

放射化学和 核过程化学

第三册

[苏] A. H. 穆林等著

陶祖貽 赵爱民 译

人民教育出版社

放射化学和核过程化学

第三册

[苏] A. H. 穆林等著

陶祖贻 赵爱民 译

人民教育出版社

本书根据苏联国立化学科技书籍出版社(Госхимиздат)出版的穆林(А. Н. Мурин)等著“放射化学和核过程化学”(Радиохимия и химия ядерных процессов)一书 1960 年版译出。

本书论述了放射化学中最重要的问题,其中包括:放射性元素在低浓度状态下的行为;核过程化学;放射性物质的分离方法;放射性元素化学;放射性同位素的制备等。书中对核过程化学给予特别注意。

原著共二十章,中译本分三册出版,第一册包括原著一至五章;第二册包括六至十章;第三册包括十一到二十章。

本书可作为放射化学专业的大学生和研究生的教学参考书,也可供放射化学工作者及有关方面的科学工作者参考。

放射化学和核过程化学

第三册

[苏] А. Н. 穆林等著

陶祖贻 赵爱民 译

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 13.375 字数 317,000

1981 年 1 月第 1 版 1981 年 12 月第 1 次印刷

印数 00,001—3,000

书号 13012·0560 定价 1.20 元

第三册目录

第十一章 放射化学中的离子交换色层法

Б. К. 普列奥勃拉任斯基

§ 1. 离子交换分离的原理	2
§ 2. 离子交换树脂及其基本性质	3
§ 3. 离子交换分离的某些普遍规律·离子的活度和电荷的影响	5
§ 4. 进行离子交换分离的技术	16
§ 5. 某些实际分离问题	18
§ 6. 稀土元素和超铀元素的分离	20
§ 7. 碱土元素的分离	28
§ 8. 碱金属元素的分离	31
§ 9. 第 III 分析组元素的分离	32
§ 10. 第 IV 分析组元素的分离(铜组)	35
§ 11. 第 V 分析组元素的分离(铋组)	36
§ 12. 某些其他元素组的分离	38
§ 13. 各元素族的离子交换分离一览表	39

第十二章 萃取法

A. П. 穆萨金

§ 1. 萃取法简介	54
§ 2. 基本规律	55
§ 3. 物质在有机溶剂中的溶解度	59
§ 4. 影响萃取过程的一些因素	62
§ 5. 物质的分离	65
§ 6. 多次萃取	68
§ 7. 萃取用的装置	72

第十三章 放射性元素化学

Б. Л. 涅费多夫, M. A. 托罗波娃

§ 1. 铀	76
--------	----

§ 2. 钷	84
§ 3. 钋	86
§ 4. 砷	95
§ 5. 氩	100
§ 6. 钶	104
§ 7. 铈	108

第十四章 钢系元素

A. C. 克里沃哈斯基, E. A. 别洛乌索夫

§ 1. 钢系元素简介	116
§ 2. 钪	121
§ 3. 钪	124
§ 4. 钪	133
§ 5. 钪	137
§ 6. 钪	152
§ 7. 钪	158
§ 8. 钪	166
§ 9. 钪	171
§ 10. 钪	174
§ 11. 钪	175
§ 12. 钪	176
§ 13. 钪	177
§ 14. 钪	178
§ 15. 钪	179

第十五章 重元素原子核的裂变过程化学

A. H. 穆林, B. II. 什维多夫

§ 1. 裂变产物的质量和电荷分布	182
§ 2. 放射化学分析方法的基本概念	189
§ 3. 裂变生成的某些同位素的分离和纯化方法简介	202
§ 4. 裂变产物混合物的分析	237

第十六章 核燃料的制备和处理

В. П. 什维多夫

§ 1. 制备初级核燃料的工艺学	243
§ 2. 在反应堆中制备 Pu^{239} 和 U^{235}	252
§ 3. 核燃料的化学处理工艺学	257
§ 4. 裂变产物的性质和排除	271

第十七章 高能核反应

А. Н. 穆林, И. А. 尤特兰多夫

§ 1. 复杂核的散变反应机构	277
§ 2. 研究散变反应的方法	279
§ 3. 散变反应实验研究的某些结果	286
§ 4. 高能粒子作用下的核裂变作用和生成多电荷粒子的过程	299

