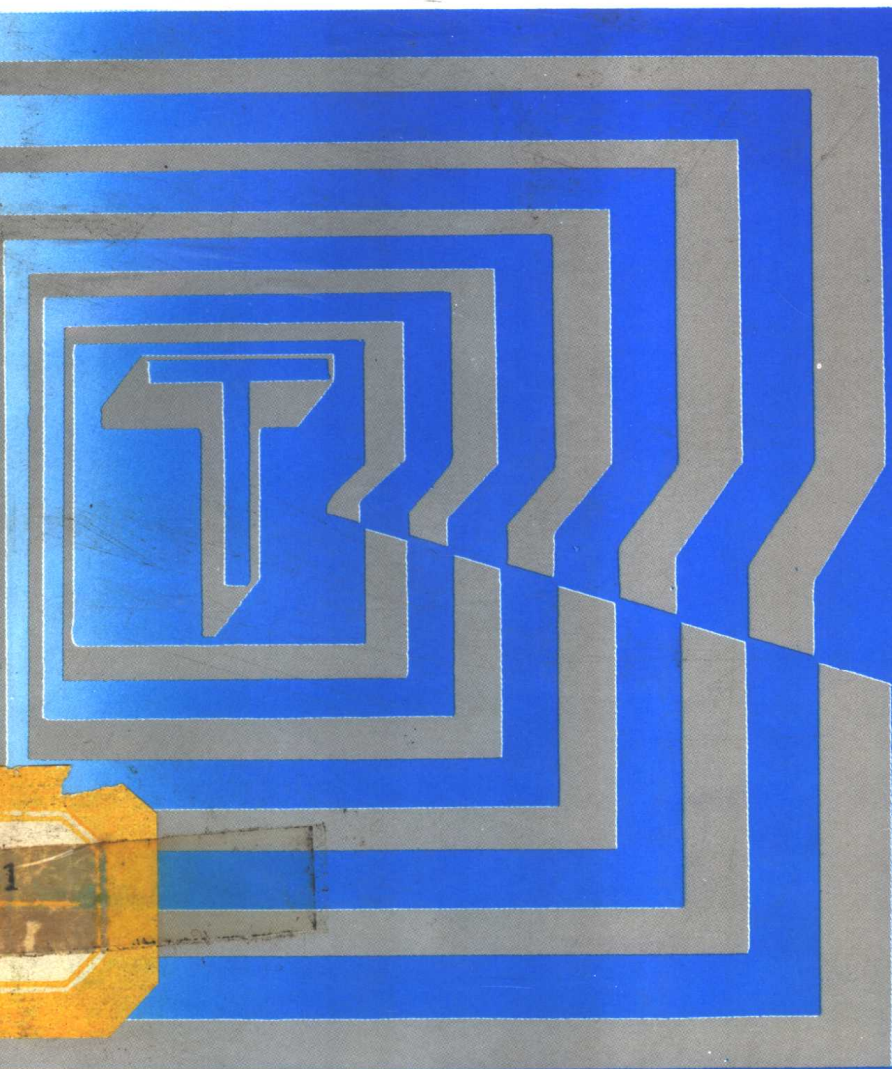


氙的物理和化学

[苏]列·阿·连斯基 著



● 原子能出版社

氙的物理和化学

[苏] 列·阿·连斯基 著

原子能出版社

(京)新登字 077 号

内 容 简 介

本书从广义角度探讨氡问题,系统地阐述氡的物理和化学问题。这对制定新实验和解释应用氡的研究结果有着重要意义。书中还总结了氡核和氡辐射的研究成果;探讨了氡及氡标记化合物的合成方法,以及氡同位素效应和辐射效应的估算问题;叙述了含氡气体、液体、固体化合物的放射性定量测定方法;列举了氡及氡化合物在物理、技术以及地球物理和水文地质研究中的应用实例。

本书可供从事氡问题以及在氢同位素应用领域中工作的物理学家、化学家、工程技术人员参考。

ФИЗИКА И ХИМИЯ ТРИТИЯ

Леонид Александрович Ленский

Энергоиздат

1981

氡的物理和化学

[苏] 列·阿·连斯基 著

毛世奇 江祖荫 译

肖啸菴 校

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092 1/32 ·印张 4.875·字数 108 千字

