文章编号: 0253-9950 (2009) S0-0016-09

我国核化学基础研究现状和展望

张生栋,丁有钱,杨志红

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

摘要:本文论述了我国核化学基础研究的现状,重点介绍了裂变产物化学形态研究、裂变化学研究、裂变产物放化分离方法研究、长寿命核素核数据测量研究等领域的进展和展望。并结合我国核能发展的需要,展望了核化学研究的前景。

关键词:核化学:裂变产物化学形态:裂变化学:裂变产物放化分离:核数据测量

中图分类号: O6-1 文献标志码: A

Current Status and Prospect of Nuclear Chemistry in China

ZHANG Sheng-dong, DING You-qian, YANG Zhi-hong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275 (87), Beijing 102413, China

Abstract: The current status of nuclear chemistry in China is described. The content includes chemical states of fission products, fission chemistry of ²³⁵U and ²³⁸U, radiochemical separation of fission products and measurement of nuclear data of long-lived nuclides et al. The trends on nuclear chemistry are also discussed under the condition that nuclear power is flourishing.

Key words: nuclear chemistry; chemical state of fission products; fission chemistry; radiochemistry separation of fission products; measurement of nuclear data

近年来,我国对核化学的定义比较准确的 表述有2个。一是《国防科技名词大典》,表述 为:核化学是用化学方法或者化学与物理方法 结合研究核及核反应的化学分支学科[1]。另一个 是即将出版的《放射化学名词》,表述为:用化 学方法或化学与物理相结合的方法研究原子核 性质及原子核反应,通常用各种能量的轻、重 粒子引发核反应,实现原子核的转变,分离、 鉴定核反应的产物,并由此探讨其反应机理。 现阶段,核化学已经发展成为一个相对独立的 核科学分支。不管哪一种表述都说明核化学主 要利用化学的方法研究核性质、核结构、核转变规律及核转变的化学效应。

1934 年法国科学家约里奥·居里(F. J. Curie) 和伊莲·居里(I. Curie) 用 Po 的 α 粒子轰击 Al, 发生核反应如下:

27
Al $(\alpha, n)^{30}$ P $\xrightarrow{\beta^+}_{2.5 \text{ min}}$ 30 Si.

这是第 1 次用化学方法分离了核反应产生的 ³⁰P,该工作是核化学研究的开端。1938 年哈恩 (O. Hahn)等^[2]用中子辐照 U 后发现裂变产物,

加速了核化学研究领域的发展,并为核武器研制、核能的和平利用开辟了道路。1958年9月27日,我国第1座研究性重水反应堆和回旋加速器交付使用,也推动了我国核化学研究步入正规的研究阶段。

随着科学技术的不断发展,离子加速器、 反应堆、各种类型的探测器和分析设备、质谱 仪、同位素分离器以及计算机技术等的发展, 核化学研究的范围和成果在不断扩展和增加, 如远离β稳定线核素的延伸、超重核素的合成、 双质子放射性的发现、奇异核的发现等等。核 化学的研究成果,已广泛应用于材料科学、环 境科学、生物学、考古学、医学和法医学、地 学、宇宙化学等领域。

本文拟综述我国核化学研究近年来的研究 工作、取得的主要成果,并对今后的研究方向 进行展望,提出自己的一些建议。

1 裂变元素化学状态研究

裂变产物的化学形态与热原子化学、核燃料物理性能的控制、核燃料后处理以及放射性 三废的处理都具有密切的关系。此外,裂变产物化学效应的研究是热原子化学的一个重要内容,也是高温化学反应研究的一个重要方面。

对裂变产物的化学形态研究现状,张丕禄[3] 认为,国际上主要集中在气体裂变产物、多价 态的金属裂变产物等在其生成瞬间所受到的反 冲、价态的变化,以及主要裂变产物在后处理 工艺过程的化学形态的研究。我国在以下 2 方 面的研究也有所突破: 一是在研究 252Cf 自发裂 变时,发现 Te 的化学形态与其周围环境有着密 切的关系(表1),否定了国外报道裂变产物在 低能区会形成中性粒子的观点[4];二是针对后处 理工艺过程,研究了 Zr, Nb, Ru, Mo 等过渡 金属元素在 PUREX 流程中的化学形态^[5-8],结 果表明,上述 4 个过渡元素在 TBP, HDBP 萃 取时,受平衡时间、硝酸浓度、游离 TBP 浓度、 硝酸根离子浓度等诸多因素的影响; HDBP 对 Zr的萃取能力很强,即使在Zr浓度比U低1000 倍时, Zr 也优先被萃取,并提出在 Purex 流程 中,在TBP循环使用时,必须除去Zr,否则产 生第三相是不可避免的。

表 1 不同收集片中 Te(IV)的百分数

Table 1 Relative amount of tellurium isotopes in various collection matrixes

小在 山	w (Te ([V])) /%			
收集片	¹³⁴ Te ¹³³ Te ^m		¹³² Te	
NaCl	100	100	100	
KI	81.7±1.6	79.2±2.9	-	
NaAc • 3H ₂ O	80.7±1.5	80.4±2.5	71.3±5.6	
Na_2SO_4	71.8±2.3	76.5±2.8	70.5±4.3	
$NaNO_3$	70.3±2.6	70.3±2.1	67.7±5.2	

