- 10 罗文宗, 张文青. 铀的分析化学. 北京:原子能出版社, 1991:
- 11 孙嘉彦. 原子能科学技术, 1985; 19(4):509
- 12 彭昌海. 铀矿地质, 1990; 6(3):116
- 13 揭念琴, 吴玉国. 核化学与放射化学, 1991; 13(1):62
- 14 吕耀忠, 刘长松, 郭建林, 等. 分析化学, 1987; 15(1):41
- 15 Zheng Qike, Wang Zhilin, *et al.* IEEE, Trans Quan Electron, 1986; QE22:988
- 16 秦启宗. 核科学与工程, 1990; 10(4):362
- 17 Jia Weijie, He A'di, Qin Qizong, *et al.* J Radioanal Nucl Chem, 1986; 108(1):33
- 18 何阿弟, 郑伟杰, 秦启宗, 等. 核化学与放射化学, 1990; 12(4):244
- 19 唐延吉, 胡少文, 曹德声, 等. 中国原子能科学研究院年报, 北京:科学出版社, 1990:142
- 20 唐延吉, 曹德声. 核化学与放射化学, 1988; 10(1):62
- 21 徐永源, 王玉龙, 汪勤. 化学学报, 1990; 48(2):138
- 22 孙文豪. 核动力工程, 1984; 5(6):25
- 23 孙文豪, 陈福崇. 核动力工程, 1986; 7(5):78
- 24 陈云东, 卢百铿, 付丽春, 等. 原子能科学技术, 1984; 18(3):267
- 25 林漳基, 谈炳美. 核化学与放射化学, 1990; 12(2):85
- 26 关景素, 石有卿, 高炳华, 等. 原子能科学技术, 1991; 25(6):8
- 27 郭景儒. 核化学与放射化学, 1991; 13(3):136
- 28 李学良. 原子能科学技术, 1987; 21(1):114
- 29 茅云, 毛家骏. 核技术, 1983; (6):1
- 30 茅云, Trautmann N, Skarnemark G. 核科学与工程, 1985; (4):324
- 31 余润兰, 李学良, 崔安智, 等. 中国核科技报告, CNIC-00524, 北京:原子能出版社, 1991:
- 32 Li Maoliang, Li Yongxiang, Feng Jingyi. J Radioanal Nucl Chem, 1988; 123(2):613
- 33 Yan Shuheng, Lin Fa, Zhang Hongdi, *et al.* J Radioanal Nucl Chem, 1988; 124(1):187
- 34 陈炳坤, 徐剑英. 核化学与放射化学, 1987; 9(1):38
- 35 杨惠钟. 核化学与放射化学, 1984; 6(3):186
- 36 朱国辉. 原子能科学技术, 1989; 23(4):45
- 37 Tian Weizhi. J Radioanal Nucl Chem, 1991; 151(1):7
- 38 柴之芳, 马建国. 分析实验室, 1989; 8(4):52
- 39 马建国, 柴之芳. 分析实验室, 1991; 10(4):160
- 40 周永茂. 原子能研究所年报, 北京:原子能出版社, 1983:49
- 41 Tian Weizhi. J Radioanal Nucl Chem, 1987; 111(2):449
- 42 Ma Jianguo, Sun Jianguo. Abstr Int Conf Activ Anal Appli, Beijing: 1990:126