1991 年 10 月北京第一版 ·1991 年 10 月北京第一次印刷

印数 1—800

ISBN 7-5022-0551-9

TL·312 定价:3.50 元

前 言

在有关核能释放和利用的现代文献中经常会遇到“氙问题”这一术语。从狭义上理解,氙问题是指核反应堆中裂变物质、慢化剂、载热剂产生氙。在广阔的核能企业网,特别是核燃料后处理厂运行过程中,相当数量的氙释放到周围介质中。根据国际原子能机构提供的数据,到 2000 年每年作为废物释放出来的氙将达到 $5 \times 10^8 \text{Ci}^*$,也就是说比目前地球上氙的总量大几百倍。一个热核反应堆释放的氙量比一个相当功率的原子能电站释放的氙量要大 1 万到 10 万倍。氙是氫的同位素,它可以进入很多化合物(如重要的生物化合物)的结构里。氙进行放射性衰变时, β 辐射作用将使化合物的分子结构和分子间的键遭到破坏,同时氙转变成氫同位素。要解决这一课题,就要求一方面研究核能废物中净化氙的方法,另一方面还要研究分离氙的方法,并把氙应用到国民经济中去。为此,需要有关氙的物理和化学方面的广泛知识。

本书将从广义的角度来探讨氙问题。因为在很多方面,氙原子是一个独一无二的核素。在实验发现它以前,科学界早就对氙产生了兴趣。在研究这一氫的放射性同位素时,首先集中到这样一些物理问题,例如核力的性质和三体核问题, β 衰变理论和中微子质量问题,可控热核反应问题。从氙的利用角度考虑,可以制成便携式中子源、低能量 β 辐射源和 X 射线辐射

* $1\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{Bq}$ 。——译者注

源。化学家、生物学家、医学家、水文学家以及其他研究人员对氙的兴趣是把它作为氢和含氢化合物的指示剂。物理化学家们测定氙是把它作为研究氢同位素交换反应、同位素效应、氢键、复杂化合物中氢原子的化学活性等的对象。

但是,辐射能小会严重地妨害在一切可能的体系和化合物中氙的定量测定。氙原子质量数与氩原子质量数的明显差别使得一些研究人员在用氙作为氢的指示剂时,对可能发生的同位素效应产生畏惧。在某些情况下又由于同位素交换反应的参与而难以解释用氙作为含氢化合物标记的研究结果。

所有上述问题都在广义上阐明了氙问题的意义。目前已有很好的关于同位素的一般物理、化学问题和它们在国民经济和科学研究中应用方法的手册。很遗憾,大多数此类书对氙的特殊性问题很少注意。同时在各种杂志和文集中发表的有关氙的理论与应用实践的文章数量亦在逐年增加。最近几年内又出现了论述氙问题的不同观点的书籍。可是在这些著作中所研究的问题通常只涉及某一个方面。对那些制定新实验和解释应用氙的研究结果有着重要意义的氙的物理和化学问题,还没有足够的系统研究的详细专著。

作者向读者奉献这本书试图解决这一课题。在这本书里反映了苏联著名学者如 А. И. Бродский, А. И. Шатенштейн, С. З. Рогинский, И. В. Березин, В. М. Вдовенко, А. Н. Несмеянов, В. Д. Нефедов, Я. М. Варшавский, И. Б. Рабинович, Я. Д. Зельвенский 等人对相应问题的重要研究成果。在书中亦纳入了作者本人的研究结果。但是本书的任务不是对研究氙和应用氙的所有大量研究结果进行评论。

与氙有关的研究发展很快,它吸引了一批批新的热心者。所以本书中所概括的关于氙物理、化学方面的一般科学问题

以及在科技文献中还是唯一提到的特殊内容,都毫无疑问地会在科学界引起兴趣。本书可供从事氙问题以及在氢同位素应用领域中工作的各方面的专家——物理学家、化学家、工程师们参考。

