

辐射化学入门

张曼维 编著

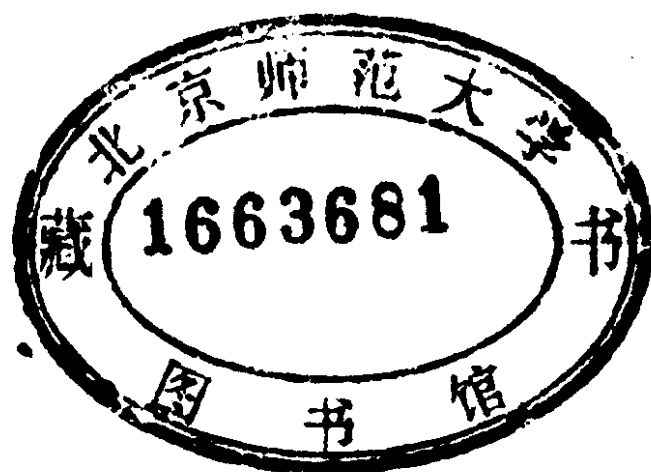


中国科学技术大学出版社

501/167/02

辐 射 化 学 入 门

张曼维 编著



中国科学技术大学出版社

1993·合肥

内 容 简 介

在当今高技术领域中,辐射技术应用日趋兴旺。为此作者编写这本《辐射化学入门》一书,无疑具有深远的重要意义。

全书共分十一章,内容有:辐射源、射线与物质的相互作用、辐射剂量学、辐射化学基本反应过程、无机气体辐射化学、水和水溶液辐射化学、有机物辐射化学、高分子辐射化学、固体物辐射化学、辐射加工的现状与前景等。

全书从基本理论出发,重点突出其应用,文字简洁、通俗易懂。它对化学各个分支学科具有重要的参考价值,对辐射生物学、辐射医学、辐射物理和放射化学等也有不同程度的参考辅助作用,是一本较好的参考书和科普读物。

(皖)新登字 08 号

辐 射 化 学 入 门

张曼维 编著

中国科学技术大学出版社出版
(安徽省合肥市金寨路96号,230026)

中国科学技术大学印刷厂印刷
安徽省新华书店发行

开本:850×1168/32 印张:6.25 字数:161千

1993年5月第1版 1993年5月第1次印刷

印数:1—4000册

ISBN7-312-00383-4/O·124 定价:4.00元

(凡购买中国科大版图书,如有白页、缺页、倒页者,由本社发行部负责调换)

前 言

“辐射化学入门”是适应当今国内辐射技术应用日趋兴旺的需要而编著的。

辐射加工业,作为一种高新技术产业,在一些科学技术发达的国家里已经确立。最近十几廿年来,发展迅猛,几乎每年平均增长率都在20%以上。即使在世界市场萧条、各行各业都不景气的石油危机时期,唯有辐射加工业却一枝独秀,平均年增长速度达25%左右。1990年,在美国,仅辐射化工产品的产值已超过二百亿美元。辐射化学工业品以其性能优异,在许多高新技术和民用产品中得到越来越广泛的应用,其中许多产品甚至变得不可缺少。自改革开放以来,辐射加工技术在我国也受到越来越多的重视。据粗略统计,不包括医药品辐射消毒灭菌,食品辐射加工等,我国1990年辐射化工产品的产值为近一亿元人民币,八年中的平均年增长率约达50%(1982年的统计约400万元),其发展速度之快是惊人的。预期到本世纪末,在辐射加工方面,我国仍将持续高速发展。为了适应这一发展趋势,让我国人民了解一点辐射化学的基础知识,看来是十分必要的,因为无论是辐射化工生产也好,辐射消毒灭菌也好,食品辐射加工也好,或者辐射治理环境污染也好,它们都离不开辐射化学的基础。因此,我们编著了“辐射化学入门”这本书,以期加速辐射加工业在我国健康的发展。自然,这本书对化学的各个分支学科,特别是高分子化学、环境化学和有机化学,有重要的参考价值;对辐射生物学、辐射医学、辐射物理和放射化学等姊妹学科也有不同程度的参考价值。

这本书是编著者在中科院新疆物理研究所讲课时的讲稿基础

上补充、修改而成文的。写作时虽力求文字简洁、通俗易懂,但由于专业术语所限,可能有些地方未能做到望文会意、看图识字那样明快,还望读者细细琢磨,以求正确理解。另外,书中若有用词不妥、甚或错误之处,还望海内外读者不吝赐教,予以指正,以期再版时得以更正,本人将不胜感激。