虽然我国在裂变产物化学形态方面开展了 大量的研究,但是研究的深度、广度还不够, 并缺乏系统性的研究, 致使诸多技术问题还没 有解决。如:气体裂变产物 I, Kr, Xe 等在裂 变材料裂变过程的化学形态如何,多价态的 Tc, Ru 等元素在裂变过程的化学状态如何,辐照元 件的形态、辐照环境、衰变方式、母体核素半 衰期和衰变能等哪个是影响裂变产物化学形态 的关键因素, 过渡元素裂变碎片的反冲效应是 否存在严格的"笼效应"等等。目前国际上关 于裂变化学形态研究还有 1 个比较热门的研究 方向,就是不同形态燃料元件辐照时, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag 等是以金属合金还是氧化物 状态存在,若是以合金状态存在,其生成机理 如何,能否把这种纳米贵金属合金颗粒提取出 来,用于催化制氢。

根据我国《核电中长期发展规划(2005—2020年)》,到2020年,我国装机容量为4000万千瓦,在建容量为1800万千瓦,并确定我国的主力堆型是压水堆。除了压水堆外,高温气冷堆也列入我国中长期科技发展规划中重大专项,同时快堆作为前沿技术也列入中长期科技发展规划纲要^[9]。这些新型研究堆的推广和应用,需要对这些反应堆元件在辐照过程中裂变产物化学形态进行深入的研究,以便指导燃料元件的制造、反应堆的安全运行、乏燃料元件的后处理工艺设计以及高放废液的处理处置。

2 裂变化学研究

裂变化学研究始于 1938 年哈恩等发现了 用中子辐照 U 后产生裂变产物。随后迈特讷(L. Meitner) 和弗里施(O. R. Frisch)解释了哈恩 等的发现,几乎同时被欧洲和美国几个实验室证实,同期,约里奥等在法国申请了核链式反应产生能量装置的专利,并开始建设 1 座核反应堆,但由于第二次世界大战,该项工作被迫中断。1940 年许多科学家发现 ²³⁵U 可以被慢中子诱发裂变,而 ²³²Th 和 ²³⁸U 仅仅被快中子裂变,在每次裂变过程中产生 2~3 个中子,同时释放出大量的能量。由此核武器生产和核电站建设的可能性在许多国家被考虑。1942 年 12月 2日,费米(E. Fermi)和他的合作者建设了第 1 座核反应堆,并正式开展了裂变化学的大规模研究^[2]。

我国裂变化学的研究始于 20 世纪 60 年代 初,主要开展了以下 3 个方面的研究。

(1) 裂变产物的放化分析方法研究

研究建立了 Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Pd, Ag, Cd, Sr, Ba, Sn, Sb, Te 及稀土元素的分离和分析方法。郭景儒^[10-12]对我国裂变产物分析、放射化学分析分别进行了详细综述,特别在《裂变产物分析技术》中,汇集了我国近 30年来在裂变产物分析方面取得的主要成果。

(2) 裂变产额测量研究[13-24]

分别从方法学上开展了研究,建立起放化法、直接γ能谱法、质谱法等裂变产额的测定技术。并开展热中子、裂变谱中子以及单能中子(14.9,24.4 MeV)等诱发 ²³⁵U 的裂变产额测量,3,5,8.3,11.3,14.9,24.4 MeV 中子诱发 ²³⁸U 的裂变产额及 ⁹³Zr,¹⁴⁰Ba,¹⁴⁷Nd 等关键核素的产额的精确测定,并绘制出不同能量点诱发 ²³⁵U,²³⁸U 裂变产物的质量分布曲线与轻、重裂变产物组的平均质量与裂变核的质量关系。图 1,2^[14]是我国第 1 次通过实验数据完整绘制出的 ²³⁸U 的裂变质量分布的双驼峰曲线,并确认在重峰 *A*=133~135 处有 1 个精细结构峰,峰位在 *A*=134 处,与重峰精细结构对应的轻峰 *A*=101~103 处也有 1 个小的精细结构峰。

(3) ²⁵²Cf 的裂变研究^[25-29]

重点在放化法测定²⁵²Cf 自发裂变的绝对产额,^{133g, 133m}Te,¹¹⁴Pd 等核素的累计产额以及质量分布的轻峰精细结构的研究。首次确认在质量分布 *A*=113 处存在精细结构,解决了轻峰质量分布有无精细结构的分歧。

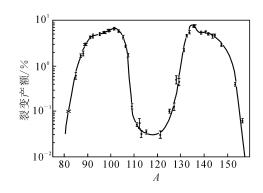


图 1 3 MeV 中子诱发 ²³⁸U 裂变的质量分布^[14]
Fig. 1 Mass distribution of ²³⁸U fission induced by
3 MeV neutrons^[14]

•——试验点; ×——重峰右翼的对镜点

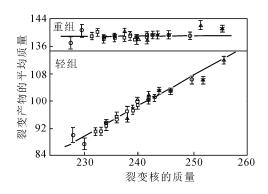


图 2 轻重裂变产物组的平均质量与 裂变核的质量关系[14]

Fig. 2 Dependence of average mass of light and heavy fission products upon the mass of fissioning nucles^[14]

