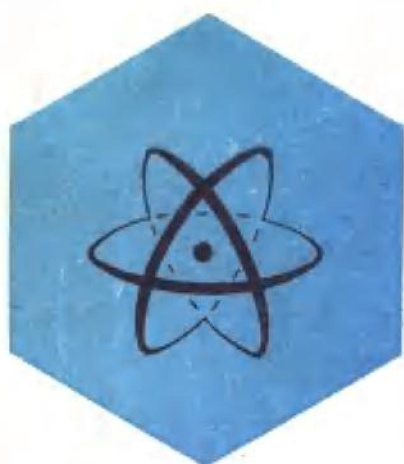


放射化学基础

谢式南 编著



青岛海洋大学出版社

放射化学基础

谢式南 编著

青岛海洋大学出版社

1990年

内 容 提 要

本书扼要介绍放射性元素衰变的基本规律、核衰变的种类、原子核结构和原子核反应、射线和物质的相互作用、放射性的测量、射线的安全防护及同位素的应用等基础知识,可作为化学专业、防化学专业及放射性医学专业的教材或参考书。

放 射 化 学 基 础

谢式南 编著

青岛海洋大学出版社出版

(青岛市鱼山路5号)

新华书店发行

青岛市海鸥印刷厂印刷

1990年5月第1版 1990年5月第1次印刷

32开(850×1168毫米) 5.5印张 138千字

印数 1—5000

ISBN 7-81026—037—5/O·5

定价: 1.20元

目 录

第一章 绪论	1
一、 放射化学发展简史.....	1
二、 放射化学的内容和特点.....	4
三、 放射化学的主要研究方法.....	6
第二章 放射性衰变及其规律	15
一、 衰变理论的建立和位移规律.....	15
二、 指数衰变规律及半衰期.....	16
三、 放射性活度及其单位.....	18
四、 天然放射系和人工放射系.....	19
五、 多代子体的连续衰变.....	21
第三章 核转变	32
一、 质量亏损与原子核的结合能.....	32
二、 核反应.....	36
三、 核衰变.....	40
四、 裂变.....	46
五、 散变.....	49
六、 聚变.....	50
第四章 射线和物质的相互作用	53
一、 带电粒子和物质的相互作用.....	53

二、	非带电粒子（光子、中子）和物质的作用·····	62
第五章	放射性的测量 ·····	72
一、	探测器的基本原理和分类·····	72
二、	气体电离探测器·····	72
三、	闪烁探测器·····	80
四、	半导体探测器·····	84
五、	放射性核素的鉴定·····	85
六、	γ 能谱分析·····	90
七、	核辐射测量中的统计误差·····	99
第六章	射线的安全防护 ·····	104
一、	辐射剂量及其单位·····	104
二、	射线对人体的伤害·····	107
三、	射线对人体作用的机制·····	111
四、	射线的防御·····	112
第七章	放射性核素的应用 ·····	127
甲、	放射性核素的一般应用·····	127
一、	射线的应用·····	127
二、	示踪原子的应用·····	129
三、	核能的应用·····	132
乙、	放射性核素在化学中的应用·····	133
一、	放射性指示剂在分析化学中的应用·····	133
二、	应用放射性同位素测定物理化学常数·····	144
三、	应用放射性同位素研究化合物结构和	

化学反应机理·····	148
第八章 海洋的放射性 ·····	155
一、 海洋放射性的来源·····	155
二、 人工放射性物质在海洋中的迁移变化·····	161
三、 海洋生物对人工放射性物质的吸收、浓缩 和转移·····	165
四、 放射性核素对海洋环境的影响·····	169
五、 防止海洋放射性污染的几个问题·····	170
附 录 常用放射性核素 ·····	171
参考文献 ·····	176

第一章 绪 论

一、放射化学发展简史

19世纪末到20世纪初是物理学和化学发展中的一个突破时期，其主要标志是人们对物质结构的认识开始深入到原子内部，并发现了一系列新的元素。当时，促使物理学和化学蓬勃发展的几个重要事件是 X射线（1895）、放射性现象（1896）和电子（1897）的发现。