作者意识到,要把从发现氙到现在这 40 多年内所累积起来的不同类型的科学资料系统化,这一任务难度大而且复杂。因而在本书中不可避免地会有许多不足之处,欢迎热心的读者提出批评和指正。

本书在编写过程中得到化学教授 В. В. Рачинский 博士的经常关注、答疑和帮助,特致以谢意。

目 录

前言

1. 氟的物理化学性质.....	(1)
1.1 氟的研究评述	(1)
1.2 氢同位素核的可比较特性	(10)
1.3 氟及其化合物的制取	(18)
1.4 氟及其化合物的物理化学特性	(31)
2. 氟的定量测定	(60)
2.1 氟定量测定研究概述	(60)
2.2 含氟气体放射性的测量	(73)
2.3 含氟液体放射性的闪烁测量方法	(88)
2.4 固体氟化合物放射性的测量	(102)
3. 氟及其化合物的应用.....	(108)
3.1 氟在物理学及技术中的应用	(108)
3.2 氟在地球物理和水文地质研究中的应用.....	(120)
3.3 氟在化学研究中的应用	(128)
参考文献.....	(136)

1. 氡的物理化学性质

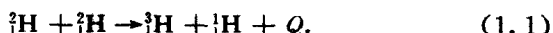
1.1 氡的研究评述

氡的发现研究 关于氡的发现,氡获取方法的探讨,氡的物理化学性质的研究以及首次应用,在早期的一些评论^[4,93,124]中已作了历史的论述。А. Н. Вальцев 在自己的专题论文^[61]中亦对最轻原子核,其中包括氡核的发现历史和性质的测定作了详细描述。在诺贝尔奖获得者 Libby 回忆录中刊载有他在氡的生态学问题会议^[337]上发表有关氡最初研究的历史资料。虽然 Libby 以热核武器的首次试验作为标志把氡的历史划分为两个时期,但把氡的研究分为三个时期比较合理。第一个时期为氡的发现及阐明氡的物理化学性质时期(1934—1950年);第二个时期为研究自然界中氡的含量和探讨各种体系中氡的定量测定方法时期(1950—1965年);第三个时期为氡的获取方法和含氡化合物合成方法的建立,氡及其化合物在国民经济和科研中应用途径的探讨时期(目前)。实际上,近几年来继续开展在一切可能体系中氡行为的物理化学特性的紧张研究,改进氡的定量测定方法。

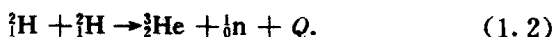
可以毫不夸大地说,开始研究氡是与 Soddy 发现同位素的存在有关。但是对氡产生科学兴趣只是在 1932 年发现氡以后。在 1933 年,首先提出有可能存在质量数 $A = 3$ 的氢同位素^[273];在 1934 年实验上证实氡的存在^[320]。因此,到目前为止,氡的历史不超过 50 年。

美国的研究人员认为氦是氢的稳定同位素,曾试图从氢同位素的天然混合物中找到它。曾在氢的稳定重同位素分离后,从浓氦制剂中寻找氦,但是由于所采用方法的灵敏度不够高,首次寻找氦的工作以失败而告终。

Rezerford 及其同事^[320]研究了用加速的氦核轰击含氦靶时所发生的核过程。曾察觉到核反应的结果是生成两组单电荷粒子:一组的射程在空气中约为 14.3cm,另一组的射程仅 1.6cm。此时,这两种类型的粒子数仍然相等。根据所发现的这些结果,他们作出了结论,认为短射程的粒子是氢的超重同位素。反应表示如下:



上述反应的意思是表示在两个氦核碰撞时发生了核子的再分配而生成氦核和氦核。这个结论被后来的研究工作所证实,用物理和化学方法证明了氦的生成。另外也有可能存在如下的另一种核反应:



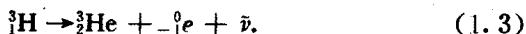
上述两种反应过程的几率实际上相等。

1935 年,建议把质量数为 3 的氢同位素命名为氦,用符号 ${}^3\text{H}$ 或 T 来表示。我们在以后的叙述中将采用第一个符号。为了简便起见,在书写被氦取代的化合物分子式时则用第二个符号来表示氦。目前,人们已知有数十种核反应能合成氦^[34,337]。

