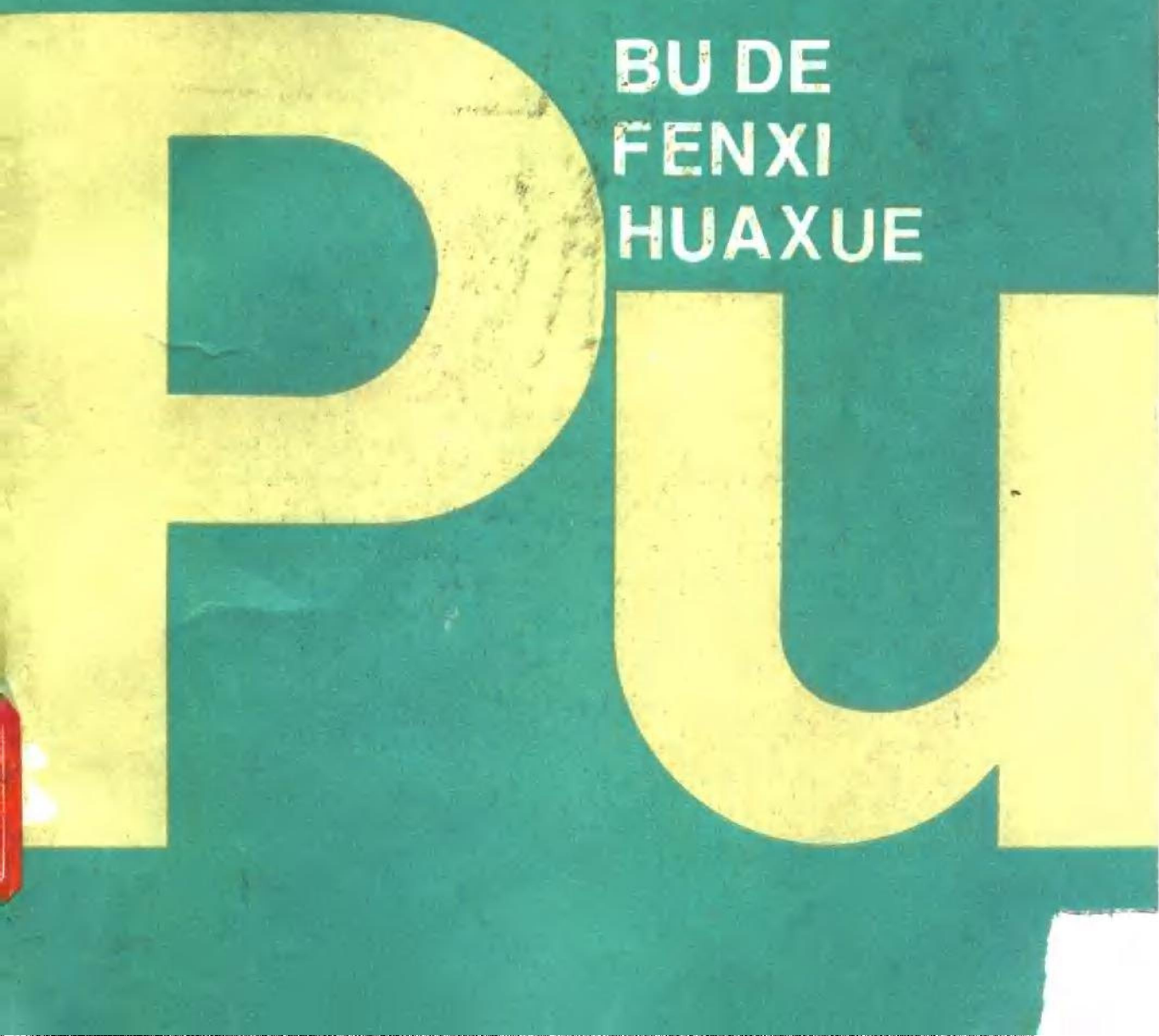


原子能出版社

铀的分析化学

罗文宗 张文青 主编

BU DE
FENXI
HUAXUE



钪的分析化学

罗文宗 主 编
张文青

原子能出版社

前 言

钚是一种人造放射性元素。 ^{239}Pu 作为主要核燃料之一，可用于制造核武器材料。 ^{238}Pu 可用于制造空间能源及心脏起搏器。铀核燃料经过中子辐照并衰变后即能产生 ^{239}Pu 。

