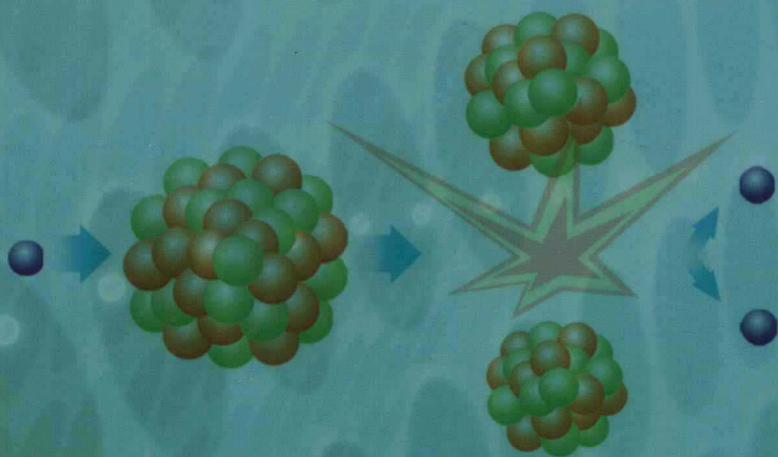


中核四〇四有限公司技术人员培训丛书

放射化学基础

丛书主编 王俊峰
编 著 焦荣洲
审 校 马栩泉
王祥云



中核四〇四有限公司技术人员培训丛书

放射化学基础

丛书主编	王俊峰
编 著	焦荣洲
审 校	马栩泉
	王祥云

原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

放射化学基础/焦荣洲编著. —北京:原子能出版社, 2010. 3

ISBN 978-7-5022-4823-9

I. 放… II. 焦… III. 放射化学 IV. O615

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 033641 号

放射化学基础

总 编 辑 杨树录

责任编辑 卫广刚

责任校对 徐淑惠

责任印刷 丁怀兰 潘玉玲

印 刷 保定市中画美凯印刷有限公司

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

经 销 全国新华书店

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 17.5 字 数 500 千字

版 次 2010 年 4 月第 1 版 2010 年 4 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 7-5022-4823-9 定 价 70.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

E-mail: atomep123@126.com

发行电话: 010-68452845

版权所有 侵权必究

总 序

中核四〇四有限公司,是根据国家发展战略核武器的需要,于 1958 年经中央批准建设的我国规模最大、建设最早、体系最完整的核工业生产科研基地,特大型核工业联合企业。创建 50 年来,四〇四人扎根戈壁荒漠,艰苦创业,团结奉献,保证了国家核科研生产的需要,保持了核设施安全及核基地的稳定,为我国战略核武器的研制,特别是“两弹一艇”的研制做出了重要的历史性贡献,实现了我国核武器从无到有的历史性突破,在我国核工业发展史上发挥了不可替代的重要作用,立下了不朽的功勋,创造了辉煌的业绩。

根据国家的统一部署,公司将继续承担核科研生产,铀转化,后处理,核设施退役和放射性废物治理等重要生产科研任务,在我国核工业体系中占有不可替代的重要地位。面对国防建设和核工业发展的新形势,公司迎来了创新发展的重要机遇。

为将公司建成科研、生产、人才、实验基地,全面实现“主体精干,机制灵活,技术先进,设施良好,科研生产一体化,满足国防建设需要,适应市场经济要求的新型核基地”的奋斗目标,迫切需要进一步提高科技工作者的科技理论水平和业务能力。

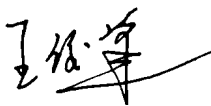
为对技术人员进行系统的理论培训,使其职业能力得以发展。公司组织公司内外专家编写了一套《中核四〇四有限公司技术人员培训丛书》,该套丛书涉及面广、内容丰富、重点突出,相信会对进一步提高

科技工作者的科技水平和业务能力,推动核科技事业的发展,具有重要的作用。

在丛书出版之际,我谨代表中核四〇四有限公司及丛书编委会,对为丛书编辑、出版工作付出辛勤努力的有关部门和个人致以深深的谢意!