×——本实验工作; ▲——自发裂变;○——热中子诱发裂变; □——反应堆中子诱发裂变

由于实验条件的限制,关于 ²³²Th, ²³⁹Pu 的 裂变产额研究我国基本上是空白。同时当前高 放废物的安全处理处置是国际关注的焦点之一。在高放废物的处理处置研究中,分离嬗变 又是研究的热点之一。我国 "973" 计划已资助 2 个项目开展相关研究。但是没有涉及到超铀元素(次锕系元素)裂变机理和激发曲线的研究。表 2^[30]是次锕系元素的毒性指数。需不需要进行嬗变,要看核素的毒性、含量、半衰期以及产物核素的性质;那么能不能嬗变,需要准确知道核素的各种反应截面、产物核的核性质以及含量。因此,开展超铀元素的裂变机理和激发曲线的研究十分重要。

表 2 分离嬗变中关注的几个超铀元素^[30]
Table 2 Some critical transuranium elements in partitioning-transmutation^[30]

核素	半衰期/a	毒性指数 1)
²³⁷ Np	2.14×10 ⁶	9.6
²⁴⁰ Pu	6.564×10^{3}	8.6
²⁴³ Am	7 370	7.9
²⁴² Pu	3.73×10^{5}	7.9
²⁴¹ Am	432.2	7.1
²⁴⁵ Cm	8 500	6.2

注: 1) 毒性指数考虑核素迁移因子,目前放射性核素的活度、以及饮用水中核素的最大浓度等

综上所述,有待研究的裂变化学内容很多, 重点是与今后 Th-U 资源利用相关的 ²³²Th, ²³³U 的裂变化学、²³⁹Pu 的裂变化学及裂变数据研究; 与分离嬗变相关的次锕系元素的 ²³⁷Np, ²⁴⁰Pu, ²⁴³Am, ²⁴²Pu, ²⁴¹Am, ²⁴⁵Cm 等核素裂变机理、 激发曲线、质量分布等方面的研究。

3 裂变产物放化分离方法研究

随着核科学技术的发展,对短寿命核素核 数据的准确度和精度要求越来越高。因此,对 短寿命核素放化分离技术的要求也在不断提高。

李学良^[31]曾对短寿命核素的快法分离技术进行了详细论述,并对20世纪80年代末国际上的快化分离方法进行了归类和描述。他把短寿命核素的分离技术归为2类:自动批式断续技术,包括预沉淀上非均相交换、准固态溶剂萃取、挥发物快速生成、离子交换色层分离、纸上电迁移;在线连续技术,多级溶剂萃取系统(SISAK)、气体射流反冲传输、反冲原子反应、热色谱技术。近年来在线同位素分离器^[32-33]也已成功用于加速器上合成短寿命核素的分离鉴定研究。

短寿命核素的分离,既要考虑元素之间的分离,也要考虑同位素之间的分离。大多数情况下,同位素之间的分离是短寿命核素分离的关键。依据裂变产物核素,结合其前驱核的性质、照射和冷却时间因素,将它们的分离过程分为5类: (1)长时间冷却-分离法;待分离核素的半衰期远远大于其同位素的半衰期,辐照后冷却一定时间,使其同位素衰变完全,再进行化学分离;如¹⁴⁰Ba等核素的分离; (2)适中

冷却-分离法;待分离核素的半衰期介于其同位素半衰期的中间,适度冷却,将短寿命同位素衰变,长寿命同位素的份额不至于太高,进行化学分离;如⁹¹Sr等核素的分离;(3)两步延迟分离法;待分离核素的母体半衰期远远大于其同位素母体的半衰期,先进行母子体核素的分离,除去子体,冷却一定时间后,使待分离核素从母体核素衰变生成一定的量,再进行二次母子体的分离;如¹⁴²La等核素的分离;

- (4) 短照-快分法; 待分离核素的母体半衰期 小于其同位素母体的半衰期, 可采用短时间照 射后快速进行化学分离; 如¹³⁵I等的分离;
- (5)直接分离法;待分离核素及其母体半衰期 在相应同位素中有相当的同位素,无法依据时 间因素与干扰同位素分离;如⁹⁴Y,⁹⁵Y等的分离。

我国针对短寿命核素数据测量, 开展了具 有特色的分离方法和技术研究。丁有钱等[34-35] 利用两步延迟分离法采用二-(2-乙基己基)磷 酸(HDEHP)作萃取剂,二甲苯作稀释剂,在 盐酸体系中分离了142La, 142La的收率约为80%, 对主要γ核素的去污因子大于10³,分离时间1 h 以内。随后将上述流程实现了自动分离,分离 时间在1 min以内。以两步延迟分离法为基础, 将抽气法和碘铋酸铯沉淀、硅钨酸铯沉淀法结 合,从裂变产物中分离纯化出¹³⁸Cs,化学收率 大于74%,对主要核素的去污因子大于10³,操 作时间1 h以内。毛国淑等[36]利用I的氧化还原 法,结合CCl₄萃取,SO₂的水溶液反萃,分离出 放化纯的¹³²I,并对其半衰期进行了准确测量。 杨志红等[37]利用两步延迟法和冠醚萃取色层分 离法相结合,研究建立了用2个萃取色层柱前后 串联的⁹¹Sr快速化学分离流程,并建立了1套快 化分离装置,整个流程在100 s内完成,Sr的化 学收率大于90%,对⁹²Sr的去污因子大于10²,其 它核素的裂变产物的去污因子大于103。图3、4 是他们近年来研制的¹⁴²La, ⁹⁵Y的亚快化分离装 置,是1种可组合的分离装置。

