ĐỖ QUÝ SƠN (CHỦ BIÊN)
HUỲNH VĂN TRUNG

CƠ SỞ HÓA HỌC PHÓNG XẠ

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

ĐỖ QUÝ SƠN (Chủ biên)
HUỲNH VĂN TRUNG

CƠ SỞ HOÁ HỌC PHÓNG XẠ

TẬP I

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Ứng dụng năng lượng nguyên tử vào mục đích hoà bình, bao gồm cả phát triển điện hạt nhân, dường như là đòi hỏi tất yếu của sự nghiệp công nghiệp hoá và hiện đại hoá đất nước. Đào tạo chuyên gia cho lĩnh vực khoa học công nghệ mới mẻ này đã trở thành một nhiệm vụ cấp thiết không chỉ của Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam mà cả của nhiều trường đại học và các viện nghiên cứu khác.

Việc biên soạn tài liệu giảng dạy "Cơ sở Hoá học phóng xạ" đầu tiên bằng tiếng Việt là một cố gắng nhằm đáp ứng phần nào nhiệm vụ đó.

Những hiểu biết về Hoá học phóng xạ không chỉ cần thiết cho các cán bộ làm việc trong ngành năng lượng nguyên tử mà còn rất hữu ích cho chuyên gia của các lĩnh vực có liên quan với các bức xạ ion hoá. Vì nhiều lý do khách quan, chuyên ngành này không còn được giảng dạy chính thức và hệ thống tại các trường đại học ở Việt Nam. Việc chuẩn bị tập bài giảng này, vì thế, gặp nhiều khó khăn cả về tài liệu tham khảo, thuật ngữ chuyên ngành, lẫn thực tiễn giảng dạy.

Để tiện cho việc in ấn, bài giảng này được chia thành hai tập. Tập 1 bao gồm các kiến thức đại cương về Hoá học phóng xạ và tập 2 về Hoá học phóng xạ ứng dụng, bao gồm cả chương "Hoá học bức xạ", được xem như là cơ sở cho việc tìm hiểu các ứng dụng của bức xạ ion hoá trong hoá học.

Dù đã làm hết sức mình, chúng tôi chắc rằng không tránh được còn thiếu sót và mong nhận được những chỉ dẫn quý báu của độc giả và đồng nghiệp.

Các tác giả

ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU CỦA HOÁ PHÓNG XẠ

Trong các giáo trình ra đời ở đầu thế kỷ 20, vào thời kỳ phát triển đầu tiên của Hoá phóng xạ, thuật ngữ hoá phóng xạ được xem như là một chuyên ngành của hoá học dành riêng cho việc nghiên cứu Hoá học của các nguyên tố phóng xạ.

Cùng với sự gia tăng nhanh chóng số lượng các công trình nghiên cứu Hoá phóng xạ, tầm quan trọng của nó trong khoa học, kinh tế và đời sống, trong gần một thế kỷ đã qua, đối tượng nghiên cứu và phạm vi ứng dụng của Hoá phóng xạ đã được mở rộng một cách rõ rệt. Ngày nay, *Hoá phóng xạ được định nghĩa là một chuyên ngành của hoá học nghiên cứu các đồng vị, nguyên tố và hợp chất phóng xạ, các quy luật và tính chất hoá lý của chúng, nghiên cứu hoá học của các biến đổi hạt nhân và các quá trình hoá lý liên quan với các biến đổi này.*

Trong một số giáo trình xuất bản ở nước ngoài, Hoá phóng xạ được chia thành bốn phần chủ yếu:

(1) Hoá phóng xạ đại cương,

(2) Hoá học của các nguyên tố phóng xạ,

(3) Hoá học của các biến đổi hạt nhân, trong đó Hoá bức xạ chiếm một phần quan trọng,

(4) Hoá phóng xạ ứng dụng.

Tuy nhiên, trong nhiều giáo trình xuất bản ở các nước phương Tây, thường không thể hiện quan điểm phân chia như vậy. Ngoài ra, nhiều giáo trình được đặt tên là "Hoá phóng xạ và Hoá hạt nhân", hoặc chỉ là "Hoá hạt nhân" với sự chú trọng đặc biệt các chương liên quan đến hoá học của các biến đổi hạt nhân.

Trong cuốn sách này, chúng tôi giữ lại tên gọi đã quen dùng Hoá phóng xạ và đưa vào tập 1 các nội dung chọn lọc của Hoá phóng xạ đại cương và Hoá học của các nguyên tố phóng xạ, còn các vấn đề hoá học của các biến đổi hạt nhân, chủ yếu là Hoá bức xạ và Hoá phóng xạ ứng dụng được đặt trong tập 2.

MỤC LỤC

Chương 16. **Đo phóng xạ**

PHẦN 1

HOÁ PHÓNG XẠ ĐẠI CƯƠNG

CHƯƠNG 1

HIỆN TƯỢNG PHÓNG XẠ VÀ CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ

1.1. SỰ TÌM RA HIỆN TƯỢNG PHÓNG XẠ

Năm 1896, nhà bác học người Pháp Henri Becquerel phát hiện ra rằng, dù không bị chiếu sáng, kính ảnh vẫn hoá đen khi tiếp xúc với quặng urani. Những nghiên cứu tiếp theo với các hợp chất khác nhau của urani đã đưa ông đến kết luận rằng, các hợp chất này phát ra những tia không nhìn thấy được nhưng tác dụng lên kính ảnh gọi là các tia phóng xạ. Sự phát ra tia phóng xạ gọi là hiện tượng phóng xạ. Hai năm sau (1898), Pierre và Marie Curie ở Pháp, G. C. Schmidt ở Đức cũng quan sát được tác dụng tương tự của quặng thori. Mặc dù Becquerel và một số nhà bác học khác đã quan tâm đến hiện tượng phóng xạ sớm hơn vài năm, nhưng chính vợ chồng Curie đã đưa ra kết luận quan trọng cho rằng sự phóng xạ là một hiện tượng nguyên tử, đặc trưng cho nguyên tố hoá học và không liên quan với dạng hợp chất mà nó tồn tại. Họ cũng nhận ra rằng, nhiều khoáng vật chứa urani có tính phóng xạ mạnh hơn các hợp chất tinh khiết hoặc các khoáng tương tự được pha chế nhân tạo trong phòng thí nghiệm. Sự ngờ vực về khả năng tồn tại các hợp phần phóng xạ mạnh hơn urani trong các khoáng vật này đã thúc đẩy gia đình Curie tiến hành nghiên cứu phân chia các khoáng tự nhiên, điều thường được coi là các thí nghiệm Hoá phóng xạ đầu tiên, và nhờ thế đã tìm ra radi (1902)và poloni.

Rutherford là người đầu tiên đã đánh giá gần đúng năng lượng liên quan đến các tia phóng xạ, mà bấy giờ còn chưa rõ bản chất. Nối tiếp ý tưởng ấy, Curie đã đo tổng dương lượng nhiệt của năng lượng phóng xạ radi và đưa ra giá trị 100 cal/s đối với 1 g radi.

Mùa xuân năm 1903 Rutherford và Soddi đã công bố các quan niệm rõ ràng về bản chất của hiện tượng phóng xạ. Theo hai ông, sự phóng xạ là quá trình các nguyên tử của một nguyên tố phóng xạ tự biến đổi thành các nguyên tử của nguyên tố khác kèm theo sự phát ra các tia

phóng xạ. Sự phóng xạ là sự biến đổi trong giới hạn nguyên tử. Tuy nhiên, phải 8 năm sau, Rutherford mới đưa ra khái niệm hạt nhân nguyên tử, cho phép con người đi sâu hơn nữa vào bản chất của hiện tượng phóng xạ.

1.2. CÁC CHẤT PHÓNG XẠ TRONG TỰ NHIÊN, ĐƠN VỊ ĐO HOẠT TÍNH PHÓNG XẠ

Một phần nhỏ các chất phóng xạ trong tự nhiên nằm trong khí quyển là các nguyên tố nhẹ, sản phẩm của các bức xạ vũ trụ như ^{14}C, ^{10}Be, ^{7}Be và ^{3}H. Từ bảng 1.1 thống kê các nguyên tố phóng xạ tự nhiên có thời gian bán huỷ trên 1 ngày, dễ thấy rằng phần lớn các nguyên tố phóng xạ tự nhiên là các nguyên tố nặng, phân bố rộng rãi trong thạch quyển, quan trọng nhất là quặng urani, quặng thori, bao gồm cả các sản phẩm phân rã của urani và thori, các mỏ muối kali.

Bảng 1.1. Các đồng vị phóng xạ gặp trong tự nhiên có thời gian bán huỷ trên 1 ngày

Ký hiệu	Thời gian bán huỷ	Dạng bức xạ	Hàm lượng đồng vị trong tự nhiên (%)	Chú thích
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
^{238}U (UI=Urani)	$4,47.10^{9}$ (năm)	α, γ, e^{-} (sf)	99,276	Họ urani
^{234}U (UII)	$2,44.10^{5}$ (năm)	α, γ, e^{-} (sf)	0,0055	
^{234}Th (UX_1)	24,1 (ngày)	β^{-}, γ, e		
^{230}Th (Ioni)	$7,7.10^{4}$ (năm)	α, γ (sf)		
^{226}Ra (Radi)	1600 (năm)	α, γ		
^{222}Rn (Radon)	3,82 (ngày)	α, γ		
^{210}Po (RaF)	138,4 (ngày)	α, γ		
^{210}Bi (RaE)	5,0 (ngày)	$\beta^{-}, \gamma(\alpha)$		
^{210}Pb (RaD)	22,3 (năm)	$\beta^{-}, \gamma, e^{-}(\alpha)$		
^{235}U (AcU=Actinourani)	$7,04.10^{8}$ (năm)	α, γ (sf)	0,720	Họ actini
^{231}Th (UY)	25,5 (giờ)	β^{-}, γ		
^{231}Pa (Protactini)	$3,28.10^{4}$ (năm)	α, γ		
$^{227(0)}$ (RdAc=Radioactini)	18,72 (ngày)	α, γ, e^{-}		
^{227}Ac (Actini)	21,6 (năm)	$\beta^{-}, \gamma, e^{-}(\alpha)$		
^{223}Ra (AcX=Actini X)	11,43 (ngày)	α, γ		
^{232}Th (Thori)	$1,405.10^{10}$ (năm)	α, γ, e (sf)	100	Họ thori
^{228}Th (RdTh=Radiothori)	$1,91.10^{9}$ (năm)	α, γ, e		
^{228}Ra ($MsTh_1$=Mesothori 1)	5,75 (năm)	β^{-}, γ, e		
^{224}Ra (ThX=Thori X)	3,66 (ngày)	α, γ		
^{204}Pb	$1,4.10^{17}$ (năm)	α	1,4	

