

稳定同位素分离

WENDING
TONGWEISU
FENLI

杨国华 编著
曾权兴

原子能出版社



内 容 简 介

本书以轻元素同位素为主,系统地介绍了同位素效应与分离技术的基本原理以及工艺计算方法,并收集了若干世界上该领域的科研、生产实例,最后扼要地介绍了轻元素同位素分离过程中常用的气液传质设备的设计方法。

本书可供从事核科学技术事业的科技人员阅读,是高等院校同位素专业师生的重要参考书,也可供从事精密分离化学工程的生产、科研人员参考。

稳定同位素分离

杨国华 曾权兴 编著

张榕森 审校

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $787\times 1092^{1/16}$ ·印张21.75·字数530千字

1989年4月北京第一版·1989年4月北京第一次印刷

印数1—900

ISBN 7-5022-0121-1

TL·48 定价: 7.90元

前 言

20多年来, 稳定同位素因生产技术改进, 价格下降; 检测技术发展并普及; 更由于它们的用途广泛, 所以重新受到了重视, 其中轻元素稳定同位素发展尤为迅速。

国外有关同位素分离的专著, 多偏重于重元素同位素方面。为了弥补不足, 适应今后轻元素同位素发展的需要, 我们编写了这本书。本书比较系统、简明、实用地写出了这些同位素主要分离方法的基本原理和工艺计算方法, 同时还收集了一些较新的实例。

由于我们水平有限, 时间仓促, 书中缺点和错误在所难免, 恳望读者指正。

杨国华

1985年8月

于上海化学工业研究院

目 录

第一章 概论	1
§ 1-1 核素和同位素.....	1
§ 1-2 天然稳定同位素与放射性同位素.....	3
§ 1-3 核的稳定性.....	3
§ 1-4 地球上同位素的含量及其变化.....	4
§ 1-5 稳定同位素的发现及分离简史.....	8
§ 1-6 稳定同位素分析技术的进展.....	11
§ 1-7 稳定同位素的应用.....	12
§ 1-8 稳定同位素分离方法分类.....	13
§ 1-9 同位素分离工作中若干特征参数.....	13
第二章 同位素分离的量子力学基础	16
§ 2-1 麦克斯韦-玻尔兹曼能量分布定律.....	16
§ 2-2 配分函数与热力学函数间的关系.....	20
§ 2-3 气体分子各种能量的配分函数计算.....	23
第三章 蒸馏法分离同位素	33
§ 3-1 同位素分子变种及其平衡浓度.....	33
§ 3-2 蒸馏的一级分离系数.....	36
§ 3-3 一级蒸馏分离系数的实验测定.....	38
§ 3-4 分离系数测定值与饱和蒸气压比之间的偏差.....	40
§ 3-5 影响蒸馏分离系数的主要因素.....	44
§ 3-6 蒸馏分离系数的统计热力学理论计算.....	48
§ 3-7 蒸馏分离系数温度效应的定性解释.....	52
§ 3-8 精密精馏塔.....	53
§ 3-9 精馏过程的能耗及热泵流程.....	63
§ 3-10 同位素精馏工厂.....	65
第四章 化学交换法分离同位素	75
§ 4-1 平衡常数的理论计算.....	75
§ 4-2 毕格里逊-梅伊尔的平衡常数近似算法.....	78
§ 4-3 平衡常数与温度的关系.....	81
§ 4-4 平衡常数与分离系数的关系.....	85
§ 4-5 分离系数与分子结构间的内在联系.....	88
§ 4-6 气-液相、液-液相交换的分离系数.....	94
§ 4-7 气液两相互相溶解时的分离系数.....	95
§ 4-8 平衡常数计算 举例.....	98
§ 4-9 同位素交换动力学方程式.....	102
§ 4-10 同位素交换反应的机理.....	104
§ 4-11 氢同位素交换规律.....	106

§ 4-12 氧同位素交换规律	107
§ 4-13 同位素交换动力学的研究方法	109
§ 4-14 实现化学交换过程的回流操作	111
§ 4-15 气-气相同位素交换	115
§ 4-16 气-液相同位素交换	123
§ 4-17 液-液相同位素交换	140
§ 4-18 液-固相同位素交换	146
第五章 热扩散法分离同位素	149
§ 5-1 基本原理	149
§ 5-2 一级分离系数的近似表达式	150
§ 5-3 克劳修斯-迪卡尔热扩散塔及其他型式的塔	151
§ 5-4 热扩散塔中对流流速	152
§ 5-5 气体热扩散传递效应	154
§ 5-6 热扩散塔分离特性理论	156
§ 5-7 三元气体混合物热扩散塔分离理论	162
§ 5-8 热扩散塔的级联设计	164
§ 5-9 平衡时间	167
§ 5-10 热扩散塔实际工作经验	169
§ 5-11 热扩散分离同位素的实例	172
第六章 电磁法分离同位素	184
§ 6-1 分离的基本原理和主要装置	184
§ 6-2 提高分离效果的若干措施	186
§ 6-3 电磁法分离同位素的重要性	192
第七章 其他分离方法的原理	195
§ 7-1 电解法分离同位素	195
§ 7-2 离子迁移法分离同位素	196
§ 7-3 分子蒸馏法分离同位素	198
§ 7-4 气体扩散法分离同位素	199
§ 7-5 质量扩散法分离同位素	202
§ 7-6 离心法分离同位素	204
§ 7-7 喷嘴法分离同位素	205
§ 7-8 电泳法分离同位素	207
§ 7-9 激光法分离同位素	207
第八章 级联理论	212
§ 8-1 概述	212
§ 8-2 稳态级联的主要参量	214
§ 8-3 稳态级联的操作线方程	218
§ 8-4 稳态级联各塔的高度计算	224
§ 8-5 稳态级联各塔的流程计算	232