丛书主编

中核四〇四有限公司总经理



2010年3月

序

本书是为已在核能领域工作的非核化工和放射化学专业毕业的工作人员编写的。内容力求简明扼要,重点是有关的基本概念、必要的计算公式和重要的放射元素的分离过程,使读者可对核领域相关核化学和放射化学知识有个概念的了解,为进一步深入学习打下基础。

对本书的出版,中核四〇四有限公司特别是四〇四核信息中心的同事们给予了鼎力支持。当然还有审校者马栩泉、王祥云两位教授以及编辑们的辛勤工作,在此对他们表示衷心的感谢。

由于编者的水平有限,书中内容会有缺点、错误,敬请读者批评指正。

编者
2010年1月

目 录

第 1 章 前言	(1)
1.1 放射化学发展简史	(1)
1.2 我国对核能的需求	(3)
1.3 放射化学基础的主要内容	(4)
1.4 放射性物质的特点及分离方法简介	(6)
第 2 章 原子核	(10)
2.1 核素的稳定性	(11)
2.2 原子核的性质	(12)
2.3 原子核质量和质量亏损	(15)
2.4 壳层模型和液滴模型	(18)
2.5 核的角动量、宇称、磁矩、电极矩	(21)
2.6 核力	(23)
2.7 基本粒子和夸克模型	(24)
第 3 章 放射性	(26)
3.1 放射性衰变规律	(27)
3.2 放射性衰变的计算实例	(33)
3.3 放射性衰变的类型	(34)
3.4 同位素表和核素图	(49)
3.5 放射性元素	(57)
第 4 章 核反应	(61)
4.1 核反应	(61)
4.2 核反应截面	(63)

4.3	中子引起的核反应	(64)
4.4	核裂变	(64)
4.5	核裂变的能量平衡	(66)
4.6	核反应产额计算实例	(66)
第 5 章	核能的生产与利用	(70)
5.1	开发核能的必要性	(70)
5.2	获得核能的途径	(71)
5.3	聚变能及其利用	(73)
5.4	核裂变能	(76)
5.5	反应堆中的中子平衡	(77)
5.6	反应堆的构造	(79)
5.7	热中子反应堆类型	(81)
5.8	转化过程和增殖过程	(83)
5.9	燃耗的定义及计算	(85)
5.10	我国在建的先进反应堆	(86)
5.11	核能发展的前景	(91)
第 6 章	铜系元素、镧系元素的核外电子排布及化学性质	(93)
6.1	概述	(93)
6.2	镧系元素、铜系元素的核外电子排布与化学性质的关系	(93)
6.3	镧系元素的化学性质及用途	(99)
6.4	铜系元素的络合	(103)
6.5	铜系元素的水解	(105)
6.6	铜系元素的氧化还原	(106)
第 7 章	溶剂萃取的基础知识	(110)
7.1	基本概念	(111)
7.2	萃取分离技术的基本知识	(113)
7.3	连续逆流萃取公式的应用	(117)
7.4	萃取机理	(118)