Bảng 1.1. (tiếp theo)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
^{190}Pt	$6,1.10^{11}$ (năm)	α	0,0127	
^{186}Os	$2.0.10^{15}$ (năm)	α	1,6	
^{187}Re	5.10^{10} (năm)	β^-	62,60	
^{174}Hf	$2,0.10^{15}$ (năm)	α	0,18	
^{176}Lu	$3,6.10^{9}$ (năm)	β^-, γ, e^-	2,60	
^{152}Gd	$1,1.10^{14}$ (năm)	α	0,20	
^{147}Sm	$1,05.10^{11}$ (năm)	α	15,0	
^{148}Sm	7.10^{15} (năm)	α	11,2	
^{144}Nd	$2,1.10^{15}$ (năm)	α	23,9	
^{138}La	$1,35.10^{11}$ (năm)	$\varepsilon, \beta^-, \gamma$	0,09	
^{123}Te	$1,24.10^{13}$ (năm)	ε	0,87	
^{115}In	$5.1.10^{15}$ (năm)	β^-	95,7	
^{113}Cd	9.10^{15} (năm)	β^-	12,3	
^{87}Rb	$4.7.10^{10}$ (năm)	β^-	27,83	
^{40}K	$1,28.10^{9}$ (năm)	$\beta^-, \varepsilon, \beta^+, \gamma$	0,012	
^{14}C	5730 (năm)	β^-		Xuất hiện trong khí quyển do các tia vũ trụ
^{10}Be	$1.6.10^{6}$ (năm)	β^-		
^{7}Be	53,4 (ngày)	ε, γ		
^{3}H	12,346 (năm)	β		

Nồng độ urani trong granit khoảng 4 mg/kg, trong nước biển khoảng 3 mg/m^3. Urani có cả trong mica, than, nhưng khoáng urani quan trọng nhất là pitchblende (U_3O_8). Khoáng quan trọng nhất của thori là monazit, trong đó hàm lượng thori nằm trong khoảng 0,1- 15%. Một số khoáng vật quan trọng của urani và thori được thống kê trong bảng 1.2.

Đo hoạt tính phóng xạ tự nhiên là công cụ quan trọng để xác định tuổi khoáng vật.

Bảng 1.2. Các khoáng vật của urani và thori

Khoáng vật	Thành phần hoá học	Hàm lượng urani (%)	Hàm lượng thori (%)	Mỏ
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Pitchblende	U_3O_8	60 - 90		Bohemia, Congo, Colorado (Mỹ)
Becquerelit	$2UO_3.3H_2O$	74		Bayern (Đức), Congo
Uraninit	$UO_2.UO_3$	65 - 75	0,5 - 10	Nhật, Mỹ, Canada
Broeggerit		48 - 75	6 - 12	Na Uy
Cleveit		48 - 66	3,5 - 4,5	Na Uy, Nhật, Texas (Mỹ)

Bảng 1.2. (tiếp theo)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Autunit	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2.nH_2O$	50 - 60		Pháp, Madagasca, Bồ Bồ Đào Nha, Mỹ
Cacnotit	$K(UO_2)_2(VO_4)nH_2O$	≈ 45		Mỹ, Congo, Nga, Úc
Casolit	$PbO.UO_3.SiO_2.H_2O$	≈ 40		Congo
Liebigit	Cacbonat của U và Ca	≈ 30		Nga, Úc
Thorianit	$(Th,U)O_2$	4 - 28	60 - 90	Xaylan, Madagasca
Thorit	$ThSiO_4.H_2O$	1 - 19	40 - 70	Na Uy, Mỹ.
Monazit	Photphat của Th và đất hiếm		0,1 - 15	Brazin, Ấn Độ, Nga, Na Uy, Madagasca

Người ta cho rằng năng lượng kèm theo sự phân rã của các chất phóng xạ tự nhiên đóng góp một phần vào nhiệt độ của vỏ Trái Đất. Nhiệt độ tương đối cao, vào khoảng 30°C ở độ sâu từ 1 đến một vài km tính từ bề mặt Trái Đất, được giải thích bởi năng lượng phân rã của các chất phóng xạ tự nhiên, chẳng hạn trong đá granit.

Trong hệ SI, đơn vị hoạt độ phóng xạ là becquerel, viết tắt là Bq, được định nghĩa là 1 phân rã trong 1 giây, nghĩa là:

$1\ Bq = 1\ s^{-1}$.

Trong thực tế, để đo hoạt độ phóng xạ người ta thường sử dụng đơn vị curi và các ước số và cả các bội số của nó. Ban đầu curi dùng để chỉ lượng radon nằm cân bằng với 1 g radi. Về sau nó được dùng làm đơn vị đo tốc độ phân rã của một chất phóng xạ bất kỳ. Khi ấy curi được định nghĩa là số phân rã diễn ra trong 1 giây của 1 g radi tinh khiết. Định nghĩa này có nhược điểm là nó phụ thuộc vào độ chính xác của việc xác định nguyên tử lượng của radi. Vì thế năm 1950, một Uỷ ban phối hợp giữa Hiệp hội Quốc tế về Hoá học thuần tuý và Hoá học ứng dụng với Hiệp hội Vật lý ứng dụng đã đưa ra định nghĩa dưới đây cho đơn vị đo hoạt tính phóng xạ curi:

"Curi là đơn vị đo hoạt độ phóng xạ bằng $3,7.10^{10}$ phân rã trong 1 giây", viết tắt là Ci.

Thường người ta sử dụng các ước của curi:

1 milicuri (mCi) = 10^{-3} curi = $3,7.10^{7}\ s^{-1}$

1 microcuri (μCi) = 10^{-6} curi = $3,7.10^{4}\ s^{-1}$

1 nanocuri (nCi) = 10^{-9} curi = $37\ s^{-1}$

1 picocuri (pCi) = 10^{-12} curi = $0,037\ s^{-1}$

Để biểu diễn các độ phóng xạ lớn, có thể dùng bội của curi, chẳng hạn:

1 kilocuri (kCi) = 10^{3} curi = $3,7.10^{13}\ s^{-1}$

Một đơn vị khác cũng dùng để đo độ phóng xạ là rơzơfo (lấy theo tên nhà bác học Anh Rutherford). 1 rơzơfo được định nghĩa bằng 10^6 phân rã trong một giây (10^6 s^{-1}), như vậy:

1 mCi = 37 rơzơfo.

1.3. HỆ THỐNG TUẦN HOÀN VÀ CÁC ĐỒNG VỊ

1.3.1. Bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học

Bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học do Mendeleev và Lothar Meyer đưa ra độc lập với nhau vào năm 1869 nhằm hệ thống hoá các nguyên tố theo tính chất hoá học và làm sáng tỏ mối liên quan giữa các nguyên tố hoá học với nhau. Nó cũng cho phép tiên đoán sự tồn tại của các nguyên tố mà thời bấy giờ còn chưa tìm thấy.

Sự tìm kiếm các nguyên tố mới dựa vào bảng tuần hoàn có thể chia làm ba giai đoạn xen phủ nhau về mốc thời gian:

a) Giai đoạn phát minh các nguyên tố bền

Các nguyên tố cuối cùng được phát hiện trong giai đoạn này là hafni (tìm ra năm 1922) và reni (1925), đưa tổng số các nguyên tố bền lên 81, đi từ nguyên tố số 1 (hyđro) đến số 83 (bitmut), với hai ngoại lệ là các nguyên tố số 43 và 61. Ngoài ra, hai nguyên tố không bền là thori (số 90) và urani (số 92) cũng đã được phát hiện.

b) Giai đoạn phát minh các nguyên tố không bền có trong tự nhiên

Urani đã được phát hiện rất sớm, từ năm 1789 bởi Klaproth, thori cũng từ năm 1825 (Berzelius). Việc nghiên cứu tính chất phóng xạ của hai nguyên tố này, chủ yếu do Pierre và Marie Curie thực hiện, dẫn đến việc tìm ra các nguyên tố poloni (số 84), radon (số 86), franxi (87), rađi (số 88), actini (89) và protactini (91).

c) Giai đoạn tìm ra các nguyên tố nhân tạo

Hai ô tạm bỏ trống trong bảng tuần hoàn được điền đầy bởi hai nguyên tố phóng xạ nhân tạo thu được nhờ phản ứng hạt nhân, đó là techneti (43) và prometi (61). Atatin (85) cũng được phát hiện đầu tiên bằng phản ứng hạt nhân trước khi biết rằng nguyên tố này là sản phẩm phân rã của urani và thori.

Sự tìm ra các nguyên tố sau urani mang một ý nghĩa đặc biệt, bởi vì nó mở rộng bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học. Cho đến nay đã tìm thấy 23 nguyên tố sau urani, đầu tiên là các nguyên tố neptuni (93), plutoni (94), amerixi (95) và cuối cùng là các nguyên tố 112, 114, 116, 118. Những nguyên tố sau urani đầu tiên được nhóm nghiên cứu của G. T. Seaborg phát hiện tại Berkeley, California; các thông báo đầu tiên về các nguyên tố 104, 105, 106 được đưa ra

ở Dubna (Nga), sự tổng hợp các nguyên tố từ 107 - 112 được thực hiện lần đầu tiên ở Darmstadt (Đức); Dubna cũng cho biết sự phát hiện nguyên tố 114 và Berkeley thông báo về các nguyên tố 116 và 118.

