

第二屆和平利用原子能國際會議文獻

核燃料和廢物處理



5

中國科學院原子核科學委員會編輯委員會編輯

科學出版社出版

核燃料和废物处理 (5)

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会編

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960 年 8 月第 一 版 书号: 2264 字数: 105,000

1960 年 8 月第一次印刷 开本: 787 × 1092 1/16

(章) 0001—7,000 印张: 3 3/4 插页: 6

定价: 0.64 元

目 录

P/395	用方解石-磷酸盐机构从废物中除去镉	(1)
P/951	辐照水中反应的近代研究	(7)
P/1001	生产金属和铀化合物时所遇到的一些专门问题	(17)
P/1414	用汞阴极电解获得氟化铀(IV)	(26)
P/1474	氧化铀的电导率	(44)
P/2195	用四氯化碳氯化二氧化铀和二氧化钍的反应研究	(47)

用方解石-磷酸盐机构从废物中除去鋇*

L. L. Ames**, Jr., J. R. McHenry*** 和 J. F. Honstead**

緒 言

在 Hanford 的土壤研究过程中,联系到 Sr^{90} — Y^{90} 及 Cs^{137} — Ba^{137} 在土壤中的持留問題,研究了磷酸盐对放射性废液的作用。这方面已被观察到,在有磷酸盐离子存在时,在某些土壤上 Sr^{90} 的持留是大大加强了,但对 Cs^{137} 的持留不产生影响。更进一步研究証明矿石“方解石”(CaCO_3) 在加强 Sr^{90} 的持留中是起着作用的,因而确定了有关的机构,同时用它来把 Sr^{90} 从废物中除去的适用性,部分地作了估計。

研 究 的 方 法

在所有研究中用的合成的废物是由蒸馏水和化学純的药品做成。加入 Sr^{90} — Y^{90} 和另外的放射性同位素的量是便于进行計数的。取一定量标记流出液将其蒸干再放在一时不銹鋼小盘上,在永久平衡情况下計数,流入液用相同的方法处理以抵消在流入和流出液小盘間对几何条件自吸收和反散射利用的改正因素 Norelco X-射綫繞射装置来确定,在研究过程中遇到的一些未知物,应用了不同品种的 CaCO_3 試剂級,光泽的大理石,灰石,在它們行狀中沒有重大的差別,而只和方解石有关。 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 被用作 PO_4^{3-} 的来源,因为在水溶液中它表現硷性。在 Lucite 塑料管内用空白溶液或对照溶液与方解石溶液一齐搖动,得到平衡的数据。

結 果

在平衡和不平衡(柱)情况下研究了“除去”的机构,找到三个重要的变量:①方解石的顆粒大小;②进入液的 pH; ③柱子流速或方解石- PO_4^{3-} 接触的时间。

表 I 指出了被方解石移去的 Sr^{90} 的相对量,它們是在給定的時間內,以不同大小方解石,从相同的硷性磷酸盐溶液中移去的,給定等重量的方解石表面积越大 Sr 的除去就越快。

表 1

从相同的磷酸盐溶液中用顆粒大小不同的方解石除去 Sr 量的相对值:

方解石的顆粒大小(毫米)	Sr 的除去 %
1.0—2.0	33.9
0.25—1.0	36.8
0.05—0.25	69.2
<0.05	80.0

方解石-溶液接触時間(小时)	1.0
方解石的重量(毫克)	400.0
流入液 pH	11.0
流入液: 3M NaNO_3 , 0.05M $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 每升 2 毫克 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 100,000 d/m/ml Sr^{90} — Y^{90} ; 每一样品 40 毫升溶液。	

* 第二屆和平利用原子能国际會議文獻, A/CONF. 15/P/395, 美国, 1958 年 6 月, 原文: 英文。

** Hanford Laboratories Operation, Hanford Atomic Products Operation, General Electric Company, Richland, Washington.

*** Present address: U. S. Department of Agriculture, Box 175 University, Mississippi.

图 1 指出当流入液的 pH 改变时,被除去 Sr^{90} 的量的变化。在 $\text{pH} < 6.8$, Sr^{90} 的除去是可以忽略的。图 2 表示当变化磷酸盐的 pH, 在方解石上除去的改变。

用 12 厘米长的管柱 7ml/hr/cm^2 的流速, 5×10^{-4} 克分子的磷酸盐浓度是足够除去 Sr^{90} , 使小于 $2.5 \times 10^{-5} \mu\text{c/ml}$, 在这溶液里还加入每公升 1mg 的惰性 Sr。浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{M}$ PO_4^{3-} , 在相同的情况下除去近于一半的 Sr。图 3 指出 PO_4^{3-} 随时间经过的情况而除去。增加阳离子浓度对除去阳离子的量的影响在所研究的 Sr、Ca 和 Pu 的浓度范围内并不显著改变除去速度(图 4, 5, 6)。在 0.05M 中性到硷性磷酸溶液中, 当 Sr 的浓度大于 1PPm 就会形成 Sr “磷灰石”的沉淀。

图 4 还指出方解石-溶液接触时间对一定大小的方解石除去 Sr 的量的影响。柱的长度的改变可认为相当于流速的变化的, 因为二者都和方解石溶液接触时间有关。

在本研究范围内其他不影响 Sr 除去的机构的变量有: ①一价和三价的阳离子 ② NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , ③碳酸盐晶格类型, ④在流入液中 Sr , Pu 和 Ca 的浓度。

表 2 指出加入一种一价和一种三价阳离子到流入液中, 对 Sr 的去除的相对影响。这些阳离子不影响 Sr 的除去。

表 2

其他阳离子对用颗粒大小相同的方解石, 从磷酸盐溶液中除去 Sr 的量的影响

其他阳离子的存在	Sr 的除去 %
没离子	78.0
0.02M Al^{3+}	80.0
3M Na^+	81.4

方解石-溶液接触时间(小时)	1.0
方解石重量(毫克)	400.0
方解石颗粒大小(毫米)	0.01
溶液的体积(毫升)	40.0
溶液的 pH	11.8
流入液: $0.05 \text{M Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $2\text{毫克/升 Sr}(\text{NO}_3)_2$	
$100,000 \text{d/m/ml Sr}^{90}-\text{Y}^{90}$, 加入其他阳离子, 其浓度已列入上表中。	

表 3

Sr 被几种硷土元素的碳酸盐从同样的磷酸盐溶液中除去的相对量

碳酸盐	Sr 除去的量 %
SrCO_3	98.5
BaCO_3	96.6
MgCO_3	94.8
CaCO_3 (方解石)	94.4

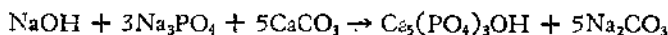
碳酸盐-溶液接触时间(小时)	2.0
碳酸盐重量(毫克)	400.0
碳酸盐颗粒大小(毫米)	0.01
溶液体积(毫升)	40.0
溶液 pH	11.1
流入液: 3M NaNO_3 , $0.05 \text{M Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $2\text{毫克/升 Sr}(\text{NO}_3)_2$	
$100,000 \text{d/m/ml Sr}^{90}-\text{Y}^{90}$	