在发现氦以后的一段时间里,人们认为氦是稳定的,在自然界应该存在低浓氦。也尝试过电解 13000 吨水,从天然水中分离出氦,但是此一尝试没有成功(因采用不够灵敏的质谱法测定氦),从而 Rezerford 作出了氦核可能是不稳定的结论,以此来解释相反的探索结果。后来,Libby 及其同事^[337,340]采用

了高灵敏的放射性测量方法,测出上述的那批重水样品中有明显的氚含量。

1938年, Bonner 首先从理论计算上对氚的放射性进行了论证。他假定,如果核质量大于处在门捷列夫元素周期表随后一格中的同量异位素核的质量,那么它应该是不稳定并辐射电子



从那时所拥有的实验数据看,氚核的质量大于氦核 ${}^3_2\text{He}$ 的质量, ${}^3_2\text{He}$ 是稳定的,在自然界中存在低浓度的 ${}^3_2\text{He}$ 。

同年, Blackney 及其同事^[332]证实了 Bonner 的结论, Alvarez 及其同事^[312]首先测出了气相氚的放射性。根据他们的数据,氚的半衰期应略大于10年。很显然,如果氚没有不断的合成来源,在自然界就不可能有大量氚存在,因为所估算的氚半衰期与地质年代相比是微不足道的。

自然界中氚的合成与分布 虽然氚的半衰期与地质年代相比是极其微小,但是在地球大气层和天然水中还是能发现有氚存在。Эйдинов 用内充式盖革-弥勒计数管测量了95%氚水的放射性,确定了在每 10^{18} 个氢原子中氚含量为1个原子^[254]。这一浓度后来被称为氚单位(TE)。

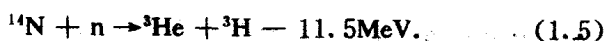
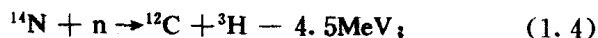
Faltings 及 Harteck^[262]首先测得了从汉堡附近收集的大气氢样中氚的浓度为3800TE。1952年春季在布法罗市附近收集的空气试样中氚的浓度为16000TE^[283]。在挪威的地表水(雨水、雪水、河水、湖水、海水、人工水库水等)试样中每 10^{18} 个氢原子中含 ${}^3\text{H}$ 原子数在0.5—67之间^[242, 302, 340]。表1中列举了1954年前各种各样水中的氚浓度^[213]。从表1数据可作出结论,大气的氢中氚浓度大大高于地表水中氚浓度。这说明氚在大气高层中生成,它作为大气沉降物成分降落到地球表

面,然后参与水的自然循环^[1,22,159,217,249]而波水稀释。

表 1 各种不同水中氚的浓度

来 源	浓度, 10^{-18}	来 源	浓度, 10^{-18}
芝加哥(雨水)	8.1	智利(雨水)	4.3
渥太华(雨水)	26.6	挪威(湖水)	2.4
西班牙葡萄酒	3.1	大西洋(雨水)	3.3
爱尔兰的河流	3.0	波多黎各(河水)	0.9
欧州的河流	2.17	菲律宾(雨水)	0.9
加利福尼亚(雨水)	4.0	大西洋地表水	1.13
日本(雨水)	6.5	太平洋地表水	1.02

宇宙射线(快中子、质子、氦核)与形成大气的化学元素的原子核作用所产生的核反应是大气中不断合成氚的来源。譬如说,宇宙射线中的中子与氮相互作用所发生的核反应如下:^[308]



在一次宇宙线作用下,重核衰变生成的“星”上产生了大气中快中子。星上直接抛出的氚核是很有效的。的确,由于碳核的分裂就生成所有三种氢同位素,此时生成物中氚的产额为12%。

假定,实际上按氚的生成,所有的氚都转移到海洋水和大陆水中,那么表1中水的氚浓度相应于在每一平方米地球表面,每秒内平均产生1400—2500个氚原子^[213]。在大气中还能发现有以HTO,分子氢HT和甲烷CH₃T形式存在的氚。