Với sự tăng số thứ tự các nguyên tố trong bảng tuần hoàn, tính bền của các nguyên tố giảm đi nhanh đến mức thời gian sống của chúng tính bằng phần nghìn giây và câu hỏi liệu có thể tạo ra các điều kiện để các nguyên tố nặng hơn tồn tại được hay không vẫn còn bỏ ngỏ.

1.3.2. Đồng vị

Kết quả nghiên cứu các nguyên tố phóng xạ tự nhiên đã đưa đến sự khẳng định rằng một nguyên tố hoá học có thể tồn tại ở nhiều dạng nguyên tử khác nhau về khối lượng và các tính chất hạt nhân. Trong thực tế, thời bấy giờ người ta đã tìm ra khoảng 40 loại nguyên tử, mà trên cơ sở các tính chất hoá học thì chúng chỉ thuộc về 12 ô trong bảng tuần hoàn. Năm 1913, sau khi Rutherford đưa ra mẫu nguyên tử có chứa hạt nhân và các electron, Soddy đã giải quyết khó khăn này bằng cách đặt các loại nguyên tử cùng điện tích hạt nhân vào cùng một ô, tức là cùng một vị trí trong bảng tuần hoàn. Những loại nguyên tử thuộc vào cùng một ô trong bảng tuần hoàn, vì thế gọi là các đồng vị. Các đồng vị khác nhau về nguyên tử lượng, nhưng có cùng điện tích dương của hạt nhân, cùng một lớp vỏ electron và vì thế có cùng các tính chất hoá học, nếu ảnh hưởng nhỏ của sự khác nhau về nguyên tử lượng là có thể bỏ qua. Ngay sau khi Soddy công bố đề nghị của mình, ý tưởng về sự tồn tại các đồng vị của các nguyên tố bền đã được chứng minh bằng thí nghiệm phân tích các tia dương của Thompson (1913) và chính xác hơn nữa bằng phương pháp khối phổ của Aston (1919).

Có những nguyên tố có nhiều đồng vị bền cùng với các đồng vị không bền. Chẳng hạn thiếc có 10 đồng vị bền và 18 đồng vị không bền. Nhưng một số nguyên tố như Be, F, Na, Al, P, I, Cs lại chỉ có 1 đồng vị là bền.

Các loại nguyên tử khác nhau về nguyên tử số (điện tích hạt nhân) hoặc cùng điện tích hạt nhân nhưng khác nhau về nguyên tử lượng gọi là các nuclit. Tên gọi chính xác của các nuclit không bền là các nuclit phóng xạ. Các thuật ngữ nguyên tố phóng xạ dùng cho các nguyên tố không bền, nuclit phóng xạ dùng cho các nuclit không bền được sử dụng một cách tương đương. Để phân biệt các nuclit, người đặt trước ký hiệu hoá học hai con số, một để chỉ nguyên tử lượng (phía trên), một để chỉ nguyên tử số, chẳng hạn $^{14}{}_{6}C$. Tuy nhiên, dựa vào ký hiệu hoá học người ta có thể tự suy ra nguyên tử số, nên để biểu thị đồng vị cacbon 14 thường chỉ cần viết ^{14}C. Đôi khi, nhằm cung cấp các thông tin đầy đủ hơn về một đồng vị phóng xạ người ta ghi thêm cả dạng và năng lượng phân rã:

$$^{14}C \xrightarrow{\beta^- (0.156MeV)} {}^{14}N$$

Hiện nay khoảng 2800 nuclit đã được biết. Khoảng 340 nuclit tồn tại trong tự nhiên có thể chia thành 4 nhóm:

1) 258 nuclit được thống nhất xem là bền;

2) 25 nuclit với nguyên tử số nhỏ hơn 80 được thông báo là phóng xạ nhưng 7 trong số đó chưa được kiểm chứng. Nhiều nuclit thuộc nhóm này có thời gian bán huỷ rất dài (19 nuclit có thời gian bán huỷ dài hơn 10^{16} năm và 4 nuclit khác hơn 10^{20} năm) và tính phóng xạ của chúng không chứng minh được một cách chắc chắn. Một vài nguyên tố từng được coi là phóng xạ rồi sau đó lại thông báo là bền, 15 nuclit với thời gian bán huỷ trên 10^{15} có thể coi là hầu như bền.

3) 46 nuclit, chủ yếu là ^{238}U, ^{235}U, ^{232}Th và các sản phẩm phân rã phóng xạ của chúng, là nguồn gốc của độ phóng xạ tự nhiên;

4) Thuộc nhóm cuối cùng này là một số nuclit hình thành do tác dụng của các tia vũ trụ, đại diện chủ yếu là ^{14}C, ^{10}Be, ^{7}Be và ^{3}H. Các nuclit thuộc nhóm này tồn tại trong tự nhiên ở nồng độ rất nhỏ.

1.4. TÍNH BỀN VÀ SỰ BIẾN ĐỔI CỦA HẠT NHÂN

1.4.1. Những quy luật quan sát được về tính bền của các hạt nhân

Trên cơ sở mẫu hạt nhân nguyên tử được tạo thành từ các proton và nơtron, số proton (P) bằng số thứ tự của nuclit trong bảng tuần hoàn (Z), còn số nơtron (N) bằng số khối của nuclit (A) trừ đi số proton. Trong 267 hạt nhân bền, tổ hợp các giá trị P và N có thể chia thành 4 trường hợp sau đây:

a) P và N đều là số chẵn (hạt nhân chẵn - chẵn) là trường hợp rất phổ biến (158 nuclit),

b) P chẵn, N lẻ (hạt nhân chẵn - lẻ) cũng phổ biến (53 nuclit),

c) P lẻ, N chẵn (hạt nhân lẻ - chẵn) cũng phổ biến (50 nuclit),

d) P lẻ, N lẻ (hạt nhân lẻ - lẻ) rất hiếm, chỉ có 6 nuclit (^{2}H, ^{6}Li, ^{10}B, ^{14}N, ^{50}V, ^{180}Ta).

Số lượng lớn các hạt nhân bền chẵn - chẵn cho thấy tính bền cao của các hạt nhân có tổ hợp P-N này, các cách tổ hợp chẵn - lẻ hoặc lẻ - chẵn có độ bền tương đương. Tổ hợp lẻ - lẻ như là một ngoại lệ, trong 6 hạt nhân loại này thì 4 là các hạt nhân rất nhẹ.

Tính phóng xạ α thường gặp hơn ở các nguyên tố nặng $Z = P > 83$ (Bi). Các nguyên tố có nguyên tử số (Z) chẵn chủ yếu có tính phóng xạ β hoặc hạt nhân có khả năng thu nhận electron. Khi phóng xạ β hoặc nhận electron nguyên tử lượng không thay đổi, nhưng hoặc là 1

nơtron chuyển thành proton (trường hợp phóng xạ β), hoặc 1 proton chuyển thành nơtron (nhận electron).

Một quy luật khác liên quan đến tính bền của các hạt nhân là quy tắc Mattauch cho rằng các hạt nhân đồng khối liền nhau không thể cùng là bền, trừ trường hợp A = 50, 180. Chẳng hạn, trong các dãy nuclit đồng khối dưới đây, các nuclit đứng giữa là hoạt động phóng xạ:

^{40}Ar ^{40}K ^{40}Ca

^{138}Ba ^{138}La ^{138}Ce

^{176}Y ^{176}Lu ^{176}Hf

Người ta cũng nhận thấy rằng đặc biệt bền là các hạt nhân có $P = N = 2, 8, 20$ (các số kỳ diệu hai lần), hay các hạt nhân có $P = 28, 50, 82$ và $N = 50, 82, 126$ (các số kỳ diệu).

1.4.2. Năng lượng liên kết của các hạt nhân

Những quy luật quan sát được về tính bền của các hạt nhân có thể giải thích được thông qua việc tính toán năng lượng liên kết của các nucleon trong hạt nhân. Người ta đưa ra nhiều mô hình cấu tạo hạt nhân, như mẫu giọt, mẫu vỏ, mẫu suy rộng (tập thể), mẫu quang học, nhưng không có mẫu nào mô tả được mọi tính chất của hạt nhân nguyên tử. Để tính toán năng lượng liên kết của hạt nhân, mẫu giọt là thuận tiện hơn cả. Theo mẫu này, hạt nhân nguyên tử được xem như giọt chất lỏng, ở đó các nucleon đóng vai trò tương tự như các phân tử trong chất lỏng. Những tính chất đặc trưng của các giọt lỏng là các lực liên kết, sức căng bề mặt và khuynh hướng tách đôi khi giọt quá lớn.

1.4.2.1. Tính năng lượng liên kết của các hạt nhân bằng phương trình bán kinh nghiệm của Weizsaecker

Để tính năng lượng liên kết toàn phần (E_B) của tất cả các nucleon trong hạt nhân, trên cơ sở mẫu giọt, Weizsaecker đã đưa ra một công thức bán kinh nghiệm:

$$E_B = E_v + E_c + E_F + E_s + E_E \qquad (1.1)$$

Các số hạng E_v, E_c, E_F, E_s, E_E sẽ được giải thích dưới đây.

Phần đóng góp quan trọng nhất là năng lượng thể tích:

$$E_v = + a_v A \qquad (1.2)$$

trong đó a_v là một hằng số, A là số khối. Sự giảm năng lượng liên kết do lực đẩy tương hỗ của các proton với nhau được phản ánh trong số hạng Coulomb E_c:

$$E_c = -a_c \cdot \frac{Z(Z-1)}{A} \qquad (1.3)$$

Với a_c là một hằng số và Z là nguyên tử số.

Vì số khối (A) tỷ lệ với thể tích hạt nhân tức là với luỹ thừa bậc 3 của bán kính hạt nhân, nên $A^{1/3}$ tỷ lệ với bán kính hạt nhân và $A^{2/3}$ tỷ lệ với diện tích bề mặt giọt. Năng lượng bề mặt của hạt nhân (E_p), dĩ nhiên tỷ lệ thuận với diện tích bề mặt hạt nhân và tính bằng biểu thức:

$$E_p = -a_p A^{2/3} \qquad (1.4)$$

với a_p là một hằng số.