表中也指出了上面列举的普通阴离子在除去 Sr 方面没有显著影响。然而氰离子 (CN^-) 在高铁离子的存在下, 与 Sr 能形成络合阴离子。当发生这种情况时, Sr 从磷酸盐溶液中就不能被方解石除去。为了反应的进行, Sr 必须是阳离子。

表 3 列入了几个硷土元素的碳酸盐和它们从相同的磷酸盐溶液中除去的 Sr 的相对效率。 MgCO_3 和 CaCO_3 有方解石型的结构, 而 SrCO_3 和 BaCO_3 是 aragonite 的型态, 以这磷酸盐的浓度, Sr 的去除效率是没有多大差别的。

讨 论

留在方解石-磷酸盐-Sr 和方解石-磷酸盐的柱中的物质经 X-射线绕射试验证明是结晶得不好的磷灰石这是在取代方解石的过程中按照反应:



生成的。虽则在流出液中已经鉴定有 Na_2CO_3 , 但过程的效率不象前述理想的方程式及公

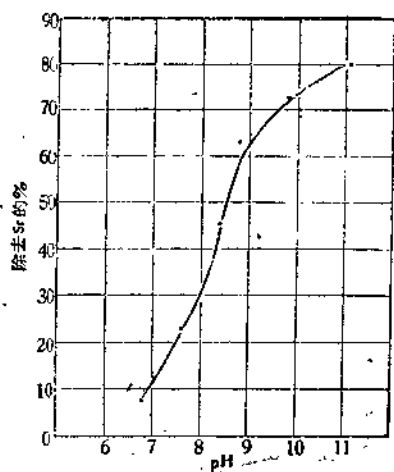


图 1. 用方解石除锶时随流入液的 pH 的变化

流入液 $0.05M Na_2PO_4 \cdot 12H_2O$
 $10,000 d/m/ml Sr^{90}-Y^{90}$
 方解石颗粒 (mm) 0.077
 方解石重量 (mg) 500
 方解石-溶液接触时间(小时) 1.0

图 2. 用方解石除磷酸根 PO_4^{3-} 时随流入液的 pH 的变化

流入液 $0.05M Na_2PO_4 \cdot 12H_2O$
 $20,000 d/m/ml P^{32}$
 方解石颗粒 (mm) 0.077
 方解石重量 (mg) 500
 方解石-溶液接触时间(小时) 1.0

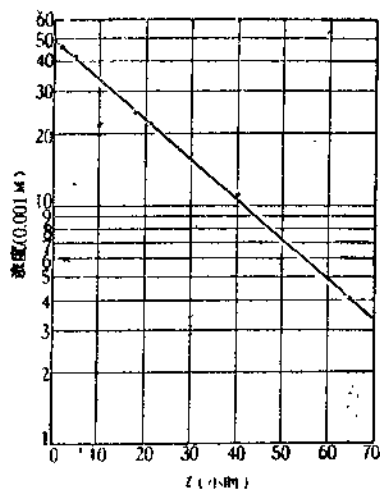
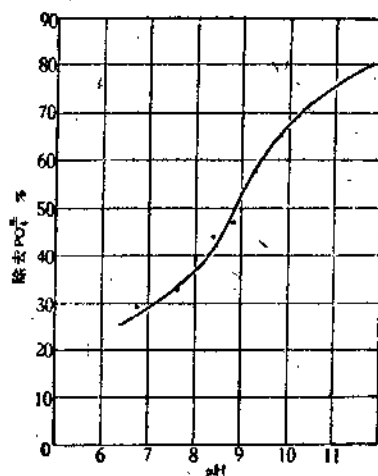


图 3. PO_4^{3-} 浓度随着时间的降低, 速度常数, K 是 0.0400 小时^{-1} . 当 PO_4^{3-} 的原始浓度是足够的低 PO_4^{3-} 起始时的移去很快, 可和图 4、5 和 6 的阳离子的移去相比(在新鲜的方解石面上)

流入液 $0.05M Na_2PO_4 \cdot 12H_2O$
 $100,000 d/m/ml P^{32}$
 流入液的 pH 11.8
 方解石重量 (mg) 500
 计算的方解石表面 $14.4 \pm 1.0 \text{ cm}^2$
 方解石颗粒 (mm) 0.077
 温度 ($^{\circ}C$) 28

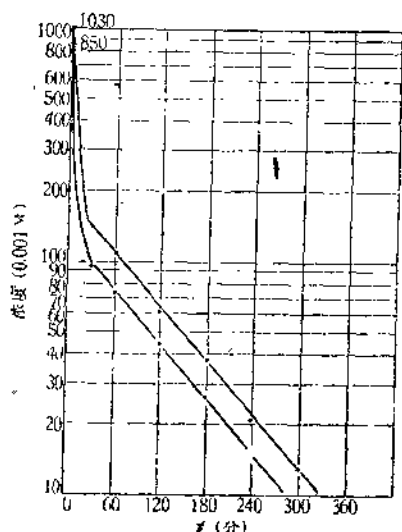
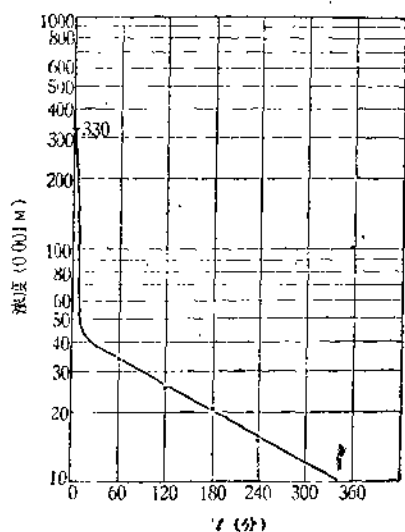


图5. Ca^{2+} 的浓度随着时间的降低用来研究 移去速率的方解石是光学级的, 有完全的裂面(1011)方解石表面积的计算是根据于上面特征的完全裂面密度 2.71, 平均颗粒大小为 0.077 mm.