我国从60年代初期就开展了钚的分析工作，围绕着反应堆运行、辐照核燃料后处理，对钚的分析方法进行了研究。为配合核燃料后处理工厂的生产，开展了钚生产过程中的控制分析和产品分析，以及核物料衡算分析，不但要求分析物料中的钚含量和杂质含量，而且还要求测定钚同位素组成。为了监测核试验、核电站及其它的核设施对环境的污染，开展了环境样品和生物样品中钚含量的分析。核燃料后处理工厂生产物料放射性强，毒性大。为了保证工作人员健康、安全，提高工作效率，开展研究了用于控制分析的流线分析。为了提高质量控制和产品检验的准确度水平，研究了钚标准物质的制备及定值。

本书共分十六章。第一章至第五章介绍了有关钚同位素、钚元素及其化合物的特性、基本知识和基本实验技术。基本实验技术包括二氧化钚的溶解，各种价态钚的制备以及钚的分离方法。钚的分离方法包括溶剂萃取法，离子交换法，萃取色谱法和沉淀法等。

第六章至第九章介绍了属于经典的化学分析方法，重量分析法和容量分析法是经典的分析方法，是准确定量分析方法的基础。分光光度分析法灵敏度较高，可用来鉴别和测定钚的络合物。电化学分析法实际上就是电量测量与重量分析或容量分析相结合的方法，例如库仑滴定法，它主要用于钚的精密测定。

第十、十一章和第十六章介绍了放射性分析法、X射线谱分析法和流线分析。 α 计数法或 α 能谱法是用来测定钚的 α 放射性。X射线谱分析法是通过测量X射线或X能谱来测定钚含量。在上述两种方法的基础上建立起来的流线分析技术，可用于钚生产过程中的控制分析。

第十二章至第十五章介绍了质谱分析、环境样品和生物样品中钚的分析、含钚标准物质和钚制品中的杂质分析。质谱分析用于准确测定钚的同位素组成。环境样品和生物样品中钚分析的特点是：在样品钚含量极低的情况下，样品要经过预分离和浓集，再测量低水平放射性。经过多年的努力，我国已成功地研制了四水硫酸钚标准物质（包括钚含量和钚同位素组成两种标准物质）。对钚产品中的杂质元素分析，采用了光谱分析、火花源质谱分析等方法，很好地满足了钚产品核纯分析的要求。

随着我国生产堆燃料后处理厂多年运行经验的积累，以及动力堆乏燃料后处理研究工作的开展，各种与钚及其产品有关的分析技术和方法更趋完善。本书的作者都是多年从事钚的分析化学工作的，他们积累了十分宝贵的分析工作经验，这些都在他们所撰写的章节中反映出来，使得本书在理论上和实际应用上都具有重要的参考价值。

编 者

1989年4月

目 录

前言

第一章 概论	(1)
一、钚的发现	(1)
二、钚的同位素及其性质	(1)
三、钚在自然界的存在	(4)
四、钚在周期表中的位置	(5)
五、钚的毒性	(8)
六、处理钚的实验室技术	(11)
参考文献	(12)
第二章 钚的化学分析特性与主要络合物	(13)
一、金属钚	(13)
(一)金属钚的物理性质	(13)
(二)金属钚的化学性质	(14)
二、钚原子和离子的半径	(14)
三、水溶液中钚离子的化学行为	(15)
(一)钚在溶液中的价态	(15)
(二)钚的吸收光谱	(16)
(三)钚离子对的氧化还原电位	(19)
(四)钚溶液中Pu(III)、Pu(IV)、Pu(V)和Pu(VI)之间的平衡	(21)
(五)钚的水解	(24)
(六)钚的氧化还原反应	(31)
(七)钚溶液中的辐射效应	(35)
四、钚的络(配)合物化学	(37)
(一)Pu(III)的络合物	(39)
(二)Pu(IV)的络合物	(40)
(三)Pu(V)的络合物	(44)
(四)Pu(VI)的络合物	(45)
参考文献	(46)
第三章 钚的分离方法	(50)
一、钚的萃取分离	(50)
(一)引言	(50)
(二)中性磷类萃取剂	(51)
1.磷酸三丁酯(TBP)	(53)
2.三辛基氧磷(TOPO)	(57)
(三)酸性磷类萃取剂	(57)
(四)螯合萃取剂	(61)
1.噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)	(61)
2. 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡啶啉-5(PMBP)	(65)
3.N-苯甲酰-N-苯胺(BPHA)	(66)