1896年2月，贝克勒尔（H. Becquerel）将能够发射强烈荧光的硫酸钾复盐 $[K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ 放在包着黑纸的感光片上，发现感光片被曝光，因为黑纸能挡住荧光，所以这一现象与荧光没有关系。经过多次试验和仔细分析，贝克勒尔作出科学的结论，肯定了自发的铀射线的存在，确定了天然放射性现象。

贝克勒尔的发现引起了不少科学家的注意，居里（Curie）夫妇用一台自制的压电式静电计对铀的放射性进行了定量的研究，他们发现铀的放射性活度取决于试样中的铀含量；还发现钍也有类似的放射现象。由此提出了放射现象是一种特有的原子现象的重要概念。

1898年，居里夫妇通过试验又发现，天然铀矿的放射性要比纯铀的放射性大4倍，而且比化学成分相同的人造铀矿物的放射性也要强得多，这就初步肯定铀矿石中存在着微量强放射性的其他新元素。经过艰苦的劳动，在这一年他们在铀矿石中发现了二种新的放射元素钋（Po）和镭（Ra）。他们的工作方法大体是

首先测量矿物的总放射性，然后将矿物用酸溶解进行逐步的化学处理，并在每一步处理过程中，用测量放射性的方法来确定所求元素的行踪，并根据其行踪来确定放射性物质本身的化学性质和行为，直到今天，这种方法仍然作为现代放射化学的基本研究方法。1902年，他们终于从二吨废矿渣中获得了100毫克光谱纯的氯化镭。到1910年，居里夫人又用电解熔融氯化镭的方法得到了金属镭。由于这些伟大的成就，她荣获1911年诺贝尔化学奖。

从1896年发现放射性到现在，放射化学发展的90多年历史，大体可分三个阶段：

1896—1931，放射化学发展的初级阶段，其主要成就是天然放射性元素和同位素的发现，天然放射系的建立。

1932—1942：放射化学蓬勃发展的阶段，其主要成就是中子、人工放射性和裂变现象的发现。

1943—现在：现代放射化学的发展阶段，主要成就有：放射化学的研究成果广泛而迅速地应用于生产实践，大大推动了核能开发和核技术应用；中、高能核化学迅速兴起，发现了大量新元素和已知元素的新同位素。

放射化学发展史上的重要事件，择要列于表1—1。

我国于1958年经机构调整，建立了中国科学院原子能研究所。同年，从国外引进的第一座重水反应堆开始运行，第一批生产出33种放射性核素，为开展放射性核素的应用提供了良好的条件。1958年到60年代初，我国又成立了两个新的原子能研究基地，一个是上海原子核研究所，它以研究核技术应用为中心；另一个是兰州近代物理研究所，它以研究中、低能核物理为中心。

1964年10月16日，我国成功地爆炸了第一颗原子弹，事隔不到3年，1967年6月17日爆炸了第一颗氢弹。在核武器方面的巨大成就加强了我国的国防，提高了我国的国际地位。在核动力利用

方面，由于众所周知的原因，我国起步晚了一些，现正在兴建的有杭州湾秦山发电厂和广东大亚湾发电厂。通过这两座核电站的建设，可积累数据与经验，为今后核能的和平利用打下坚实的基础。

表 1—1 放射化学发展中的重要事件

年 份	事 件	发现、研究者
1896	发现铀的放射性	贝可勒尔 (H. Becquerel)
1898	从铀矿中发现元素钋，首 创放射化学方法	居里夫妇 (P. Curie 和 M. Curie)
1898	从铀矿中发现元素镭	居里夫妇和贝蒙 (G. Bemont)
1900	用磁场将镭的辐射区分为 α 射线和 β 射线	皮·居里
1902	阐明放射性衰变现象	拉瑟福德 (E. Rutherford) 和索迪 (F. Soddy)
1913	提出位移定律	索迪和法扬斯 (K. Fajans)
1913	提出同位素概念	索第、法扬斯、汤姆生 (J. J. Thomson)
1919	人工核反应和质子的发现	卢瑟福
1921	首次发现同核异能素UZ	哈恩 (O. Hahn)
1931	直线加速器、回旋加速器 等的建立	哈恩
1932	发现中子	查德威克 (J. Chadwick)
1934	发现人工放射性 (用化学 法研究核反应产物)	约里奥—居里夫妇 (F. Joliot Curie and I. Joliot-Curie)
1939	发现裂变现象	哈恩和斯特拉斯曼 (F. Strassmann)
1940	合成并鉴定钚	西博格 (G. T. Seaborg) 等
1942	建成第一个核反应堆	费米 (E. Fermi) 等
1945	制成第一颗原子弹	美国
1946	建立第一台回旋加速器 (190 MeV)，中能核反应	美国