第十八章 放射性同位素和标记化合物的制备方法

И. Ф. 图皮辰

А. 用反应堆内中子照射的方法制备同位素

§ 1. 反应堆内制备同位素时同位素的放射性变化的动力学方程	304
§ 2. 在反应堆中照射靶子的某些实际问题	312
§ 3. 反应堆内制备同位素时所发生的核过程的特性	314
§ 4. 对反应堆内经过 (n, γ) 反应而得的靶子进行化学处理的一些典型方法	317
§ 5. 同位素 C^{14} 标记化合物的制备	319
§ 6. 同位素 P^{32} 标记化合物的制备	333
§ 7. 同位素 S^{35} 标记化合物的制备	336
§ 8. 氟标记化合物的制备	338

Б. 裂变碎片放射性同位素的生产

§ 9. 综述	342
§ 10. 短寿命裂变产物的生产	344
§ 11. 长寿命裂变产物的生产	348

B. 用回旋加速器生产放射性同位素

§ 12. 综述.....	360
§ 13. 回旋加速器上轰击的靶子和放射性沾污的产生.....	366
§ 14. 从回旋加速器的靶子中析出无载体的放射性同位素.....	369
§ 15. 放射性同位素的鉴定·纯度的检查和放射性强度的测量.....	374

第十九章 扩散分析

A. H. 穆林, C. H. 巴纳谢维奇

§ 1. 自扩散.....	377
§ 2. 固体中的扩散.....	378
§ 3. 测定固体中自扩散系数的方法.....	381
§ 4. 利用放射性指示剂研究固体中扩散的一些例子.....	388
§ 5. 液相和气相中的扩散.....	391
§ 6. 聚合物中的扩散.....	394

第二十章 射气法

A. H. 穆林, C. H. 巴纳谢维奇

§ 1. 射气过程的理论.....	402
§ 2. 射气能力的测定.....	409
§ 3. 研究射气能力的一些结果.....	412

第十一章 放射化学中的离子 交换色层法

在某些类型的核反应中(例如用高能粒子照射某些元素的原子核和重核的裂变过程),可以生成很复杂的许多元素的放射性同位素的混合物。无论是为了研究所发生的过程,还是为了研究这些放射性同位素本身的性质,或利用它们作为放射性指示剂,都需要进一步将这些放射性同位素分离开,并以纯的形式析出来。根据特殊情形(生成的放射性同位素通常都是微量的)而采用的分析化学方法,使得能够在许多情况下,用同位素载体或不用同位素载体来进行这种分离。但是某些化学性质很相近的元素(稀土元素、超铀元素及其他元素)的混合物,就很难用普通的化学方法来分离。近来这一类任务已借助于离子交换色层法成功地解决了。此外,通常是采用化学分离法析出的一些其他元素,若改用离子交换法,则往往分离得更快、更简单、更纯。所以,目前正在详细地研究分离周期系中许多元素的色层法。这些方法的优点还在于,在此过程中没有共沉淀和俘获等现象,并且,经过一次循环就可以得到纯的样品。

离子交换剂可以用于研究物质(特别是放射性元素)在溶液中的状态(研究络合物的生成,胶体的生成)等。

色层法也被广泛地用来解决一些工艺问题和制备任务:分离核燃料,制备纯的材料,净化废水等等。

俄国学者茨维特(M. C. Цвет)[1]在1903年首先指出了应用色层吸附法的巨大可能性,他曾应用这种方法来进行生物化学分析。后来,基于离子交换过程的离子交换色层法获得了重要意义。

化学上稳定的人工阳离子和阴离子交换树脂的合成，更增加了该方法的重要性。这种树脂具有同一活性基，交换容量很大，并能很快达到平衡。

目前，色层分析这一名称，包括许多以物质吸附作用的各种物理化学现象为基础的方法。而对于放射化学来说，其中离子交换色层法具有更重要的意义，纸上色层法及电泳法在某种程度上，也具有一定的意义。

§ 1. 离子交换分离的原理

色层分离通常是用色层柱来进行的，首先将待分析溶液中混合物的各组分吸附在柱中吸附剂的顶端，然后用适当的溶液（一种或数种），对混合物中的各个组分从吸附剂上进行选择性的淋洗。在这种情况下，将发生多次吸附-解吸过程，这样就使得即使是在吸附作用上差别极微小的各个组分，也将以不同的速度运动，从而使原始混合物得到分离。