(五)胺类萃取剂	(68)
(六)协同萃取剂	(72)
(七)其它萃取剂	(73)
二、铀的离子交换分离	(76)
(一)引言	(76)
(二)离子交换树脂的基本性质	(83)
(三)离子交换分离的基本概念	(83)
(四)离子交换法在铀的分析化学中的应用	(85)
1. 铀的阳离子交换分离	(85)
2. 铀的阴离子交换分离	(86)
3. 螯合型树脂分离	(88)
4. 非水溶液中铀的离子交换分离	(89)
5. 双柱离子交换分离技术	(89)
6. 单颗树脂珠分析技术	(90)
7. 无机离子交换分离	(90)
三、铀的萃取色谱分离	(91)
(一)引言	(91)
(二)萃取色谱法的分离原理	(92)
(三)萃取色谱法的实验操作技术	(94)
1. 支持体的选择和处理	(94)
2. 固定相的选择和涂敷	(97)
3. 流动相的选择	(99)
4. 色谱柱参数及操作方法	(99)
(四)萃取色谱法在铀的分离分析中的应用	(100)
四、铀的沉淀分离	(104)
(一)微量铀的共沉淀	(104)
(二)微量铀共沉淀的方法	(106)
(三)常量铀的沉淀	(108)
参考文献	(110)
第四章 各种价态铀的制备和价态分析	(116)
一、引言	(116)
二、单一价态铀溶液的制备	(116)
(一)Pu(Ⅱ)溶液的制备	(117)
1. 肼还原法	(117)
2. 雕白粉还原法	(117)
3. 羟胺还原法	(117)
4. 无支持还原剂的Pu(Ⅱ)溶液的制备	(118)
(二)Pu(Ⅳ)溶液的制备	(118)
1. 由Pu(Ⅲ)溶液制备Pu(Ⅳ)	(118)
2. 过氧化氢氧化还原法	(119)
3. TTA 溶剂萃取法	(119)
4. 阴离子交换-氢氧化铀(Ⅲ)沉淀法	(119)

5. 控制电位电解法	(120)
(三) Pu(V) 溶液的制备	(120)
1. 过氧化氢还原法	(120)
2. 抗坏血酸还原性	(120)
3. 碘离子还原法	(121)
4. 化学平衡法	(121)
(四) Pu(VI) 溶液的制备	(121)
1. 重铬酸钾氧化法	(121)
2. 稀硝酸溶液加热回流法	(121)
3. 过氧化银氧化法	(121)
4. 电解氧化法	(122)
三、铀溶液的价态分析	(122)
(一) 铀价态分析过程中的价态稳定	(122)
(二) 仪器分析法测定铀的价态	(123)
1. 分光光度法	(123)
2. 控制电位库仑法	(127)
(三) 放射化学法分析铀的价态	(129)
1. 沉淀载带法	(129)
2. 溶剂萃取法	(131)
3. 反相分配色谱法	(134)
4. 纸色谱法	(135)
(四) 自然环境样品中铀价态的分析	(136)
参考文献	(138)
第五章 铀及其化合物的溶解	(141)
一、金属铀的溶解	(141)
(一) 无机酸溶解法	(141)
(二) 非水溶剂溶解法	(142)
二、铀合金的溶解	(143)
1. 铀-铝合金	(143)
2. 铀-钴和铀-铈合金	(143)
3. 铀与辐照燃料模拟样的合金	(143)
4. 铀-铀和铀-铝合金	(144)
5. 铀-锆合金	(144)
三、二氧化铀的溶解	(144)
(一) 无机酸溶解法	(145)
(二) 熔融法	(147)
参考文献	(148)
第六章 铀的重量分析法	(150)
一、引言	(150)
二、铀的化学计量化合物和称量形式	(150)
三、采用无机沉淀剂重量分析法	(151)
(一) Pu(IV) 的氢氧化物	(151)
(二) Pu(IV) 的过氧化物	(151)