在成书过程中,崔玲惠、孙京华协助绘图打字,作者在此一并致谢。

张曼维

1991. 3. 北京

目 录

前 言	(I)
第一章 绪 论	(1)
第一节 辐射化学的定义和研究方法	(1)
第二节 辐射化学与姊妹学科的关系	(2)
一、光化学	(2)
二、放射化学	(2)
三、辐射物理学	(3)
四、辐射生物学与辐射医学	(3)
第三节 辐射化学的研究任务及研究工作的重要性	(3)
第二章 辐射源	(7)
第一节 辐射源的定义	(7)
第二节 辐射源的种类	(8)
一、核辐射源	(8)
二、仪器源	(10)
三、辐射源的比较与选择	(10)
四、其它辐射源	(11)
第三章 射线与物质的相互作用	(14)
第一节 射线粒子通过介质时的能量损耗、传递过程及时标	(14)
第二节 荷电粒子与物质的相互作用	(16)
一、重荷电粒子	(16)
二、轻荷电粒子	(17)
三、线性能量传递(LET)	(20)
第三节 电磁辐射(γ , X 射线)	(21)

一、光电吸收	(22)
二、康普顿-吴有训效应	(24)
三、生成电子对	(25)
第四节 中子	(26)
第四章 辐射剂量学	(28)
第一节 辐射剂量	(29)
一、辐照量	(29)
二、吸收剂量	(30)
第二节 辐射剂量测量	(32)
一、物理法	(33)
二、化学法	(34)
第五章 辐射化学基本反应过程	(38)
第一节 电离和激发过程	(38)
第二节 电离态和激发态的一般性质	(41)
一、电离态	(41)
二、激发态	(41)
第三节 激发态分子的生成、性质和行为	(43)
一、激发态分子的生成途径	(43)
二、激发态分子的衰变途径	(43)
第四节 离子的生成、性质和行为	(47)
一、离子的生成途径	(47)
二、分子离子的衰变过程	(48)
第五节 次级电子(过剩电子)	(51)
一、电子俘获反应	(53)
二、电子的陷落与溶剂化	(54)
第六节 自由基	(56)
第七节 能量转移和辐射保护作用	(57)

第六章 无机气体的辐射化学	(60)
第一节 气体辐射化学研究对辐射化学	
• 基础理论研究的贡献	(60)
第二节 离子起主导作用的反应体系	(62)
一、高剂量率下氧的辐射分解反应	(63)
二、 $N_2 - O_2$ 混合物的辐射分解反应	(64)
三、 N_2O 的辐射分解反应	(65)
四、其它体系	(66)
第三节 激发分子起主导作用的反应体系	(67)
一、低辐射剂量率下氧的辐射分解反应	(67)
二、 NO 的辐射分解反应	(68)
第四节 离子和激发分子两者作用相当的反应体系	(68)
一、 NH_3 的辐射分解反应	(68)
二、 CO_2 的辐射分解反应	(69)
第五节 惰性气体的辐射化学	(70)
第六节 链式反应	(72)
一、仲、正氢的辐射转换反应	(72)
二、氢、氘同位素的辐射交换反应	(73)
第七章 水和水溶液辐射化学	(75)
第一节 纯水的辐射化学	(75)
一、气态水的辐射分解反应	(75)
二、液态水的辐射分解反应	(78)
三、固态水(冰)的辐射分解	(83)
第二节 水辐射分解瞬态中间产物的性质	(84)
一、还原型活性粒子(e_{aq}^- 和 H)的性质	(84)
二、氧化型活性粒子(OH , HO_2 , H_2O_2)的性质	(87)
三、 pH 对水辐射分解初级自由基的影响	(90)
第三节 水溶液辐射化学	(92)

一、无机物水溶液	(93)
二、有机物水溶液	(96)
三、水辐射分解生成的自由基和分子的初级产额测定	(104)
第八章 有机物辐射化学	(106)
第一节 引言	(106)
第二节 有机物辐射分解的最终产物	(108)
第三节 有机物体系的能量转移及辐射保护和敏化作用	(110)
第四节 有机物的辐射化学合成	(112)
一、有机卤化物的辐射化学合成	(113)
二、含硫有机物的辐射化学合成	(113)
三、含硅有机物的辐射化学合成	(114)
四、含锡有机物的辐射化学合成	(114)
五、辐射调聚反应	(115)
六、其它	(115)
第五节 生化物质的辐射化学	(115)
第九章 高分子辐射化学	(120)
第一节 引言	(120)
第二节 辐射聚合反应	(121)
一、辐射聚合的优缺点	(122)
二、辐射聚合反应机制的判别	(123)
三、液相辐射聚合反应过程中的凝胶现象(效应)	(124)
四、辐射均相本体聚合和辐射溶液聚合	(124)
五、辐射固相聚合	(126)
六、辐射乳液聚合	(128)
七、辐射共聚合反应	(132)