在许多情况下，仅仅利用离子交换剂对离子的吸附作用不同，就能够进行离子混合物的分离。因此，像碱土元素以及某些其他元素，由于在吸附作用上有相当的差别，它们就能够被分离开来。而用其他离子，如氢离子，则可以将这些离子从离子交换剂上顶替下来。

用络合剂溶液淋洗是在离子交换剂上分离离子的最有效的和最常用的方法。问题在于，有时离子交换剂对某些离子的吸附作用的差别，不足以使一些相似元素达到分离。在这种情况下，就要挑选适当的络合剂，这种络合剂对被分离元素的离子在形成络合物方面，具有尽可能大的选择性。应用这种络合剂溶液，就能够把那些待分离的元素从柱上有选择地淋洗下来。在这种情况下，色层法的全部优点（即多次吸附-解吸过程等）都得到了利用，不过

这时淋洗作用的选择性, 主要取决于各元素的离子在生成不被吸附的络合物时的选择性。

应用这种方法时, 可以有二种不同的方案。当生成络合物的选择性不很大时, 可用某种浓度固定的或浓度逐渐改变的络合剂溶液来依次淋洗, 从而使各元素达到分离。一些性质很相似的元素, 如稀土元素和超铀元素的分离就是用这种方法进行的。

如果络合作用的选择性很大, 那末某一元素的离子就有可能完全形成不被离子交换剂吸附的络合物, 而其他元素的离子仍然处于游离的和可以被吸附的状态。这样就有可能分别用对每个元素特效的络合剂, 或用不同浓度的同一络合剂的溶液, 有选择地将各个元素的离子淋洗出来。

例如, 用这种方法可以将放射性铁从钴中分离出来: 在离子混合物被阳离子交换剂吸附以后, 先用草酸将铁淋洗下来, 然后用盐酸来淋洗钴。许多元素都可以用不同浓度的 HCl 溶液淋洗而达到分离。

离子交换剂是用来分离符号相反的离子(即阳离子和阴离子)的一种合适的材料。但是应该考虑到, 在溶液中常常会发生络合现象^④。例如, 许多金属甚至在普通无机酸中, 也会形成具有不同牢固性的阴离子络合物, 而不是以通常所认为的阳离子形式存在。在有些情况下, 也会形成既不被阳离子交换剂吸附也不被阴离子交换剂吸附的中性络合物。

§ 2. 离子交换树脂及其基本性质

目前, 在离子交换色层法中最常使用的是有机离子交换剂, 或称为离子交换树脂。离子交换树脂是一种化学上稳定的不溶性的空间网状聚合物, 它与酸性基团或碱性基团牢固地结合在一起, 而这些基团则能够与阳离子或阴离子发生交换作用。

最常用的树脂是苯乙烯和二乙烯苯的共聚物，二乙烯苯使得聚合物的链相互交联(有时也采用其他交联剂)。

结构强度，树脂在溶液中的溶胀度以及所谓离子交换剂内孔隙的大小，都与交联度有关。树脂中的二乙烯苯的百分含量，常常用带字母 x 的数字来表示，例如 Dowex-50($x=12$) 就是表示牌号为 Dowex-50 的含有 12% 二乙烯苯的阳离子交换树脂。

离子交换基团及进行交换的离子的水合作用，是使树脂发生溶胀的原因。

一些最常用的离子交换树脂都含有磺酸基- SO_3H ，这个基团甚至在酸性介质中都能够发生离解而使其氢离子和其他阳离子进行交换。磺化了的酚-甲醛共聚物除含有磺酸基外，还含有只在 pH 值很高的条件下才离解的 $-\text{OH}$ 基。在羧酸型的阳离子交换树脂中，活性基是 $-\text{COOH}$ ，它同样也是在 pH 值很高的条件下才明显地发生离解。近来正在合成和研究一些含有其他酸性基团，其中包括含有络合物生成基团的阳离子交换树脂。某些这种类型的树脂，可以从溶液中有选择地吸附某些个别元素，或吸附若干个元素。