§ 8-6 若干重要级联参量的选择	234
§ 8-7 级联不稳定过程的偏微分方程	237
§ 8-8 级联不稳定过程偏微分方程的解	238
§ 8-9 起动过渡过程塔中的恒浓度点	244
§ 8-10 平衡时间和特征时间	245
§ 8-11 利用塔的富集动力学曲线测定 ε	245
§ 8-12 塔级联的过渡过程及开车方法	246
§ 8-13 稳态间过渡过程及波动过程	247
§ 8-14 理想级联基本定义	248
§ 8-15 理想级联操作线方程及各级流量	249
§ 8-16 流量和与价值函数	252
§ 8-17 理想级联与实际级联比较	258
§ 8-18 最少级数 $N_{\min}$, 最小流量 $L_{i, \min}$, 最小流量和 $(\Sigma L_i)_{\min}$	260
第九章 重水生产	263
§ 9-1 水精馏生产重水工厂	264
§ 9-2 液氢蒸馏生产重水工厂	268
§ 9-3 双温度化学交换法生产重水	278
§ 9-4 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ 双温交换过程 (GS过程)	287
§ 9-5 GS 过程重水生产厂	292
§ 9-6 GS 过程当前技术水平和动向	295
§ 9-7 NH_3/H_2 化学交换过程	299
§ 9-8 NH_3/H_2 单温重水厂	303
§ 9-9 NH_3/H_2 和胺/ H_2 双温交换过程	305
§ 9-10 气-液相 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 双温交换过程	307
§ 9-11 终浓和再提浓用的水电解过程	310
§ 9-12 激光分离氘	311
第十章 同位素分离工业的气液传质设备	315
§ 10-1 气液传质设备分类	315
§ 10-2 浮阀塔	319
§ 10-3 筛板塔	325
§ 10-4 浮动喷射塔	328
§ 10-5 波纹填料塔	330
§ 10-6 小型高效填料	335

第一章 概 论

§ 1-1 核素和同位素

核素 具有特定质量数、原子序数和核能态，而且其平均寿命长得足以被观察的一类原子。每一个模型都代表一种核素。

理论推测至少有6000种以上的核素，到本书撰写时，在自然界里一共发现了329种天然核素（其中稳定核素约有281种）。自1934年以来，开始人工制造核素，50余年来已经制出1600多种。表1-1是元素周期表内原子序数1至8元素的核素表。

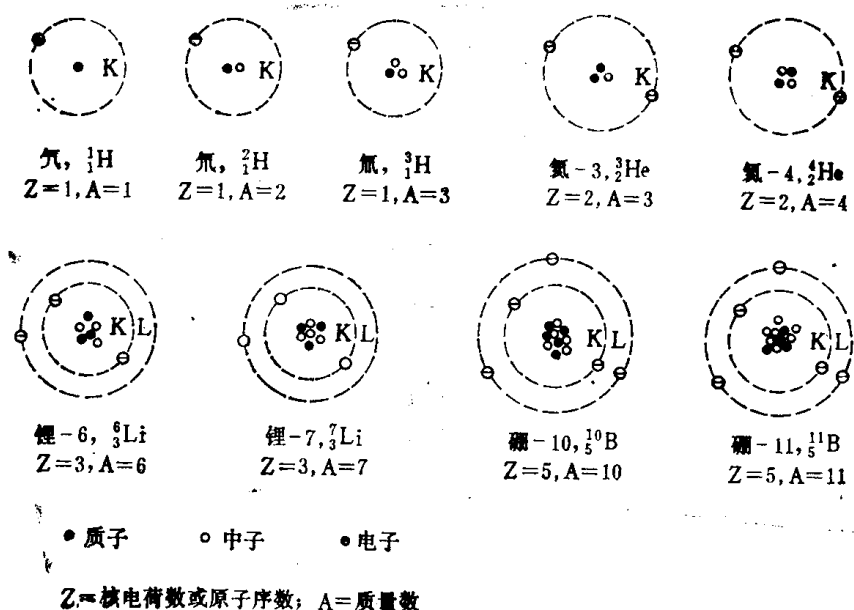


图1-1 若干轻元素的原子及其原子核结构示意图

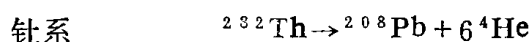
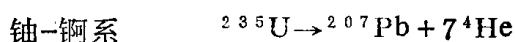
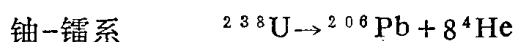
同位素 原子核内质子数相同而中子数不同的一类核素。“同位素”一词出自希腊语，表示在周期表中处于同一位置，属于同一种元素的一类核素。如图1-1中氢元素有3个同位素：氕，氘和氚；氦元素有2个同位素：氦-3和氦-4。氘和氦-3不能互称同位素，但均可称核素。

核素用如下符号表示： ^A_ZX 或简化为 ^AX 其中X为元素符号，Z为原子序数，在数值上等于核内的质子数；A为核的质量数，数值上等于核内质子数和中子数(N)之和($A = Z + N$)。

原子序数从1到83的各种稳定核素中，只有21种元素由单一核素组成，其它元素都是2种或2种以上核素的混合物，如自然界中氢元素的 ^1H 占99.985%， ^2H 只占0.015%。在大多数情况下，某一元素中总有一种同位素是主要的，其它的含量甚微。

§ 1-2 天然稳定同位素与放射性同位素

自然界的元素几乎都有同位素,有的是稳定的,有的是不稳定的即放射性的。这两类同位素的划分是随着放射性量测仪器灵敏度的提高而改变的。现在能测出的最短半衰期是 10^{-10} s,寿命比此值短的同位素目前还不能被发现,而现在能测量出来的最长半衰期是 10^{16} a,寿命比此值长的放射性同位素目前则认为是稳定的。从原子序数 $Z=84$ 的钋(Po)起,所有核素都是放射性的。一般地说,当核质量数 $A>209$,就没有稳定同位素了。自然界中铋(Bi)只有一种稳定同位素 ${}_{83}^{209}Bi$,叫准稳定同位素,因为它的半衰期大于 10^{18} a,它也是镎(Np)的人工放射性系列的衰变产物。铅有4个稳定同位素: ${}^{204}Pb$, ${}^{206}Pb$, ${}^{207}Pb$ 和 ${}^{208}Pb$,后三个是三个天然放射系的衰变产物:



地球的年龄约为 5×10^9 a,半衰期比 10^8 a长的放射性同位素还能存在于地球上,这种长寿的放射性同位素有九个: ${}_{19}^{40}K$ ($T_{1/2}=1.28 \times 10^9$ a), ${}_{37}^{87}Rb$ ($T_{1/2}=4.8 \times 10^{10}$ a), ${}_{57}^{138}La$ ($T_{1/2}=1.1 \times 10^{11}$ a), ${}_{62}^{147}Sm$ ($T_{1/2}=1.06 \times 10^{11}$ a), ${}_{71}^{176}Lu$ ($T_{1/2}=3.6 \times 10^{10}$ a), ${}_{75}^{187}Re$ ($T_{1/2}=4 \times 10^{10}$ a), ${}_{90}^{232}Th$ ($T_{1/2}=1.41 \times 10^{10}$ a), ${}_{92}^{235}U$ ($T_{1/2}=7.038 \times 10^8$ a), ${}_{92}^{238}U$ ($T_{1/2}=4.468 \times 10^9$ a)。

与地球年龄相比半衰期显得短的放射性同位素中 ${}^{14}C$ 和 3H 十分重要, ${}^{14}C$ 为 β^- 衰变, $T_{1/2}=5730$ a,它是由宇宙射线中子流与大气中 ${}^{14}N$ 相互作用,发生 (n,p) 反应生成的,它的天然丰度甚低。 ${}^{14}C$ 核会转变成 ${}^{14}N$,另一方面因宇宙中子射线作用又会生成新的 ${}^{14}C$,两者存在着放射性平衡,使得大气中 ${}^{14}C$ 的丰度保持不变。 ${}^{14}CO_2$ 也象普通 CO_2 一样为生物体所吸收,也会转变成如碳酸盐、碳酸氢盐一类的含碳化合物。生物体内存在有 ${}^{14}C$,它的比活度为15.3次衰变每克(碳)分,当生命物质死亡后,新陈代谢停止, ${}^{14}C$ 就不再更新了,故这个比活度就开始衰减,测定它就能确定生命体死亡的日期,这项技术可用于500至50000a以上的考古研究。

由于宇宙线中子流的作用,可能发生 ${}^{14}N + {}^1_0n \rightarrow {}^{12}C + {}^3_1T$ 反应,在大气中生成了十分微量的氚,已经计算出地球表面上氚的产率为每 cm^2 每s产生0.14个氚原子,其 $T_{1/2}=12.26$ a,根据放射性平衡,地球上氚的总量是1.8kg,大气中小于10g。由大气蒸汽冷凝而成的各种天然水中氚与氕的比值为 $(1\sim6) \times 10^{-18}$,而大气湿气中这个比值却为 70×10^{-18} 。置于大气中的水会与大气湿气进行氚的交换,显然,当把某种含水物质与大气隔绝,它的放射性将按放射衰变的规律衰减下去。与用 ${}^{14}C$ 来确定生命体死亡日期类似,可用氚来确定该含水物质与大气隔绝的日期。Libby用已知年代的葡萄进行这种方法的验证,得到了满意的结果。如果将样品电解使氚得以富集(分离系数为13.4—14.7),可简化放射性的测量工作。

§ 1-3 核的稳定性

虽然现在还不能从理论上推导出自然界中各种核素的丰度,而根据核的稳定性规律可以定性地解释元素同位素组成的许多特性。影响核素稳定性的主要因素有:

1. 对称性(对称规则) 将自然界存在的同位素在 $Z-N$ 坐标系中描绘出来(图1-2),

可以看到它们分布在一条很窄的带上。除 ^1_1H 和 ^4_2He 外，所有稳定同位素的中子数都等于或大于质子数。对于 $Z < 20$ 的轻元素，当 $N \approx Z$ 时，核稳定；对于 $Z > 20$ 的元素， $N > Z$ ，即从钙以后，没有 $N = Z$ 的稳定核。这是因为随着 Z 的增加，带正电的质子间库仑斥力迅速增大，为

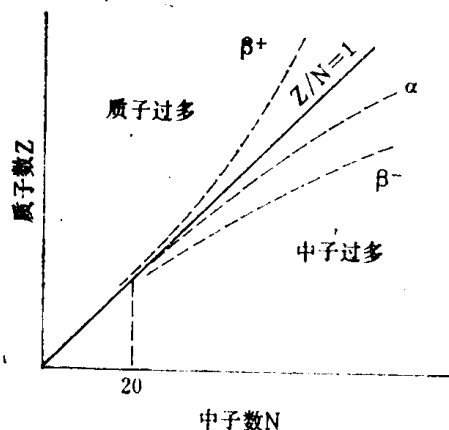


图1-2 核内的质子数-中子数图

表1-2 稳定核素的偶-奇分布

类 型 (Z-N)	稳 定 核 数 目	例
偶-偶	165	$^{16}_8\text{O}$
偶-奇	53	^9_4Be
奇-偶	50	^7_3Li
奇-奇	6	$^{10}_5\text{B}$

维持核的稳定，由中性的中子数自必须增加得更快些。质子过多的核呈 β^+ 衰变 ($p^+ + \beta^- \rightarrow n$)，中子过多的核呈 β^- 衰变 ($n \rightarrow p^+ + \beta^-$)； $Z > 82$ 时没有稳定同位素，都是天然 α 放射体。