八、辐射接枝聚合	(133)
第三节 高聚物的辐射效应	(136)
一、辐射交联效应	(139)
二、辐射裂解效应	(141)
第四节 辐射对聚合物溶液的作用	(142)
一、聚合物水溶液	(143)
二、聚合物有机溶液	(144)
第五节 辐射聚合、共聚合、接枝聚合、交联混合效应 ...	(145)
一、辐射固化	(145)
二、辐射化学法制备复合材料	(149)
 第十章 固体物辐射化学	(150)
第一节 固体缺陷的性质	(150)
一、点缺陷	(150)
二、位错	(151)
三、色心	(151)
四、杂质原子	(152)
第二节 固体物辐射损伤效应	(153)
一、位移碰撞和位移原子	(153)
二、“楔”	(155)
三、退火作用	(157)
第三节 辐射引起固体物物理性质的变化	(158)
一、贮能	(158)
二、电性能	(159)
三、热性能	(160)
四、线尺寸的变化	(160)
五、有序—无序结构的变化	(161)
六、机械性能的变化	(161)
七、颜色的变化	(162)

第一章 绪 论

第一节 辐射化学的定义和研究方法

辐射化学是一门随着原子能事业的发展而发展起来的新学科,它是原子能科学的一个组成部分,一开始就为原子能事业服务,目前仍在发挥它的作用。但现在它研究的内容已远远不再是仅仅围着原子反应堆、核爆炸转了,而早已独立成为一门新的学科。特别是能源紧缺、各种具有新性能材料需求愈来愈高的今天,发展辐射化学的重要性也就日益明显。

那么什么是辐射化学呢?简言之,辐射化学是研究高能辐射与物质相作用时物质内部发生的物理和化学变化的学科。它属于物理化学的范畴。辐射化学的主要任务是:研究高能辐射对物质起破坏作用的原因和过程;利用辐射引起物质内部的物理变化和化学变化,以改进物质的某些性能或制备化学新产品;与此相关,必须研究辐射作用于物质时的初、次级过程,研究与辐射化学本身有关的化学反应过程、反应动力学及其机制,即发展学科理论和为解决上述两方面的任务提供基础。

如何研究辐射化学呢?研究辐射化学大体与一般化学的研究方法相类似,但又有所不同。最大的不同是,研究辐射化学必须有辐射源,包括放射性同位素源及仪器产生射线粒子的源(下面我们将专章介绍辐射源)。如果研究辐射化学初、次级过程,则要求有许多新的技术、设备,如动态光谱、电子自旋共振谱、脉冲核磁、快速极谱以及电子顺磁共振谱……等设备。在辐射化学研究中,衡量辐射化学变化量,一般采用能量产额 G 值来表征。这也是与一般化学法研究不同的地方。所谓 G 值,是指一克物质每吸收 100eV 能

量在物质中所引起变化的分子数、离子数、自由基数或电子数等等。因此,测量物质吸收辐射能量的大小是必需的。测定物质吸收辐射能大小的原则、方法、技术则构成另一门新的学科—辐射剂量学(下面我们将专章介绍)。

第二节 辐射化学与姊妹学科的关系

辐射化学与一些姊妹学科的关系,如与光化学(包括激光化学)、放射化学、辐射物理学、辐射生物学及辐射医学等的关系,往往容易搞混。其实它们与辐射化学既有某些地方的相似之处,又有某些明显的区别,有时甚至是根本的区别。