- 43 宋全勋. 核技术, 1987; 10(10):35
- 44 刘雨人. 核技术, 1988; 11(12):9
- 45 何桂荣, 金泽渊, 青一平. 核技术, 1990; 13(9):558
- 46 Wang Haiying, Waana C M. Nucl Sci Tech, 1991; 2(3):172
- 47 Ye Zongyuan, Li Yubing, Ding Shengyao, *et al.* Abstr Int Conf Activ Anal Appli, Beijing: 1990:281
- 48 张维成. 核技术, 1989; 12(11):633
- 49 马建国, 柴之芳, 毛雪瑛, 等. 核技术, 1990; 13(10):612
- 50 Tong Chunhan, Li Juchu, Liang Xingzhong, *et al.* Nucl Sci Tech, 1991; 2(2):116
- 51 Chai Zhifang, Ma Shulan, Mao Xueying, *et al.* J Radioanal Nucl Chem, 1987; 114(2):293
- 52 金立云, 李云, 杨敏. 原子能科学技术, 1987; 21(1):64
- 53 Wang Yinsong, Zhuang Guisun, Tan Mingguang, *et al.* J Radioanal Nucl Chem, 1991; 151(2):301
- 54 柴之芳, 孔屏, 毛雪瑛, 等. 中国科学B辑, 1991; (3):307
- 55 柴之芳. 天地生综合研究进展, 北京: 中国科学技术出版社, 1989:68
- 56 徐红, 韦继管, 张聚敬. 核技术, 1989; 12(5):298
- 57 李民权. 衡阳工学院院报, 1989; 3(1):61
- 58 Xue Z L, Wang Y X. J Radioanal Nucl Chem, 1987; 119(6):425
- 59 Yu Yufu, Salbu B, Bjørnstad H E. J Radioanal Nucl Chem, 1991; 148(1):163
- 60 Tian Deyuan. J Radioanal Nucl Chem, 1991; 154(1):5
- 61 叶际达, 孙性善. 辐射防护, 1989; 9(5):384
- 62 林莲卿. 核电子学与探测技术, 1989; 9(5):299
- 63 李允兴. 中华放射医学与防护杂志, 1987; 7(5):354
- 64 黄治俭, 沙连茂, 李源新, 等. 辐射防护, 1989; 9(4):248
- 65 陈进堂. 辐射防护, 1989; 9(4):279
- 66 林灿生, 朱国辉, 平佩贞. 核化学与放射化学, 1983; 5(3):233
- 67 朱荣保, 王时举, 杨留成, 等. 核科学与工程, 1983; 3(4):330
- 68 廖祖民, 张春华. 核动力与工程, 1988; 9(3):70
- 69 廖祖民. 核动力与工程, 1989; 10(2):65
- 70 邓中国, 赵墨田, 高淑琴, 等. 原子能科学技术, 1989; 23(1):44
- 71 黄达峰. 铀矿冶, 1986; 5(4):29
- 72 李思林. 同位素, 1989; 2(1):20
- 73 Toro E C, IAEA/RL/128 (Rev.1), 1992
- 74 NIST Reference Materials Catalog, NIST Spec Publ 260
- 75 Commission of European Community. Community Bureau of Reference. BCR Reference Materials, 1992:
- 76 国家技术监督局. 中国标准参考物质目录, 1991:
- 77 Cheng Yuandi, Wang Xuepeng, Qian Yin'e, *et al.* Abstr Int Conf Activ Anal Appli, Beijing: 1990:29
- 78 Peng Lixin, Tian Weizhi. Nucl Sci Tech, 1992; 3(1):8
- 79 Chai Zhifang. Abstracts of BERM-5, Aachen, 1992:10
- 80 王里玉. 原子能科学技术, 1987; 21(3):263

- 81 瞿盛庭. 核动力与工程, 1990; 11(4):65
- 82 宋绍仪, 李瑞香, 刘新华, 等. 辐射防护, 1988; 8(1):31
- 83 苏京, 钟志 桃, 高亚民, 等. 核电子学与探测技术, 1988; 8(5):257
- 84 吴学周. 核电子学与探测技术, 1991; 11(2):117
- 85 江丕栋. 核电子学与探测技术, 1990; 10(5):315
- 86 范元发, 蒋法顺, 赵燕菊. 原子能科学技术, 1985; 19(3):320
- 87 Yang Dazhu, Zhu Yongjun, Mobius S, *et al.* J Radioanal Nucl Chem, 1990; 144(1):63
- 88 McDowell W J, Farrar D T, Billings M R. Talanta, 1974; 21:1231
- 89 郭魁生, 张怀欣, 姚婉元, 等. 原子能科学技术, 1986; 20(3):332
- 90 庄永能, 梁俊福, 王守忠. 核化学与放射化学, 1989; 11(1):56
- 91 Yang Dazhu, Zhu Yongjun, Mobius S. J Radioanal Nucl Chem, 1991; 147(1):177
- 92 刘玉莲, 杨大亭. 辐射防护, 1988; 8(3):173
- 93 李树棠, 杨大亭, 刘玉莲, 等. 核化学与放射化学, 1989; 11(3):149
- 94 钱琴芳, 巢志瑜, 吴应荣, 等. 核技术, 1991; 14(8):493
- 95 陈远盘. 分析化学, 1990; 18(10):974
- 96 朱荣保. 核化学与放射化学, 1990; 12(2):72

Progress of radioanalytical chemistry in China

Guo Jingru

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

Chai Zhifang

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract

During the past decade, China has made notable progress in all areas of radioanalytical chemistry. The progress in methodology and typical applications are reviewed in this article.

Key words Radioanalytical chemistry, Progress, China