

## 十一、放射化学和核化学发展趋势

当前放射化学主要发展方向有五个方面：

### (一) 超铀元素化学

自从 1940 年发现镭和钚起,50 多年来已发现了一直到  $Z=112$  的 19 个人造放射性元素。最新发现的超铀元素仅仅是被鉴定而不能被存放。这类研究需要巨大和复杂的设备,费用昂贵,继续寻找超重元素的前景不容乐观。

超铀元素化学一直是吸引人们的研究对象,从镭到 103 号元素属于 5f 的锕系元素,在周期表中放在 4f 的镧系元素下面。 $Z > 104$  号元素为 6d 过渡元素被称为超锕元素。研究这些元素的性质必将使我们获得关于原子和原子核结构和稳定性的新的基础知识。另一方面,随着世界范围内核能的发展,在核动力反应堆的铀乏燃料中积累了数量惊人的镭、钚、镅和锔。随着常量超铀元素的获得,可以用常规的无机化学方法进行宏观的定量研究。最近才有可能得到毫克级的镅及亚微克级的锔。锔以上的元素只能用放射化学示踪的方法进行研究。

40 年代提出的锕系理论在近年内有所发展。量子化学计算表明在前半锕系元素,5f 电子没有被 6d、6p 电子屏蔽而容易被剥离,同时由于伸展的 f 电子可以杂化并在某些方向成键,电子部分定域化,因而晶格能较低,具有一些半金属特性。f 电子径向伸展与原子半径之比在钚和镅之间迅速下降,到镅以后,6d、6p 电子云扩展到 5f 之外,金属晶格高度对称,出现类稀土金属的性质。现代锕系理论认为:锕系元素前半与 d 元素相似,后半与镧系元素的前半相似。到镅为止的超铀元素的结晶构造,热力学性质及电子能级已经完全确定,到锔为止的氧化物、氢化物、硫族化物、氮族化物已进行了系统研究。锕系元素的价态研究取得了进展,Np( ), Pu( ) 和 Am( ) 可以在多元氧化物中稳定存在。

在配合物结构化学方面,尽管对铀和钚有大量研究,但关于镭、钚和镅配合物结构的报导仍不多,这主要是由于实验技术上的困难,该类金属的有机化合物的情况亦属如此。在水溶液化学方面,近年来的重点放在研究超铀元素在天然水体系中的行为,把镭、钚和镅的化学扩展到中性和弱碱性溶液。

为了鉴别水中超铀元素的物理化学状态,发展了脉冲激光光热光谱法,其下限为  $10^6$  个原子,辅以化学步骤,可以鉴定溶液中非常低浓度的镭和钚的状态。镭、钚和镅在人体环境内的化学形态,在器官、骨骼中的行为等生物化学研究,也是近年来研究的一个课题。

### (二) 裂变产物元素化学

裂变产物元素来源于可裂变重原子的核裂变反应。重原子核裂变时,分为两个或多个具有一定质量和核电荷的裂片。这些裂片以其所具有的核电荷而成为相应的元素,称为裂变产物元素。裂变产物包括原子序数由 30 ( 锌 ) 到 66 ( 镉 ) 和原子质量由 76—164 的各核素,分布在元素周期表中 0— 族。自然界中“失落”的元素钨是其中之一。裂变产物化学主要研究核燃料后处理工艺过程中裂变产物的化学行为和化学状态,从而使工艺过程对裂变产物

有更佳的分选效果，也称过程化学。裂变产物的过程化学在 50 年代已为人们重视。

裂变产物中的中子毒物主要是稀土元素和惰性气体，在乏燃料的后处理过程中，它们的化学行为比较简单，易于分离。放射性裂变产物中，铯、锶和钷等的化学行为也比较简单，易于除去。最难去污的是锆、铀和钒，被叫作最“讨厌”的裂变产物，一直是过程化学研究的中心，研究的重点是提高对放射性裂变产物的去污系数，使回收的核燃料中放射性降低到允许水平。相对而言，对钒的过程化学研究比较深入。