一、光化学

可见光也是一种辐射,只是因为光子的能量较低,一般不把光化学包括在辐射化学中。光化学与辐射化学的初级过程本质上是相同的:辐射能或光能传给介质分子后,都可能产生离子、电子、激发分子、自由基等。但光对物质分子的激发和电离作用强烈地与入射光子的波长有关,不同的波长可能引起体系内截然不同的初级过程。一般来说,光主要引起介质分子的激发,只有能量较高(即波长很短)的紫外光才有可能引起介质分子极少部分的电离;而高能辐射则无论在什么条件下,都能使介质分子同时电离和激发,而且在这种激发过程中,还可能出现光禁跃迁的电子能级跃迁。因此,光化学与辐射化学在初、次级过程中的异同点可简单地归纳为:光化学——主要是激发过程,活性粒子(激发分子及自由基等)在体系中呈无规则分布,可认为是均匀的,对不同的体系,反应选择性强;辐射化学——电离和激发同时发生,对一切物质均能起作用(无选择性),产生的大量活性粒子(离子、次级电子、激发分子、自由基等)集中在入射粒子的周围,分布极不均匀。

二、放射化学

放射化学(radiochemistry)是研究放射性元素及放射性同位素

的化学变化,即研究与放射性核素性质变化有关的科学,而辐射化学(radiation chemistry)则是研究核外电子变化的科学。因为放射化学与辐射化学同出一源,几乎同时诞生,都与放射性有关,而且两个名字无论中、英文都极相似,因而常易混淆。其实,无论是研究对象、研究方法还是研究目的,放射化学与辐射化学都是各不相同的。以前,把辐射化学归纳在放射化学里面,实在是一种历史的误会。

三、辐射物理学

辐射物理是从核物理中分支出来的,它主要研究高能辐射与物质作用的初级过程,重点在研究辐射能量的损耗过程(吸收过程),而辐射化学的研究重点则在能量吸收以后的整个过程,两者是互补的。

四、辐射生物学与辐射医学

辐射生物学和辐射医学与辐射化学本来没有什么直接关系,只是都挂着个“辐射”的头衔。但是,随着科学的日益向前发展、深入,辐射生物学和辐射医学进入分子层次的水平,它们与辐射化学的关系就显得越来越密切了。在有机物辐射化学、高分子辐射化学及水溶液辐射化学几个方面,凡是牵涉到生化物质(如氨基酸、蛋白、酶、肽、核酸及其碎片)的辐射化学反应过程,三者就都统一起来了。只是研究的观点、研究的方法和直接研究的对象可能有所不同。例如,辐射防护(化学防护)、辐射病治疗、辐射治癌等等。在分子水平观察时,辐射化学就是基础。现在,不少原来从事辐射化学的人已转到这方面来了。

第三节 辐射化学的研究任务 及研究工作的重要性

在结束这个开场白的时候,想再谈点研究辐射化学的重要性

这个问题。

在伦琴发现 X 射线(1895)、贝克莱发现放射性 U(1896)、居里夫人发现镭和钋(1898)的同时,就观察到玻璃变色、照相底板感光、红磷变白磷、水溶液冒泡,空气中产生臭氧等等现象,也可以说,辐射化学在 19 世纪末即已诞生。不过当时对这些现象产生的原因一无所知。在这之后的三、四十年内,无甚大进展。

第二次世界大战后,由于原子能科学、空间科学和辐射化学本身的需求,再加上反应堆、钴-60 γ 射线源以及各种加速器的出现,辐射化学才开始得到了大发展。

在大发展的前期,研究工作主要集中在解决反应堆有关的辐射化学问题,如水(含重水)及水溶液的辐射化学反应过程,气体的辐射分解、以及结构材料(包括金属、钢筋混凝土、高分子材料等等)的辐射损伤等等,亦即主要为解决第一个任务努力。这些工作对原子能工业的发展作出了它应有的贡献。与此同时,因为辐射可引起化学变化,所以也开始了利用辐射能来制备种种化学产品的尝试,但大规模的开发和应用工作还是最近十几、二十年的事。现在,情况已经与前期相反,主要工作集中在辐射化学的开发和应用研究上,辐射化学基本反应过程的研究也深入了一大步,达到了一个新的水平,而围绕原子反应堆的工作虽然还有,却已经为数不多了。

为什么说开展辐射化学的研究工作很重要呢?这主要可从两方面来看。一方面是辐射化学基础理论的研究已经和将要对其它化学学科分支作出重要的贡献。例如,50 年代由辐射化学界提出水合电子存在的理论之后,60 年代得到了实验的证实,现在不仅公认在水和水溶液辐射化学体系中存在水合电子,而且在其它辐射化学体系中存在溶剂化电子。更有意义的是,水合电子也好、溶剂化电子也好,已经不再是辐射化学中所专有的概念了,在无机化学、电化学、有机化学体系中都已确证水合电子、溶剂化电子的存在。许多化学反应式将要重新审订、重写。这是 20 世纪辐射化学