表 1—1 (续)

年 份	事 件	发现、研究者
	化学兴起	
1952	建立第一台质子同步加速器 (2.3GeV), 高能核反应兴起	美国
1954	制成第一颗氢弹	美国
1954	建成第一座核子能发电站 (5000kW)	苏联
1955	合成并签定钽	吉奥索 (A. Ghiorso) 等
1958	发现穆斯鲍尔反应	穆斯鲍尔 (R. L. Mossbauer)
1958	中国第一座核反应堆运转	中国
1964	中国第一颗原子弹成功	中国
1967	中国第一颗氢弹成功	中国
64—69	合成并鉴定104号元素	吉奥索等; 弗里洛夫(Г. Н. Филепов)等
1970	合成并鉴定105号元素	
1974	合成并鉴定106号元素	
1981	合成并鉴定107号元素	缪辰贝格 (G. Münzenberg)
1982	合成并鉴定109号元素	
1984	合成并鉴定108号元素	西德Darmstadt重离子研究所

二、放射化学的内容和特点

放射化学这门科学有两个研究方向：一是从物理方面研究射线的成份和性质，放射性衰变理论和衰变的统计性质，这方面的发展导致了原子核物理学的产生；另一方面是研究放射性所归属的放射性物质及其衰变产物，研究其分离、纯化、化学性质和放射性性质，这方面的发展导致了放射化学学科的产生。放射化学和原子核物理学共同构成了原子能科学技术的主要理论基础，它

对人类掌握和运用原子能技术、探索原子核的奥秘、认识微观世界方面起着巨大的作用。

放射化学 (Radiochemistry) 这一名称最早是在1910年由卡麦隆 (Cameron) 提出的, 近代放射化学大体可划分以下几方面:

1、基础放射化学

研究放射性物质性质的物理化学规律, 其中包括放射性物质低浓度时在气相、液相和固相中的存在状态, 放射性物质在两相间的分配、电化学行为和同位素交换的性质以及分离方法的理论基础。

2、放射性元素化学

研究天然和人工放射性元素的制备、分离、纯化和鉴定, 研究它们的结构和化学性质。

3、核转变过程化学

研究各种原子核转变过程中的产物及其化学分离、纯化、鉴定和产额测定, 研究核转变过程中产生的反冲原子的结构、性质和化学行为。

4、应用放射化学

研究放射性核素的生产和放射性标记化合物的合成, 放射性核素在化学领域中的应用以及放射化学方法在其它科学技术中的应用。

因此, 概括地说, 放射化学是研究放射性物质和原子核转变过程产物的结构、性质、制备、分离、鉴定和应用的科学。

本教材扼要介绍放射性元素遵循的规律, 核衰变的种类, 原子核结构和原子核反应, 射线和物质的相互作用, 放射性的测量, 放射性同位素的来源及制备, 射线的安全防护, 同位素的应用等基础知识。

放射化学的特点

1、低浓度和微量。例如一吨天然铀中， ^{222}Rn 的平衡量只有 2.16×10^{-6} 克；将10克钴放在反应堆中（中子通量为 10^{12} 中子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ）照射制备 ^{59}Fe ，其最大生成量只有 1.7×10^{-8} g。

2、放射性核素按其固有的衰变方式不断衰变，故被研究对象的组成不是恒定不变的。例如用核反应制备放射性核素时，为了得到新的产物，设计分离程序时不仅要考虑副反应产生的干扰核素，还要考虑干扰核素产生的放射性产物和非放射性产物。对短半衰期放射性核素的分离和研究，必须考虑时间因素，应采取特殊快速的分离方法。