现在裂变产物元素化学的研究中，引人注目的是高产额的稳定裂变产物。热中子诱发  $^{235}\text{U}$  裂变时，稳定锆同位素的总产额约为 29%，稳定钼同位素的总产额为 25%，在动力堆乏燃料元件的溶解液中，裂变产物钼和锆若都进入溶液，其浓度可达  $10^{-2}\text{mol/L}$ ，会引起溶解液不稳定，形成沉淀和次级沉淀，这些沉淀会吸附铀，造成损失。未完全沉淀的微粒进入第一萃取循环时，会加剧界面污物的形成。是水法后处理工艺的难题之一。相反，研究和提取铯和钷的同位素则是弥补贵金属天然资源不足的一个重要途径。

裂变产物元素之间以及它们对其他元素的化学行为的特殊影响是过程化学研究的重要课题。例如硝酸溶液中存在一定量的锆使磷酸三丁酯 (TBP) 萃取铀的数量增加等。钒也是难去污的裂变产物之一，在铀钚共去污萃取循环中，钒主要与锆形成配合物共萃取。

快中子反应堆乏燃料的燃耗深，裂变产物的生成量大，冷却时间和放射性强，对裂变产物元素去污要求高，裂变产物元素的特殊影响更突出，过程化学的研究课题将更加丰富多彩。随着快中子反应堆技术的进步，出现了金属燃料的一体化快堆，其乏燃料的后处理采用熔融电解法。这样有关裂变产物在熔融电解质过程中的化学行为和状态的研究课题，将进一步充实裂变产物元素化学的内容。

### (三) 核燃料后处理化学

核燃料后处理是复杂的核化工过程，它始于第二次世界大战核武器研制时期，随着核能开发转向和平利用和核电站规模的扩大，核燃料后处理的科研与开发工作始终是放射化学研究的一个重要内容。其研究大致分为下述方向。

目前世界上建造的核电站多采用轻水堆，其后处理普遍采用的仍是 1951 年美国首次使用的以磷酸三丁酯为萃取剂的钚铀流程 (Purex) 流程，近年来对 Purex 流程的改进仍是研究的重点。

快中子增殖堆 (简称快堆) 是一种新型的反应堆，国际上已进入中间规模试验厂阶段 (见下表)。我国以铀和钚氧化物为燃料的快堆开发计划也已开始，快堆后处理研究应以 Purex 流程为主体，从基础性科研着手进行工作。

干法后处理工艺研究是后处理工艺的研究发展方向，其优点是设备简单，费用较低，燃料周转速度快并能改善环境的安全性。但由于干法在工艺上还存在一些问题，目前还未进入实用。美国近年来研究一种熔盐电解法的后处理工艺，目的是处理一种新的快堆燃料——铀钚合金，并实现后处理的堆厂一体化，免除燃料的运输问题。

表 快中子增殖堆与轻水堆乏燃料性能比较

	快中子增殖堆		轻水堆
	堆心区	堆心区+再生区	(低浓轴燃料)
燃耗, MWd/t	80000	33000	33000
平均比功率, kW/kg 燃料	150	58	30
含钚量, /kg 燃料	190	86	9
衰变热, W/kg 燃料	75	30	20
(冷却 150 天)			
放射性, Ci/kg 燃料	$1.8 \times 10^4$	$7.4 \times 10^3$	$4.5 \times 10^3$
(冷却 150 天)			

#### (四) 放射性废物的处理和处置化学

放射性废物处理是随着核工业发展(首先是军事工业,随后是核电发展)在 50 年代兴起的新型科学,它的研究与发展主要是保证核能的安全应用和保护环境,其内容可分为处理和处置两个方面。

##### 1. 处理化学

放射性废气处理的目的是有效地控制核电站、后处理工厂等核设施和放射性实验室排出的对人体有害的气载放射性核素。如  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{133}\text{Xe}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  等。就排入大气中的数量而论,以氪和氙最多;就对人体的危害而论,以碘最突出。氙的半衰期较长(12.3 年)其行为和氫相近,难以除去,因此碘和氙的净化和监测成为研究的重点。

对于低、中水平放射性固体废物的处理,已经逐渐发展了一套基本满足要求的方法,使得排放到环境中的放射性物质低于允许限值,符合安全标准。重要措施有:发展焚烧技术和压缩处理;开发减容比高的固化技术;开发退役去污技术等。