第 8 章 离子交换技术的基础知识	(131)
8.1 离子交换树脂概述	(132)
8.2 离子交换树脂的物理和化学性质	(134)
8.3 分配系数、选择性系数和分离系数	(135)
8.4 离子交换平衡及交换动力学	(136)
8.5 离子交换色层的基本原理	(139)
8.6 萃取色层分离简介	(150)
第 9 章 压水堆的一些化学问题	(155)
9.1 反应堆后备反应性和化学补偿控制	(155)
9.2 水在反应堆中的作用	(156)
9.3 冷却剂质量和反应堆结构材料的腐蚀	(156)
9.4 冷却剂的循环净化系统	(158)
9.5 冷却剂辐射化学的简要讨论	(159)
第 10 章 核燃料循环化学	(165)
10.1 前端:铀的生产	(165)
10.2 后端:核燃料后处理	(168)
10.3 废物的处理与处置	(181)
10.4 锕系元素萃取分离流程	(184)
10.5 镅与镧系元素萃取分离流程	(192)
10.6 乏燃料元件几种处理与处置方案的比较	(197)
第 11 章 同位素的应用	(199)
11.1 从天然产物和铀裂变产物中提取放射性核素	(199)
11.2 反应堆生产放射性核素	(200)
11.3 加速器生产放射性核素	(203)
11.4 重要的放射性核素的生产	(204)
11.5 钷的同位素	(207)
11.6 认识核弹	(208)
11.7 放射性核素在化学中的应用	(211)
11.8 核素发生器	(214)
11.9 放射性核素在医学中的应用	(216)

11.10 放射性核素在工业上的应用	(220)
第 12 章 辐射防护	(226)
12.1 辐射防护中常用公式及单位	(226)
12.2 射线与物质的相互作用	(233)
12.3 放射性对人体的影响与危害	(236)
12.4 放射性物质的防护监测	(241)
12.5 有关辐射防护的计算	(245)
参考文献	(257)
附录 常用技术术语	(258)

第 1 章 前 言

本章重点:放射性;放射性物质的发现和认识;放射性物质的特点;放射性物质纯度的计算。

1.1 放射化学发展简史

放射化学是 20 世纪初出现的一门学科。100 多年来,随着科学的进步和生产的发展,已成为涉及核能领域的一门重要独立的学科,在国民经济各个领域发挥了重要作用。

放射性的发现来自于一系列多少带有一些偶然性的事件。

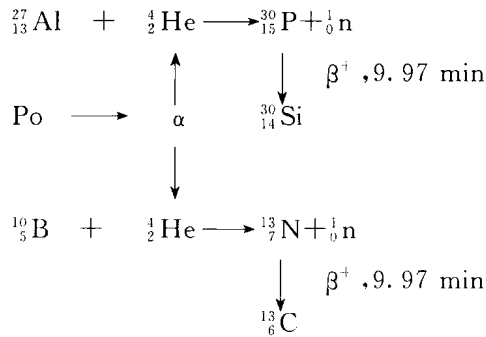
1895 年,伦琴在研究高真空放电管时发现了 X 射线,这种射线在玻璃壁和其他一些材料中会产生荧光。

1896 年,贝可勒尔在进一步探索 X 射线和荧光现象之间的联系中,发现了铀的化合物在完全无光的条件下仍具有感光效应,还能使验电器放电,进而发现铀的化合物具有放射性。

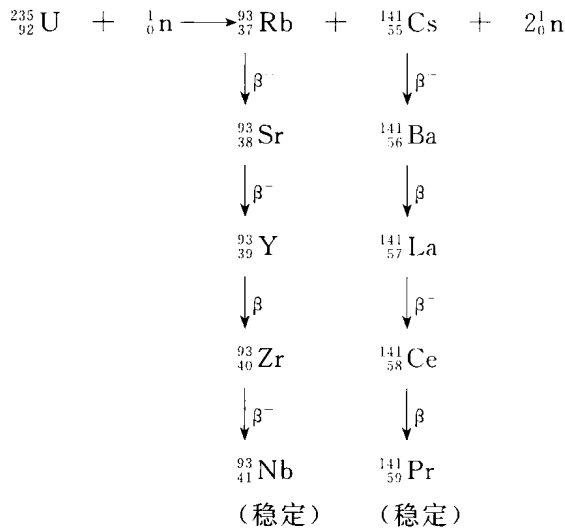
1898 年,居里夫妇用化学法分离天然铀矿石,将沥青铀矿的盐酸浸取液进行硫化物沉淀,对其进行分步分离。在整个分离过程中,用一台静电计跟踪每一步分离后的放射性行踪,从而发现了放射性比铀高 400 倍的新元素,命名为钋(Polonium),以纪念居里夫人的祖国波兰。他们的研究方法是将经典的化学分离法与放射性测量技术相结合,这种方法至今仍被广泛采用。居里夫妇还用上述放射化学研究方法从沥青铀矿中分离出来的钡组分中提取并发现了镭,对钡和镭的氯化物反复进行分步结晶,镭盐较多地保留在母液中,从而实现钡与镭的分离。