人们认为,1954年3月前收集的雨水试样中氚量主要是由于宇宙线作用于组成大气的元素原子核的结果,大气成分中氚的轻同位素³He是氚衰变所生成^[1,3]。

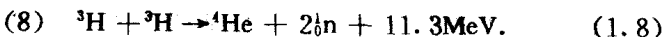
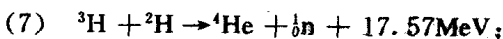
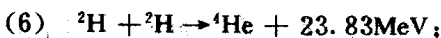
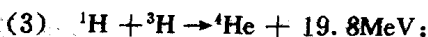
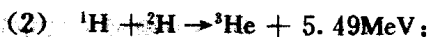
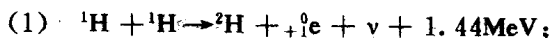
自然界的岩石圈和水圈中也能产生氦。在岩石圈,中子与锂的轻同位素核相互作用而产生氦,其反应为



上述情况可用这样事实得到证实,即在许多矿石,特别是在 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 中发现有氦的衰变子体 ${}^3\text{He}$,且含量异常高。显然,在发现 ${}^3\text{He}$ 含量特别高的很多金属中可产生氦。当铀自发裂变和因有天然 α 辐射体的存在而发生 (α, n) 反应^[64]时会产生参与反应的中子。反应(1.6)仅合成自然界大量氦中的很小一部分氦。在水圈中按(1.6)那样反应所生成的氦,其量极少,因为在海水中氢的轻同位素核要俘获中子。

1954年前,地球上大约有 2kg 天然氦($\sim 18 \times 10^6 \text{Ci}^*$),其中有 10g 留在大气中,地下水中有 13g,其余的氦量都转到海洋水中^[302]。

氦——核动力的原料和废料 氢的同位素核都具有最少的电荷,因此不需要很大能量就能使它们接近到核力作用的距离。氢的同位素核 ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$, ${}^3\text{H}$ 结合成较重核时常伴随着静止质量的减少,而且是一种释放能量的核反应:



* $1\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{Bq}$. ——译者注

从图 1 可知,甚至当轰击粒子能量为几万电子伏时就可以发现氘与氚的反应^[97]。结果,反应所释出的能量比轰击粒子能量要高几千倍。

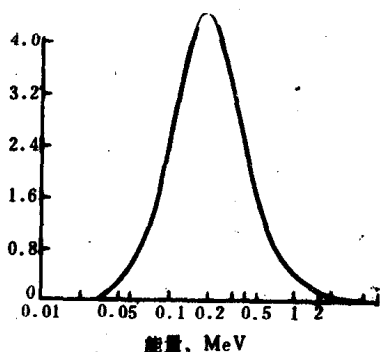


图 1 氘氚核反应几率与用于轰击的氘核能量的关系
(质量中心系统)

看来,在物质的温度和密度很大的星球内部发生着强烈的核反应过程(1.7)。在地球上可实现把释放出的能量用于和平目的的类似过程——可控热核反应被认为是现代的主要科学课题^[20,160]。最有实际意义的是激发氘的核聚变和氘氚混合物的核聚变过程。

为了使热核反应堆起动,需要 100kg 氘^[46]。在热核反应堆中可进行氚的增殖^[20]。

在用铀燃料或钚燃料爆炸所达到的温度 10^8 °C 下,才能建立起维持热核反应的条件。制造氢弹就是利用这一条件。自从热核武器试验以来,在地球大气层中增加了大量氚^[231,337]。雨水中的氚含量亦在急剧地增长^[40,55,217,334,338]。氚浓度的测量结果表明,氢弹爆炸后氚浓度最初是与大气污染地段离爆炸地点的地理上的远近有关。但是氚浓度很快就均匀化了,并且在地球的所有点上都可发现有氚。Libby 及其同事^[38]对雨水中氚浓度的测量结果示于图 2。