乏燃料后处理产生的高放废液具有放射性强、半衰期长、释热率高、腐蚀性大、毒性高等特点。高放废液固化和安全处置是核燃料循环中突出的问题。已经开发的有前途的方法是使高放废液变成对环境无明显影响的玻璃或抗浸出性高、热稳定性好的人造岩石;从高放废液中分离和提取裂片元素(诸如超铀元素)等方法,可以使高放废液不必作高放废液或废物对待,大大减少了后处理的难度和费用。美国、日本、意大利、德国和我国等不少科学家正在积极研究。

##### 2. 处置化学

放射性废物经过一系列的处理后,高放射性废物以玻璃块的形式装于金属桶内,中放射性废物则以水泥块的形式装于混凝土大箱内,需要进一步将它们最终安置在一个与人类环境隔离的废物库内。当前,废物库多建于远离人类的地质层中(称为远场),高放废物采用几百米深的花岗岩地层,中放采用较浅的页岩、泥灰岩等地层。在紧靠废物桶(或箱)处(称为近场)还必须设置人工屏障层,高放用膨润土,中放用混凝土等,进行隔离。

处置化学研究被最终处置的废物中的各种关键放射性核素(高放废物中的  $^{237}\text{Np}$ 、 $^{135}\text{Cs}$ 、 $^{99}\text{Tc}$ 、 $^{79}\text{Se}$ 、 $^{126}\text{Sn}$ 、 $^{243}\text{Am}$  和  $^{239}\text{Pu}$  等,中放废物中的  $^{90}\text{Sr}$ 、

$^{137}\text{Cs}$ 、 $^{60}\text{Co}$ 、 $^{59}\text{Ni}$ 、 $^{94}\text{Nb}$ 、 $^{99}\text{Tc}$ 、 $^{129}\text{I}$ 、 $^{36}\text{Cl}$  等)，在难以避免的地下水及近场和远场的各种介质的共同作用下，其吸附、滞留、扩散、迁移等化学行为和规律。该类研究对放射性废物库的选址以及保护几百年和千万年后的环境是必不可少的。

研究的重点内容为上述各关键核素在自然地质条件下的迁移，滞留过程中的水解、沉淀、吸附、渗滤、离子交换、氧化还原、配位等化学过程及有关的热力学常数的测定和计算。同时必须研究这些核素实际存在的化学形态，包括离子、分子、配合物胶体等。还应研究影响这些化学过程的腐殖酸，有机配体和微生物的重要作用。

## （五）放射性药物化学

放射性药物化学是当今应用放射化学领域发展迅速的一个分支，它和核探测技术一起，成为核医学的两大支柱和基础。放射性药物分体内和体外两类，体内放射性药物主要用于诊断和治疗，体外放射性药物主要用于放射免疫分析和受体的放射性分析等。

### 1. 体内放射性药物

体内放射性药物由于诊断方法简便、安全和无损伤；能反映体内生理生化过程，灵敏度高，可进行早期诊断；能提供反映组织器官动态功能的定量信息；用途广泛，可进行几乎体内所有器官或系统的功能检查，从而在临床诊断中显示了其重要意义。当前，随着放射性核素显像技术的不断提高，对于诊断用放射性药物的研究已经从早期一维的单纯的脏器形态和构造的显像而转向三维动态，功能和代谢方向发展，这样不仅对疾病能早期诊断，还对了解病理过程有重要意义。同时，由于利用放射性药物能直接研究正常人体内（活体）的生化、代谢和功能过程，在分子水平上了解人体内的化学反应，从而为生命科学的研究提供了犀利的工具。

$^{99\text{m}}\text{Tc}$  是公认的最佳医用放射性显像核素，占临床应用的放射性显像剂总量的 85%，它与单光子断层扫描仪（SPECT）配合，可对人体所有的器官和脏器进行显像。国际上重点开发的是心肌和脑血流灌注显像剂，近年来又积极发展  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  标记的单克隆抗体的显像研究和应用。当前  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  放射性药物的发展方向，除继续探讨改进各类新的重要脏器的显像剂外，用于  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  标记的单克隆抗体的各类热力学稳定和动力学惰性的双功能联结剂的合成，还原修饰抗体蛋白质的  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  直接标记法和  $^{94\text{m}}\text{Tc}$  正电子素的开发，正受到人们的重视。同时 Tc 的不同价态化合物和配合物研究，Tc 在无载体状态下的化学行为的基础研究等也成为重要的课题。