近年来,随着核科技的快速发展,短寿命核素,特别是半衰期小于1 min的核素的核参数从需求和精度上要求更高,这就必须要在短寿命核素的放化分离方法上开展深入的研究,研制适合不同短寿命核素的快速分离装置。今后的发展方向有以下5个方面:

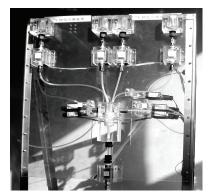


图3 ⁹⁵Y的快速化学分离装置

Fig. 3 Rapid radiochemical separation apparatus for ⁹⁵Y

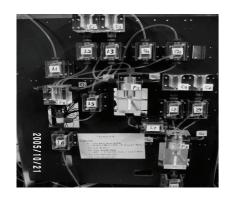


图4 142La的快速化学分离装置

Fig. 4 Rapid radiochemical separation apparatus for ¹⁴²La

- (1)应用色层分离和萃取原理,结合计算机和自动化技术,与比较成熟的离子色层排空分离柱、高效液相色谱(HPLC)系统联用,应用于不易挥发的半衰期约为 min 量级的短寿命裂变产物的分离;
- (2) 研制具有高效分离特点的快速分离装置,如高速离心的组合分离装置,类似于 SISAK 系统;
- (3) 开展化学动力学反应速度快的分离材料的开发和研究,并可实现于快速分离装置;
- (4) 开展半衰期小于 min 量级及以下核素的核参数的测量技术研究、数据测定研究;
- (5) 短寿命气体裂变产物的分离也是目前研究热门领域之一,这是因为气体裂变产物的热扩散、迁移、逃逸等特性造成其数据测量的不准确。

4 长寿命核素核数据测量

张生栋[38]对半衰期大于 10 a、裂变产额高

于 0.01%的 13 个长寿命裂变产物核素的半衰期、裂变产额和热中子反应截面的测量研究、数据现状及其进展进行了概要评述,其涉及的 13 个核素是高放废物处置潜在长期风险重点考虑的核素,也是与洁净能源系统相关的分离嬗变的对象。同时长寿命裂变产物核素的数据测量也是当今核化学研究的热门方向之一。

我国从 20 世纪末开展了长寿命裂变产物 核素的数据测量研究工作,并仍在继续进行。 长寿命裂变产物核素的数据测量存在 3 大技术 难关:(1)分离纯化方法;分离纯化方法多数 情况下应为不加载体的放化分离, 且分离流程 对同质异位素具有足够高的去污能力;同时由 干样品和分离过程中长寿命核素处于超微量状 态, 也要高度重视分析样品的沾污和目标核素 的丢失; (2) 放射性测量; 半衰期大于 10^3 a 的 长寿命核素,放射性活度往往低于常规核物理 仪器的测量下限, 因此必须采用反康普顿谱仪 和低本底液闪谱仪等低本底测量装置进行测 量;(3)原子数测量;由于目标核素的含量属 于超微量, 因此, 在测量原子数时, 常应用灵 敏度高、探测下限低的质谱仪, 如电感耦合等 离子体质谱仪(ICP-MS, MC-ICP-MS)、加速 器质谱仪(AMS)、激光共振电离质谱仪 (LRIMS)。几种质谱仪测量长寿命核素的含量 时具有各自的优缺点(表3)。AMS的最大优点 是适用于非金属离子、原子序数低、天然含量 很低以及不存在的同量异位素的金属离子的测 量,否则,即使采用很纯的靶室材料(如纯度 99.999 9%)测量痕量核素,也会对测量有所影响。

我国开展长寿命裂变产物核素的数据测量 始于 20 世纪 90 年代,开展的研究工作有以下 3 个方面。

(1) 长寿命核素的半衰期

余润兰等^[39]用放化法测量了⁷⁹Se 的半衰期,这是国际上首次实验测量值。随后蒋崧生^[40-41]、何明^[42]、任同祥^[43]等分别用 AMS 法、MC-ICP-MS 法测量了⁷⁹Se 的半衰期,结果列于表 4。其中,放化法和 MC-ICP-MS 法测量值在误差范围内符合很好。张生栋等^[44-45]利用放化法、ICP-MS 法测量了 ¹²⁶Sn 的半衰期,2 种方法的实验测量值在误差范围内符合很好,与国外近期给出的值也符合。现正在开展 ¹⁰⁷Pd,⁹³Zr,¹⁸²Hf 等长寿命核素的半衰期测量。

—		レ ナ 人 l ナ 士	* YELL 12 14 14 17	谱仪的比较
= 2	I Π	F 7 45 TH 2	- 게메 등 나기 많	1 47K V// LKT EV 44/5
<i>1</i> < 1			, 40011 HE 11111111111111111111111111111111	

Table 3 Comparison of some mass spectrometers for measurement of long-lived nuclides