Do các proton do tích điện cùng dấu đẩy nhau, các nơtron đóng vai trò gắn kết các nucleon trong hạt nhân. Nếu số proton bằng số nơtron hạt nhân sẽ là bền vững nhất. Nhưng thực tế ở các số thứ tự lớn, sự dư thừa nơtron $A - 2Z$ ngày càng lớn. Sự dư thừa nơtron làm giảm năng lượng liên kết một lượng được gọi là năng lượng đối xứng, tính bằng biểu thức:

$$E_S = -a_S \frac{(A-2Z)^2}{A} \qquad (1.5)$$

Tính bền của các hạt nhân chẵn - chẵn và không bền của các hạt nhân lẻ-lẻ được phản ánh qua số hạng E_ε với các giá trị sau đây:

$E_\varepsilon = +\delta(A, Z)$ trong trường hợp chẵn - chẵn

$E_\varepsilon = 0$ trong trường hợp chẵn- lẻ hoặc lẻ - chẵn

$E_\varepsilon = -\delta(A, Z)$ trong trường hợp lẻ - lẻ

Còn δ được tính gần đúng bằng công thức $\delta = a_\varepsilon/A$, với a_ε là hằng số.

Từ các tính toán, người ta thu được các giá trị sau đây của các hằng số liên quan đến việc tính năng lượng liên kết hạt nhân:

$a_v \approx 14{,}1$ MeV, $a_c \approx 0{,}585$ MeV, $a_p \approx 13{,}1$ MeV, $a_s \approx 19{,}4$ MeV,

$a_\varepsilon \approx 33$MeV.

Với một giá trị cho trước của số khối A, khi biểu diễn bằng đồ thị sự phụ thuộc năng lượng liên kết hạt nhân E_B vào nguyên tử số Z, người ta có thể thu được 1 parabon (hình 1.1) cho các hạt nhân đồng khối có số khối lẻ (tổ hợp P - N chẵn-lẻ, lẻ-chẵn, $\delta = 0$) và hai parabon (hình 1.2) cho các hạt nhân đồng khối có số khối chẵn ($E_\varepsilon = \pm\delta$).

1.4.2.2. Số khối và nguyên tử lượng

Số khối A của một hạt nhân là số nucleon có trong hạt nhân ($A = N + P$), vì thế luôn là số nguyên.

Nguyên tử khối M là khối lượng của nguyên tử biểu diễn bằng đơn vị nguyên tử lượng. Trước đây, nguyên tử khối và khối lượng hạt nhân được biểu diễn trong thang đơn vị oxi và tồn tại một sự khác biệt giữa thang nguyên tử lượng vật lý và thang hoá học. Trong thang vật lý, người ta định nghĩa đơn vị oxi là 1/16 khối lượng nguyên tử của đồng vị ^{16}O (như thế nguyên tử lượng của ^{16}O = 16,000000 đơn vị oxi). Trong thang hoá học, đơn vị oxi là 1/16 khối lượng nguyên tử trung bình các đồng vị tự nhiên của nguyên tố oxi. Nguyên tử khối trung bình của nguyên tố oxi trong thang vật lý là:

$$0,99759 \times 16,000000 + 0,00037 \times 17,004507 + 0,00204 \times 18,004875 = 16,004462.$$

ở đây, 0,99759, 0,00037, 0,00204 là phần mol các đồng vị trong hỗn hợp tự nhiên của oxi.

Nguyên tử khối của cùng một nguyên tử trong thang hoá học, vì thế, bằng nguyên tử khối trong thang vật lý nhân với hệ số 16,000000:16,004462=0,999721±0,000005. Sự xác định phần mol các đồng vị trong hỗn hợp tự nhiên của oxi có độ chính xác không cao, vì thế tương quan giữa nguyên tử khối trong hai loại thang biểu diễn có một độ bất định.

Trong những năm 1960-1961 người ta đề nghị một thang nguyên tử khối mới, thống nhất trong hoá học và vật lý, ở đó đơn vị để biểu diễn nguyên tử khối được định nghĩa là 1/12 khối lượng nguyên tử của đồng vị ^{12}C, gọi là đơn vị cacbon đ.v.C (như thế nguyên tử khối của ^{12}C = 12,000000 đ.v.C). Một đ.v.C bằng $(1,660566 \pm 0,000009)10^{-24}$g. So với thang mới, trị số nguyên tử khối trong thang hoá học cũ chỉ nhỏ hơn 0,005% còn trong thang vật lý thì lớn hơn 0,0318%.

Nguyên tử khối được xác định với độ chính xác từ 10^{-8} đến 10^{-6} bằng phương pháp khối phổ.

1.4.2.3. Tính năng lượng liên kết theo độ hụt khối

Theo mẫu proton - nơtron về hạt nhân nguyên tử, nguyên tử khối (M) bằng tổng khối lượng của các proton, electron và nơtron:

$$M = Z.M_H + N.M_N - \delta M \qquad (1.6)$$

trong đó M_H là tổng khối lượng của 1 proton và 1 electron biểu diễn bằng đơn vị cacbon, tức là bằng nguyên tử lượng của đồng vị ^1H và M_N là khối lượng của nơtron biểu diễn qua đơn vị cacbon, δM là độ hụt khối.

Sự tương đương giữa khối lượng (m) và năng lượng (E) biểu thị bằng phương trình Einstein:

$$E = mc^2 \qquad (1.7)$$

với c là vận tốc ánh sáng ($c = 2,997925.10^8 m.s^{-1}$).

Nếu sự kết hợp các nucleon tạo thành hạt nhân toả ra năng lượng liên kết E_B, kèm theo sự hụt khối δM, thì :

$$E_B = \delta M.c^2 \quad . \tag{1.8}$$

Từ (1.6) và (1.8) rút ra:

$$\delta M = E_B/c^2 = Z.M_H + N.M_N - M \quad , \tag{1.9}$$

hay:

$$E_B = c^2(Z.M_H + N.M_N - M) \, . \tag{1.10}$$

1.4.2.4. Năng lượng liên kết trung bình của một nucleon

Chia hai vế của (1.10) cho số khối A ta thu được biểu thức tính năng lượng liên kết trung bình tính cho 1 nucleon:

$$E_B/A = c^2(Z.M_H + N.M_N - M)/A \tag{1.11}$$

1.4.2.5. Năng lượng liên kết của proton hoặc nơtron cuối cùng

Năng lượng liên kết của proton cuối cùng δE_B(proton) được tính theo độ hụt khối khi một proton kết hợp với một hạt nhân để tạo thành một hạt nhân có số thứ tự tăng thêm 1:

$$\delta E_B(\text{proton}) = ({}^{A-1}_{Z-1}M + M_H - {}^{A}_{Z}M)c^2 \tag{1.12}$$

Năng lượng liên kết của nơtron cuối cùng δE_B(nơtron) được tính theo độ hụt khối khi một nơtron kết hợp với một hạt nhân để tạo thành một đồng vị có số khối tăng thêm 1:

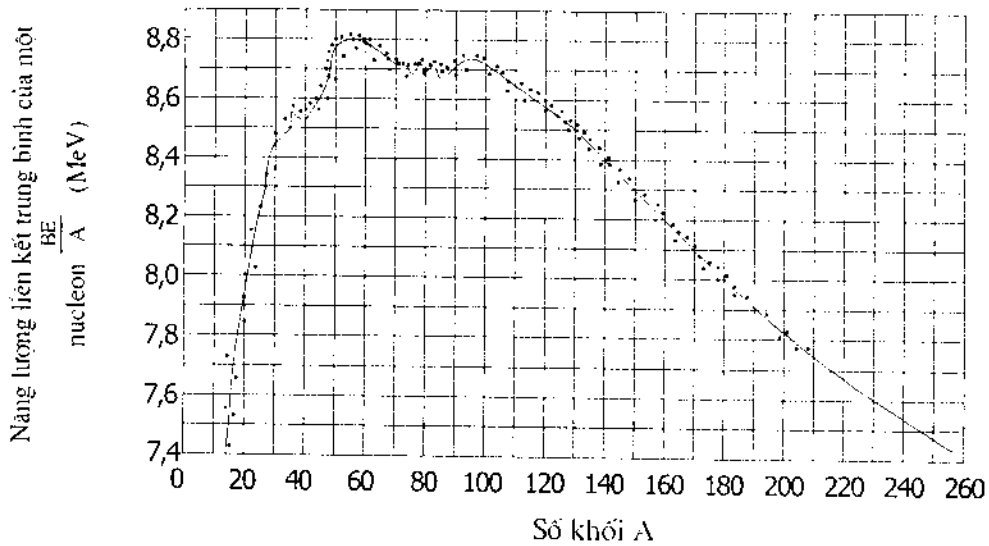
$$\delta E_B(\text{nơtron}) = ({}^{A-1}_{Z}M + M_N - {}^{A}_{Z}M)c^2 \tag{1.13}$$

1.4.3. Giải thích các quy luật về tính bền và sự biến đổi của các hạt nhân dựa vào năng lượng liên kết

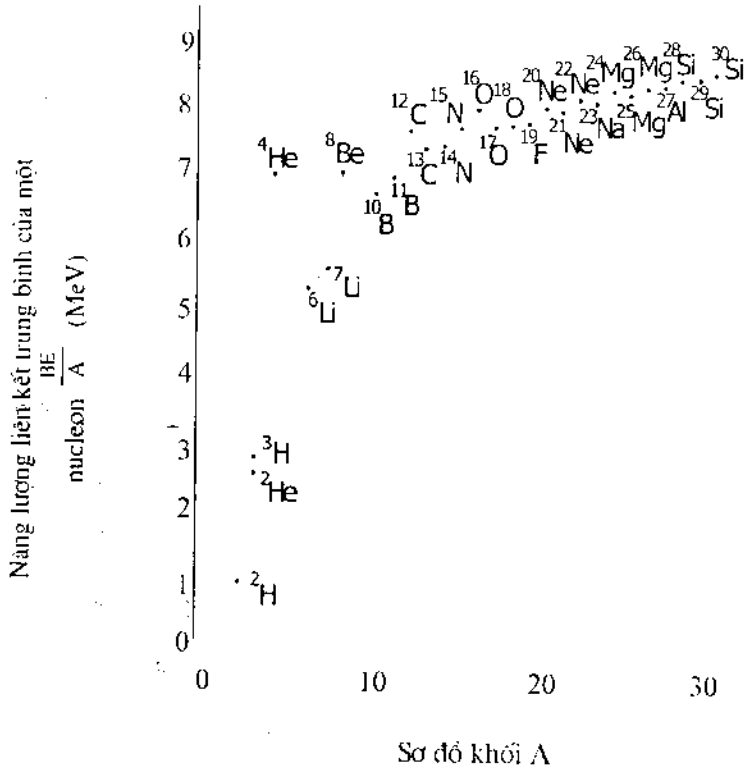
1.4.3.1. Sự phân hạch của hạt nhân nặng

Đối với các hạt nhân trung bình và nặng, sự phụ thuộc $E_B/A = f(A)$ được biểu diễn bằng đồ thị trên hình 1.1.