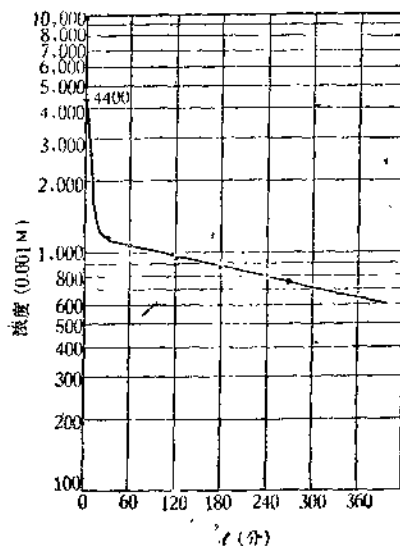
流入液 $0.05\text{M Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 $50,000 \text{ d/m/ml Ca}^{2+}$
 流入液 pH 11.8
 方解石重量 (mg) 500
 计算得的方解石表
 面积 (cm^2) 14.4 ± 1.0
 方解石颗粒 (mm) 0.077
 温度 ($^{\circ}\text{C}$) 28



←

图4. Sr^{2+} 随着时间的减低, 注意 Sr^{2+} 的量在第一个半小时中除去的量和原始的 Sr^{2+} 浓度不成正比

流入液 $0.05\text{M Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 $12,000$ 和 $10,000 \text{ d/m/ml}$
 $\text{Sr}^{90}-\text{Y}^{90}$
 流入溶液 pH 11.8
 方解石重量 (mg) 500
 计算出来的方解石表
 面积 (cm^2) 14.4 ± 1.0
 方解石颗粒 (mm) 0.077
 温度 ($^{\circ}\text{C}$) 27



←

图6. Pu^{4+} 的浓度随着时间的减低, Pu^{4+} 的移去曲线将在图3中的 PO_4^{3-} 一样, 如果 Pu^{4+} 在磷灰石中所占的结构位置同 PO_4^{3-} 一样

流入液 $0.05\text{M Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 $1,000 \text{ d/m/ml Pu}^{239}$
 流入液 pH 11.8
 方解石重量 (mg) 500
 计算得到的方解石表
 面积 (cm^2) 14.4 ± 1.0
 方解石颗粒大小 (mm) 0.077
 温度 ($^{\circ}\text{C}$) 29

式所表示的那样大,这反应被发现是可逆的,图7说明除去 Sr 的百分率,是流入液中磷酸盐—酸式碳酸盐之比的函数,然而方解石到磷灰石反应是一个取代过程,即方解石到磷灰石的反应大约以—克分子对—克分子进行,重量及体积都要增加。这反应已为 Irvine 和 Anderson (1891)^[1] 所描述了。证明方解石—磷酸盐的柱中,当仅有磷酸盐在流入液中时, PO_4^{3-} 单独引起取代反应的进行。Sr 的存在是取代反应的结果,然而任何能为磷灰石的结构所容纳的二价的阳离子,当它在流入液中的浓度低于其磷酸盐的 K_{sp} 时在取代过程中将混入磷灰石的晶格中去。已知道的能为磷灰石晶格所容纳的二价阳离子有 Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Pb^{+2} 和 Zn^{+2} (Rankama 和 Sahama, 1950)^[3]。

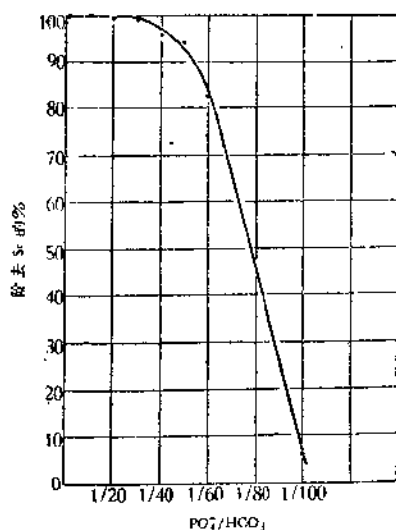


图7. Sr^{+2} 的移去受流入液中 $\text{PO}_4^{3-}/\text{HCO}_3^-$ 比率的影响,当比率为 1/110,磷灰石就被相应的碳酸盐代替,碳酸盐很快的溶解于这一流入液中。

流入液	HCO_3^- 和 PO_4^{3-} 如下, 100,000 d/m/ml $\text{Sr}^{90}-\text{Y}^{90}$
方解石柱重(g)	50
方解石柱体积(cc)	34
方解石颗粒(mm)	1.0—0.25
流速	7cc/cm ² /小时。

表 4
在无磷酸盐的情况下方解石对 Sr 的交换容量

柱体体积	除去 Sr 的量 %
0.98	32.7
1.96	22.1
2.61	10.8
3.92	6.6

柱体: 1.0 到 0.25 毫米 150 克的方解石,
流速 7ml/cm²/hr,
流入液: 3M NaNO_3 , 100,000d/m/ml $\text{Sr}^{90}-\text{Y}^{90}$,
pH 用 NaOH 校准到 11.8。

表 5
在无磷酸盐的情况下方解石对 Sr 的交换容量

柱体体积	除去 Sr 的量 %
9.4	99.6
12.4	99.5
15.3	99.5
18.2	99.4
21.2	99.3
24.1	99.1
27.0	99.0
30.0	98.0

柱体: 1.0 到 0.25 毫米加拿大的磷灰石 50 克
流速 7ml/hr/cm²
流入溶液 3M NaNO_3 , 2 毫克/升 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 1000d/m/ml $\text{Sr}^{90}-\text{Y}^{90}$ 。

用 Ca^{45} 做成的人造方解石,证明当进行取代过程中,方解石中的钙保留在柱子中,当 20 克上述的含有 0.61 毫居里 Ca^{45} 的方解石改变成磷灰石时在流出液中,每 10^3 份发现的还不到一份。从 $\text{Na}_2\text{C}^{14}\text{O}_3$ 合成的方解石用 0.3M Na_3PO_4 溶液改变到磷灰石时,证明在取代过程中 C^{14}O_3 是真正的离开了方解石。发现当 18.2% 的 PO_4 位置被 CO_3^{2-} 所占据时,没有丝毫的方解石能被 X-射线的绕射所发现。在碳酸盐磷灰石中维持着电中性,由于 3.92% 重量的 Na^+ 代替了 Ca^{+2} ,以抵销由于 10.2% (重量) 的 CO_3 (McConnell, 1938)^[2] 而得到的过剩的正电荷。由于 Pu^{+4} 占据钙的位置而得到的过剩的正电荷也可以用在同样的结构位置中 Na 的取代而抵销掉。

Sr 主要是在方解石或生成的磷灰石上,被阳离子交换移去的可能性,没有被忽视。方解石的可能性也可以不考虑的,因为它在非平衡柱的条件下它的交换能力小到可以忽视。(看表 4) 磷灰石有相当大的交换能力,(看表 5),但很难解释方解石除去 Sr 的较大容量,除非假定在取代过程中 Sr 进入了磷灰石结构中。