2. 偶-奇规则 (oddo-Harkins规则) 核内的质子数和中子数的偶-奇性质决定核能级的饱和程度。核素可按质子数和中子数的奇和偶分类。从表1-2知，在四种可能的组合中，最常见的稳定核素是偶-偶型，最少见的是奇-奇型 (仅有6种： ^1_1H ， ^6_3Li ， $^{10}_5\text{B}$ ， $^{14}_7\text{N}$ ， $^{180}_{81}\text{Ta}$ 和 $^{238}_{91}\text{Pa}$)。当 Z 为偶数时，除 ^9_4Be 外都有两个或更多个稳定同位素，如锡有10个，其次是氙(9个)，镉(8个)，钼，钇，铈，钡，镉，铟，铊，铋，汞(各有7个)。但是当 Z 为奇数时，元素的稳定同位素数目就少得多了，一般都只有一个，最多的也只有两个，且质量数都相差2，如 $^{63}_{29}\text{Cu}$ ， $^{65}_{29}\text{Cu}$ ， $^{35}_{17}\text{Cl}$ ， $^{37}_{17}\text{Cl}$ 。例外的是一些轻元素： ^1_1H ， ^2_1H ， ^6_3Li ， ^7_3Li ， $^{10}_5\text{B}$ ， $^{11}_5\text{B}$ ， $^{14}_7\text{N}$ ， $^{15}_7\text{N}$ 。

3. 敛集性 核在形成过程中，部分质量转化为能量 ($E = mc^2$)，这叫质量亏损，表示核内每个核子质量亏损的量称为敛集率或比结合能， $F = (M - A)/A \times 10^4$ ， M ：原子量。 F 负值越大表示核的稳定度越高。

4. 4q规则 核素的核子总数能被4整除的 (即 $A = 4q$ ， q 为整数)，都比较稳定。从地壳组成的数据可知，4q型原子占了74.81%。

5. 幻数规则 在研究核稳定性规律和同位素分布情况时发现，当核内质子数或中子数或两者之和 (即质量数) 与称为“幻数”的2，8，20，50，82，126或184相等时，核特别稳定，并且丰度也较高。若核内质子数和中子数两者都等于幻数，则更稳定，如 ^2_1He ， $^{16}_8\text{O}$ ， $^{28}_{14}\text{Si}$ 等即为丰度最高的双幻数核。

§ 1-4 地球上同位素的含量及其变化

自然界中 Z 为偶数的元素占地壳重量的90%以上，其中分布最广的是 $Z = 1 \sim 20$ 的元素， $Z > 30$ 的元素贮藏量总和还不到0.001%。以元素的相对原子数的对数值 $\log n$ 与原子序数 Z 作图，则得一条如图1-3所示的曲线，它呈波浪式地起伏，总趋势是元素的原子数随 Z 的增加

而减少。表1-3是 $Z = 1 \sim 20$ 的元素在地壳中重量百分数和相对原子数的对数值。表1-4列出了 $Z = 1 \sim 20$ 的元素稳定同位素在自然界中的含量分布情况。从这个表可以看出，当质量数 A

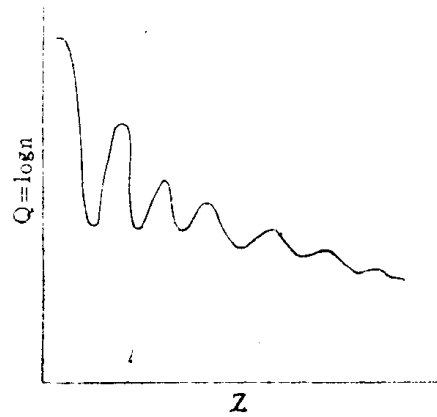


图1-3 元素的原子数目分布图

为偶数时，特别是4的倍数时，其丰度特别占优势；当中子数为幻数时，同位素分布较多。在轻元素中，最轻的同位素的丰度常比其它同位素的丰度高得多（只有He, Li, B和Ar例外）。当 $Z > 33$ 且为偶数时，丰度都不超过60%， Z 再增大这个倾向更为明显，当 $Z > 40$ 时，丰度都不超过35%且该元素的轻同位素之丰度总是低于2%。

自然界中元素的同位素组成是相对恒定的，不过由于元素的来源不同，其同位素组成会有某些涨落。最突出的例子是铅同位素，它的四个同位素中有三个是天然放射系衰变的最终

表1-3 $Z = 1 \sim 20$ 的元素在地壳中所占重量百分数和相对原子数的对数值

Z	元素名称	在地壳中重量, %	$Q = \log n$	Z	元素名称	在地壳中重量, %	$Q = \log n$
1	H	1.00	8.5	11	Na	2.4	7.5
2	He	1×10^{-6}	1.9	12	Mg	2.35	7.5
3	Li	5×10^{-3}	5.4	13	Al	7.45	8.0
4	Be	4×10^{-4}	4.1	14	Si	26.00	8.5
5	B	5×10^{-3}	5.2	15	P	0.12	6.1
6	C	0.35	7.0	16	S	0.10	6.0
7	N	0.04	6.0	17	Cl	0.20	6.3
8	O	49.13	9.0	18	Ar	4×10^{-4}	3.5
9	F	0.08	6.1	19	K	2.35	7.3
10	Ne	5×10^{-7}	1.9	20	Ca	3.25	7.4
				90	Th	1×10^{-3}	3.2
				92	U	4×10^{-4}	2.7

产物，因而在铀矿和钍矿中它们的丰度是不同的，同时引起原子量的轻微差异。又如钾矿中 ^{40}Ar 的丰度要比大气中的高，因为 ^{40}K 通过K电子俘获产生 ^{40}Ar 。类似这种情况的还有 ^{87}Sr ，它是 ^{87}Rb 的 β^- 衰变产物，因此不同矿藏中 ^{87}Sr 的丰度有着明显的差别。氦同位素丰度也有涨落现象，大气中 $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.4 \times 10^{-6}$ ，但钍和铀矿中这个比值要低得多，甚至只有 ^4He 。然而在某些含铁陨石中却有0.1~0.3之高。地球物质及陨石的 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比值为90左右，而通过光谱法研究发现某些星球上的 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 只是85~87。这对研究星球的演变十分重要。