对整个化学的贡献,也是 20 世纪化学学科中基础理论的一个重大成就之一。超激态分子的存在,也是这样一种性质的问题,只是这方面还远不如溶剂化电子清楚。能量转移是辐射化学体系中一种常见的现象(也是在辐射化学体系中首先发现的),现在有人提出,生命活动的现象,正是长程电荷转移的过程,即从分子的水平来看生命过程,仅仅是生命体从食物(脂肪、蛋白、糖等等)中摄取了具有一定能量的电子,这种激发态的电子经过一系列的电子转移过程到达基态,从而推动了生命的活动。自然,这还只是一种假说,但多少也是有道理的。因此,研究辐射化学的基础理论,不仅会发展辐射化学基础理论本身,而且会对整个化学学科(包括生物化学分支在内)作出许多重要的贡献,也会对辐射化学相邻的学科作出应有的贡献。这在今后几十年里,我们将会陆续地看到的。

另外一方面,研究辐射化学之所以重要,是它在应用方面愈来愈显出它的独特功能与地位。由于钴- $^{60}\gamma$ 源和铯- $^{137}\gamma$ 源大量供应,比度增高,成本逐年下降,又由于电子加速器不断改善,功率增大,稳定性提高,成本也显著下降,再加上辐射化学加工方法有许多优点,在大量实验室成果的基础上,近十几年来(1973 年能源危机以来),辐射化学工业产品的品种和数量几乎每年都以平均 25% 产值的速度增长。现在,国际市场上出售的辐射化学工业产品有成千上万种规格的 30—40 个品种(不包括食品辐射加工等辐射技术应用的在内),价值以亿元为单位计。在美国,甚至已经开始形成辐射化学工业体系。仅聚烯烃类辐射交联产品的产值,在美国,1980 年即达 20 亿美元,1990 年,超过 100 亿美元;在日本,1979 年,则超过一万亿日元。我国 1982 年一年的辐射化学产品产值也有了 300—400 万元。现在每年的产值则以千万元计,1990 年已有专业辐射化学工厂投产,全国全年产值近 1 亿元人民币。因为辐射化学加工时,能量利用率高,无污染或少污染,有的辐射化学反应还可治理污染,因此,充分发挥辐射化学研究成果的作用,开发新的辐射化学加工生产的品种和技术,是科学先进的各个

国家竞相为之的事,前景将是非常灿烂光明的。另外,辐射化学除在化工生产方面的应用外,还在其它许多领域,如辐射生物、辐射医学、辐射育种、辐射食品保鲜以及环境保护等各个方面得到广泛的应用,前景也是十分诱人的。

下面我们开始分专题介绍。

第二章 辐 射 源

第一节 辐射源的定义

什么叫辐射源？凡是能产生高能射线（如 $\alpha, \beta^-, \gamma, \beta^+, n, f$ 等等）的物质或装置，原则上都可称之为辐射源。它是辐射化学及辐射加工必备的基本设施。

长期以来，由于善良的人们对无比巨大的核能（原子弹、氢弹）的破坏力产生的惊恐与惧怕，和人们之间的以讹传讹，许多人对原子能、放射性、辐射源等总是与原子弹联系在一起，从而谈虎色变，望而生畏。想当然的以为接触这种东西太危险，不是怕受伤、怕影响生育，就是怕它象原子弹一样爆炸。其实，根本不是那么回事。辐射（放射性）可怕不可怕？可怕，也不可怕。说它可怕，是指与强辐射源打交道时，如不了解它、也不掌握它，思想上又麻痹大意，搞不好，它真会咬人一口的，致伤、致残、致命都有可能发生。说它不可怕，是指你既了解它、又掌握它，在与它打交道时，头脑清醒、思想高度警惕，不违反操作规程，它就会为我所用。这和水、火、电的情况极为类似。水、火、电这样一些东西可怕不可怕？可怕。搞不好，身家性命都会赔进去。但是，如果我们了解和掌握了它，它不仅不可怕，还会乖乖地为我们服务，造福于人类。对于辐射，道理是相同的。何况，我们人类就是在辐射的环境中发展起来的。至今仍然是天上有宇宙射线（能量特大的辐射线），地下有放射性元素（如钾-40 到处存在）放出的高能辐射，你想躲避也躲避不了的。也就是说，我们无时无刻不是在和辐射打交道。也许，如果没有这些射线，今天的人类还不知道是什么模样呢！