压进 心	探测灵	423ml l/H	同量异位素的	州 米亚子	靶材料对金属离	辐射防	装置及配套	工松田丰	
质谱仪	敏度	探测限	影响	制样要求 影响		的测量干扰 护要求 设备		干扰因素	
MC-ICP-MS	高	$10^{11} \sim 10^{13}$	大,对化学分离	很简单	小	简单	低	不受时间限制	
		原子	要求高						
AMS	更高	>108原子	中,对化学分离	要求高,有些需要在	大	难度大	高	受加速器运	
			要求较高	惰性气氛下制靶				行时间限制	
LRIMS	更高	>109原子	小,对化学分离	相对简单	小	简单	中	不受时间限制	
			要求较低						

表 4 我国不同实验测量的 ⁷⁹Se 的半衰期

Table 4 Different experiment results of half life of ⁷⁹Se in China

文献	应用方法	半衰期实验值/a
[39]	放化法	(4.8±0.4) ×10 ⁵
[40]	AMS 法	$(1.1\pm0.2) \times 10^6$
[41]	AMS 法	$(2.95\pm0.38) \times 10^5$
[42]	AMS 法	$(2.80\pm0.36) \times 10^5$
[43]	MC-ICP-MS 法	$(4.61\pm0.29) \times 10^5$

(2) 裂变产额

张生栋等^[46]利用裂变反冲-中子活化法测量了热中子诱发 235 U 裂变产生长寿命裂变产物核素 135 Cs 的产额,给出了 135 Cs 裂变产额值为(6.34 ± 0.46)%。

(3) 热中子反应截面

张生栋 $^{[47]}$ 等测量了 126 Sn 热中子反应截面,给出了 126 Sn (n, γ) 127 Sn 8 反应的热中子截面为 $(0.199\pm0.026)\times10^{-28}$ m 2 ; 126 Sn (n, γ) 127 Sn m 反应的热中子截面为 $(0.387\pm0.060)\times10^{-28}$ m 2 ; 126 Sn (n, γ) $^{127g, 127m}$ Sn 反应的总热中子截面为 $(0.586\pm0.086)\times10^{-28}$ m 2 。这是国际上首次给出的实验数据。钱丽娟 $^{[48]}$ 测量的 135 Cs (n, γ) 136 Cs 的热中子反应截面为 $(2.58\pm0.80)\times10^{-28}$ m 2 。

随着公众对环保要求的逐步提高,高放废物处理处置中一些长寿命核素日益引起关注,表 5 列出了一些长寿命核素的毒性指数。同时作为第四代先进核能系统的中国实验快堆即将实现临界,各种中子能谱下的中子诱发 ²³⁵U, ²³⁸U, ²³⁹Pu 等裂变产生的长寿命核素裂变产额数据需要准确测量。因此,长寿命核素的半衰期数据、各种反应截面、裂变产额等测量日益引起高度重视,长寿命核素的数据测量将是今后核化学研究的一个热门领域。

表 5 几个长寿命核素的毒性指数[30]

Table 5 Toxic index of some long-lived nuclides^[30]

核素	半衰期/a	毒性指数
⁹⁹ Tc	2.11×10 ⁵	10.0
⁷⁹ Se	2.95×10 ⁵	8.9
¹²⁶ Sn	2.48×10^{5}	8.9
¹⁰⁷ Pd	6.5×10 ⁵	8.1
¹³⁵ Cs	2.3×10^{5}	5.9
⁹³ Zr	1.53×10 ⁵	5.0
¹⁵¹ Sm	1.52×10 ⁵	1.9

5 其它研究方向

除了上述核化学研究外,我国在超重元素 的化学性质、新核素的合成等方面开展了一定 研究。

(1) 远离β稳定线核素的合成

迄今为止,人工合成远离 β 稳定线的新核素已达 2300 多个。按照理论预言,核素图上被中子滴线(B_n =0)、质子滴线(B_p =0)以及自发裂变半衰期限制边界($T_{1/2}>10^{-6}$ s)所包含的区域核素达 6000 多个。考虑到合成方法和鉴定手段,预计在今后若干年内人工合成的新核素近千个。此外,李政道先生还从理论上预言,可能存在具有成百上千个核子数的反常核,这些都向人们展示了深层次的探索范围^[49]。

我国在远离β稳定线附近的新核素合成始于 20 世纪 90 年代。表 6 汇总了我国合成的远离β稳定线的核素,合成单位主要集中于中国科学院兰州近代物理研究所、上海应用物理研究所以及中国原子能科学研究院。

表 6 我国近年来合成的新核素^[49]
Table 6 New nuclides of recent synthesis in China^[49]