Sr, Ca, 和 Pu (图 4, 5, 6) 的除去曲线也表明,当生成磷灰石的过程中这些阳离子进入了磷灰石的晶格中。当很快的起始的除去后这些阳离子向磷灰石—方解石界面的扩散即成为决定速度的步骤。每一阳离子有不同的比除去速度,并且正象我们可以想到的,除去速率和磷酸根离子的除去速率没有明显的关系。还有,磷灰石生成的绝对速率是常数。显然,当开始的方解石颗粒变得较小时,单位时间内形成的磷灰石量逐渐变得大起来。这个条件在表 I 中表出,此地移去的 Sr 量是和生成的磷灰石是有关的。

在取代过程中,只有真正适合于磷灰石结构的阳离子才能被移去,和这些阳离子不容易用中性或硷性溶液从柱中萃取出来的事实,进一步巩固了阳离子进入了磷灰石晶格中的假定。蒸馏水 ($\text{pH}=6.8$) 浸取一方解石—磷灰石柱,(它已经萃取了 0.45mc 的 Sr^{90}) 证明在浸取液中有小于百万分之一的 Sr^{90} 。 Sr^{90} 含量小于百万分之一的数值不是磷灰石的溶解度,所以不能用来计算磷灰石的溶解度。在高的 pH 值时在流出液中 Sr^{90} 会更少,在酸性范围内将更大。自然,任何欲得的除去法可以得到,只要 PO_4^{3-} 的浓度足够高循环含有 Sr^{90} , Ca^{45} , Pu^{239} 的溶液,把它们一次除去。

为了得出一定重量的方解石,当它转变到磷灰石时除 Sr 的能力,用 50 克 $1.0-0.25$ 毫米颗粒状方解石的柱(体积 34cc) 从 20 升的 0.05M Na_3PO_4 , 3M NaNO_3 的流入液中,移去大约 10 毫居里的 $\text{Sr}^{90}-\text{Y}^{90}$ 和 20 毫克的 Sr 而那时尚未表现出铀的穿透。当方解石完全被磷灰石所取代或当流入液以 7 毫升/厘米²/小时的流速通过大约 30—40 升时就可能出现穿透。此地的穿透的定义为在流出液中 Sr^{90} 的含量高于它的最高允许浓度 8×10^{-7} 微居里/毫升。

含有 Sr^{90} , Ca^{45} , 或者 Pu^{239} 的碳酸盐磷灰石很容易溶解在稀酸中。如果希望回收这些放射性同位素,则从惰性的钙和磷酸盐中分离他们的问题仍然存在。然而,这种机构所生成的流出溶液,在某些情况下,可以直接处置,或者可以收集某些放射性同位素,以便以后回收。这种机构还有这样的好处,可以在其他很多离子存在下操作。

总 结

总结了当存在硷性磷酸盐溶液时,硷土碳酸盐转变成碳酸盐—磷灰石。在取代过程时原来的钙和某些其他的阳离子,他们是存在于流入的溶液中,并且能适应磷灰石的晶格,就夹杂在磷灰石中。这一个机构证明从废物中移去所谓的“Bone-seeking”放射性同位素是很优越的,因为在这个机构和骨头的生成中都形成了含有这些同位素的碳酸盐和磷灰石。

参 考 文 献

- [1] Irvine, R., and Anderson, W. S., On the Action of Metallic and Other Salts on Carbonate of Lime, Royal Soc. Edinburgh, Proc., Vol. 17, PP. 42—52, (1891).
- [2] McConnell, D., A Structural Investigation of the Isomorphism of the Apatite Group, Am. Mineral., Vol. 23, PP. 7—13, (1938).
- [3] Rankama, K., and Sahama, G., Geochemistry, University of Chicago Press, PP. 156—157 (1950).

輻照水中反应的近代研究*

Edwin J. Hart**

在液态水中电离辐射产生游离氢原子和氢氧基。从电离作用到复杂化学反应最后阶段的所有方面都在研究中。特别是在 γ -射线和一群重粒子辐射的游基和分子产物产率的确定方面已经作出许多进展。这些产率的精密测定为扩散动力学的发展和阐明复杂的氢原子和氢氧基的反应铺平了道路。这篇概括性论文要讨论到扩散理论、游基产率、新游基品种、化学剂量计法和一些简单的含水无机和有机反应化学等方面的最近研究。

游基扩散理论

就理论和实验二者的水准而言,辐照水的研究都认为液态水离解为游基,



对于反应(1)的详细机理几乎是什么都不知道,但是引起氢氧基的过程被写作:



其次,水俘获次级电子而成为 H_2O^- 它产生了氢原子:



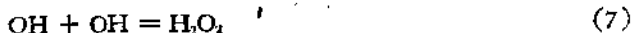
(2)和(3)的净反应是(1)。反应(1)是这样简单,以致使人怀疑是否为仅有的净初级过程。能否有其他反应直接得到“分子产物”氢和过氧化氢呢?是否可能,激发的水分子在“密道”(Spur)上与邻近的水分子起着如下的反应:



对于这些问题的解答是否空的。但在稀的水溶液中,氢和过氧化氢可以作为初级辐照产物出现的。它们的产率, $G(\text{H}_2)$ 和 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$, 随着溶质浓度的增加而降低。就氢而言,溶质 S_1 清除氢原子,因此 $G(\text{H}_2)$ 减少。



而氧化溶质 S_2 由于反应(8)使 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 减少:



涉及许多不同清除剂 (scavengers) 的实验结果定性地来看,是与游基离解反应(1)相符合的。当分子产率随着 S_1 或 S_2 的浓度增加而降低时,游基产率大体按反应(5)——(8)所预期的一样增高着。在硝酸钙溶液中,氢实际上已完全消灭,这解决了对初级分子产物反应(4)的争论。在反应堆中辐照过的 15.9M 硝酸钙溶液,它的 $G(\text{H}_2)$ 只有 0.011^[1]。如果只考虑在水中所吸收的能量的话, $G(\text{H}_2)$ 是 0.025。因此对于混合 γ -射线和从 $\text{N}^{14}(n, p)\text{C}^{14}$

* 第二届和平利用原子能国际会议文献, A/CONF. 15/p/951, 美国, 1958 年 6 月, 原文: 英文。

** Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois, U. S. A.

反应产生的反冲质子辐射而言,分子氢根本没有出现。所以,反应(4)是不重要的。

径迹效应的理论是在许多实验室中发展出来的^[2,7],使即用一个单基模型,即假定游基原始有一高斯分布与以游基-游基和游基-溶质反应的同时存在游基的扩散,理论上被清除游基的分数与实验很好符合。这些研究的严重缺点是缺少可靠的绝对游基-游基和游基-溶质速率常数,游基扩散常数,以及在“密道”中有关游基数目和分布的常数。但是,在选定这些常数的合理数值时,则在实验和球形扩散情况下的理论之间发现相当好的一致性^[2,6]。