表1-4 Z = 1~20的元素的稳定同位素丰度分布及其在地壳中所占的原子百分数

Z = 1~20 元素的稳定同位素丰度和在地壳中的含量					Z = 21~92 元素的稳定同位素丰度和在地壳中的含量				
Z	元素	A	丰度, %	在地壳中所占 % (原子)	Z	元素	A	丰度, %	在地壳中所占 % (原子)
1	H	1	99.9853	17.25	13	Al	27	100	4.80
		2	0.0147	2.5×10^{-3}	14		Si	28	92.27
2	He	3	$\approx 10^{-4}$	10^{-12}	29	4.68		0.75	
		4	≈ 100	4×10^{-6}	30	3.05		0.49	
3	Li	6	7.52	9×10^{-4}	15	P	31	100	0.07
		7	92.47	0.011	16		S	32	95.05
4	Be	9	100	1×10^{-3}	33	0.74		3.8×10^{-4}	
5		B	10	19	1.3×10^{-3}	34		4.2	2.1×10^{-3}
	11		81	5.7×10^{-3}	36	0.016		8.5×10^{-6}	
6	C	12	98.89	0.5	17	Cl	35	75.4	0.075
		13	1.11	6×10^{-3}	37		24.6	0.025	
7	N	14	99.64	0.05	18	Ar	36	0.337	5.7×10^{-7}
		15	0.36	1.8×10^{-4}	38		0.063	1.1×10^{-7}	
8	O	16	99.765	53.2	40		99.600	1.7×10^{-4}	
		17	0.036	0.02	19	K	39	93.08	0.98
		18	0.199	0.11	40		0.012	1.25×10^{-4}	
9	F	19	100	0.07	41		6.91	7.3×10^{-2}	
10		Ne	20	90.92	3.6×10^{-7}	20	Ca	40	96.97
21	0.26		1×10^{-9}	42	0.64	9.0×10^{-3}			
22	8.82		3.5×10^{-8}	43	0.145	2.0×10^{-3}			
11	Na	23	100	1.82	44	2.06		0.03	
		24	78.60	1.35	46	0.0033		4.7×10^{-5}	
12	Mg	25	10.11	0.174	48	0.185		2.4×10^{-3}	
		26	11.29	0.194	90	Th	232	100	1×10^{-4}
		92	U	235	0.715		3×10^{-7}		
238	99.28	4×10^{-5}							

自然界中各种分馏过程,如结晶,蒸馏,化学交换,离心等,也会引起同位素丰度的变化,不过它们都只能是一级效应(即不能实现后面各章所说的多级逆流效应),故不会使同位素丰度发生十分显著的变化。如大气 CO_2 中 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比值90,动植物机体碳中 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 稍高些,为90.5~91.0,这大概是由于生物体固定轻同位素较快些。在沉积型的碳酸盐中,这个比值就略低些,约88~90,这是因发生了大气中 $^{13}\text{CO}_2$ 与碳酸氢盐 $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$ 的同位素交换,当温度在400℃以下时, ^{13}C 倾向于碳酸氢盐。这个反应也会提高碳酸盐中的 ^{18}O 丰度,程度与 ^{13}C 相近。 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 比值相对于90有百分之几的偏差(最大为 $\pm 3\%$),使得人们有可能辨

别有机体碳 ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C} > 90$) 和来自岩浆的碳 ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C} < 90$)。

氦在天然水和天然气中的分布情况很重要, 这对重水厂选择原料来源很有帮助。

海洋水显然是世界上最丰富的氦源, 地球上海水的量约为淡水的300倍, 全世界水总共有 $4 \times 10^{15} \text{m}^3$ 。根据许多实验室测定结果, 海水中氦丰度为 $157 \pm 1 \text{ppm (mol, D/H)}$, 由于 H_2O 比 HDO 更易挥发, 所以海表面因蒸发, 氦丰度比较高, 热带海水的氦丰度约有 $160 \text{ppm (mol, D/H)}$ 。表1-5给出了海水中氦丰度的若干测定结果。

表1-5 若干海水样品中氦的含量

地 点	含 量 ppm (mol, D/H)	参考文献
南加里福尼亚太平洋海域	149 ± 1	[5]
北纬 $48^\circ 28'$, 西经 $124^\circ 36'$ 太平洋	155.2 ± 0.5	[6]
北纬 $30^\circ 34'$, 西经 $72^\circ 25'$ 大西洋	149 ± 1	[5]
加拿大哈利法克斯大西洋海域	155.6 ± 0.5	[6]
墨西哥湾	151 ± 1	[5]

大部分淡水是由海水蒸发后冷凝下来的, 每年大约有 $4 \times 10^{14} \text{m}^3$ 水从海水蒸发出来, 其中1/3冷凝到大陆上。虽然淡水与海水的交换循环很快, 但仍发现淡水中氦丰度的变化比海水明显, 这可能是由与地球圈特有的水文循环各方面有关的分馏过程引起的, 千变万化的气象因素, 如气温、湿度、盛行风等起了重要的作用。表1-6列出了若干地区淡水样品中氦丰度测定结果, 变化较大, 最大的可相差 20ppm (mol, D/H) 。

加拿大天然甲烷中氦丰度为 $110 \sim 134 \text{ppm (mol, D/H)}$, 而石油中氦丰度却为 $134 \sim 139 \text{ppm (mol, D/H)}$ 。

随着原子量的增加, 同位素单级分离效应减弱, 所以象铀这样的重元素同位素丰度在自

表1-6 若干地区淡水样品中氦的丰度

样 品 水 来 源	含 量 ppm (mol, D/H)	参考文献
意大利米兰城自来水	152 ± 4	[7]
意大利拉迪内洛(托斯卡纳)喷汽坑冷凝水	149 ± 6	[7]
纽约自来水(哥伦比亚大学校内)	147 ± 1	[5]
加拿大安大略湖水	147.0 ± 0.5	[5]
加拿大安大略湖水	149.5 ± 0.5	[6]
美国尼亚加拉河水	147.0 ± 0.5	[5]
美国尼亚加拉河水	149.0 ± 0.5	[6]
加拿大渥太华河水	144.3 ± 0.3	[6]
加拿大布列颠哥伦比亚境内哥伦比亚河水	139 ± 1	[6]
加拿大布列颠哥伦比亚境内曲莱尔(Trail)附近的哥伦比亚河水	135 ± 1	[6]
育空(Yukon)境内的坡丘派(Porcupine)河水	131 ± 1	[6]
加拿大不列颠哥伦比亚境内的弗雷塞(Fraser)河水	136 ± 1	[6]
我国MK104油田水	17.962	[8]