正电子发射断层扫描（PET）装置是当前所有放射性显像技术中分辨率和灵敏度最高的显像装置，它与生产正电子放射性核素的小型回旋加速器和自动化的快速合成系统三者结合，组成 PET 显像中心。正电子发射的放射性药物标记的脑代谢药物葡萄糖通过 PET 显像，不但可以有效地诊断中风、肿瘤和精神分裂症等疾病，还可以观察到脑中的视觉、音响、情绪、刺激等引起的神经活动，这是将人的思维、行为与脑的化学反应相联系的一个重大突破。当前的发展方向是研究各类放射性药物的自动化快速合成方法，改进合理的流程，提高合成的产额及短寿命放射性药物的质量控制，发展  $^4$  放射性核素的母子体发生器，以部分代替造价昂贵的小型回旋加速器。

用加速器生产的中短半衰期医用核素等均为单光子发射 (SPECT) 核素, 它们与 SPECT 显像技术相匹配, 由于成本较 PET 低, 已成为当前核医学诊断中使用最广泛的手段。 $^{123}\text{I}$ 、 $^{77}\text{Br}$  标记的脂肪酸也成为研究心肌功能和代谢的重要手段, 近年来放射性卤素标记的神经受体已成为研究大脑疾病的有力工具。

可以预期, 脑受体放射性药物的研究, 将成为今后十年的一个热点。此外,  $^{201}\text{TlCl}$  是当前世界上公认的心肌灌注显像剂。最近,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -BATO,  $^{67}\text{Ga}$  的正一价配合物心肌显像剂的研制成功, 为放射性药物的发展又开辟了新的途径。

用放射性核素标记的单克隆抗体, 原则上可以作为导向的“生物导弹”, 将放射性核素专一地定向肿瘤部位, 以达到显像诊断和治疗的目的, 这方面研究也已成为当今放射性药物的发展重点。现在发展了一系列双功能联结剂如异硫氰基苄基 DTPA 及  $\text{N}_2\text{S}_2$  螯合物等, 使  $^{111}\text{In}$ 、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$  等核素标记单抗蛋白质, 在黑色素瘤、卵巢瘤和结肠瘤的诊断方面取得了可喜的进展。由于  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  的优异核性质, 当前还在加速研究热力学稳定和动力学惰性的新功能联结剂以及发展  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  直接标记的新方法。虽然这种方法离常规应用的要求还有一定的距离, 但它的发展前景和重要性是十分引人注目的。

## 2. 体内治疗用放射性药物

利用放射性药物在脏器中的选择浓集与放射性核素的辐射效应来抑制和破坏病变组织的放射性治疗已在肿瘤治疗中成为有效的手段之一。自 1938 年首次实现甲状腺功能亢进的  $^{131}\text{I}$  治疗以来, 随着人工放射性核素的大量生产, 寻找能特异结合在病变部位, 射程短, 有适当的物理、化学和生物半衰期的, 治疗用放射性药物已有十几种。尽管用放射性核素的腔内治疗, 敷贴治疗与组织间移植治疗在肿瘤治疗中起了很大作用, 但从 80 年代开始单克隆抗体技术及双功能联结标记技术的发展, 极大地推动了治疗用放射性药物的研究。当前用于治疗的放射性核素有 放射性核素 ( $^{211}\text{At}$ ,  $^{212}\text{Bi}$  等) 和 放射性核素 ( $^{186}\text{Re}$ ,  $^{153}\text{Sm}$  等)。其中少量伴有 辐射的核素也可同时起显像作用。

目前这些放射性药物在肝癌、结肠癌、恶性嗜铬细胞瘤转移灶、甲状腺癌及甲状腺转移癌、白血病、骨癌等严重疾病的治疗中取得可喜进展, 进一步完善和大力加强治疗用放射性药物的研究是当前放射性药物发展的一种新趋势。从近 10 年来美国核医学会统计的数字来看, 今后 10 年内体内放射性药物发展的总趋势, 将围绕着 PET 和 SPECT 所要求的放射性药物的方向发展, 而且在某些领域内正在从纯以诊断为目的的显像技术逐渐向以诊断和治疗相结合以及加强治疗性放射性药物研究的方向发展。