1.在酸性溶液中沉淀	(151)
2.在碳酸盐溶液中沉淀	(152)
3.在EDTA存在下的碳酸铵溶液中沉淀	(152)
(三)Pu(Ⅳ)的碘酸盐	(153)
(四)铀的草酸盐	(153)
1.Pu(Ⅲ)的草酸盐	(153)
2.Pu(Ⅳ)的草酸盐	(153)
四、采用有机沉淀剂的重量分析法	(154)
(一)Pu(Ⅳ)的铜铁灵盐	(154)
(二)Pu(Ⅳ)的8-羟基喹啉盐	(154)
(三)Pu(Ⅳ)的苯砷酸盐	(155)
(四)Pu(Ⅳ)的苯亚磺酸盐	(155)
(五)Pu(Ⅳ)硫酸盐与钴氨络离子的复盐	(155)
参考文献	(156)
第七章 铀的容量分析法	(157)
一、引言	(157)
二、氧化还原滴定法	(157)
(一)Ce(SO ₄) ₂ 标准溶液滴定Pu(Ⅲ)测定铀	(158)
(二)K ₂ Cr ₂ O ₇ 标准溶液返滴定过量Fe(Ⅱ)测定铀	(159)
1.用AgO氧化,5,6-二甲基邻菲绕啉作指示剂	(159)
2.用AgO氧化,二苯胺磺酸钠作指示剂	(160)
3.用HClO ₄ 氧化,二苯胺磺酸钠作指示剂测定辐照铀溶液中的铀	(161)
三、络合滴定法	(161)
(一)Th(Ⅳ)标准溶液返滴定过量EDTA测定铀	(162)
(二)Fe(Ⅲ)标准溶液返滴定过量EDTA测定铀	(162)
(三)EDTA标准溶液滴定Pu(Ⅳ)测定铀	(163)
1.用偶氮胂Ⅰ作指示剂	(163)
2.用二甲酚橙作指示剂	(163)
3.用PAN和Cu-PAN络合物作指示剂	(163)
(四)Zn(Ⅱ)标准溶液返滴定过量EDTA测定铀	(164)
(五)半显色法测定微量铀	(165)
1.EDTA标准溶液滴定微量Pu(Ⅳ)	(165)
2.Th(Ⅳ)标准溶液返滴定过量EDTA测定微量Pu(Ⅳ)	(167)
(六)DTPA标准溶液滴定Pu(Ⅳ)测定铀	(167)
(七)Tb(Ⅲ)标准溶液荧光络合滴定过量的DTPA测定微量铀	(167)
参考文献	(169)
第八章 铀的分光光度分析法	(170)
一、概述	(170)
二、直接分光光度法(不加显色剂)	(170)
(一)铀离子的吸收谱带	(170)
(二)Pu(Ⅲ)的测定	(171)
1.Pu(Ⅲ)的吸收光谱	(171)

2. 测定波长的选择	(171)
3. 介质酸浓度的影响	(172)
4. 符合Beer定律的范围	(172)
5. 温度的影响	(172)
6. 还原剂	(172)
7. 其它离子的影响	(172)
8. 应用	(173)
(三)Pu(IV)的测定	(173)
1. Pu(IV)的吸收光谱	(173)
2. 测定波长的选择	(173)
3. 硝酸浓度的影响	(173)
4. 符合Beer定律的范围	(173)
5. 温度的影响	(173)
6. 其它离子的影响	(173)
7. 应用	(174)
(四)Pu(IV)聚合物的鉴定	(174)
(五)Pu(V)的鉴定	(174)
(六)Pu(VI)的测定	(174)
1. Pu(VI)的吸收光谱	(174)
2. 硝酸浓度的影响	(175)
3. 测量仪器参数的影响	(175)
4. Pu(VI)浓度的影响和符合Beer定律的范围	(175)
5. 温度的影响	(176)
6. 其它离子的影响	(176)
7. 应用	(176)
(七)混合价态分析	(177)
三、使用显色剂的分光光度法	(177)
(一)使用弱显色剂的方法	(177)
1. 过氧化氢	(177)
2. TTA	(177)
3. TTA-TBP	(178)
4. 四丙基铵硝酸盐	(178)
(二)使用强显色剂的方法	(178)
1. 茜素磺酸钠	(178)
2. 钍试剂 I	(178)
3. 钍试剂 II	(180)
4. 氯磷钍试剂 I	(180)
5. 铀试剂 I	(180)
6. 铀试剂 II	(181)
7. 铀试剂 III	(181)
8. 偶氮氯磷 I	(182)
9. 偶氮氯磷 II	(182)
10. 羧基偶氮磷	(183)

11.二甲酚醇	(183)
12.磺酚M	(184)
四、自动分光光度计和在线分光光度法	(184)
(一)测定铀的自动分光光度计	(184)
(二)铀的在线分光光度分析	(185)
参考文献	(185)
第九章 铀的电化学分析法	(188)
一、概论	(188)
1.电化学分析法在测定铀中的地位	(188)
2.铀离子的电化学行为	(188)
3.电化学测定铀的特点	(188)
二、电位滴定法测定铀	(189)
(一)基本原理和实验装置	(189)
1.零电流电位滴定法	(189)
2.恒电流电位滴定法	(190)
3.求电位滴定终点的三种方法	(190)
4.零电流电位滴定与恒电流电位滴定的比较	(191)
5.电位滴定仪器的改进和数据处理	(191)
(二)各种电位滴定铀操作方法的比较	(192)
(三)推荐的方法	(192)
三、电流滴定法测定铀	(195)
(一)基本原理和实验装置	(195)
(二)电流滴定铀的各种操作方法的比较	(196)
(三)推荐的程序	(196)
四、控制电位库仑法测定铀	(198)
(一)基本原理和实验装置	(198)
(二)测定铀各种操作方法的比较	(199)
(三)推荐的程序	(200)
五、恒电流库仑法测定铀	(201)
(一)基本原理和实验装置	(201)
(二)测定铀的各种操作方法的比较	(202)
(三)推荐的程序	(203)
参考文献	(205)
第十章 铀的放射性分析法	(206)
一、引言	(206)
二、铀放射性活度的相对测量方法	(206)
(一) α 射线测量法	(206)
1.ZnS(Ag)闪烁探测器 α 射线测量装置	(206)
2.Si(Au)面垒型探测器 α 射线测量装置	(206)
(二) γ 射线测量法	(211)
(三)X射线测量法	(212)
1.铀X射线的产生	(212)