1902 年,居里夫人从近两吨沥青铀矿中分离出 100 mg 氯化镭,占原始物的 0.5×10^{-7} ,并用光谱法进行了鉴定,工作量巨大、精细、繁重。他们还测定了浓缩试样的热效应,每克镭每小时放出 418 J 的热量。存在如此巨大能量促使公众对镭和放射性产生了浓厚兴趣。

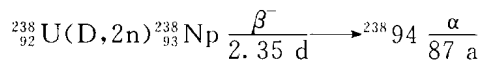
1934 年,居里夫人的女儿伊伦娜·约里奥居里和她的丈夫弗雷德里克·约里奥居里发现用钋的 α 射线轰击硼和铝,可使其成为放射性物质,第一次获得了人工放射性核素,为人工制造各种元素的放射性核素开拓了宽广的道路。



1939年,哈恩等用放射化学方法仔细研究了铀经中子辐照后的产物,原以为生成的是“超铀元素”,实际是周期表中的 Sr、La、Ba 等,发现铀核经中子辐照发生了核裂变。



铀核裂变现象的发现使原子能科学技术进入了一个崭新的时代。1940年,西博格领导的小组在回旋加速器内实现了下述反应:



对 94 号元素进行了鉴定,它不同于铀和镎,并从天文学中的冥王星(Pluto)来命名,称为钚(Plutonium),其后很快发现 ${}^{239}\text{Pu}$ 可被热中子引发核裂变,是一种重要的核裂变材料。

1942年,在费米的领导下,美国芝加哥大学建成了第一座原子核反应堆,1945年又建立了用于生产钚的反应堆,经过复杂的分离过程可分离出用于制造核武器的钚。1945年,制成了以 ${}_{92}^{235}\text{U}$ 和 ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ 为原料的原子弹,并投掷在日本广岛和长

崎,造成了史无前例的大悲剧。

1954年,苏联建成第一座试验核电站,人类进入了和平利用原子能时代。

核燃料的生产(特别是军用可裂变材料的生产)、回收以及裂变产物的分离,放射性核素在工农业、国防和医学等领域中的广泛应用,促进了放射化学的发展,极大地丰富了其内容,使其成为一门具有独特研究内容和研究方法的新学科。

1895—1942年,发现天然放射性到建成第一座核反应堆。

1954—2003年,建成第一座核电站到世界能源的17%~20%来自核电。

2000—2050年,专家预测:天然铀的利用率由现在的1%,提高到发展第四代核反应堆后的近100%,核能成为真正可持续发展的能源。

核能作为能源具有以下特点:经济、安全、防污染、防扩散。

几点启示:

- (1) 科学发展在推动生产力的发展上起了至关重要的作用。
- (2) 科学家的创造性和辛勤工作,推动了科学的发展。
- (3) 科学家的奉献精神、严谨的科学态度是成功的关键。

1.2 我国对核能的需求

到2050年,中国将达到中等发达国家水平,需达到3个重要指标(括号内为2002年水平):

人均GDP 1万美元(963美元);人均年消耗3~4 t标准煤(1.15 t);人均发电装机容量1 kW(0.275 kW)。

到2050年,中国人口将达到16亿,要解决3方面的问题:

- (1) 能源供应:25亿 t(煤)+10亿 t(石油)(产量),45亿~50亿 t(需求);
- (2) 液态燃料:2.5亿~3.0亿 t(产量),5亿~6亿 t(需求);
- (3) 严重的环境污染:煤炭消耗占总能源消耗的比例,中国为75%(预计2050年60%~70%),世界为25%。

中国的能源资源相对短缺,人均资源贫乏。据2000年资料,中国的资源人均可开采储量与世界平均值的比较如表1.1所示。

表 1.1 中国人均资源与世界平均值的比较

	石油	天然气	煤炭
中国	2.6 t	1 074 m ³	89.8 t
占世界平均值	11%	4.3%	55%

如何解决中国能源不足与能源需求增长之间的矛盾?

(1)提高效率,节约能源,开发洁净煤技术和可再生能源。

(2)大力发展核能;我国目前核能状况和预计 2020 年达到的水平(表 1.2),与之相应核燃料循环也要大发展。

表 1.2 我国核能运行装机容量比较

年度	装机容量/万 kW	占电能/%
2008	910	1~2
2020	4 000	4

1.3 放射化学基础的主要内容

本书内容涉及放射化学和核化学。放射化学主要是研究放射性物质和核转变过程的化学。放射化学与核化学的关系是极为紧密和相互依存的。放射化学主要涉及放射性及其衰变规律,放射源,应用放射性与其他核现象来解决在基础化学、生物学、医学、地球与空间科学等领域中的化学问题。核化学主要研究核结构、核物质和核反应。核能的动力应用和非动力应用中的化学问题属于放射化学与核化学。放射化学与相应学科关系见图 1.1。

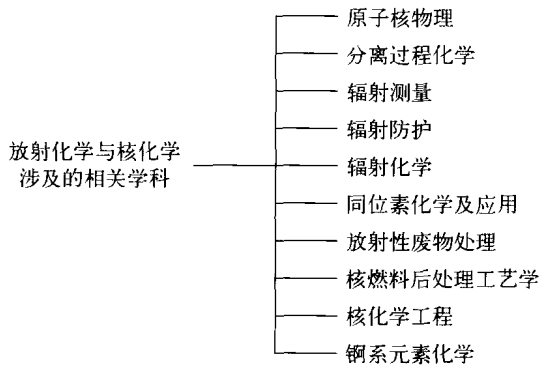


图 1.1 放射化学关系图

放射化学基础的主要内容:

- (1)核燃料循环简介。
- (2)核物理的基础知识:核素稳定性;原子核质量和核结合能。
- (3)放射性:一般概念;衰变规律;衰变类型及计算实例;核素表;核素图;衰变纲图。
- (4)核反应:核反应截面;中子核反应;核裂变及释放能量计算。
- (5)核能的生产与利用:核裂变能;聚变能;反应堆构造及类型;反应堆中的中子平衡;缓发中子及其功能;能耗的计算。
- (6)镧系元素与锕系元素的化学性质:电子壳层的填充;收缩现象;水解、络合