3、伴随有辐射化学效应。放射性核素衰变时放出的核辐射在放射化学研究中会造成一些特殊问题，特别是在处理放射性活度比较高的 α 放射体时，其辐射会使研究体系发生显著的化学变化。例如水溶液辐解会产生自由基OH、原子H、水合电子、 H_2 分子和 H_2O_2 ，这些产物会改变被研究元素原先的化学状态。

4、采用特殊的放射化学研究方法，灵敏度非常高。重量法或容量法的灵敏度通常为 10^{-5} g，分光光度法为 10^{-6} g，原子吸收光谱法为 10^{-6} — 10^{-12} g。在放射化学中射线测量法的灵敏度约为 10^{-10} — 10^{-19} g，对于寿命很短的放射性元素，测量十几个或几十个原子的事例已非罕事。

5、需注意辐射防护，确保人体安全。

三、放射化学的主要研究方法

1、放射性物质的浓集和分离

通常由于放射性物质的浓度很低，不能形成独立的固相。为研究它们，必须设法将放射性物质进行浓集和分离，常用的方法有共沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法、电化学法（包括电解法

和电化学置换法)、反冲沉淀法、热原子化学法、色谱法等。下面将各种方法作一简单介绍。

(1) 共沉淀法 欲分离微量放射性物质, 必须加入常量物质作为载体, 这种常量物质和微量物质一起沉淀的现象称为共沉淀。共沉淀又分“体积分配”和“表面分配”两类。前者是微量物质分布在常量物质晶体的内部, 包括同晶、同二晶现象、反常混晶及其它类型的结晶等; 后者是微量物质分布在常量物质晶体的表面上, 包括一级吸附、二级吸附和内吸附等。

在放射化学的历史发展过程中, 共沉淀一直起了很大的作用, 首先居里夫妇及其同事们利用铋、钋硫化物的共沉淀发现了钋(Po), 利用钡镭硫酸盐的共沉淀发现了镭(Ra)。又如利用 RaCl_2 与 PbCl_2 的同二晶现象, 可以从含有 ^{228}Ra 、 ^{210}Pb 和 ^{228}Th 的混合液中, 用 RaCl_2 和 PbCl_2 的共沉淀分离出纯的 ^{228}Th 。在总结大量实践经验的基础上, 哈恩(O. Hahn)和苏联放射化学家赫洛宾(В. Г. ХЛОПИН)几乎同时得出了共沉淀的规律。而微量元素以表面分配(或称吸附共沉淀)的方式转入晶体的现象, 首先是由法扬斯(K. Fajans)和潘聂特(F. Paneth)所总结的。嗣后, 柯尔蜀夫(J. M. Kolthoff)和弗尔维(E. J. Verwey)在1935—1936年对放射性元素在离子晶体上的吸附过程进行了分类。1939年, 拉特涅尔(A. A. Ратнев)提出了离子晶体上吸附的一级交换吸附和二级交换吸附的概念。在对吸附现象研究的过程中, 除了发现试验条件对吸附值的影响外, 很早以前就知道吸附剂本身以及溶液中放射性同位素的存在状态对吸附值有相当大的影响。因此, 除了研究在离子晶体沉淀上的吸附外, 还有相当多的工作是研究放射性同位素在玻璃上的吸附; 在离子交换树脂上的吸附; 在活性炭上的吸附; 在滤纸上的吸附以及无定形沉淀或胶体沉淀上的吸附。在这些方面进行

的工作都有着很大的实际意义和理论意义。

(2) 离子交换法 离子交换技术今天已被广泛应用, 该法操作简单, 应用范围广, 能够分离出高纯度的物质, 可用来制备无载体的放射源。有时为了不同的目的, 为合成具有不同功能的树脂。关于离子交换树脂的性质、分类及作用原理不拟在此赘述, 可参阅有关著作。下面仅举几例说明这种方法的应用。

从铀矿中提取铀, 常利用铀在硫酸溶液中生成 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ 及 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ 络合阴离子, 这种阴离子很容易被强碱性阴离子交换树脂所交换, 且具有很高的选择性, 适于从铀矿石的硫酸浸取液中富集铀。