首次热核爆炸(1954 年 3 月)使降落在北半球的雨水中氚浓度急剧增加。爆炸后不久,水中氚含量达到了最大值,几个月后氚量又降回到原先水平。1956 年第二批氢弹试验又使

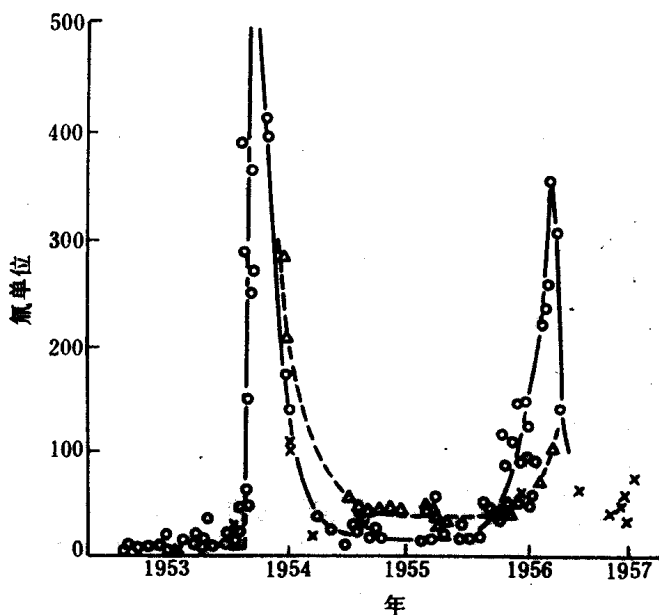


图 2 不同来源水中的氡浓度

△——密西西比河及其他北美河流； ×——新墨西哥州的地表水；
○——芝加哥雨水。

氡浓度出现最大值。虽然在 1962 年大气热核武器试验被禁止,但近几年来仍然记录到很高的氡浓度^[40,217,334]。

Fireman 研究了陨石和返回地球的卫星外壳的氡含量^[265,340]。所测得的陨石中氡含量大体上与最初的宇宙射线粒子作用下应产生的氡量相一致。但是在卫星材料中的氡含量大大高于在宇宙射线作用下可能产生的氡量。上述这些结果可以这样来解释,在太阳活动性高的时期由热核反应生成的氡被排入到宇宙空间,其中有一部分氡到达地球并在地球附近停留一段时间。因此地球大气层和地表水中氡含量是由

产生氙的一系列来源所确定的^[249, 250]。

在和平利用原子能,其中包括地下核爆炸的和平利用时会有大量氙降落到周围介质中^[212, 337]。在核反应堆中亦能产生大量氙。这方面主要的机制是铀裂变过程中,在中子作用下的熔融盐中硼和锂的核反应会生成氙,在控制棒中硼俘获中子生成氙;重水中氘被活化生成氙,同样在其他结构材料中亦会产生氙^[3, 17, 59, 188, 222, 330]。因此在日益扩大的核电站网和核燃料后处理厂的运行中同样存在着把氙排入周围介质中的问题^[170, 212, 337]。据此情况,在国际原子能机构(МАГАТЭ)和世界气象组织(BMO)范围内对大气沉降物和蓄水池中的氙含量进行经常性的观测。苏联从1969年下半年开始,在位于国内主要气候地带的18个气象站也进行了类似的观测^[40, 159]。观测结果有助于弄清氙分布的空间和时间的一些规律性。

按苏联地理区所得到的河流和沉降物中平均氙含量的实验数据^[40]列入表2。从表2可知,1975—1976年苏联的不同种水中氙浓度明显地高于1954年前的水中氙浓度(表1)。

在1963—1967年,观测到氙浓度随半析出期($T_{1/2} = 1.2$ 年)按指数规律下降。如果在1970—1973年苏联领土上大气沉降物中氙浓度变化近似于同一个指数,那么 $T_{1/2} = 2.8 \pm 0.44$ 年,这值大约为上述数值的2.3倍。半析出期的增长和1968—1970年及1973—1975年内氙浓度的增高都是由于这些年在南、北半球所进行的热核试验而把大量氙排放到大气中所致^[40]。1969年在周围介质中的总氙量为 $1.7 \times 10^9 \text{Ci}$ ^[212],也就是说自然界中的氙量高出天然氙量很多倍。