和氧化还原。

(7)溶剂萃取:基本概念;连续逆流萃取过程及计算;萃取机理。

(8)离子交换:基本概念;离子交换树脂的基本性能;交换平衡及动力学;离子交换色层。

(9)压水堆的一些化学问题:反应堆后备反应性的化学补偿控制;冷却剂的质量和对结构材料的腐蚀;冷却剂的净化;水的辐射化学简介。

(10)核燃料循环化学:前端:铀的生产(提取、精制、转化);后端:核燃料后处理;放射性废物的处理与处置。

(11)同位素的应用:放射性同位素的提取与生产;钷的同位素及核弹;放射性核素在化学、医学及在工业上的应用。

(12)辐射防护:基本概念及常用公式;射线与物质的相互作用;放射性物质的检测;有关辐射防护的计算。

核化学与放射化学在核燃料循环的各个环节中均起重要作用(图 1.2)。

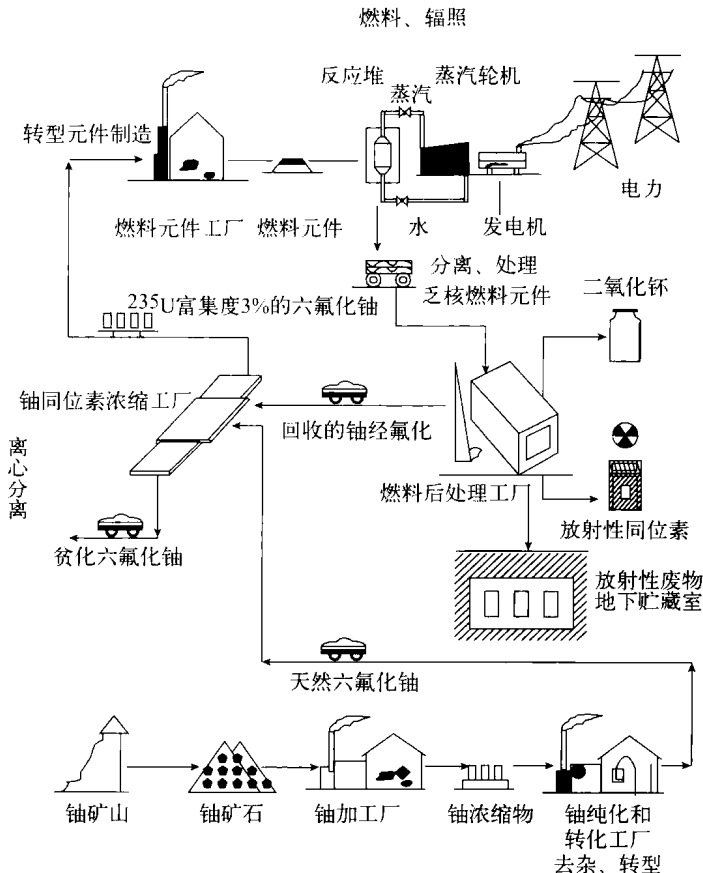


图 1.2 轻水堆核燃料循环示意图

1.4 放射性物质的特点及分离方法简介

1.4.1 放射性物质的特点

放射化学的研究对象主要是放射性物质,它有 3 个特点:

(1) 放射性

由于放射性物质放出射线,可以通过测量其放射性,研究它的性质和化学过程,其测量灵敏度远高于其他方法(表 1.3)。在纯化产品时,用于分析其中杂质,并想办法加以控制。另外可对整个化学过程进行“跟踪”研究。

放射性物质会产生辐射分解、辐射催化、辐射自氧化还原等特殊的物理化学效应,因此,操作时应注意辐射防护。

表 1.3 化学分析中的灵敏度

方法	灵敏度/g
重量法、容量法	$10^{-5} \sim 10^{-4}$
光谱法	$10^{-9} \sim 10^{-8}$
荧光法	$10^{-10} \sim 10^{-9}$
放射性测量法	$10^{-19} \sim 10^{-17}$ 可测到几个原子

(2) 不稳定性

在外界条件不变的情况下,放射性核素放出射线而转变成新的核素,其组成和总量不断变化。因此,放射性核素的纯度不能采用通常的纯度标准(表 1.4)。

表 1.4 化学纯度与放射性核素纯度的比较¹⁾

试剂	不纯物质 ¹⁾						放射性核素纯度/%	放射化学纯度/%	化学纯度/%	
	I		II		III					
放射性活度	质量/mg	放射性活度	质量/mg	放射性活度	质量/mg	放射性活度	质量/mg			
邻硝基甲苯- ¹⁴ C	对硝基甲苯- ¹⁴ C	—				—		100	50	99
1 GBq	990	1 GBq	10	—	—	—	—	91.67	90.90	90.8
	Na ₂ ¹⁴ CO ₃	NaH ¹⁴ CO ₃	Na ₂ ⁴⁵ SO ₄	—						
10 kBq	900	1 kBq	90	1 kBq	1	—	—	33.4	99.6	99.7
²³⁸ U(O ₂ (NO ₃) ₂) ₂ ²⁾	²³⁸ U ₃ O ₈	²³⁴ Th(NO ₃) ₄	²³⁴ Pa ^m (NO ₃) ₄							
12 kBq	1 655	50 Bq	5	12 kBq	10 ⁻¹¹	12 kBq	10 ⁻⁶			