然界中变化是不大的。 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.71 \sim 0.72\%$ (原子)。极个别的例外是1972年在加蓬的沃克洛(Oklo)沉积层中发现 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 只有 $0.44 \sim 0.64\%$ (原子)的特殊情况, 然而

在这个沉积层的其他断面上该比值仍为0.74% (原子)。经研究认为这是由于大约在170万年前, 因有水存在, 可能发生过自发的核链锁反应, 那时 ^{235}U 的浓度可能有3%。现在我们在 ^{235}U 品位十分低的铀矿中发现共存着一些稀土金属, 如钷、钆、铈和铈等, 都是核反应的裂变产物, 这也有助于证明上述的自发核反应假说。

§ 1-5 稳定同位素的发现及分离简史

同一元素中的所有原子是否都完全一样? 如果不一样, 能否分离得开? 早在1881年俄国杰出的化学结构理论创始人布特列洛夫 (А. М. Бутлеров) 就首先提出这个问题, 他对于数值上十分零碎的原子量感到怀疑, 认为这可能是若干个整数的原子量平均值。17年过去了, 在居里夫妇发现放射性以后不久, 果然发现了几十种不同原子量的元素, 每一种都具有特殊的放射性。尽管它们的原子量和放射性不同, 但其他方面的物理化学性质都几乎相同, 如果把它们混合起来, 在当时的条件下就再也无法把它们分离开。例如从钷的衰变产物中分离出叫做新钷的物质, 把它与自铀矿中得到的镭混在一起, 就没有办法再把它们分开。1910年索地 (F. Soddy) 提出一个重要的假说, 认为在同一元素中存在着原子量和放射性不同, 但其它物理与化学性质相同的原子变种, 并把它们定名为“同位素”, 希腊文的意思就是 (在门捷列夫表中) “占据同一位置”。后来陆续发现了铀系、钍系和锕系三个放射系, 当时发现的所有天然放射性元素都可以包括在其中, 它们都以衰变成元素铅的稳定同位素而告终, 这就证实了铅元素存在有稳定同位素。这些都是从与放射性衰变有关的元素中发现的, 那么一般的元素是否也有稳定同位素呢? 这个谜在1912年首先被汤姆逊 (D. Thomson) 揭开, 证实了一般的元素也有稳定同位素。

汤姆逊用空气放电管进行低压放电, 让所形成的阳离子通过电磁场偏转, 投射到荧光屏上, 电荷与质量比 e/m 相同的离子在屏上形成了一条抛物线。发现空气中除了普通的 $m=20$ 的氦抛物线以外, 还有相当于 $m=22$ 的另一条抛物线, 它的强度比较弱, 当时怀疑是空气中 CO_2 所形成的阳离子 CO^{++}_2 , 它的 $e/m=2/44=1/22$ 。用冷冻法除去空气中 CO_2 后, 那条抛物线强度并没有减弱, 这说明空气中确实存在着一种质量为22的粒子。汤姆逊据此得出结论: 新的粒子是氦的同位素。

1919年阿斯顿 (Aston) 制成了第一台质谱仪, 原理与汤姆逊用的仪器相同, 只是把电场与磁场安排得使同一 e/m 的离子聚焦在一个地方。阿斯顿的第一次实验就发现了氦、氖、氩、氙和氯等的同位素, 这说明电磁原理能有效地将不同质量数的同位素区分开来, 为以后的电磁法分离同位素奠定了基础。1927~1929年间, 从分子光谱中发现了 ^{13}C 、 ^{17}O 和 ^{18}O , 1930年在NO吸收谱带中检出了 ^{15}N 。当时还没有发现这些稳定同位素的用途, 所以稳定同位素有关研究工作进展缓慢, 以上约20年时间称之为同位素分离史上的萌芽阶段。

1930年凯逊 (W. H. Keesom) 将氦冷冻到 -248.4°C 使之液化并进行蒸馏, 结果使 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne 分离开来, 证明了氦同位素的蒸气压的确存在轻微的差别。1932年尤里 (H. C. Urey) 等, 从蒸发液氢所剩下的残液中首次发现了氘, 并利用统计热力学原理, 根据同位素分子 H_2 与 HD 零级能的差别进行了两者蒸气压差的计算, 和实验结果相符, 更进一步证实了同位素分子蒸气压的差异性, 为以后的蒸馏法分离稳定同位素打下了坚实的基础。于是许多国家逐渐地开展了同位素分离的研究工作, 两年内发表的论文数量约为过去20年间的总数, 使同位素分离历史进入了新纪元。

1932年尤里和瓦希博恩 (E.W. Washburn) 将生产氢气的工业电解槽内运转多年的电解液进一步电解, 结果富集了重水 (D_2O)。1933年路易斯 (G.N. Lewis) 将20l碱溶液减压电解, 最后在残液中得到了0.18%浓度高于99%的重水, 这是第一次制得较纯的重水。1936年尤里等用精馏法富集了水中的 ^{18}O 。至此, 利用物理性质方面的差别分离同位素已成为现实。

在化学性质方面, 同位素间是否也存在有轻微的差别并可用来分离它们呢? 1933~1935年间尤里等创立了同位素化学交换反应平衡常数的计算理论, 接着于1937~1940年用化学交换方法在实验室内富集了 6Li , ^{13}C , ^{15}N 和 ^{34}S 等同位素, 不但证实了上述的理论计算, 而且还发现化学交换方法具有许多优点, 适用于大量分离轻元素同位素。