一系列书目^[216, 241, 267, 326]和专著论述了有关氙问题的各个方面。首先必须指出Эванс的专著^[211, 261],因为在他的专著中研究了含氟化合物的制备方法及其特性。书中还按照相应问

表2 1975—1976年苏联领土上各河流和沉降物中的氙浓度

地 区	河流中氙 浓度, TE	沉降物收 集点	沉降物中氙浓度, TE	
			年平均	8—9月平均
波罗的海沿岸 (道加瓦河, 涅曼河)	65±15	里加	60	
苏联欧洲地区北部 (德维纳河, 伯朝拉河)	98±11	阿尔汉格尔斯克	67	74
苏联欧洲地区中部(伏尔加河, 卡马河, 维谢拉河, 顿河, 德第聂伯河, 乌拉尔河)	94±7	莫斯科, 彼尔姆, 顿河畔罗斯托夫, 敖德萨	105	82
西伯利亚北部(鄂毕河, 叶尼塞河, 勒拿河)	166±18	叶尼塞斯克, 雅库茨克, 杜金卡, 萨列哈尔德	159	163
西伯利亚南部(额尔齐斯河, 乌尔班河, 色楞格河, 鄂毕河, 安加拉河)	150±31	新西伯利亚, 鄂木斯克, 伊尔库茨克, 斯科沃罗迪诺	152	141
远东(阿穆尔河)	160±21	斯科沃罗迪诺, 哈巴罗夫斯克	145	142
中亚(阿姆河, 锡尔河)	127±5	塔什干	98	

题给出了详尽的书目。Verly^[342]论述了类似的问题,但篇幅不多。在 Wenzel 和 Schulze 的文章中详细地描述了用 Wilzbach 的方法进行氙标记各种化合物的手段^[344]。文献[142]中介绍了合成含氙化合物的独特化学方法。Ю. М. Штуккенберг^[206]和 Фейнштейн^[264]研究了氙标记化合物在生物及医学中的应用问题。在文献[31, 154]中总结了有关氧化氙的分布、交换动力学和生物作用的较多理论和实验数据。文献[71]中阐明了固体氙辐射源的制备方法以及辐射源在工艺控制仪表中的应用。最近几年出版了一些有关氙辐射计量问题的俄文书

藉^[123,135,176]。

在各种不同会议上定期地讨论了氡在科研和国民经济中应用的有效成果^[33,38,44,45,69,136,156,192,221,340]。在1961、1971和1978年的国际学术会议上讨论了氡在物理、化学和生物学中的应用问题,氡向周围介质排放量逐渐增多有关的生态学问题以及氡在周围介质中的行为^[44,231,337,340]。

1.2 氢同位素核的可比较特性

氢同位素核的质量、电荷、半径、自旋、磁矩和电四极矩

氡在不同体系中的独特行为和它在科研中应用的特殊性,首先是因为氡核性质区别于氦核——自然界中分布最广的氢同位素氕的核(99.85%)和氦核——氦的稳定重同位素核(0.015%)的性质。因此首先应探讨氡的基本的核特性,并与氦核和氦核相应的特性作比较。

一个原子核的基本特性为电荷、质量、半径、自旋、磁矩和电四极矩^[141]。表3列出了氢同位素核的定量特性,在文献[61]中对氢同位素的核性质研究,历史地作了全面报道。

表3 氢同位素核的特性

核名称	按 ¹² C标度 的质量	结合能, MeV	统计学	自旋, $\hbar$	磁矩, 核磁子	电四极矩, 10^{-31}m^2
氕核	1.007277	—	费米-狄拉克	1/2	2.7928	—
氘核	2.013554	2.226	波色-爱因斯坦	1	0.85742	+2.7
氚核	3.01643	8.44	费米-狄拉克	1/2	2.9789	?

氢的所有同位素原子核的电荷都等于一个质子的电荷,而它们的原子各拥有一个电子,因此氡的主要化学性质与氦和氦的性质相似。但是氢的两种重同位素的质量与氦相差甚