1) 根据新的定义,放射性核素纯为在所研究的试剂中不存在该核素的其他化合物或氧化物。

2) ²³⁸U, ²³⁴Th, ²³⁴Pa^m 处于平衡状态。

3) 注释:

- (a) 对硝基甲苯- ^{14}C ; 放射化学不纯物, 50%; 化学不纯物, 1%。
 (b) 放射性核素不纯物 $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$, 8.33%;
 放射化学不纯物 $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$, 9.10%;
 化学不纯物 $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4 + \text{NaH}^{14}\text{CO}_3$, 9.18%。
 (c) 放射性核素不纯物 $^{231}\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + ^{231}\text{Pa}^m(\text{NO}_3)_4$, 约 67%;
 放射化学不纯物 $^{238}\text{U}_3\text{O}_8$, 0.4%;
 化学不纯物 $^{238}\text{U}_3\text{O}_8 + ^{231}\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + ^{231}\text{Pa}^m(\text{NO}_3)_4$, 0.3%。

放射性核素纯度

一种放射性核素制剂不含其他放射性核素, 称放射性核素纯度。放射性核素纯度是所需核素的放射性活度占产品总放射性活度的百分数, 只与其中放射性杂质的量有关, 与非放杂质无关。如放射性制剂 ^{89}Sr 纯度大于 98%, 表明还含有放射性杂质 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 等, 总量小于 2%。

表 1.4, 例 1 中, 放射性核素只含 ^{14}C , 故放射性核素纯度为 100%。

例 2 中, ^{14}C : $(10+1)/(10+1+1) = 91.67\%$ 。

例 3 中, ^{238}U : $(12\ 000+50)/(12\ 000+12\ 000+12\ 000+50) = 33.4\%$ 。

因放射性核素总是在不断衰变中, 所以用放射性活度单位 Bq 来计算放射性物质的纯度。

放射化学纯度

这个概念给出了放射性核素以指定化学形式存在的百分数。

表 1.4, 例 1 中, 邻硝基甲苯中的 ^{14}C 占两种存在化学形式的 50%。

例 2 中, 含 ^{14}C 的两种化合物中, 含 ^{14}C 的 $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 的放射化学纯度为: $10/(10+1) = 90.9\%$ 。

例 3 中, $^{238}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的放射化学纯度为: $12\ 000/(12\ 000+50) = 99.6\%$ 。

化学纯度

含有某放射性核素的一个化学形式在给定试剂中的百分数。

表 1.4 中, 例 2 中, $\text{Na}_2^{14}\text{CO}_3$ 的化学不纯物为 $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4 + \text{NaH}^{14}\text{CO}_3$, 所以它的化学纯度为(以化学成分的质量单位 mg 计): $900/(900+90+1) = 90.8\%$ 。

例 3 中, $^{238}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的化学纯度为: $1\ 655/(1\ 655 + 5 + 10^{-11} + 10^{-6}) = 99.7\%$ 。

(3) 低浓度和微量

放射化学所研究的对象往往属于微量化学的范畴, 如 ^{11}C (半衰期 $T_{1/2} = 20.38$ 月)的放射活度为 10 Bq 时, 质量仅为 $3.2 \times 10^{-19}\text{g}$, 微量物质具有一些不同于常量物质的性质和行为, 如易形成放射性胶体等。

1.4.2 放射性核素的物理化学行为和状态

(1) 放射性核素的吸附现象