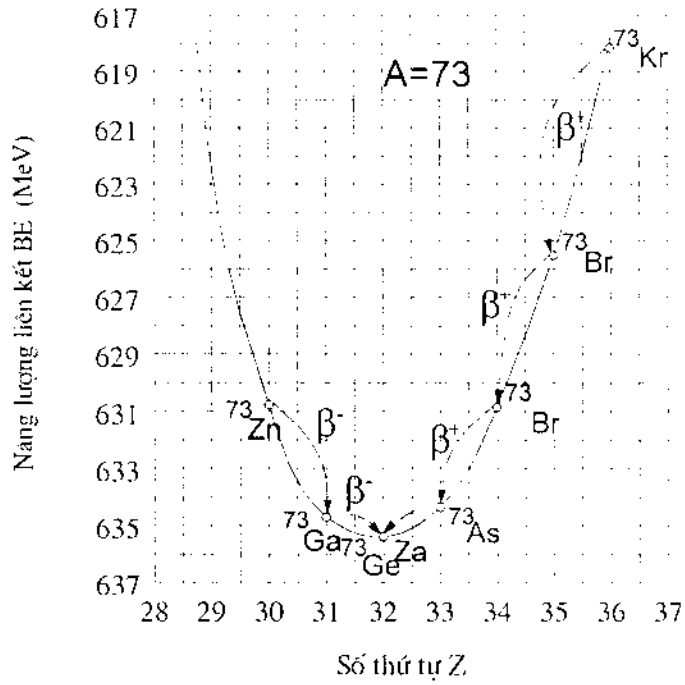
Hình 1.1 cho thấy rằng các nguyên tố có nguyên tử số gần với sắt có năng lượng liên kết trung bình tính cho 1 nucleon cao nhất và vì thế bền nhất. Từ số khối $A = 90$ trở đi năng lượng này liên tục giảm. Sự phân hạch của các hạt nhân nặng thành hạt nhân nhẹ hơn cho phép thu được năng lượng. Sự chênh lệch giá trị E_B/A của urani với nguyên tố có số khối xấp xỉ bằng nửa của nó vào cỡ 1 MeV. Hạt nhân urani chứa hơn 200 nucleon. Sự phân hạch một hạt nhân urani thành hai hạt nhân nhỏ hơn sẽ phát ra năng lượng hơn 200 MeV.



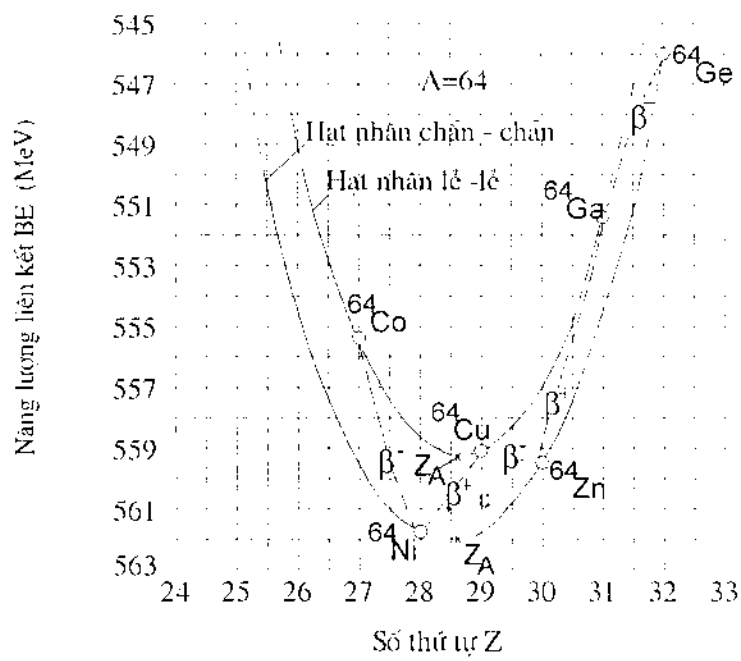
Hình 1.1. Năng lượng liên kết trung bình tính cho một nucleon đối với các nuclit trung bình và nặng.



Hình 1.2. Năng lượng liên kết trung bình tính cho một nucleon đối với các nuclit nhẹ.



Hình 1.3. Năng lượng liên kết và phân rã phóng xạ của nuclit có số khối lẻ (A = 73).



Hình 1.4. Năng lượng liên kết và phân rã phóng xạ của nuclit có số khối chẵn (A = 64).

1.4.3.2. Sự tổng hợp hạt nhân nhẹ

Các giá trị E_b/A của các nguyên tố nhẹ được ghi trong bảng 1.3 và biểu diễn bằng đồ thị trên hình 1.2 như là một hàm của số khối A. Từ hình 1.2 dễ thấy rằng trong vùng các nguyên tố nhẹ, sự tăng năng lượng liên kết trung bình khi đi từ ^2H đến các nguyên tố nặng hơn là rất lớn. Vì thế, năng lượng, quy về đơn vị khối lượng, thu được do tổng hợp các hạt nhân nhẹ lớn hơn nhiều so với sự phân hạch. Trên Mặt Trời và các vì sao, năng lượng thu được chủ yếu do phản ứng tổng hợp hạt nhân.

1.4.3.3. Năng lượng liên kết của proton, nơtron cuối cùng và quy luật liên hệ tính bền với tính chẵn - lẻ

Khi tính năng lượng liên kết của proton cuối cùng δE_B(proton) và của nơtron cuối cùng δE_B(nơtron) theo các công thức (1.12) và (1.13), người ta nhận thấy rằng các giá trị này tương đối cao khi chuyển hạt nhân từ chẵn - lẻ hoặc lẻ - chẵn sang chẵn - chẵn và tương đối thấp khi chuyển hạt nhân từ chẵn - chẵn sang chẵn- lẻ hoặc lẻ - chẵn. Các giá trị cao đặc biệt của δE_B (proton) và δE_B(nơtron) nhận được khi chuyển thành hạt nhân với các số kỳ diệu.

1.4.3.4. Năng lượng liên kết và quy tắc Mattauch về các hạt nhân đồng khối

Để giải thích quy tắc Mattauch người ta có thể sử dụng phương pháp tính năng lượng liên kết một cách bán kinh nghiệm của Weizsaecker. Chẳng hạn, ta chọn làm ví dụ các nuclit đồng khối có số khối $A = 73$. Số khối lẻ tương ứng với các hạt nhân có số nucleon chẵn - lẻ hoặc lẻ - chẵn, $E_\delta = 0$. Kết quả tính năng lượng liên kết theo các phương trình từ (1.1) đến (1.5) của các hạt nhân đồng khối này, được trình bày trên đồ thị của hình 1.3, tạo thành một parabon. Hạt nhân có năng lượng liên kết lớn nhất, nằm ở cực tiểu của parabon, sẽ là bền nhất, trong dãy đồng khối này đó là $^{73}_{32}Ge$. Các nuclit với số thứ tự $Z > 32$ sẽ phân rã β^+ (tức là nhận electron), còn các nuclit có $Z < 32$ sẽ phân rã β^- để chuyển thành ^{73}Ge. Nói chung, nuclit ở càng xa cực tiểu của parabon, tức là có năng lượng liên kết chênh lệch càng nhiều với nuclit bền, sẽ có thời gian bán huỷ càng ngắn.

Hình 1.4. trình bày biến thiên năng lượng liên kết theo số thứ tự Z của các nuclit đồng khối có A = 64. Với số khối chẵn, đồ thị biến thiên năng lượng liên kết sẽ tạo thành 2 parabon, đường phía trên tương ứng với các trường hợp hạt nhân chẵn - chẵn $E_\delta = +\delta E_B(A, Z)$ và đường dưới với các hạt nhân lẻ - lẻ $E_\delta = -\delta E_B(A, Z)$. Trong dãy các đồng khối này chỉ có 2 nuclit bền là ^{64}Ni và ^{64}Zn. Nuclit ^{64}Cu nằm ở đáy hố parabon biểu diễn năng lượng liên kết của các hạt nhân lẻ - lẻ, nghĩa là tương đối bền hơn các nuclit đồng khối lẻ-lẻ khác, lại vẫn là không bền so với các đồng khối chẵn - chẵn ^{64}Ni và ^{64}Zn. Vì thế nó có thể phân rã β^- để trở thành ^{64}Zn, hoặc β^+ để thành ^{64}Ni. Nhìn chung các nuclit nằm ở đáy đường parabon biểu diễn sự phụ thuộc biến thiên năng lượng liên kết theo số thứ tự Z của các nuclit đồng khối đều luôn có một xác suất nhất định

phân rã β^+ và một xác suất nhất định phân rã β^- để chuyển thành các đồng khối bền có số proton -nơtron chẵn - chẵn.