核素	半衰期	合成反应	时间	合成者及单位
⁹⁰ Ru	(13±5) s	⁵⁸ Ni(³⁵ Cl, p2n) ⁹⁰ Ru	1991	周书华等,中国原子能科学研究院
²⁰² Pt	(43.6±15) h	²⁰⁴ Hg (n, 2pn) ²⁰² Pt	1992	石双惠等,上海原子核研究所
¹⁸⁵ Hf	(3.5±0.6) min	$^{186}W-2p+n \rightarrow ^{185}Hf$	1992	袁双贵等,兰州近代物理研究所
²³⁷ Th	(5.0±0.9) min	238 U (n, 2p) 237 Th	1993	袁双贵等,兰州近代物理研究所
²⁰⁸ Hg	(42±23) min	208 Pb $-2p+2n \rightarrow ^{208}$ Hg	1994	张立等, 兰州近代物理研究所
¹⁹⁹ Ir		¹⁹⁸ Pt (¹⁸ O, ¹⁷ F) ¹⁹⁹ Ir	1995	赵葵等,中国原子能科学研究院
²³⁹ Pa	(106±30) s	$^{238}U-p+2n \rightarrow ^{239}Pa$	1995	袁双贵等,兰州近代物理研究所
¹⁷⁵ Er	(1.2±0.3) min	¹⁷⁶ Yb (n, 2p) ¹⁷⁵ Er	1996	袁双贵等,兰州近代物理研究所
²³⁵ Am	(15.5±5) min	²³⁸ Pu (p, 4n) ²³⁵ Am	1996	刘洪业等,兰州近代物理研究所
¹³⁵ Gd	(1.1±0.2) s	^{106}Cd (^{32}S , ^{3}n) ^{135}Gd	1996	徐树威等,兰州近代物理研究所
¹²¹ Ce	(1.1±0.1) s	⁹² Mo (³² S, 3n) ¹²¹ Ce	1997	李占奎等,兰州近代物理研究所
¹⁸⁶ Hf	(2.6±1.2) min	$^{186}W-2p+2n\rightarrow^{186}Hf$	1998	袁双贵等, 兰州近代物理研究所
²³⁸ Th	(8.4±2.0) min	$^{238}U-2p+2n\rightarrow^{238}Th$	1999	何建军等,兰州近代物理研究所
²⁰⁹ Hg	35^{+9}_{-6} s	186 Pb $-2p+3n\rightarrow^{209}$ Hg	1999	张立等,兰州近代物理研究所

自从本世纪开始我国在新核素合成方面的 研究几近停止,除了合成的难度越来越大外, 主要还存在对基础研究的投入不足。随着中国 科学院兰州近代物理研究所重离子加速器的改 造完成、中国原子能科学研究院串列加速器升 级工程的逐步推进,相信今后若干时期,新核 素的合成又将会出现新的研究高潮。

(2) 超重元素的化学性质研究

迄今为止,已合成了从 104 号到 118 号的 14 种超重元素 (除 117 号元素尚未合成外)。国际上仍在积极探索超重元素的合成,超重元素合成的最终目标是合成超重岛上的核素,确定超重核稳定岛的位置。我国从 20 世纪末,由中国科学院兰州近代物理研究所从实验的角度开展超重核区的探索性研究,在反应截面为 nb 量级、半衰期为 ms 量级的超锕核素的合成和鉴别方面积累了一些经验。秦芝^[50]等已有详细的论述,这里不再赘述。

(3) 半衰期变化的影响

通常认为放射性衰变常数不受外界物理因素或化学因素的影响。围绕机械运动对半衰期的影响,早在1919年Rutherford和Compton^[51]

通过实验研究进行了证明。结果表明,20000g 离心力对氡的衰变在0.1%内不产生影响。1943 年 Freed 等^[52]也研究表明,5×10⁵g 离心力对多 种衰变类型核素的衰变在实验误差范围之内不 产生影响。

近年来,何裕建等^[53]认为机械运动诱导的 ¹¹¹In 和 ³²P 可以使其核衰变速率发生明显的变化。在地球北半球的顺时针和逆时针圆周离心运动(2 000 r/min)中,¹¹¹In 俘获衰变的半衰期比文献值分别降低 2.83%和增加 1.77%,³²P 的β衰变半衰期比文献值分别降低 3.78%和 1.75%。当顺时针和逆时针圆周运动的转速增加为4 000 r/min 时,¹¹¹In 的半衰期分别降低 11.3%和增加 6.36%,³²P 的半衰期分别降低 10.08%和增加 4.34%。丁有钱等^[54]通过实验验证,发现在地球北半球的逆时针圆周运动条件(4 000 r/min)下,³²P 的半衰期在测量不确定范围(0.6%)内没有变化。

化学实验室离心机的转速目前可达到几万 r/min,核工业铀离心分离的离心机离心转速可达到几十万 r/min。若按照 40 万 r/min 计算,其离心力与核素的结合能之间差别在数量级以

上,几乎不可能使其发生变化。

6 思考和展望

核化学作为一门基础学科,为推动科技的进步、核能的可持续发展、核技术的应用等提供理论基础和技术支持,是一门不可或缺的学科,目前却面临着诸多问题。如核化学研究课题小,如何进行组合;研究课题的延续性如何得以保证;核化学研究的资源和设施如何共享:核化学研究应归属哪个部门资助和管理等等。

在当今我国核能又好、又快、又安全发展 的形势下,核化学发展将是以核能发展为中心 开展相关的研究,解决核能可持续发展中的关 键基础问题和技术。所以今后的研究重点应关 注以下几个方面: (1) 燃耗元件中裂变产物的 化学形态,特别是贵重金属元素的化学形态研 究,以期研究贵重金属的提取;(2)与快堆、 ADS 相关的锕系元素的裂变以及各种反应截面 的研究, 实现核能的可持续以及废物的安全处 理; (3) 长寿命和短寿命核素的数据测量,为 核结构研究提供实验依据: (4) Th-U 燃料循环 相关的核化学基础研究,为今后 Th-U 燃料循环 提供依据: (5) 聚变化学研究, 以结构材料的 各种中子反应数据为主,为聚变堆的设计提供 依据; (6) 远离β稳定线的新核素,超重核素的 合成、鉴定以及化学性质研究等。