2. 钚X射线的测量	(213)
(1) 薄NaI(Tl)闪烁探测器装置	(213)
(2) 影响测量的主要因素	(213)
(四) 钚的 α 、 γ 、X射线测量方法的比较	(215)
三、钚放射性活度的绝对测量方法	(215)
(一) 液体闪烁计数器对钚放射性活度的绝对测量	(215)
1. 液体闪烁计数器装置	(215)
2. 液体闪烁计数器的测量原理及方法	(216)
(二) 栅网电离室对钚放射性活度的绝对测量	(217)
1. 栅网电离室测量装置	(217)
2. 电离室测量钚 α 放射性活度的原理及方法	(217)
3. 电离室用于 α 放射性绝对测量的校正因素	(218)
(三) 量热计对钚放射性活度的绝对测量	(220)
1. 量热计测量装置	(220)
2. 量热计测量的基本原理	(221)
3. 量热计的刻度与样品测量	(222)
(四) 小立体角装置对钚放射性活度的绝对测量	(223)
1. 小立体角测量装置	(223)
2. 小立体角装置的测量原理	(223)
3. 小立体角装置的测量条件及应用	(224)
(五) 四种绝对测量方法的比较	(224)
(六) 绝对测量中误差的估算	(224)
四、钚中杂质核素的测定	(225)
(一) Si(Au)面垒型 α 谱仪	(225)
1. Si(Au)面垒型 α 谱仪装置	(225)
2. Si(Au) α 谱仪的能量分辨率	(226)
(二) α 放射源的制备	(229)
(三) 钚中杂质核素的测定	(231)
1. 原始钚料液中 ^{242}Cm 与 ^{238}Pu 以及 ^{241}Am 与 ^{238}Pu 相对比值的测定	(231)
2. 堆照钚靶料液中 ^{242}Cm 与 ^{238}Pu 相对比值的测定	(232)
五、钚同位素丰度的测定	(233)
(一) γ 能谱法测定钚同位素丰度	(233)
1. γ 谱仪装置	(233)
2. γ 能谱法测定钚同位素丰度	(234)
(二) α 能谱法测定钚的同位素丰度	(236)
1. ^{238}Pu 与钚总 α 放射性比值的测定	(236)
2. ^{241}Pu 与钚总 α 放射性比值的测定	(236)
3. ^{242}Pu 与钚总 α 放射性比值的测定	(236)
(三) 钚同位素丰度的其它射线测定方法	(237)
六、辐照元件中钚含量的定量测定	(238)
(一) 钚含量放射性定量测定的原理	(238)
(二) 钚样品源 α 衰变率的测定	(239)
(三) 钚样品同位素丰度的测定	(239)

(四)辐照元件中铀量的测定结果	(240)
参考文献	(247)
第十一章 铀的 X 射线谱分析法	(249)
一、引言	(249)
二、X 射线谱	(250)
(一)X 射线	(250)
(二)X 射线发射谱	(250)
(三)X 射线吸收谱	(252)
(四)X 射线谱分析	(252)
三、铀的 X 射线荧光分析	(253)
(一)测定铀时的仪器条件	(253)
(二)基体效应	(258)
(三)定量分析方法	(261)
(四)试样的制备方法	(263)
(五)应用	(265)
四、电子探针微区分析	(268)
(一)特点	(268)
(二)应用于铀的分析	(269)
五、X 射线吸收分析	(270)
(一)多色 X 射线吸收法分析铀	(270)
(二)X 射线吸收边法分析铀	(270)
参考文献	(271)
第十二章 铀的质谱分析	(275)
一、引言	(275)
二、质谱分析的基本原理	(275)
三、铀同位素的质谱分析	(277)
(一)试样与离子的产生	(277)
(二)离子的分离	(280)
(三)离子的检测	(280)
(四)测量刻度	(282)
(五)氧同位素对测量的影响	(283)
(六)几个测量实例	(284)
四、铀同位素稀释质谱分析	(285)
(一)基本原理	(285)
(二)稀释剂	(287)
(三)最优化稀释条件	(287)
(四)测量实例	(288)
参考文献	(289)
第十三章 环境和生物样品中铀的分析方法	(291)
一、前言	(291)
二、环境和生物样品中铀的分析特点以及注意事项	(291)
三、样品的预处理	(294)