当时还研究了多种物理分离方法, 1932~1934年赫兹 (Hertz) 让气体通过多孔烧结瓷管, 使 ^{20}Ne 与 ^{22}Ne 及 H_2 与 D_2 完全分离开, 这叫做气体扩散法。1938年皮姆 (Beams) 用高速离心机使四氯化碳中的氯同位素 ^{35}Cl 得到了富集。同年克劳休斯 (Clusius) 和狄卡尔 (Dickel) 发明了热扩散塔, 将热扩散效应与自然对流的逆流作用结合起来, 使分离效果成千百倍地增加起来, 他们用总长度为36米的热扩散塔, 以 HCl 气为工作介质, $^{35}Cl/^{37}Cl$ 的分离倍数比没有对流作用的单纯热扩散增加了4000倍。从1930~1941的10年中, 同位素分离工作是处于探索阶段, 尚未工业化生产, 所得少量分离物只是供少数物理、化学家作基础研究用, 这是同位素分离史上的第二阶段——探索阶段。

自从1939年爆发了第二次世界大战以来, 由于军事原子能工业的发展, 迫切需要分离大量的同位素, 促使同位素分离进入第三阶段即工业阶段。反应堆和原子弹需要大量浓缩的 ^{235}U 作为核燃料, 反应堆还需要重水作慢化剂, 需要 ^{10}B 作控制元件, 控制中子通量密度, 因此需要对 ^{235}U 、 D_2O 及 ^{10}B 进行工业规模生产。1942年美国首先用电磁方法分离 ^{235}U , 由于电磁分离器产率甚低, 以后就停工了, 改用来生产其他同位素。40年代初期美国还曾建立一座热扩散生产 ^{235}U 的工厂, 该厂由2100座热扩散塔组成, 每塔高14.6m, 工作介质为 UF_6 , ^{235}U 由0.715%浓度富集到0.86%, 此装置运转了半年, 也因不能满足战争的需要被气体扩散工厂取代而拆除。在大战期间美国建立了三座规模庞大的气体扩散工厂用于大量生产 ^{235}U 。与开始生产 ^{235}U 的同年, 美国也开始大规模地生产重水, 当时采用了蒸馏、化学交换和电解等三种方法, 同时还相应地建立了大规模生产 ^{10}B 的工厂。第二次世界大战后, 为了制造氢武器, 大大推动了 D , T 和 6Li 的工业生产, 且随着需要量的增长而日益增长。苏联在1946~1949年间、美国在1951~1953年间相继建立了 H_2S-H_2O 同位素双温化学交换系统的工厂生产重水, 该法又称GS过程。由于采用这个方法, 大幅度地降低了重水的生产成本, 当时还开发了廉价生产重水的另一方法——液氢蒸馏。加拿大沿着重水型反应堆路线发展核能工业, 经30年开发, 已使核电站电力费用降为仅是火力电站的一半, 所以她对GS过程作了大量的研究, 使重水生产的技术水平得到显著的提高。关于重水的研究和生产现状, 将在后面的有关章节详述。

在发展需要量大的同位素同时, 其他的同位素分离工作也得到相应的发展。1946~1947年勃立埃尔 (Brewer) 应用离子迁移法分离 ^{39}K 与 ^{41}K , ^{35}Cl 与 ^{37}Cl 。1954年克莱姆 (Klemm) 用熔融盐离子迁移法分离了 6Li 和 7Li , 也曾研究过色层法分离锂同位素。较为理想的富集 6Li 的方法是锂盐液-液离心萃取法。 ^{10}B 的分离工作经历了 BF_3 低温精馏、 BF_3 /二乙醚、 BF_3 络合物低压交换蒸馏和 BF_3 /苯甲醚、 BF_3 络合物化学交换等方法, 最近发展起来的 BF_3 /

$\text{SO}_2 \cdot \text{BF}_3$ 低温交换法有可能取代现有的方法。

碳、氮、氧、硫等元素的稳定同位素作为示踪剂，用途十分广泛，它们的分离技术得到了不断的发展，产量也逐年增加。

由于当时需要 ^{13}C ，50年代初美国就用既毒又贵的氰化物作工作介质，用化学交换法将 ^{13}C 富集到60%左右。以后又用耗电量大的热扩散法生产 ^{13}C ，但成本昂贵；同时还研究了 CO_2 与碳酸氢盐水溶液的化学交换法，因反应速度太慢而失去实用价值。50年代中开始进行基础研究的CO低温精馏方法（ -195°C ）以后成为大量生产 ^{13}C 的工业方法。该法第一座装置是在英国哈鲁爱路原子核研究中心，C的生产能力约120g/a， ^{13}C 浓度为60~70%。目前英国的波罗凯姆（Prochem）公司所建造的装置，C生产能力是1.5kg/a， ^{13}C 浓度90~93%。苏联第比利斯稳定同位素科学研究所，在60年代也建立了一座装置， ^{13}C 生产能力约500g/a， ^{13}C 浓度60~70%。美国丘岗实验室的CO精馏装置C生产能力为1kg/a， ^{13}C 浓度90%；洛斯·阿拉莫斯国家实验室1969年以后建立的装置总计年产量4~6kg90%的 ^{13}C 产品，1978年停止使用。1979年该实验室又建成了单套产率约8kg/a、 ^{13}C 浓度99%的生产装置（非一次富集到底）。70年代发展起来的 CO_2 与二正丁胺的三乙胺或辛烷溶液的化学交换法被认为是生产高浓 ^{13}C 最有前途的方法，美国、苏联、法国、以色列、日本和我国都先后进行过研究，取得了满意的结果。

分离氮同位素最有效的方法是泰勒（T.I. Taylor）等人于1955年采用的NO/ HNO_3 体系化学交换法。目前世界上规模最大的生产装置是由民主德国的莱比锡中心研究所与比特罗菲林德化学联合企业、波林福专业设计局三家协作建造的，生产能力为每年10kg ^{15}N ，从1975年开始运转至今。其余的是苏联4.5kg ^{15}N /a，美国1kg ^{15}N /a，罗马尼亚0.5kg ^{15}N /a，日本、以色列、法国、英国和我国等也有小型生产装置。约占世界 ^{15}N 产量40%的方法是1960年瑞士开发起来的NO低温蒸馏法（ -152°C ）。不久美、苏就相继进行了中间试验研究。美国洛斯·阿拉莫斯国家实验室建成的装置，生产能力为4.0kg ^{15}N ， ^{15}N 浓度 $\geq 99\%$ ，还能生产副产品 $\approx 30\%$ ^{17}O 0.46kg， $\geq 99\%$ ^{18}O 2.6kg。1976年又建造了年产16kg ^{15}N ，1.8kg ^{17}O 和10kg ^{18}O 的NO蒸馏工厂。