参考文献:

- [1] 栾恩杰.国防科技名词大典:核能[M].北京:航空工业出版社,等,2002.
- [2] Choppin G, Liljenzin J O, Rydberg J. Radiochemistry and Nuclear Chemistry[M]. 3rd. Wildwood Avenue: Butterworth-Heinemann Publication, 2002.
- [3] 张丕禄.裂变化学[M].北京:原子能出版社,1996.
- [4] Qi Zhanshun, Zhang Pilu, Wang Fangding, et al. Tellurium Produced by Spontaneous Fission of ²⁵²Cf[J]. J Radioanal and Nucl Chem, Articles, 1988, 125 (2): 271-280.
- [5] 平佩贞,王方定.锆在 HNO₃-HDBP-煤油体系中的萃取行为[J].原子能科学技术,1984, 18 (2): 207-211.
- [6] 黄浩新,侯淑彬,朱国辉,等,γ 辐照的 TBP-煤油对 RuNO 络合物的萃取行为[J].原子能科学技术,1988, 22 (3): 257-262.
- [7] 黄浩新,刘兰珍.HNO3-TBP-煤油体系中RuNO络合

- 物分配系数测定[J].原子能科学技术,1987, 21 (3): 334-339.
- [8] 黄浩新,刘兰珍.RuNO 亚硝酸根络合物的分离分析[J]. 原子能科学技术,1985, 19 (5): 601-604.
- [9] 欧阳子.世界核电国家的发展战略历程与我国核电发展[J].中国核电,2008,1(3): 194-201.
- [10] 郭景儒. 裂变产物分析的进展[J]. 核化学与放射化学, 1991, 13 (3): 136-141.
- [11] 郭景儒,柴之芳.我国放射分析化学研究的进展[J]. 核技术,1994, 17 (3): 186-190.
- [12] 郭景儒.裂变产物分析技术[M].北京: 原子能出版 社 2009
- [13] 裂变产额组.3 MeV中子诱发²³⁸U 裂变的质量分布[J]. 核化学与放射化学,1985,7(1): 1-6.
- [14] 裂变产额组.5 MeV 中子诱发 ²³⁸U 裂变时几个核素 累计产额的绝对测量[J].核化学与放射化学,1984, 6 (3): 183-185.
- [15] 李 泽,张春华,刘从贵,等.8.3 MeV 中子引起 ²³⁸U 裂变的质量分布[J].原子核物理,1985, 7(2): 78-85.
- [16] 裂变产额组.14.9 MeV 中子诱发²³⁵U 裂变时几个核素累计产额的绝对测量[J].核化学与放射化学,1984,6(4): 229-230.
- [17] 裂变产额组.14.9 MeV 中子诱发²³⁸U 裂变时几个核素累计产额的绝对测量[J].核化学与放射化学,1980,2(4): 193-198.
- [18] 裂变产额组.热中子和裂变谱中子诱发 ²³⁵U 裂变时几个核素累计产额的绝对测量[J].核化学与放射化学,1980,2(1): 1-9.
- [19] 刘从贵,卢慧筠,李 泽,等.14.9 MeV 中子引起 ²³⁸U 裂变的质量分布[J].原子核物理,1985, 7 (3): 235-241.
- [20] 王豫生,唐甫楠,周 玲,等.Ge (Li) 直接γ能谱法测定裂变谱中子及热中子诱发 ²³⁵U 裂变的累计产额[J]. 核化学与放射化学,1980, 2 (3): 129-138.
- [21] 王冬梅,张春华,唐培家,等.22.4 MeV 中子诱发 ²³⁵U 裂变的产额测量[J].核化学与放射化学,1991, 13 (4): 238-240.
- [22] 李 泽,崔安智,刘大鸣,等.⁹⁵Zr、¹⁴⁰Ba 和 ¹⁴⁷Nd 产额 的精确测定[J].核化学与放射化学,1995, 17(2):
- [23] 杨 毅,李 泽,崔安智,等.热中子诱发 ²³⁵U 裂变产 物产额测量[J].原子能科学技术,2000, 34 (Suppl.):
- [24] Li Ze, Wang Xiuzhi, Jing Kexing, et al. Fission