最近,已经用电子计算机算出了这时使用了适合于几种球形和圆筒形扩散情形的边界条件如下方程式的^[7]数字解:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{\epsilon}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right] - 2\alpha n^2 + \beta cn \quad (9)$$

方程式(9)代表用单一清除剂的单基模型的反应动力学。 D 是扩散常数, r 是离浓度为 n 的游基对称中心的距离, α 和 β 是速率常数,而 c 是溶质的浓度。 ϵ 对于球形扩散等于2,而对于圆筒形扩散等于1。与溶质作用的游基数目说成是二个无量纲参数的函数,这两个参数用来确定这个问题。这个工作能用对很不同的电离辐射的理论作实验比较。高速多道计算机的出现于辐射化学中预示着扩散动力学的美好未来。现在能够使几种参数如象几种游基、不同的速率和扩散常数和溶质的局部减少等结合到扩散动力学图象中去,而得出一种更现实的模型。

对清除剂的研究用3.4 Mev α 粒子照射碘化钾水溶液显示出在0.01到0.1M溶液的浓度范围内 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 有一陡然下降^[8]。 $G(\text{H}_2\text{O}_2)$ 函数下降与用圆筒形扩散模型预料的结果相符合,所以对于密电离 α 粒子就保持着我们的初级离解反应(1)。

游 基 产 率

游基产率的研究对于化学家们是具有巨大实际价值的。这些产率使我们能预料在辐射时发生的定量化学变化。此外,它们帮助解决反应的机制。两个重要方面是:(1)电离粒子的电荷和速度对于游基产率 $G(\text{H})$ 和 $G(\text{OH})$ 的影响;(2)pH对于这些产率的影响。

为了测定这些游基产率特别有用的化学体系是硫酸亚铁+氧,硫酸铈,硫酸亚铁+硫酸铜,硫酸铁+甲酸,硫酸铁+硫酸铜+甲酸,甲酸+氧,氢+氧,和碘化钾。除掉后面三个可以适用于全部pH范围外,这些体系限于酸性溶液。

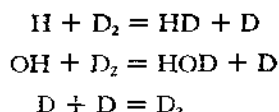
轻粒子辐射,如象X-射线, γ -射线和电子,主要产生游基。 $G(\text{H}) + G(\text{OH})$ 的和,当清除剂的浓度从0.0001M增到1.0M时就逐渐增大,在6和7之间改变着^[9,10]。分子氢和过氧化氢的产率是0.4—0.5。重粒子辐射主要产生分子氢和过氧化氢,用裂变反冲达到 $G(\text{H}_2)$ 等于1.83的极限值^[11]。对一切实用的目的来说,这些裂变反冲的 $G(\text{H})$ 和 $G(\text{OH})$ 都是零。在质子^[12],氦核^[12,13], α -粒子^[13], $\text{B}^{10}(\text{n}, \alpha) \text{Li}^7$ 和 $\text{Li}^6(\text{n}, \alpha) \text{H}^3$ 方面的工作都已发表过。在这全部辐射范围内被分解的水分子数(在酸溶液中)只从4.5 γ -射线变到3.6(裂变反冲),而 $G(\text{H}) + G(\text{OH})$ 的和却从6.0下降到0。

除电离过程外,离解过程也助长了水中的游基产率。1849和1960 Å的光线使液态水离解,量子产率 $\phi(-\text{H}_2\text{O})$ 为0.44^[16]。稀甲酸溶液被这些辐射分解为氢和二氧化碳。

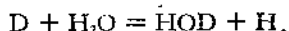
这些辐射在溶有氟气-液态水的体系中也生成氟化氢，高到象 0.44 这样的量子产率显示出在辐射化学中离解过程的重要性。

在 γ -射线辐照的酸溶液中出现比氢氧基更多的氢原子。在 0.8N 硫酸中， $G(H)$ 是 3.65 和 $G(OH)$ 是 2.95^[17]。当 pH 增加到 3 以上时， $G(H) - G(OH)$ 的差就下降。在中性溶液中，证据是矛盾的；在甲酸-氧体系中， $G(H)$ 差不多等于 $G(OH)$ ；在氧土溴离子溶液中， $G(H) - G(OH)$ 是 0.6。在全部 pH 范围内， $G(-H_2O)$ 保持 4.0 到 4.5 不变^[18]。正确值决定于用来测量产率的清除剂的效力。

笼型效应 (Cage-effect) 阻止在液态水中水分子的有效离解。如预期的一样，在水汽中的游基产率是比液态水中的产率为高。对于含有氟清除剂浓度的含氟水汽， $G(-H_2O)$ 等于 11.7^[19]。此时，在氟原子衰变中所放出的电子使水分子电离。简单的机制表明是化学计算式：



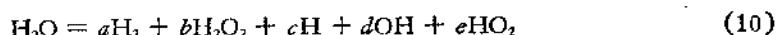
$G(HD)$ 等于 11.7，同样 $G(-H_2O)$ 也等于 11.7。在低于 150° 的温度时，这是一个非连锁反应。在这温度以上时，以 18 Kcal 的活化能使连锁反应开始。连锁传递的步骤是



新游基的品种

辐照水中存在有氢原子和氢氧基以外的品种的据证在积累着。提出的品种是过氧氢基， HO_2 ，氢分子离子， H_2^+ ，氧原子离子， O^- ，和逆激发电子。

最近的实验工作证实了在电离粒子径迹中存在的品种内含有过氧氢基 (HO_2)。所以一般辐射分解 (radiolysis) 方程式成为：



$G(HO_2)$ 是低的，对于 γ -射线 0.026，但对于低能量的 α -射线就增到 0.15。这个过氧氢基表现出象一个初级游基的行为。在高溶质浓度时，找不到这个基。因此，它可能是在密道中反应



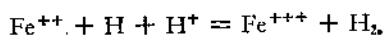
生成。当氢氧基被高浓度的清除剂除去时，反应 (11) 不能进行。 HO_2 发生的实验证据在于 (a) 在无空气的 $FeSO_4 - CuSO_4$ 中生成氧^[9]，(b) 在 $Ce^{++} - Ti^+$ 体系中比预料较低的 $G(Ce^{+++})$ ^[20] 和 (c) 在 $Fe^{++} - Cu^{++} - HCOOH$ 体系中生成氧^[20]。

用电子辐照脱气水的旋转窗实验 (Rotating sector experiments) 显示出一种半衰期为 0.01 秒的品种^[21]。 $G(H_2O_2)$ 依赖于 (强度)^{1/2}。这个品种可能是过氧氢基，它有一些是发生在径迹中，但绝大部分是由氢氧基和过氧化氢在径迹外作用所发生。