Bảng 1.3. Nguyên tử khối, độ hụt khối và năng lượng liên kết trung bình tính cho một nucleon

Hạt nhân	Thang mới (trên cơ sở ^{12}C)	Thang vật lý cũ (trên cơ sở ^{16}O)	Độ hụt khối δM(u)	BE/A=năng lượng liên kết trung bình của một nucleon (MeV)
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
^1H	1.007825037	1.00814546		
n	1.008664967	1.00898566		
e^-	0.000548580	0.000548754		
^2H	2.014101787	2.01474214	0.00238822	1.112
^3H	3.016049286	3.01700820	0.00910569	2.827
^3He	3.016029297	3.01698820	0.00828574	2.572
^4He	4.00260325	4.00387582	0.03037676	7.074
^6He	6.0188910	6.028046	0.03141894	4.877
^6Li	6.0151232	6.0170356	0.03434681	5.332
^7Li	7.0160045	7.0182351	0.04213048	5.606
^8Li	8.0224872	8.0250378	0.04431275	5.160
^9Li	9.0267899	9.0296598	0.04867501	5.038
^7Be	7.0169297	7.0191606	0.04036535	5.371
^8Be	8.00530515	8.0078503	0.06065487	7.063
^9Be	9.0121825	9.0150478	0.06244248	6.463
^{10}Be	10.0135347	10.0167184	0.06975525	6.498
^{11}Be	11.021660	11.025164	0.070729492	5.953
^9B	8.0246075	8.0271588	0.04051259	4.717
^{10}B	10.0129380	10.0161215	0.06951202	6.475
^{11}B	11.0093053	11.0128056	0.08180969	6.928
^{12}B	12.0143526	12.0181724	0.08542735	6.631
^{13}B	13.017780	13.021919	0.09066492	6.497

Bảng 1.3 (tiếp theo)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
^{10}C	10.0168576	10.0200423	0.06475249	6.032
^{11}C	11.0114331	11.0149340	0.07884196	6.676
^{12}C	12.000000	12.00381523	0.09894002	7.680
^{13}C	13.00335484	13.00748907	0.10425019	7.470
^{14}C	14.00324199	14.00769412	0.11302796	7.520
^{15}C	15.0105993	15.0153717	0.11433562	7.100
^{16}C	16.014700	16.019792	0.11889989	6.922
^{12}N	12.0186130	12.0224342	0.07948709	6.170
^{13}N	13.0057387	13.0098737	0.10102636	7.239
^{14}N	14.00307401	14.00752609	0.11235602	7.476
^{15}N	15.00010898	15.00487805	0.12398602	7.700
^{16}N	16.00609940	16.0111883	0.12666056	7.374
^{17}N	17.008449	17.013856	0.13297593	7.286
^{14}O	14.0085972	14.0130510	0.10599289	7.052
^{15}O	15.0030654	15.0078345	0.12018967	7.464
^{16}O	15.99491464	16.000000	0.13700539	7.976
^{17}O	16.9991306	17.0045352	0.14145440	7.751
^{18}O	17.99915939	18.00488197	0.15009057	7.767
^{19}O	19.0035764	19.0096183	0.15433853	7.567
^{20}O	20.004078	20.010438	0.16250190	7.569

*) Khối lượng của electron được ghi vào đây để so sánh với các nucleon.

CHƯƠNG 2

SỰ PHÂN RÃ PHÓNG XẠ

2.1. CÁC DÃY PHÓNG XẠ

Sau khi Becquerel phát hiện tính phóng xạ của urani năm 1896, hai năm sau Schmidt chứng minh tính phóng xạ của thori và vợ chồng Curie tìm được hai nguyên tố mới cũng có tính chất đó là poloni và radi. Những nghiên cứu tiếp theo đã tìm ra một số lớn các sản phẩm phân rã cũng có tính phóng xạ của urani và thori. Đầu tiên các nguyên tố phóng xạ mới phát hiện được đặt cho các tên gọi không cho biết gì về bản chất hoá học của nó như UX_1, UX_2, UZ... ThA, ThB... Sau khi Soddy đưa ra khái niệm đồng vị năm 1913, các đồng vị phóng xạ được biểu thị bằng ký hiệu hoá học của nguyên tố kèm theo với số khối, như UX_1 = Th-234; UX_2 = Pa-234m; UZ = Pa-234, mà ngày nay được viết khác đi đôi chút, chẳng hạn ^{234}Th hoặc ^{234}Pa.

Cũng chính Soddy cùng với Fajans (1913) đã đưa ra *định luật chuyển dịch phóng xạ:*

1) Khi phân rã α số khối giảm 4 còn số thứ tự giảm 2 đơn vị ($A' = A - 4$; $Z' = Z - 2$).

2) Khi phân rã β số khối không thay đổi, số thứ tự tăng 1 đơn vị.

Các nuclit hoạt động phóng xạ có quan hệ nguồn gốc với nhau thuộc vào một dãy phóng xạ hoặc một họ phóng xạ.

Theo định luật chuyển dịch phóng xạ, các nuclit thuộc cùng một họ hoặc có cùng số khối hoặc có số khối khác nhau một số nguyên lần của 4 đơn vị. Vì thế tổng cộng có thể có 4 họ phóng xạ mà số khối của chúng tuân theo các công thức $A = 4n$; $A = 4n + 1$; $A = 4n + 2$; $A = 4n + 3$, với n là các số nguyên (trường hợp $4n' + 4$ quay về 4n, khi đặt $n' + 1 = n$). Ba trong số các họ phóng xạ đã được tìm thấy khi nghiên cứu tính phóng xạ tự nhiên của urani và thori.

Dãy phóng xạ ứng với công thức chung $A = 4n$ bắt đầu từ ^{232}Th. Trong các đồng vị của thori, chỉ có ^{232}Th tồn tại trong tự nhiên với lượng lớn, đến mức trong thực tế có thể xem thori như một nguyên tố đơn đồng vị (nguyên tố tinh khiết). Các nuclit thuộc họ thori được thống kê ở bảng 2.1.

Họ phóng xạ ứng với công thức $A = 4n + 2$, được thống kê trong bảng 2.2, bắt đầu từ ^{238}U, một đồng vị có mặt với lượng lớn trong urani tự nhiên. Vì radi là một đồng vị phóng xạ thuộc họ này, nên thường gọi là họ urani - radi.

Bảng 2.1. Họ Thori ($A = 4n$)

Hạt nhân	Thời gian bán huỷ	Dạng phân rã	Năng lượng bức xạ cực (MeV)
^{232}Th	$1.41.10^{10}$ năm	α	4.01
^{228}Ra(MsTh)	5.57 năm	β	0.014
^{228}Ac(MsTh)	6.13 h	β	2.11
^{228}Th(RdTh)	1.91 năm	α	5.42
^{224}Ra(ThX)	3.66 ngày	α	5.69
^{220}Rn(Tn)	55.6 s	α	6.29
^{216}Po(ThA)	0.15 s	α	6.78
^{212}Pb(ThB)	10.64 h	β	0.57
^{212}Bi(ThC)	60.6 min	α, β	α : 6.09; β : 2.25
^{212}Po(ThC")	$3.05.10^{-7}$ s	α	8.79
^{208}Tl(ThC"')	3.07 min	β	1.80
^{208}Pb(ThD)		Bền	

Bảng 2.2. Họ urani-rađi ($A = 4n + 2$)

Hạt nhân	Thời gian bán huỷ	Dạng phân rã	Năng lượng bức xạ cực đại (MeV)
^{238}U(UI)	$4.47.10^{9}$ năm	α	4.20
^{234}Th(UX$_1$)	24.1 ngày	β	0.199
^{234m}Pa(UX$_2$)	1.17 min	β	2.30
^{234}Pa(UZ)	6.7 h	β	1.2
^{234}U(UII)	$2.44.10^{5}$ năm	α	4.78
^{230}Th(Io)	$7.7.10^{4}$ năm	α	4.69
^{226}Ra	1600 năm	α	4.78
^{222}Rn	3.82 ngày	α	5.49
^{218}Po(RaA)	3.05 min	α, β[1]	α: 6.00
^{214}Pb(RaB)	2.68 min	β	1.02
^{218}At	≈ 2 s	α, β[1]	α: 6.76
^{218}Rn	0.035 s	α	7.13
^{214}Bi(RaC)	19.8 min	α[1], β	α: 5.51; β: 3.27
^{214}Po(RaC")	$1.64.10^{-4}$ s	α	7.69
^{210}Tl(RaC"')	1.3 min	β	2.34
^{210}Pb(RaD)	22.3 năm	α[1], β	α: 3.72; β: 0.061
^{206}Hg	8.15 min	β	1.31
^{210}Bi(RaE)	5.01 ngày	α[1], β	α: 4.69; β: 1.16
^{206}Tl(RaE")	4.2 min	β	1.53
^{210}Po(RaF)	138.4 ngày	α	5.31
^{206}Pb(RaG)		bền	

[1] < 0.1%

Bảng 2.3. Họ actini ($A = 4n + 3$)

Hạt nhân	Thời gian bán huỷ	Dạng phân rã	Năng lượng bức xạ cực đại (MeV)
^{235}U(AcU)	$7,04.10^{8}$ năm	α	4.60
^{232}Th(UY)	25.5h	β	0.31
^{231}Pa	$3.28.10^{4}$ năm	α	5.03
^{227}Ac	21.6 năm	α[1],β	α: 4.95; β: 0.046
^{227}Th(RdAc)	18.72 ngày	α	6.04
^{223}Fr(AcK)	22 min	α[1],β	α: 5.34; β: 1.15
^{223}Ra(AcX)	11.43 ngày	α	5.75
^{219}At	0.9 min	α,β[1]	α:6.28
^{219}Rn(An)	4.0 s	α	6.82
^{215}Bi	7 min	β	2.2
^{215}Po(AcA)	$1.78.10^{-3}$s	α,β[1]	α:7.38
^{211}Pb(AcB)	36.1 min	β	1.38
^{215}At	$\approx 10^{-4}$s	α	8.01
^{211}Bi(AcC)	2.13 min	α,β[1]	α: 6.62; β: 0.29
^{211m}Po	25.5 s	α	8.87
^{211}Po(AcC')	0.56 s	α	7.45
^{207}Tl(AcC'')	4.77 min	β	1.44
^{207}Pb(AcD)		bền	

[1] < 5%

Bảng 2.4. Họ neptuni ($A = 4n + 1$)

Hạt nhân	Thời gian bán huỷ	Dạng phân rã	Năng lượng bức xạ cực (MeV)
^{237}Np	$2.14.10^{6}$ năm	α	4.87
^{233}Pa	27.0 ngày	β	0.25
^{233}U	$1.59.10^{5}$ năm	α	4.82
^{229}Th	$7.34.10^{3}$ năm	α	4.89
^{225}Ra	14.8 ngày	β	0.32
^{225}Ac	10.0 ngày	α	5.83
^{221}Fr	4.8 min	α	6.34
^{217}At	0.032 s	α	7.07
^{213}Bi	45.65 min	α[1], β	α: 5.87;β: 1.42
^{213}Po	$4.2.10^{-6}$s	α	8.38
^{209}Tl	2.2 min	β	1.83
^{209}Pb	3.3 h	β	0.64
^{209}Bi		bền	

1) < 2.2%

Dãy phóng xạ bắt đầu từ ^{235}U ứng với công thức $A = 4n + 3$. Đồng vị ^{235}U còn được gọi là actinourani vì trong các con cháu của nó trong họ phóng xạ này có ^{227}Ac là đồng vị quan trọng nhất, có thời gian sống lâu nhất (thời gian bán hủy 21,6 năm) của nguyên tố actini. Cũng vì thế họ phóng xạ này được gọi là họ actini (bảng 2.3). Cần chú ý rằng trong urani tự nhiên tồn tại hai đồng vị, ^{238}U chiếm 99,2740% khối lượng và ^{235}U chiếm 0,7205% khối lượng, nhưng hai đồng vị này thuộc hai dãy phóng xạ khác nhau. Ngoài ra còn có một lượng nhỏ ^{234}U (0,0055%) là sản phẩm phân rã của ^{238}U.