(一)空气样品的预处理	(294)
(二)土壤样品的预处理	(295)
(三)水样品的预处理	(297)
(四)尿样的预处理	(300)
(五)生物样品的预处理	(303)
四、分离和纯化	(305)
五、测量源的制备	(307)
六、测量方法	(309)
七、推荐的方法	(312)
(一)空气、土壤、水和尿中钷的分析(萃取色谱法)	(312)
(二)动物组织中钷的分析(离子交换法)	(313)
参考文献	(314)
第十四章 含钷标准物质	(317)
一、引言	(317)
二、标准物质的定值	(317)
(一)标准物质的特征和作用	(317)
1.标准物质的定义和特征	(317)
2.标准物质的作用	(318)
(二)标准物质的定值	(319)
1.标准物质的均匀度	(319)
2.标准物质定值的一般方法	(321)
3.多种测量数据的处理	(321)
4.标准物质的稳定性检验	(327)
三、含钷标准物质	(327)
(一)几种钷含量的标准物质的概述及其制备程序	(327)
1.金属钷	(327)
2.二氧化钷	(329)
3.六氯钷酸铯	(330)
4.四水硫酸钷	(331)
5.无水硫酸钷	(336)
(二)国际上提供的含钷标准物质	(337)
参考文献	(339)
第十五章 钷和钷化合物中杂质元素的分析	(341)
一、原子发射光谱分析法	(341)
(一)引言	(341)
(二)载体分馏法	(342)
1.分馏现象和载体分馏法	(342)
2.载体作用	(343)
3.载体分馏法测定钷中杂质	(343)
(三)蒸发法	(347)
1.蒸发法的建立	(347)
2.蒸发仪	(348)
3.蒸发法的基本步骤和特点	(348)

4. 蒸发法测定钚中杂质元素的含量	(350)
(四) 化学光谱法测定钚中杂质元素	(352)
1. 离子交换分离法	(352)
2. 溶剂萃取法	(354)
3. 萃取色谱法	(356)
(五) 空心阴极光源发射光谱法测定钚中氟和硫	(361)
1. 概况	(361)
2. 实验设备和实验条件	(361)
3. 影响分析的一些因素	(362)
二、火花源质谱法测定钚中微量杂质元素	(363)
(一) 概况	(363)
(二) 方法简介	(364)
(三) 应用实例	(366)
三、荧光分析法测定痕量铀	(368)
(一) 固体荧光法	(368)
1. 基本原理	(368)
2. 试剂与仪器设备	(369)
3. 影响因素	(370)
4. 杂质元素对铀荧光测定的影响	(370)
5. 钚对铀荧光测定的影响及铀-钚分离	(371)
6. 推荐的操作步骤和样品分析	(372)
(二) 激光液体荧光分析法	(374)
四、低压燃烧-气相色谱法测定钚中微量碳	(375)
(一) 方法概述	(375)
(二) 分析系统概述	(376)
(三) 定量分析	(377)
五、蒸馏-分光光度法测定氮	(378)
(一) 仪器	(378)
(二) 试剂	(379)
(三) 分析程序	(379)
六、蒸馏-分光光度法测定硫	(380)
(一) 硫的蒸馏装置	(380)
(二) 试剂	(381)
(三) 分析程序	(381)
七、高温水解法测定氯和氟的总量	(382)
(一) 仪器装置	(382)
(二) 试剂	(382)
(三) 高温水解程序	(383)
(四) 氯化物和氟化物的测定	(383)
参考文献	(383)
第十六章 流线分析测定钚	(387)
一、流线分析概况	(387)
二、液流中 α 放射性测量装置	(388)

(一)探头可升降的液体直接计数装置	(388)
(二)转盘导样式和移动式 α 流线测量装置监测低浓铀	(389)
(三)溢流式 α 监测装置	(390)
(四)鼓轮式 α 监测装置	(391)
(五)接触式 α 监测装置	(392)
1.硫化锌卧式监测装置	(392)
2.硫化锌立式监测装置	(393)
3.闪烁玻璃接触式装置	(393)
4.氟塑料薄膜半导体探头接触式装置	(394)
5.云母膜半导体探头接触式装置	(394)
(六)金硅面垒型半导体探测器测定铀	(394)
(七)云母膜“间隙式”测量装置	(395)
(八)布带式 α 间接测量装置	(396)
(九)间隙式 α 测量装置	(396)
三、X射线计数法、X射线荧光分析法测定铀	(397)
(一)X射线计数法测定铀	(397)
(二)波长色散X射线荧光分析法测定铀和钚	(398)
(三)能量色散X射线荧光分析法测定铀和钚	(399)
四、中子监测器	(399)
(一)利用 ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$ 反应测定铀	(399)
(二)桶形的中子测量容器	(400)
(三)管形的中子探测器	(401)
参考文献	(401)