最常见的强碱型阴离子交换树脂是由向树脂中引入季胺基而得到的，季胺基容易离解，并且能够很快地进行交换。在树脂中引入伯胺、叔胺和仲胺基时，得到弱碱性或中等碱性的树脂。

根据尼科利斯基(Б. П. Никольский)[2]提出的分类方法，可以将离子交换树脂分成四类，其中每一类都既包括阳离子交换树脂，又包括阴离子交换树脂。

1. 强酸性或强碱性的离子交换树脂。这种树脂对各种不同离子的交换容量始终保持极大值，并在很大的 pH 值范围内保持不变(图 1-11, 曲线 1)。

2. 弱酸性或弱碱性的离子交换树脂。这种树脂的交换容量

只在溶液的一定的 pH 值下, 才能达到最大, 这个 pH 值, 对于阳离子交换树脂来说, 是很高的, 对于阴离子交换树脂来说, 则是很低的(曲线 2)。

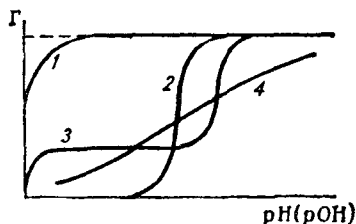


图 1-11 离子(Na^+ 或 Cl^-)在所有可能的四类离子交换树脂上的吸附量 Γ 与平衡溶液的 pH(或 pOH) 的关系曲线: 1—强酸性或强碱性的离子交换树脂; 2—弱酸性或弱碱性的离子交换树脂; 3, 4—混合型的离子交换树脂

3. 混合型离子交换树脂。这种树脂表现出强酸和弱酸或强碱和弱碱的混合物的性质。它们具有二个最大极限交换容量, 在图 1-11 上由曲线 3 表示。

4. 交换容量在很大的 pH 值范围内逐渐变化的离子交换树脂(图 1-11, 曲线 4)。这类离子交换树脂的行为和许多不同强度的酸或碱的混合物相似。

应该着重指出, 对于快速的离子交换分离来说, 交换作用进行得很快单功能基的强酸型阳离子交换树脂和强碱型阴离子交换树脂具有更重要的意义。磺酸型阳离子交换树脂 KV-2 (外国牌号的同类树脂有 Dowex-50, Amberlite IR-120, Zeo Karb-225), 以及由苯乙烯和二乙烯苯所组成的含有季胺基的聚合物, 即强碱型阴离子交换树脂 AB-17 (外国牌号的同类树脂有 Dowex-1, Amberlite IR-400) 是这类树脂的主要代表。

§ 3. 离子交换分离的某些普遍规律

离子的活度和电荷的影响

1939 年, 尼科利斯基[3] 导出了二种离子在离子交换剂上发

生交换时所遵守的普遍方程:

$$\Gamma_1 = f\left(\frac{a_1^{\frac{1}{z_1}}}{a_2^{\frac{1}{z_2}}}\right) \quad (1-11)$$

式中 Γ_1 ——进行交换的二种离子中某一种离子被离子交换剂吸附的量;

a_1 和 a_2 ——平衡溶液中二种离子的活度;

z_1 和 z_2 ——离子的价数。

在许多情况下, 方程式(1-11)可写成与质量作用定律相似的形式:

$$\frac{a_1^* \frac{1}{z_1}}{a_2^* \frac{1}{z_2}} = K \frac{a_1^{\frac{1}{z_1}}}{a_2^{\frac{1}{z_2}}} \quad (2-11)$$

式中 a_1^* 和 a_2^* ——进行交换的二种离子在固相中的活度;

K ——交换常数。

所引的方程式和一些实验数据都证明, 离子的吸附容量与离子的价数及其在溶液中的活度有关; 通常是电荷多的离子被离子交换剂吸附得更牢 (但是也有因其他因素起主要作用而出现与此规律不符的例外)。

离子的活度是一个复杂的函数, 它取决于离子的电荷数、离子的大小、浓度和溶液中总的离子强度, 而且, 它还取决于温度, 因为温度与离子的水合作用紧密相关。水合离子半径愈小, 它被离子交换剂吸附得也就愈强, 反之亦然。应该指出, 在适当浓的电解质溶液中, 具有强电场的小离子的水合作用是十分大的, 以致使其变得比具有同样电荷数而结晶半径比它大、水合作用比它小的离子还大。例如在碱金属元素中, 被阳离子交换剂吸附得最不牢固并容易被其他离子所置换的, 首先是锂, 然后才是钠及其他元素。在碱土金属元素中, 也有这种情形。但在离子强度大的溶液 (12 N 的