Dãy phóng xạ ứng với công thức $A = 4n + 1$ không tồn tại trong tự nhiên, được tìm thấy sau khi điều chế thành công một cách nhân tạo các nguyên tố siêu urani. Nuclit khởi đầu họ phóng xạ này có đời sống dài nhất (thời gian bán huỷ $2,14.10^6$ năm) là neptuni 237, vì thế dãy phóng xạ này gọi là họ neptuni. Khi Trái Đất mới hình thành, chắc chắn rằng tất cả các thành viên của dãy neptuni ghi trong bảng 1.4 đều có mặt. Nhưng sau đó các thành viên này phân rã và biến mất trên Trái Đất.

Trong các bảng 2.1 - 2.3, sản phẩm cuối cùng của sự phân rã các dãy phóng xạ tự nhiên đều là một đồng vị bền của chì: ^{208}Pb = ThD; ^{206}Pb = RaG; ^{207}Pb = AcD. Chỉ có dãy neptuni kết thúc bằng ^{209}Bi. Trong tất cả các dãy phóng xạ đều có hiện tượng phân rã song song (rẽ nhánh), ở một nhánh các phân rã nối tiếp nhau theo trình tự phân rã α-phân rã β^-, ở nhánh kia theo trình tự ngược lại phân rã β^- -phân rã α. Thường một trong các nhánh xảy ra ưu tiên một cách rõ rệt so với các nhánh kia.

Các thành viên riêng rẽ của các họ phóng xạ có thời gian bán huỷ rất khác nhau, từ 10^{10} của ^{232}Th đến 0,3 phần nghìn giây (ms) của ^{212}Po.

2.2. ĐỘNG HỌC VÀ NĂNG LƯỢNG CỦA PHÂN RÃ PHÓNG XẠ

2.2.1. Động học của phân rã phóng xạ

2.2.1.1. Quy luật động học bậc 1 của phân rã phóng xạ

Sự phân rã phóng xạ diễn ra theo quy luật động học bậc 1. Như đã biết trong động hoá học, các phản ứng bậc 1 tuân theo phương trình động học sau đây:

$$-dN/dt = \lambda.N \qquad (2.1)$$

N là số nguyên tử của nuclit phóng xạ đang khảo sát, $-dN/dt$ là số nguyên tử phân rã trong đơn vị thời gian, tức là tốc độ phân rã, λ là hằng số tốc độ phân rã. Tích phân phương trình (2.1) người ta thu được:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} ; \qquad (2.2)$$

N_o là số nguyên tử của nuclit phóng xạ ở thời điểm $t = 0$. Thời điểm ở đó một nửa số nguyên tử ban đầu đã bị phân rã ($N = N_o/2$), gọi là thời gian bán huỷ $t_{1/2}$, có thể tính được bằng cách lấy lôgarit 2 vế của biểu thức:

$$N/N_o = 1/2 = e^{-\lambda t_{1/2}} \tag{2.3}$$

và thu được:

$$t_{1/2} = \ln 2/\lambda = 0{,}69315/\lambda \tag{2.4}$$

hoặc:

$$\lambda = \ln 2/t_{1/2} \ . \tag{2.5}$$

Đưa (2.5) vào (2.2) ta có:

$$N = N_o(1/2)^{t/t_{1/2}} \ . \tag{2.6}$$

Từ phương trình (2.6) dễ thấy rằng số nguyên tử phóng xạ sau 1 lần thời gian bán huỷ còn lại 1/2, sau 2 lần $t_{1/2}$ còn 1/4, sau 7 lần $t_{1/2}$ còn 1/128 (tức là ít hơn 1%), sau 10 lần $t_{1/2}$ còn 1/1024 (ít hơn 1 phần nghìn) so với lượng ban đầu.

Trong trường hợp thời gian t là rất nhỏ so với thời gian bán huỷ ($t << t_{1/2}$), có thể thay một cách gần đúng thừa số hàm mũ trong (2.2) bằng một chuỗi luỹ thừa:

$$e^{-\lambda t} = 1 - \lambda t + \frac{(\lambda t)^2}{2} \ldots = 1 - \ln 2\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right) + \frac{(\ln 2)^2}{2}\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^2 \ldots \tag{2.7}$$

Trong trường hợp t đủ nhỏ so với $t_{1/2}$ người ta có thể bỏ qua số hạng chứa luỹ thừa bậc 2.

Một đại lượng cũng thường được sử dụng là đời sống trung bình của hạt nhân phóng xạ τ, được định nghĩa theo cách thông thường của các giá trị trung bình:

$$\tau = \frac{1}{N_0}\int_0^{\infty} N dt \tag{2.8}$$

Đưa (2.2) vào (2.8) ta có:

$$\tau = \int_0^{\infty} e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda} \tag{2.9}$$

So sánh các biểu thức (2.9) và (2.4) dễ thấy rằng τ bằng 1,443 lần thời gian bán huỷ.

Đặt giá trị $t = \tau = 1/\lambda$ vào (2.2) ta thu được $N_\tau = N_o/e$ và đưa ra nhận xét sau đây: Thời gian sống trung bình τ là khoảng thời gian cần thiết để số nguyên tử phóng xạ giảm đi e lần.

Sự khác biệt quan trọng giữa động học của quá trình phân rã phóng xạ với các quá trình hoá học là ở chỗ hằng số tốc độ phân rã, thời gian bán huỷ hoặc thời gian sống trung bình của các đồng vị phóng xạ nói chung không phụ thuộc vào các điều kiện bên ngoài như nhiệt độ, áp suất, trạng thái vật lý hoặc liên kết hoá học, trừ một vài ngoại lệ.

2.2.1.2. Hoạt độ và khối lượng

Tốc độ phân rã tính bằng số phân rã, tức là số biến đổi hạt nhân trong 1 giây cũng được gọi là hoạt độ phóng xạ $\mathcal{A}$:

$$\mathcal{A} = -dN/dt = \lambda.N. \qquad (2.10)$$

Vì thế quy luật thay đổi hoạt độ phóng xạ theo thời gian cũng chính là quy luật động học đã khảo sát ở mục 2.2.1.1.

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0.e^{-\lambda t} = A_0(1/2)^{t/t_{1/2}}, \qquad (2.11)$$

trong đó A_0 là hoạt độ phóng xạ ban đầu.

Như đã nói ở chương 1, trong hệ SI đơn vị hoạt độ phóng xạ là becquerel, viết tắt là Bq, được định nghĩa là 1 phân rã trong 1 giây, nghĩa là:

$$1\ Bq = 1\ s^{-1}.$$

Trong thực tế, để đo hoạt độ phóng xạ người ta thường sử dụng đơn vị curi, các ước số và cả các bội số của nó (xem mục 1.2).

Phương trình (2.10) cũng cho biết quan hệ giữa hoạt độ và khối lượng chất phóng xạ, nó cho phép xác định được khối lượng chất phóng xạ khi đo hoạt độ phóng xạ của nó, hoặc lượng chất phóng xạ cần dùng để đạt được một hoạt độ phóng xạ cho trước. Từ các biểu thức (2.5) và (2.10) rút ra:

$$N = \frac{\mathcal{A}}{\lambda} = \frac{\mathcal{A}}{\ln 2} t_{1/2}$$

hay:

$$m = \frac{N.M}{N_{Av}} = \frac{\mathcal{A}.M}{N_{Av}.\ln 2} t_{1/2} \qquad (2.13)$$

với M là nguyên tử gam, N_{Av} là số Avogadro.

Ví dụ để minh hoạ ta thử tính khối lượng ^{32}P cần thiết để có hoạt độ phóng xạ 1 Ci, cho $t_{1/2}$ của đồng vị này bằng 14,3 ngày.

Giải: Số nguyên tử ^{32}P cần thiết để có hoạt độ phóng xạ 1 Ci là:

$$N = \frac{3,7.10^{10}}{\ln 2}.14,3.24.3600 = 6.6.10^{16}$$

Suy ra khối lượng ^{32}P cần có là:

$$m = \frac{32.6,6.10^{16}}{6,02.10^{23}} = 3,5.10^{-6}\,g = 3,5\ \mu g$$

Một đại lượng quan trọng khác là *hoạt độ riêng $\mathcal{A}_s$ của một nguyên tố phóng xạ*, được định nghĩa là hoạt độ phóng xạ của 1 đơn vị khối lượng, thường là 1 g, nguyên tố (bao gồm cả khối lượng các đồng vị phóng xạ và không phóng xạ):

$$\mathcal{A}_S = \frac{\mathcal{A}}{m}\left[\frac{Bq}{g}\right] \quad \text{hoặc} \quad \left[\frac{Ci}{g}\right] \qquad (2.14)$$

Đôi khi hoạt độ phóng xạ riêng được quy về một mol hợp chất hoá học chứa nguyên tố phóng xạ:

$$\mathcal{A}_S = \frac{\mathcal{A}}{m}\left[\frac{Bq}{mol}\right] \quad \text{hoặc} \quad \left[\frac{Ci}{mol}\right] \qquad (2.15)$$

Chẳng hạn hoạt độ phóng xạ riêng của benzen được đánh dấu bởi ^{14}C thường được cho theo đơn vị mCi/mmol = Ci/mol.