又如从常量钍中分离微量 ^{233}U 也可用阴离子交换法来完成。 ^{232}Th 在反应堆中受照射产生 ^{233}Pa , ^{233}Pa 经 β 衰变产生 ^{233}U , ^{233}U 可作为核燃料。因 UO_2^{2+} 离子在盐酸浓度大于 1 N 的溶液里可以生成 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 络阴离子, 并可与氯型强碱性阴离子交换树脂进行交换, 而钍在盐酸中不与 Cl^- 络合, 镤在盐酸浓度大于 4 N 时才开始生成络阴离子。所以选择适当浓度的盐酸, 例如 4 N 的盐酸作为淋洗液, 将钍、镤洗下, 使铀留在柱上, 然后再改用稀盐酸将铀洗下, 达到分离微量铀的目的。

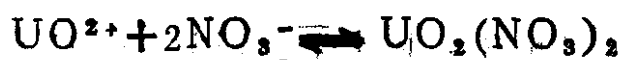
原子能工业和科学研究中常常需要分离一些具有很高放射性活度的物质, 有时还要在较高温度下使用。有机树脂在这两种情况下表现极不稳定, 强烈的辐射与高温都能使树脂分解、破坏, 丧失离子交换能力。这促使科学工作者回头研究以前使用过的无机离子交换剂, 还合成了各种分子筛、各种金属水合氧化物等新型无机离子交换剂。这些材料性能稳定 (适用于足够宽的酸、碱范围), 抗辐射, 耐热性能也比有机树脂好, 对碱金属元素的分离特别有效, 但机械强度和交换能力仍不算高, 价格也不便宜, 其应用仍受很大的局限性, 其中只用磷酸锆 (ZrP)、水合氧化

钛(HTO)等少数材料, 由于性能较好受到了人们的重视。

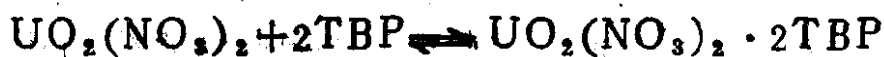
(3) 萃取法 随着原子能事业的发展, 提出了许多复杂的分离对象(例如 ^{235}U 的裂变产物中含有36个元素的300多种同位素), 对纯度的要求也越来越高。人们又发展了一种新的分离方法——溶剂萃取法。该法简便、迅速、选择性高, 能处理极微量物质, 可以有效地将一种微量元素从大量其它物质中快速分离出来, 可以制备纯度很高的化合物和无载体放射性同位素, 而且易于连续操作和远距离控制。因此萃取法在放射化学领域中已得到越来越广泛的应用, 在一定程度上推动了放射化学的发展。

按照机理, 萃取过程可分为三类: I) 形成钡盐而被萃取; II) 丧失亲水性而被萃取, 这主要是由于产生了络合物(或螯合物的缘故); III) 以物理分配为基础的萃取。在放射化学里, 特别是在原子能工业中, 应用最广泛的是以物理分配为基础的萃取。物理分配的先决条件是某物质既能溶于水, 又能溶于与水不相互溶的有机溶剂。既能溶于水相又能溶于有机相的无机盐种类不多, 且分配系数也不大, 故萃取选择性是很高的。

在铀的生产及科研中常使用磷酸三丁酯($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$)₃PO, 简称TBP作为萃取剂, 萃取是在含硝酸根的溶液中进行的, 反应方程如下:



(电离平衡反应)



(萃取络合平衡反应)

在体系中加入硝酸盐(作为盐析剂), 使水相中 NO_3^- 浓度增加。有利于 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的生成, 从而有利于铀的萃取。常用的盐析剂有硝酸铵、硝酸钙、硝酸铝等。

(4) 电化学法 该法又可分为电解法和电化学置换法两

类，前者需用外加电源，后者不需要。

电解法是在溶液中插上电极（Pt或Au），外加电压进行电解。可以将放射性元素电解出来，也可以使其它物质电解出来而使放射性物质留在溶液中。电解是否完全取决于许多条件，如温度、浓度、溶剂、电极材料和电流密度等。控制电解条件可以成功地将几种放射性元素分离。如电解RaD（ ^{210}Pb ）、RaE（ ^{210}Bi ）、RaF（ ^{210}Po ）的混合溶液时，当电流密度为 $4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 时，仅析出RaF，当 $I=10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 时，能析出RaE、RaF的混合物；当 $I=10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 时，三者同时析出。