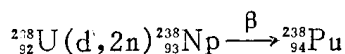
第一章 概 论

罗 文 宗

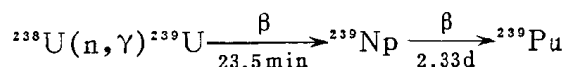
一、钚的发现^[1]

1940年, Mc Millane和Abelson发现中子与 ^{238}U 核相互作用, 生成第一个超铀元素镎。在以后的21年内, 研究了各种核反应的结果是获得了原子序数从94的钚(Pu)到103的铼(Lw)等其它锕系元素。

1940年底, Seaborg等人发现了钚, 用氘轰击天然铀产生 ^{238}Np , 经 β 衰变生成 ^{238}Pu 。



后来, 他们又发现了 ^{239}Pu 。它是借助于热中子轰击天然铀产生 ^{239}U , 再经过两个 β 衰变而生成的:



人们发现, ^{239}Pu 在热中子作用下比 ^{235}U 更容易裂变, 因此加强了对钚及其化合物的研究。1941至1943年, 用热中子较长时间照射铀, 经过分离和纯化, 制得微克量 ^{239}Pu , 然后又制得毫克量 ^{239}Pu 。现在, ^{239}Pu 都是在核燃料后处理工厂中以工业规模进行生产的。

二、钚的同位素及其性质^[1]

现在已经知道钚有15种同位素(见表1-1)。^[5]在化学工作中一般不会涉及由于电子俘获而生成的轻同位素(^{232}Pu , ^{234}Pu , ^{235}Pu 和 ^{237}Pu)。 ^{238}Pu 常用作空间飞行器和心脏起搏器的同位素能源。最重要和最有实用价值的钚同位素是 ^{239}Pu , 它是优质核燃料, 可用于核武器和核动力。因此, 放射化学家和分析化学家对钚的核化学、放射化学、分析化学、放化工艺等方面做了大量研究工作。

长寿命同位素 ^{242}Pu 常用作同位素稀释质谱法的同位素指示剂(spike isotope), 用于钚的精密测定。

在核反应中生产 ^{239}Pu , 必须包括核裂变和一系列其它核反应, 结果生成许多钚的同位素、超铀元素以及各种裂变产物。因此, ^{239}Pu 的生产必然涉及到产品的同位素组成, 钚的分离和纯化以及多种裂变产物的去除等问题, 由此带来的许多复杂的分析问题也必须加以解决。

^{239}Pu 和更重的同位素 ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu 以及 ^{238}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am 和其它超钚元素的相对含量与照射铀的中子剂量有关。钚同位素具有相当大的

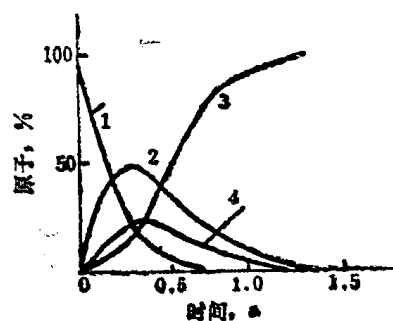


图1-1 中子照射 ^{239}Pu 过程中钚同位素组成的变化

中子注量率: 3×10^4 中子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 。
1— ^{239}Pu ; 2— ^{240}Pu ; 3— ^{242}Pu ;
4— ^{241}Pu 。

堆中子俘获截面，甚至在铀中钚量很小的情况下都会产生连续的 (n, γ) 核反应。在表 1-2 中列出的是中子照射天然铀时所生成的钚同位素的组成，照射过程中钚同位素组成的变化见图 1-1。

^{241}Pu 进行着 β 衰变并生成 ^{241}Am ，它在钚的分离和纯化的化学工艺过程中可被除去。然而，在纯钚中 ^{241}Am 又会逐渐积累起来，例如，含有 7.5% ^{240}Pu 的金属钚的 α 放射性，由于

表 1-1 钚同位素的核性质^[2]