HCl 溶液)中,淋洗的顺序却相反,首先被淋洗出来的是原子量大的碱金属和碱土金属元素,看来,这是由于失去了水合层而离子的真正大小开始起作用的缘故。

阴离子交换剂可以很牢固地吸附金属与氯形成的络合物。因此,例如要从盐酸中除去杂质铁以使盐酸得到纯化,就很容易实现:将酸流经阴离子交换剂时,其中铁的氯离子络合物就被吸附,即使用数倍于它的 Cl^- 离子也不能把它排代下来。阳离子交换剂能够牢固地吸附多电荷离子 Th^{4+} 、 Ac^{3+} 。

改变被吸附离子的浓度,可以引起该离子对离子交换剂的亲合势(交换常数)的改变,这个问题将在下面讨论有关被分离物质的量的问题时加以讨论。

动力学因素 应该着重指出,就放射化学和分析化学的目的而言,分离的速度和纯度是特别重要的,因此元素的分离应该在平衡或接近平衡的条件下进行。这时,下列因素起着主要作用:

1) 树脂的结构强度,它通常是以使树脂的聚合链交联的二乙烯苯的含量来表征。树脂在溶液的溶胀度与二乙烯苯的含量有关,因此,离子交换树脂内部的孔隙的大小,以及在吸附或淋洗时,离子在树脂内部的扩散速度也就与此有关。

二乙烯苯含量很小的树脂,其特点是溶胀度随着所用溶液的离子强度的改变而强烈地改变,在这种情况下,交换柱中某些地方的树脂可能变得更密集,以至于使交换柱堵塞;二乙烯苯含量大的树脂溶胀度小,并且对于溶液中离子强度变化的敏感性也小得多,但是扩散过程在其中进行得比较慢。

对于大多数分离工作来说,用二乙烯苯的含量为 4% 至 8% 的树脂是比较适宜的;这些树脂在操作时稳定,并且达到平衡的速度也相当快。但是,当离子分离所依靠的吸附选择性仅仅是赖以离子半径的差别时(如在排代色层的情况下),那么最好用二乙烯苯

含量大(10-12%或更大)的树脂。辛亚文(М. М. Сеньявин)曾经证明,在这种情况下,离子的分离系数就会增加[4](图 2-11)。

2) 树脂颗粒的大小对建立平衡的速度也有影响。在用合成离子交换树脂时,整个树脂颗粒都参加交换过程,也就是说,处于树脂内部的交换基团也参加交换过程。必须借助于离子的扩散,才能使整个颗粒中的平衡迅速地建立起来。为了实现快速分离,

可以用15—20微米的树脂进行操作。在这种情况下,当柱长为5—20厘米时,用外加压力(至1—2大气压)就可以使淋洗液达到足够的流速。在柱的直径为1—3毫米的情况下,各个馏分可以一滴一滴地来收集。

利用沉降作用,可以从水悬浮液中分选出所需粒度的树脂。15—20微米的颗粒以0.2—0.4厘米/分的速度下沉。实验证明,树脂颗粒的形状没有什么意义。在没有什么很小的所需粒度的球状树脂时,可以将较大颗粒的树脂研碎,然后选取所需粒度的那一部分树脂。树脂粒度的增大,会使平衡的建立显著减慢,从而大大延长了进行分离的时间。在不平衡的条件下进行操作时,被淋洗出来的元素的峰将变宽,并且分离作用也会变坏。