又如汞阴极电解法早已用于纯化铀的样品，一般情况下，电动序表上位于镭以下的金属均可定量地沉积到汞阴极上，铀仍然定量地保留在电解液，达到纯化的目的。

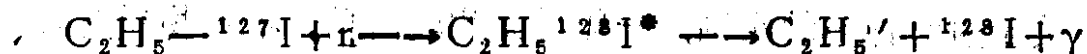
根据标准电极电位的顺序，溶液中较不活泼的金属离子可以置换较活泼的金属原子。故将活泼金属插入溶液中，较不活泼的金属就会在原来活泼的金属上沉淀起来，这就是所谓电化学置换法。这种方法可用来分离无载体的放射性元素。如可用Ni片容易地从含有RaE的溶液中将RaE定量地分离出来（ $\phi^{\circ} \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0.25 \text{ V}$ ， $\phi^{\circ} \text{Bi}^{2+}/\text{Bi} = +0.32 \text{ V}$ ）；放射性Cu可以沉积在Pb片上（ $\phi^{\circ} \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = +0.13 \text{ V}$ ， $\phi^{\circ} \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = +0.34 \text{ V}$ ）；Po可以沉积在Cu、Fe、Ni等金属片上。用此法还易于分离天然放射系中放射性元素的各个组分。如为了分离Bi、Po、Pb，在0.1N盐酸和 $t=79^{\circ}\text{C}$ 时，前二个元素能自发地在Ni片上析出，然后再于硝酸溶液中使Po自发析出在银片上，使Bi、Po再次分离。用此法虽然不能把物质绝对分开，但对许多实际工作，其分离程度已经足够了。用多次分离的方法还可以提高分离物的纯度，例如在含 $1.47 \times 10^{-5} \text{ mg RaE}$ 和 0.77 mg RaD 的盐酸溶液中转动Ni片，RaE能完全析出，但同时有 $4 \times 10^{-4} \text{ mg}$ 的RaD一道

析出。为了进一步除去RaE中的RaD，可将此Ni片溶解，并使溶液中的RaE析出在新的Ni片上。该手续重复三次，杂质RaD的量只剩下 4×10^{-7} mg，而RaE则百分之百地保留下来。

(5) 反冲沉淀法 在 α 、 β 衰变中可观察到核反冲的现象。 α 衰变时子体核获得一个与 α 运动能量相反的能量，因此子体核可以作反冲发射，在适当的电场中，可以用吸收片将反冲核收集下来。例如在金属片表面镀上RaA (^{218}Po)，并在金属表面上方加一吸收电极，则可收集到纯RaB (^{214}Pb)。

使用反冲沉淀法，放射源层必须很薄。 β 放射性子体的反冲能量是极小的（常小于1 eV），在高真空中将其收集在适当的物体表面上，收集效率也比较小（ $< 6\%$ ）。

(6) 热原子化学法 1934年齐拉(L. Szilard)和却满斯(T. Chalmers)将碘代乙烷用中子照射数小时后，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液进行萃取，发现大部分放射性碘以 I^- 的形式存在于水溶液中，与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 分开。这显然是由于在核反应过程中发生了化学效应，使核反应生成的放射性碘游离出来。这可解释为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 中的 ^{127}I 俘获中子后生成激发态的 ^{128}I ，它很快放出 γ 光子，同时受到反冲而使 C_2H_5 与 ^{128}I 之间的化学键断裂，使 ^{128}I 与 C_2H_5 、 ^{127}I 分开



这种现象称为齐拉—却满斯效应。由于受到反冲作用的 ^{128}I 的激发原子具有特别高的能量，所以称为热原子，这种现象又称为热原子化学效应。

该效应使放射性产物处于与靶子物质不同的化学状态，因而使分离少量放射性物质的复杂问题简化为分离两种化合物的问题