核素符号及 原子质量	半衰期	衰变方式 (分支比, %)	粒子能量, MeV (强度, %)	产生方式
^{232}Pu 232.04118	36min	$\alpha(\geq 1.6)$ EC(≤ 98.4)	6.58	$^{235}\text{U}(\alpha, 7n)$ $^{233}\text{U}(\alpha, 5n)$
^{233}Pu 233.043003	20min	$\alpha(0.12)$ EC(~ 99.9)	6.30	$^{233}\text{U}(\alpha, 4n)$
^{234}Pu 234.04331	9.0h	$\alpha(6)$ EC(94)	6.202(4.08) 6.151(1.92) 6.031(0.02)	$^{233}\text{U}(\alpha, 3n)$ $^{235}\text{U}(\alpha, 4n)$
^{235}Pu 235.04529	25.6min	$\alpha(0.003)$ EC(~ 100)	5.85	$^{235}\text{U}(\alpha, 2n)$ $^{235}\text{U}(\alpha, 4n)$
^{236}Pu 236.046054	2.851a	$\alpha(>99)$ SF(8×10^{-8})	5.768(68.9) 5.721(30.9) 5.616(0.18) 5.21(2.7×10^{-4}) 5.08(6×10^{-4})	$^{235}\text{U}(\alpha, 3n)$ ^{236}Np 衰变
^{237}Pu 237.048190	45.6d	$\alpha(0.0033)$ EC(~ 100)	5.65(6.3×10^{-4}) 5.36(2.6×10^{-3})	$^{235}\text{U}(\alpha, 2n)$ $^{239}\text{Pu}(n, 3n)$
^{237m}Pu	0.18s	IT		$^{235}\text{U}(\alpha, 2n)$ $^{237}\text{Np}(d, 2n)$
^{238}Pu 238.049582	87.75a	$\alpha(\sim 100)$ SF(1.7×10^{-7})	5.4992(71.1) 5.4565(28.7) 5.359(0.13) 5.215(0.005) 4.71(1.2×10^{-4})	^{242}Cm 衰变 ^{238}Np 衰变 $^{239}\text{Pu}(n, 2n)$
^{239}Pu 239.052176	$2.44 \times 10^4\text{a}$	$\alpha(>99)$ SF(4.5×10^{-10})	5.1554(73.3) 5.1429(15.1) 5.1046(11.5)	$^{238}\text{U}(n, \gamma)$ $^{239}\text{U}(\beta)$ $^{239}\text{Np}(\beta)$
^{240}Pu 240.053827	6600a	$\alpha(>99)$ SF(4.9×10^{-6})	5.1683(76) 5.1238(24)	$^{238}\text{U}, ^{239}\text{Pu}$ 多次中子俘获

核素符号及 原子质量	半衰期	衰变方式 (分支比, %)	粒子能量, MeV (强度, %)	产生方式
²⁴¹ Pu 241.056867	15.2a	$\alpha(2.4 \times 10^{-3})$ $\beta(\sim 100)$	5.054(8.4×10^{-6}) 5.042(2.45×10^{-5}) 4.999(8.6×10^{-6}) 4.972(2.69×10^{-5}) 4.896(2.00×10^{-3}) 4.853(2.9×10^{-4}) 4.797(2.8×10^{-5}) 4.783(4.4×10^{-6}) 4.742(1.7×10^{-6}) 4.692(7.2×10^{-7}) 0.0208(~ 100)	²³⁸ U, ²³⁹ Pu 多次中子俘获 ²⁴⁰ Pu(d, p) Np 人工放射系始核
²⁴² Pu 242.058768	3.87×10^5 a	$\alpha(\sim 100)$ SF(5.50×10^{-4})	4.9009(76) 4.8566(23)	²⁴² Am 衰变 ²³⁸ U, ²³⁹ Pu 多次中子俘获
²⁴³ Pu 243.062026	4.955h	$\beta(100)$	0.594(58) 0.552(13) 0.510(28) 0.13(~ 1)	²⁴² Pu(n, γ)
²⁴⁴ Pu 244.064230	8.3×10^7 a	$\alpha(100)$ SF(~ 0.1) β 稳定	4.589(81) 4.546(19)	天然存在 ²³⁸ U, ²³⁹ Pu 多次中子俘获
²⁴⁵ Pu 245.067828	10.5h	$\beta(100)$	1.20(~ 10) 0.93(48) 0.86(5) $\sim 0.40(17)$ 0.30(10) 0.27(3)	²⁴⁴ Pu(n, γ) 堆中子+Pu 核爆炸
²⁴⁶ Pu 246.07012	11d	$\beta(100)$	0.330(~ 10) 0.150(~ 90)	多次中子俘获 热核爆炸

表1-2 辐照天然铀中钚同位素的组成^[6]

生成钚的量, gPu/kgU	钚中同位素含量, %(重量)			
	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu
0.5	97	2.9	0.14	—
1.0	93.6	5.6	0.60	0.02
1.5	90	8.4	1.4	0.06