3) 温度是一个在几方面都会发生影响的因素。温度升高,将使扩散速度增加,从而使平衡建立得更快,并使得有可能加快分离的速度。

在应用络合剂时,温度还影响到络合物生成的多少和选择性。

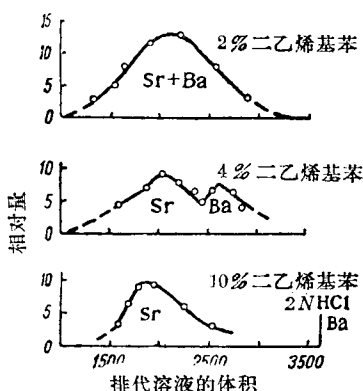


图 2-11 用二乙烯苯含量不同的阳离子交换树脂 KV-2 和 0.5N 的 HCl 溶液进行钡和锶的色层分离

例如,在20°C下用乳酸铵淋洗稀土元素时,所需乳酸铵溶液的浓度比在90°C下进行分离时所要求的小三分之一,并且分离系数也发生了改变。

4) 淋洗液的流速对平衡的建立也有影响。在所取条件下进行分离时,需要检验淋洗液许可的流速,以使在该流速条件下,不致使流出元素的峰显著变宽。但是,在这里起主要作用的与其说是溶液的流速,不如说是该离子的色带沿柱子运动的速度。后者也依赖于溶液中络合剂或排代离子的浓度。

离子交换柱的长度 离子交换柱长度的选择,取决于所进行的分离操作的特点。如果能够使得被分离的二种元素,一种处于阳离子状态,另一种处于阴离子状态,那么在这种条件下,柱的长度就可以很短。如果虽然没有这样的条件,但是分离系数却很大,那么柱的长度仍然可以很短,譬如5—10厘米。甚至在相邻元素的分离系数不大(例如 $\geq 1,2$)时,在严格的实验条件下,用长度为10—20厘米的柱子也可以使这些元素得到满意的分离。

实验证明,除了某些分离常量元素的情形外(这将在下面要讲到),元素的色带沿着柱运动而发生的冲宽现象(размытие зон элементов),具有几率的特点,并且与柱长的平方根成正比,而各个峰之间的距离则与柱长成正比。所以,在难以确定柱长的情况下,为了获得纯净的分离,宁可将柱的长度适当加长一些。实际上总是可以使各个元素的峰之间具有一定间隔。此时,柱的直径最好不超过柱长的1/50,以使色带在沿柱运动时因产生缝隙而造成扩散冲宽(диффузное размытие зоны)的程度减小。

树脂的交换容量及其结构强度 交换容量(或吸收能力)表示,在给定的条件下,离子交换树脂能够吸附离子的最高量,它通常是用每克干燥树脂所能吸附的离子的毫克当量数(比交换容量)和在溶胀状态下每1立方厘米树脂所能吸附的离子的毫克当

量数(体积交换容量)来表示。随着树脂的交换容量增加,离子的分离系数也增加。这里应该着重指出,树脂的体积交换容量具有一定的意义。因为溶胀度与树脂的结构强度有关,从而体积交换容量也与它有关,所以树脂的体积交换容量间接影响到分离系数(图 3-11)[5]

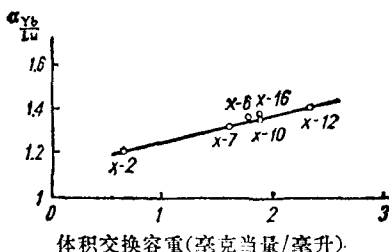


图 3-11 在二乙烯苯含量不同的树脂交换柱上用乳酸铵淋洗 Yb 和 Lu 时分离系数与体积交换容量的关系(字母 x 后的数值表示二乙烯苯的含量)

镭和镱的分离实验,是在络合剂乳酸铵存在下进行的。由图 3-11 可以看出,这两种元素的分离系数随着树脂的体积交换容量增加而增加。在具有选择性的络合剂存在下,二乙烯苯的含量不同但体积交换容量相同的树脂,所给出的分离系数大致相等。因此,在这种情况下,分离系数主要取决于生成络合物的选择性,而树脂的结构强度在这种情况下则不起直接的作用。但是当不用络合剂而利用各个离子吸附的选择性不同进行分离时,提高树脂的结构强度将会增加吸附的选择性和提高离子的分离系数。

淋洗液的浓度 淋洗液的浓度,亦即溶液中络合剂离子或排代离子的浓度,对各元素的淋洗速度有影响,因此也就影响到这些元素的分离纯度。在分离系数不大的情况下,应该选择最适宜的淋洗液的浓度。例如,在 20°C 下,用 $0.12M$ 的乳酸铵溶液作淋洗液时,由 Lu、Yb、Tu 所组成的混合物得到了很好的分离(图 4-11)。