在脱气的酸溶液中的铁离子产率可用 H_2^+ 反应来说明



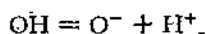
但也可以用三个反应来说明这个氧化反应



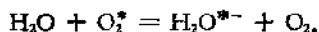
在水 + D_2 反应中没有连锁存在和在氢原子-硫酸亚铁反应中没有 pH 效应存在，这证实

氢原子加氢离子的氧化而不是 H_2^+ 中间体的氧化作用^[24,25]。在这个研究领域内还需要做更多的工作。

pH 的研究证实 pH 在 9.0 以上时氢氧基的电离^[24]。



在含有溶解的同位素标记氧, O_2^* 的水中, 正常氧, O_2 , 是一种产物。总反应是:



在直到 pH 约为 9 以前的溶液中, $G(O_2)$ 是 1.0。在这 pH 以上时, 连锁反应开始, 到 pH = 13.9 时 $G(O_2)$ 增加到 585。说明这个结果的反应是:



在这反应中, O^- 比氢氧基更稳定些。

在辐射化学中“亚激发”(subexcitation)电子的作用是不可知的^[25]。来自水的初级电离的这些电子由于非弹性碰撞而丧失能量。当能量降低到水的最低激发能以下时, 这些“亚激发”电子与溶质或杂质的反应可能比与水的反应具有更高的截面。这些电子与甲酸和与氧的相互作用已在反应机制中已假定过了。确实, 困难是这些电子与在反应中单个电子的转移氢原子之间的区别。用颜色变化来验证溶剂化电子报告的尝试已经失败了。当在一个二氧化硅吸收杯壁上的金属钾与水在 0°C 起反应时, 没有可见的颜色生成^[26]。束缚电子的寿命在用吸收光谱的变化来作测定是嫌太短了。

化学剂量测量法

在剂量测量研究的三个方面已经作出了重大的进展: (a) 傅立克 (Fricke) 剂量测量中粒子的电荷和速度对 $G(Fe^{+++})$ 的影响, (b) 高的积分剂量, (c) 高的剂量率。

$G(Fe^{+++})$ 从对于轻粒子辐射如象电子、 γ -射线和 X-射线的 15.6 改变到用裂变反冲的 3.0 左右。现在已经报道了对中间线性能量转移辐射的 $G(Fe^{+++})$ ^[22,23]。对于 Po^{210} α -粒子^[27,28], $B^{10}(n, \alpha) Li^{7[15]}$, 和 $Li^6(n, \alpha) H^{3[15]}$ 辐射的新资料也已出现了。对 5.3 Mev α -粒子来说新的 $G(Fe^{+++})$ 值较低为 5.2^[27] 和 5.6^[28] 这是特别感兴趣的。以前的 6.2 产率与用回旋加速器产生的 α -粒子所得的数值不符合^[13]。现在化学家已具有处理各种不同辐射的剂量技术。作为结果能实行包括极广大的线性能量转移范围的研究。这种工作的结果在试验理论扩散动力学的研究中将是重要的, 并将在化学和生物研究中具有广泛的应用。

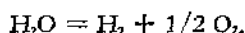
在辐射应用上如水-慢化的反应堆和食品消毒方面有价值的高水平的剂量测量也已受到重视。研究集中在总的积分剂量容量和瞬时的剂量率方面。傅立克剂量计的总剂量容量是 55,000 雷特(rads)。对 γ -射线来说, 相对低的剂量容量是因为 15.6 的高 $G(Fe^{+++})$ 和在空气-饱和溶液中低的氧气浓度引起。而硫酸铈不可能是最好的高水平化学剂量测量, 无疑地对于这个目的最好的是含水剂量测量。它具有高到 1.2×10^7 雷特的线性感应, 这适用于食品消毒的兴趣范围之内^[29]。此外, 使用 0.4M 硫酸铈^[30] 可以把这个范围扩大到 10^8 雷特以上。但在这些高浓度时, 清除剂的效应起着作用。与低四价铈浓度的行为正相反, 在 0.4M 的溶液中 $G(Ce^{3+})$ 从开始的 3.1 的产率下降到铈离子近乎用尽时的 1.7。其他高水平的剂量测量是草酸溶液^[31] 和气体从水中放出^[32]。在 10^8 雷特时, 在后一剂量测量中水的分解达 1% 范围内。用一束 1.96 Mev 的稳定电子流, $G(Fe^{+++})$ 与剂量

率是无关的直到 2×10^6 雷特/秒^[33]为止。在这些情况下,必须使用一有效的搅拌器。在电子短暴辐照时,瞬时剂量率这 $\sim 10^{10}$ 雷特/秒的^[34], G 还是不变的。此时控制单次电子短暴幅射的持续时间 1.7×10^{-6} 秒而供出 13,000 雷特的总剂量。因此,对于包括许多用在广阔剂量率范围的不同电离粒子的一切实际情况化学剂量法适合于化学家的需要。

无 机 反 应

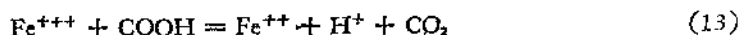
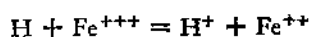
一系列的无机反应机制的研究正开始着。我們已經知道了包括在水分解中的一些基本过程并且能够说明在我們硫酸亚铁和硫酸铈剂量测量中进行的反应,现在新体系的动力学都正在研究着。

純粹的沸騰的或通泡的水,当被 Co^{60} γ -射线辐照时^[35]就分解,而由 γ -射线和中子組成的堆辐射并不使純粹的不沸騰水分解^[36-39]。在波拉赫 III (Borax III), (阿尔莫的实验沸水反应堆) 曾发现水的分解速率比在不沸騰的水慢化反应堆中要大得多^[40]。这种分解探索到辐照的沸水中原有水的的不稳定性。用 γ -射线在有效清洗条件下,氢的产率, $G(\text{H}_2)$, 等于 0.4 而氧的产率, $G(\text{O}_2)$, 等于 0.2^[31]。总结果是水的分解成氢和氧

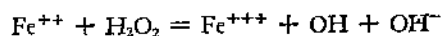


当辐照时通泡的或沸騰的水有效地从溶液中清洗去氢。显著多的 $G(\text{H}_2)$, 接近于分子产物产率, 显示出在沸騰的液态水中只有少量与过氧化氢重結合。留下的过氧化氢就遭到它正常的基所誘导生成水和氧的分解作用。断定在沸水状态下的发生氢和氧是与水分解的动力学有关的^[38]。