- Product Yields From 11.3 MeV Neutron-Induced Fission of ²³⁸U[J]. Radiochem Acta, 64: 95-97.
- [25] 陈庆江,苏树新,杨景霞,等.放化法测定 ²⁵²Cf 自发裂 变产物的绝对产额[J].原子能科学技术,1986, 20 (2): 161-166.
- [26] 余润兰,崔安智,李学良,等.²⁵²Cf 自发裂变产物中 ¹¹⁴Pd 的快速化学分析[J].核化学与放射化学,1995, 17 (3): 147-152.
- [27] 余润兰,李学良,崔安智,等.²⁵²Cf自发裂变中¹¹⁴Pd累 计裂变产额测定及质量分布轻峰精细结构研究[J]. 核化学与放射化学,1995,17(4):210-215.
- [28] Zhao Xin, Li Xueliang, Guo Jingru, et al. Cumulative Yields of ^{127g}Sn and ¹²⁸Sn in the Spontaneous Fission of ²⁵²Cf[J]. J Radioanal Nucl Chem, Articles, 1993, 170 (1): 99-106.
- [29] Zhang Yan-ling, Li Xue-liang, Wang Fang-ding, et al. Nuclear Charge Distribution in the Spontaneous Fission of ²⁵²Cf: Determination of Fractional Cumulative Yields of ¹³³Te^m and ¹³³Te[J]. J Radioanal Nucl Chem, Articles, 1995, 189 (2): 165-174.
- [30] Serne R J, RElayea J F. Status of Radionuclide Sorption-Desorption Studies Performed by the WRIT Program: PNL-SA-9787[R]. 1981.
- [31] 李学良.快化分离技术及其应用[J].原子能科学技术,1987,21(1): 114-122.
- [32] Herfurth F, Audi G, Beck D, et al. Extension of Penning-Trap Mass Measurements to Very Short-Lived Nuclides[J]. Nucl Phys A, 2002, 701: 3 516c-3 519c.
- [33] Blaum K, Audi G, Beck D, et al. Recent Results From the Penning Trap Mass Spectrometer ISOLTRAP[J]. Nucl Phys A, 2004, 746: 305c-310c.
- [34] 丁有钱,崔安智,杨志红,等.HDEHP 萃取法从裂变产物中分离 ¹⁴²La[J].核化学与放射化学,2003, 25(4): 219-222.
- [35] 丁有钱,杨志红,崔安智,等 裂变产物中 ¹³⁸Cs 的分离[J]. 核化学与放射化学,2005, 27(3): 164-168.
- [36] 毛国淑,张生栋,杨 磊,等.¹³²I 半衰期的测量[J].核 化学与放射化学,2005, 27 (4): 216-219.
- [37] 杨志红,丁有钱,张生栋,等.⁹¹Sr 亚快化分离方法研究[J].核化学与放射化学,2007, 29 (1): 1-7.
- [38] 张生栋.长寿命裂变产物核素核数据测量进展[J]. 原子能科学技术,2006,40(2):199-205.
- [39] 余润兰,郭景儒,崔安智,等.放化法测量 79Se 的半衰

- 期[J].核化学与放射化学,1995,17(1): 33-37.
- [40] Jiang Songsheng, Guo Jingru, Jiang Shan, et al. Determination of the Half-Life of ⁷⁹Se With the Accelaerator Mass Spectrometry Technique[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B, 1997, 123: 405-409.
- [41] Jiang Songsheng, He Ming, Diao Lijun, et al. Re-Measurement of the Half-Life of ⁷⁹Se[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect A, 2002, 489: 195-201.
- [42] He Ming, Jiang Songsheng, Jiang Shan, et al.

 Measurement of the Half-Life of ⁷⁹Se With
 PX-AMS[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B,
 2002, 194: 393-398.
- [43] 任同祥.MC-ICP-MS 法测定 ⁷⁹Se 半衰期[D].兰州: 兰州大学,2003.
- [44] 张生栋,刘峻岭,郭景儒,等.放化法测定 ¹²⁶Sn 半衰期[J].核化学与放射化学,1996,30(3): 154-158.
- [45] 张生栋,刘峻岭,郭景儒,等.ICP-MS 法测量 ¹²⁶Sn 半 衰期[J].核化学与放射化学,2000, 26 (3): 129-135.
- [46] 张生栋,郭景儒,崔安智,等.中子活化分析法测定热中子诱发 ²³⁵U 裂变中 ¹³⁵Cs 的产额[J].核化学与放射化学,1998, 20 (3): 129-137.
- [47] Zhang Shengdong, Yang Lei, Guo Jingru, et al. Measurement of Thermal Neutron Cross Sections of the Reactions 126 Sn (n, γ) 127g Sn[J]. Radiochim Acta, 2006, 94: 385-390.
- [48] 钱丽娟. 135 Cs (n, γ) 136 Cs 热中子反应截面测量[D]. 兰州: 兰州大学,2004.
- [49] 肖 伦.放射性同位素技术[M].北京:原子能出版 社,2000.
- [50] 秦 芝,范芳丽,林茂盛,等.超重元素的化学性质[J]. 核化学与放射化学,2009,31 (Suppl.): 1-15.
- [51] Rutherford E, Compton A H. Radio-Activity and Gravitation[J]. Nature, 1919, 104: 412.
- [52] Freed S, Jaffey A, Schultz M. High Centrifugal Fields and Radioactive Decay[J]. Phys Rev, 1943, 63: 12-17.
- [53] 何裕建,戚 菲,戚生初.机械运动诱导的 ¹¹¹In 和 ³²P 核衰变速率变化[J].中国科学 B 辑,2007, 37 (1): 1-5.
- [54] 丁有钱,孙宏清,杨志红,等.机械运动能改变放射性 同位素的半衰期吗?[J].中国科学 B 辑, 2008, 38 (11): 1 035-1 037.