水精馏方法是生产 ^{18}O 历史最悠久的方法，60年代前都是采用此法生产 ^{18}O ，至今仍占优势。以色列威尔兹曼研究所的水精馏 ^{18}O 产品，占世界 ^{18}O 产量的50%左右（年产6kg ^{18}O 浓度为98%的 D_2^{18}O 和1.5kg ^{17}O 浓度为25%的 H_2^{17}O ）。其次是西德卡尔斯路埃原子核研究中心，以重水为原料，稳定操作下每年可得1kg的 ^{18}O ，浓度为99.8%，从1974年开始富集高浓 ^{17}O （ $\approx 99\%$ ）。此外，美国、苏联、日本、瑞士也有水精馏生产 ^{18}O 的装置。苏联在60年代开始研究NO低温精馏，主要目的是富集 ^{18}O ，现在的 ^{18}O 生产能力为3.8kg/a，浓度为95%。

为了获得硫同位素，首先研究了 SO_2 与亚硫酸氢盐离子间的化学交换，但20年的研究表明此体系是不理想的，也研究过 CS_2 液体热扩散方法富集 ^{34}S ，也没有取得满意结果。

对于稀有气体同位素的富集，用过热扩散和低温蒸馏法，由于需要量不是太大，所以目前仍是热扩散占优势。

最近十年来世界各国开始研究用选择性激发分子的激光法分离同位素。初步研究指出，一个分离级就能获得几十乃至几百倍的富集，这是此法具有极大吸引力的所在，但离实际生产应用尚有一定的距离。

§ 1-6 稳定同位素分析技术的进展

稳定同位素分析是分离研究、生产和应用的前提,它是稳定同位素科学技术中不可缺少的组成部分。其中最重要的方法是质谱分析,它用于同位素分析已有70年历史,是经典、常用、准确的方法,适用于各种元素同位素质量和浓度测定以及物质成分和结构分析。近来在样品引入、离子源、分析器以及检出系统等四个主要方面都有重大的改进。在样品引入部分加上气相色谱,构成色质联用仪器(GC-MS),可以分析复杂混合物样品而不必转化为简单气体。此外,现在又出现高压液相色谱与质谱联用的更新技术(HPLC-MS)。在离子化方面出现了许多新型离子化型式,如化学离子化(CI),在离子源中产生的离子基本上是分子离子,谱线要比普通的电子轰击离子化(EI)单纯得多,大大提高了检测灵敏度。又如场致离子化(FI)和场解吸离子化(FD),它们都是不直接轰击样品分子,是一种软离子化技术,不出现离子碎片,基本上没有同位素效应的干扰问题,可以直接分析多成分的混合物样品,而且不必像GC-MS那样需要引入适合于气相色谱的诱导剂,所以操作更为简单。这对多重标记物的分析十分有利,能测定稀释了一百万倍的样品,最小检测量可低到 $\text{fg}(10^{-15}\text{g})$ 。此外,还有激光离子化(LI)、大气压离子化(API)和多点场离子化(MF)等。在分析器方面,除了磁场偏转形式外,还有一种简便的四重极质量过滤器^[9],它是用四根圆棒电极(最好是双曲线断面型式)代替了笨重的磁铁。对角线上两根电极互成一对,分别加上高压射频电场和直流电场,改变两个电场强度的比值,即可检测一定质荷比的离子。将磁分析器与静电分析器组合起来,可以做到方向和能量的双聚焦,使仪器的分辨本领提高到 10^6 。近代质谱仪大多用电子倍增器, 10^{-19}A 的离子流强度也可以检测出来,而采用闪烁探测器和脉冲计数方法还可以检测出 10^{-22}A 的离子流强度。近代质谱仪多用数字显示或打印机直接打印出分析结果,配备微信息电子计算机处理数据并对仪器操作进行程序控制。在机械结构,抽真空系统和冷却技术等方面也有很大改进,因此不仅仪器体积缩小,重量减轻,工效提高,而且灵敏度有了显著提高,最小检出量一般可达 $10^{-8}\sim 10^{-18}\text{g}$,相对灵敏度达 $10^{-6}\sim 10^{-9}$,满足了稳定同位素标记技术在生物化学、医学和药理学等方面应用的要求。

最近美国设计了一种医用稳定同位素质谱仪,样品重只需 $0.1\sim 50\mu\text{g}$,相对灵敏度达 10^{-5} ,质量分析范围为 $2\sim 700$ 。只要每天调整一次仪器即可稳定工作,只要将样品插进仪器入口,即可打印输出同位素比值的分析结果,每小时可分析 $8\sim 10$ 个样品^[10]。还制造了一种具有四个离子流捕集器的呼吸反析用的质谱仪^[11]。

第二个重要的分析方法是核磁共振(NMR)。由于构成有机体主要元素的稳定同位素 D , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O 和 ^{33}S 等的核自旋量子数都不等于零,这些原子核在外磁场作用下会像陀螺一样作拉摩进动,如果此时在磁场垂直方向上加上一个射频电场,当它的频率与这些原子核振动频率相同时,即出现共振吸收现象,核的自旋就从原来的取向变为另一个取向,自旋量子数从低能级跃迁到高能级,当再返回到低能级时就放出一定的能量,使得核磁共振能谱上出现峰值。当磁场强度不变时,发生核磁共振的射频场频率 ω 与表征原子核种类的特征值——旋磁比 γ 有固定的对应关系,因此根据共振时 ω ,可以拾出样品中同位素种类,根据峰高,可以测定含量。但由于它的测定灵敏度较差,一般都不用来作定量分析。

将NMR分析与稳定同位素示踪技术结合起来,可以在化学、生物学、医药学等领域中发挥巨大的作用,探索有机生命体的微观世界,研究蛋白质、核酸、糖类生物体高分子的