硫酸铁的还原反应可以确定游基产率。这些体系用甲酸是特别有用的,因为它占有氢氧基而防止亚铁离子的氧化作用^[41]。游基反应是:

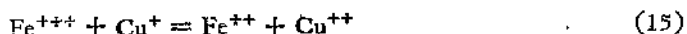
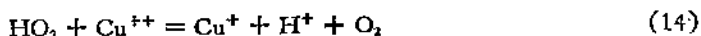
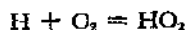


在有利条件下, $G(\text{Fe}^{++}) = G(\text{H}) + G(\text{OH})$, 因过氧化氢的影响被消除了:

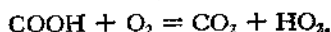


在这个反应中所产生的氢氧基按反应(12)和(13)还原别的铁离子。所以就正确地得到游基产率的和。

当硫酸铜加到硫酸铁-甲酸溶液中去时就得到一种在充气溶液中有用的游基剂量测量^[40,42]。重要的附加反应是:



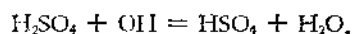
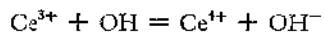
因为或是氢原子或是过氧氢基按反应(14)和(15)还原铁离子,氧对产率没有影响。氧也没有影响按与 COOH 基反应的还原作用。



这个反应后面紧接着便是反应(14)和(15)它等于还原铁离子的反应(13)。

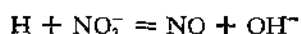
氢氧基与硫酸离子反应着^[43]。氢氧基与亚铈离子和甲酸的反应本领随着硫酸浓度的增加而降低。显然新生成的硫酸根游基氧化亚铈离子,但并不氧化甲酸。硫酸根离子选

择性的消除氢氧基可以说明为什么在 0.8N 硫酸中得到较大的氢原子产率。氢原子不可能被硫酸根游基象被氢氧基那样有效地消除。在甲酸中的反应是：

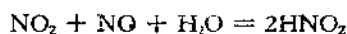


相对速率常数是： $k_{(\text{OH} + \text{Ce}^{3+})}/k_{(\text{OH} + \text{HCOOH})} = 1.70$ ， $k_{(\text{OH} + \text{HCOOH})}/k_{(\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4)} = 380$ ，和 $k_{(\text{OH} + \text{Ce}^{3+})}/k_{(\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4)} = 650$ 。

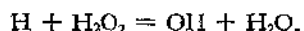
γ -射线使去气的亚硝酸铈溶液氧化为硝酸盐^[41]。在分子产物产率中所产生的氢和过氧化氢是重要的初步产物。在次级辐射所诱导的反应中过氧化氢使亚硝酸根离子氧化为硝酸根离子。游基反应是：



然后



因此以总的结果来看，等数目的氢和氢氧基亚硝酸根离子的浓度上并没有引起变化。当过氧化氢在溶液中形成时，硝酸根离子按如下反应生成

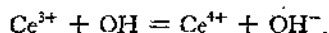


这些额外的 OH 基产生过量 NO_2 ，它按

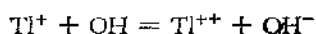


得到硝酸根离子。用 $\text{KNO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ 体系的研究工作确定 $k_{(\text{H}^+ + \text{NO}_2^-)}/k_{(\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2)} = 0.47 \pm 0.03$ 。

在铈离子(Ce^{4+})体系中硝酸根离子增加 $G(\text{Ce}^{3+})$ 的量如在 $\text{Ce}^{4+} + \text{Ti}^{4+}$ 体系中一样多^[42]。亚铈离子增加 $G(\text{Ce}^{3+})$ 值从 0 增到 2mM 时，对于稀硫酸铈溶液 $G(\text{Ce}^{3+})$ 就从 2.52 增到 7.85。在无亚铈的铈离子溶液中 $G(\text{Ce}^{3+})$ 是低的，因为氢氧基使亚铈离子氧化回到铈离子：

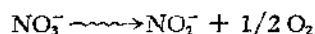


但亚铈离子除去氢氧基产生一种还原品种， Ti^{3+} 。



所以 $7.85 - 2.52 = 5.32$ 的差数是 $2G(\text{OH})$ 。因为在各种体系中，硝酸根离子增加等量的 $G(\text{Ce}^{3+})$ ，已假定硝酸根离子具有一种直接作用。

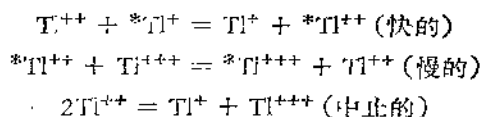
γ -射线的直接作用使浓的硝酸盐溶液还原为亚硝酸盐^[43]。直接作用的产率， $G(\text{NO}_2^-)_{\text{d}}$ ，随硝酸根离子浓度的增加而增高。为了氧化分子过氧化氢，这个产率是用加入的硫酸铈来测定的。这样反作用就被消除了。在 0.04M 硝酸盐溶液以下直接作用停止而在 5M 溶液中就增加到 2.55 的 $G(\text{NO}_2^-)$ 。直接作用的影响可以引向净反应：



而这个反应的产率随着硝酸盐浓度而增高。如果把这些浓溶液的结果外推到 26.6M 时的晶态硝酸盐， $G(\text{NO}_2^-)$ 成为 3.44。然而对于晶态硝酸钠来说 $G(\text{NO}_2^-)$ 只是 0.145—0.36^[47]。这样大的差别显示出在晶体状态时变化着相当大的逆反应。

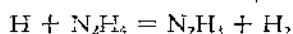
辐射所诱导的 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 之间的连锁交换反应证实中间 Ti^{3+} 离子的存在^[48]。在 0.8N 硫酸中铈离子被 γ -射线还原产率为 1.34 $G(\text{Ti}^{3+})$ ，此外，伴同的连锁交换反应

$G(\text{ex}) = 32$ 也发生着, 这个交换反应是与 Ti^+ 无关而按 $(\text{Ti}^{++})^{0.50}$ 和 $(\text{强度})^{0.67}$ 进行, 机制,

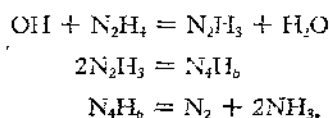


说明这些结果, (${}^*\text{Ti}$ 品种是放射性的), 氧化性的和还原性的溶质 (Fe^{++} , Fe^{+++} , Ce^{3+} , 和 Ce^{4+}) 干扰以 X-射线所引起的连锁反应并消除连锁交换过程。因为这些品种与 Ti^{++} 作用并降低它的浓度, ${}^*\text{Ti}^{++} + \text{Ti}^{+++}$ 交换反应已不重要。

含水的肼分解成氮, 氮和氢, $\text{C}(-\text{N}_2\text{H}_4) = \text{G}(\text{N}_2\text{H}_4) \approx 5.2$; $\text{G}(\text{N}_2) = \text{G}(\text{H}_2) = 2.5^{[4]}$, 高的氢产率证明氮原子按



从肼中取去氢, 为了说明上面的产率和产物, 写成:



由于竞争性反应



过氧化氢和 $\text{G}(\text{H}_2)$ 下降到分子产物的产率,

$$k_{(\text{H}+\text{H}_2\text{O}_2)} / k_{(\text{H}+\text{N}_2\text{H}_4)} \approx 2 \times 10^3.$$

N_2H_4 也与过氧化氢反应再生成肼而不产生氮和氢。

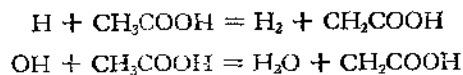
有机反应

在饱和脂肪族化合物的水溶液中所产生的氢原子通常从溶质中取去氢, 所以在足够高的溶质浓度时, $\text{G}(\text{H}_2)$ 接近于氢原子加上分子氢的产率之和。在水溶液中的苯是一个例外, 此时观察到的产率正是用 C_6H_6 或 C_6D_6 作为清除剂的分子产物的产率^[50]。

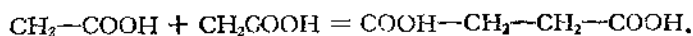
在含水的脂肪酸和氨基酸的辐射分解 (radiolysis) 方面已作出了相当的进展, 所得到的复杂产物的结构指出是从简单的基-基重结合反应生成的。

用 35Mev 氮离子辐照的甲酸溶液产生氢, 二氧化碳, 一氧化碳, 甲醛, 乙二醛, 和乙醛酸, 丙酮二酸, 草酸, 2-羟基丙二酸, 羟基乙酸和酒石酸^[51, 52], 所以从单个碳的酸能辐射合成具有四个碳原子的化合物。大部分这些化合物来自 COOH , HCO 和它们的带有如醛基和醛酸不稳定中间物的反应产物之间的游基重结合反应。

CH_2COOH 基是在乙酸辐射分解中的一种重要中间物, 氢原子和氢氧基按照反应



产生这个有机基, 丁二酸是从基-基反应结果得到的初级产物,

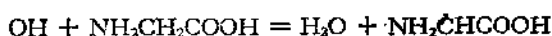
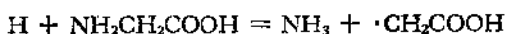
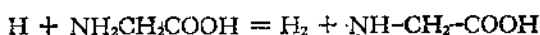
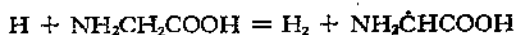


如上面表示的氢与乙酸的反应用 CH_3COOH 在 D_2O ^[53] 内反应所产生的氢的一个同位素分析证实, 35% 以上氢是氘化氢。在充氧的乙酸溶液中, 丁二酸变成次要产物而以乙醛酸和羟基乙酸代替了它。

在L-苹果酸分子内选择性氧化破坏发生在 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CHOH}-$ 基而不在羧基上^[54]。基本的四个碳原子结构保持完整的。在充氧的溶液中丁酮二酸和 α -羟基 β -酮基丁二酸酯是二个主要的初级产物。

在乙氨酸和丙氨酸的辐射化学中已经作出了显著的进展。这些氨基酸以复杂的机制辐射分解着,而氧和pH在产物的产率上具有显著的影响。

氢,二氧化碳,氨,乙酸,甲醛和乙二醛是含水乙氨酸辐射分解的主要产物^[52,55-59]。氧显著地降低氢的产率而增加醛和过氧化氢的量。氨的产率没有改变。初级游基反应被写作:



这三个主要乙氨酸基的相互间的,与过氧化氢和与氧的次级反应产生所观察到的产物。

含水丙氨酸的辐射分解符合于乙氨酸的分解^[60,61]。丙氨酸的辐射分解得到作为初产物的氢,二氧化碳,氨,乙醛,丙酮酸,丙酸和乙胺。这些化合物,除掉额外的甲基外,是类似于乙氨酸的辐射分解的产物。

参 考 文 献

- [1] Sowden, R. G., Effect of Nitrate Ion on the Yield of Hydrogen from Water Radiolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 79:1263-4 (1957).
- [2] Samuel, A. H. and Magee, J. L., Theory of Radiation Chemistry II. Track Effects in the Radiolysis of Water, *J. Chem. Phys.*, 21:1080-87 (1953).
- [3] Fricke, H., Track Effect in Radiochemistry of Aqueous Solutions, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 59:567-73 (1955).
- [4] Schwarz, H. A., The Effect of Solutes on the Molecular Yields in the Radiolysis of Aqueous Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 77:4960-4 (1955).
- [5] Ganguly, A. K., and Magee, J. L., Theory of Radiation Chemistry, III. Radical Reaction Mechanism in the Tracks of Ionizing Radiations, *J. Chem. Phys.*, 25:129-34 (1956).
- [6] Monchick, L., Magee, J. L., and Samuel, A. H., Theory of Radiation Chemistry IV. Chemical Reactions in the General Track Composed of N Particles, *Ibid.*, 26:935-41 (1957).
- [7] Flanders, D. A., and Fricke, H., Application of a High Speed Electronic Computer in Diffusion Kinetics, *Ibid.*, in press.
- [8] Senvar, C. B., and Hart, E. J., Decomposition of Aqueous Solutions by α -Particles, This Conference (1958).
- [9] Hart, E. J., Radiation Chemistry of Aqueous Ferrous Sulfate-Cupric Sulfate Solutions. Effect of γ -Rays, *Radiation Research*, 2:33-46 (1955).
- [10] Miller, N., *Ibid.*, in press.
- [11] Boyle, J. W., Kieffer, W. F., Hochanadel, C. J., Sworski, T. J., and Ghormley, J. A., The Decomposition of Water by Fission Recoil Particles, International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy 7:576-82 (1956).
- [12] Hart, E. J., Ramler, W. J., and Rocklin, S. R., Chemical Yields of Ionizing Particles in Aqueous Solutions. Effect of Energy of Protons and Deuterons, *Radiation Research*, 4:378-93 (1956).
- [13] Schuler, R. H., and Allen, A. O., Radiation Chemistry Studies With Cyclotron Beams of Variable Energy: Yields in Aerated Ferrous Sulfate Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 79:1565-72 (1957).
- [14] McDonnell, W. R., and Hart, E. J., Oxidation of Aqueous Ferrous Sulfate Solutions by Charged Particle Radiations, *J. Am. Chem. Soc.*, 76:2121-4 (1954).
- [15] Schuler, R. H., and Hart, E. J., Oxidation of Ferrous Sulfate by Ionizing Radiation from (n, α)