Sự thay đổi hoạt độ phóng xạ riêng theo thời gian cũng tuân theo phương trình (2.11):

$$\mathcal{A}_S = \mathcal{A}_{S_0}.e^{-\lambda t} = \mathcal{A}_{S_0}\left(\frac{1}{2}\right)^{t/t_{1/2}} \qquad (2.16)$$

trong đó $\mathcal{A}_{s0}$ là hoạt độ phóng xạ riêng tại thời điểm t = 0 (hoạt độ phóng xạ riêng ban đầu).

Hoạt độ phóng xạ riêng có ý nghĩa thực tế quan trọng đối với các nhà hoá học. Tuỳ từng loại công việc, cần có các chất phóng xạ với hoạt độ riêng thích hợp. Những trường hợp đặc biệt đòi hỏi chất phóng xạ có hoạt độ riêng rất cao, cần có những giải pháp kỹ thuật thích hợp khi sản xuất nuclit phóng xạ bằng các phản ứng hạt nhân và điều chế các hợp chất đánh dấu.

Trong hoá học thông thường người ta chỉ quan tâm đến khối lượng các chất có mặt trong hệ, nhưng trong hoá phóng xạ, cũng như trong các ứng dụng chất phóng xạ, bên cạnh khối lượng, hoạt độ phóng xạ riêng là thông tin rất quan trọng. Ngoài ra, bằng cách đồng thời xác định khối lượng và hoạt độ phóng xạ người ta có thể nhận được những thông tin quan trọng về các quá trình biến đổi vật chất trong hệ khảo sát.

2.2.2. Năng lượng của phân rã phóng xạ

Trên cơ sở nguyên lý 2 của nhiệt động học, ta biết rằng một quá trình hoá học chỉ có thể tự diễn ra khi nó làm cho hệ chuyển sang trạng thái bền vững hơn về mặt năng lượng, nghĩa là trong chuyển hoá ấy, hệ giải phóng một năng lượng dương cho môi trường. Quy luật ấy cũng áp dụng cho sự phân rã phóng xạ.

Sự phân rã phóng xạ có thể biểu diễn bởi phương trình phản ứng tổng quát:

$$A \rightarrow B + x + \Delta E . \qquad (2.17)$$

Phương trình này cho biết rằng một nguyên tử A chuyển hoá thành nguyên tử B phát ra một hạt x và giải phóng năng lượng ΔE. Sự tính ΔE cho biết khả năng tự diễn ra phản ứng (2.17). $\Delta E > 0$ nghĩa là sự phân rã là có khả năng tự xảy ra. Còn $\Delta E < 0$ thì ngược lại.

Như đã trình bày trong chương 1, ΔE là kết quả của sự chuyển hoá độ hụt khối ΔM thành năng lượng. Như thế, một nuclit có thể tự phân rã nếu khối lượng của các sản phẩm của phản ứng phân rã nhỏ hơn khối lượng của nuclit ban đầu. Năng lượng giải phóng ΔE được chia cho hạt nhân B và hạt x. Hạt x nhận được phần năng lượng lớn hơn nhiều vì nó có khối lượng nhỏ. Trường hợp x là electron (phân rã β^-) hoặc lượng tử γ cũng được biểu diễn bởi phương trình chung (2.17). Khi $x =$ lượng tử γ, các nguyên tử A và B chỉ khác nhau về mức năng lượng, quá trình được gọi là phân rã đồng phân (isomere).

Vì:
$$\Delta M = M_A - (M_B + M_x) \qquad (2.18)$$

nên theo phương trình Einstein ta có:

$$\Delta E = [M_A - (M_B + M_x)]c^2 . \qquad (2.19)$$

Chú ý rằng 1 d.v.C = $1{,}660566.10^{-24}$g; c = $2{,}997925.10^8$ m.s^{-1}, nên theo (2.19), sự hụt khối 1d.v.C phát sinh một năng lượng $\Delta E = 1{,}49244.10^{-10}$J.

Trong khoa học hạt nhân người ta thường sử dụng đơn vị năng lượng eV:

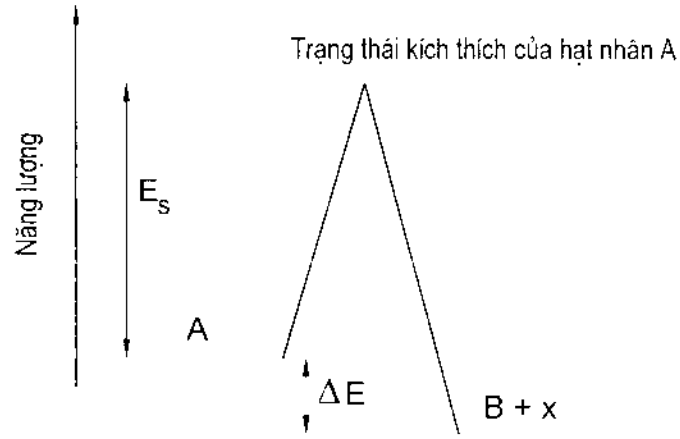
$$1 \text{ eV} = 1{,}60219.10^{-19} \text{J},$$

rút ra :
$$1 \text{ d.v.C} = 931{,}5 \text{ MeV}. \qquad (2.20)$$

Nhưng ngay cả khi $\Delta E > 0$, sự phân rã có diễn ra hay không lại còn là vấn đề khác. Năng lượng học của phản ứng (2.17) được mô tả bởi sơ đồ ở hình 2.1, ở đó sự chênh lệch về năng lượng của hạt nhân mẹ (A) và sản phẩm phân rã (B + x) là ΔE. Cũng giống như trong phản ứng hoá học, các hạt nhân không bền (A) phải vượt qua một hàng rào thế có chiều cao E_S để chuyển hoá thành sản phẩm phân rã (B + x). Chỉ những hạt nhân mẹ nào có năng lượng cao hơn một lượng E_S so với năng lượng trung bình thống kê E_A của tập hợp các hạt nhân A mới vượt qua

được hàng rào thế và phân rã được. Chiều cao của hàng rào thế càng thấp, xác suất phân rã càng cao, tức là tốc độ của sự phân rã phóng xạ càng lớn.

Tuy nhiên, sự phân rã phóng xạ không giống hoàn toàn với phản ứng hoá học. Trong phân rã α, hạt nhân có thể không cần phải vượt qua đỉnh hàng rào thế mà xuyên qua hàng rào nhờ hiệu ứng đường hầm. Xác suất của việc xuyên qua hàng rào thế như vậy sẽ càng cao khi ΔE càng lớn.



Hình 2.1. Hàng rào thế trong phân rã phóng xạ.

2.3. CÂN BẰNG PHÓNG XẠ

2.3.1. Khái niệm về cân bằng phóng xạ

Khái niệm cân bằng phóng xạ về thực chất không đồng nhất với khái niệm cân bằng hoá học. Để hiểu rõ khái niệm này chúng ta khảo sát trường hợp quan trọng và thường gặp trong hoá phóng xạ, ở đó một đồng vị mẹ phân rã thành đồng vị con, rồi đồng vị con này lại phân rã tiếp tục. Những biến đổi như vậy được biểu diễn bằng sơ đồ:

$$\text{Nuclit 1} \rightarrow \text{Nuclit 2} \rightarrow \text{Nuclit 3} \qquad (2.21)$$

Tốc độ tích luỹ nuclit con (2) là hiệu giữa tốc độ hình thành đồng vị này do sự phân rã của nuclit mẹ (1) và tốc độ phân rã của con:

$$dN_2/dt = -dN_1/dt - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \qquad (2.22)$$

Thay vào (2.22) biểu thức của N_1 rút ra từ (2.2) ta có:

$$dN_2/dt + \lambda_2 N_2 - \lambda_1 N_1^0 e^{-\lambda_1 t} = 0 \qquad (2.23)$$

Giải phương trình vi phân tuyến tính (2.23) ta thu được:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \tag{2.24}$$

Giả định rằng ở thời điểm t = 0 nuclit con đã được tách hoàn toàn khỏi nuclit mẹ, tức là $N_2^0 = 0$ thì (2.24) trở thành:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right) \tag{2.25}$$

Rút ra:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 e^{-\lambda_1 t} \left[1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} \right] \tag{2.26}$$

hay:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 \left[1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} \right] \tag{2.27}$$

Từ (2.27) dễ dàng nhận thấy rằng trong trường hợp $\lambda_2 > \lambda_1$ sau một thời gian t đủ lớn có thể chấp nhận :

$$e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} \approx 0 \tag{2.28}$$

và (2.27) trở thành:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 \tag{2.29}$$

nghĩa là:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \text{const} \tag{2.30}$$

Trạng thái ở đó tỷ số nồng độ nuclit mẹ và nuclit con trung gian không thay đổi theo thời gian gọi là trạng thái cân bằng phóng xạ. Sự khác nhau căn bản giữa cân bằng phóng xạ với cân bằng hoá học nằm ở chỗ cân bằng phóng xạ không phải là trạng thái của một quá trình thuận nghịch.

Từ điều kiện để có các biểu thức (2.29) và (2.30) có thể đưa ra 4 trường hợp sau đây:

1) $\lambda_2 >> \lambda_1$ cũng có nghĩa là thời gian bán huỷ của nuclit mẹ $t_{1/2}(1)$ rất lớn so với thời gian bán huỷ của nuclit con $t_{1/2}(2)$, hệ sẽ nhanh chóng đạt được cân bằng phóng xạ. Đây là trường hợp cân bằng thế kỷ.

2) $\lambda_2 > \lambda_1$ nghĩa là thời gian bán huỷ của nuclit mẹ $t_{1/2}(1)$ tuy lớn so với thời gian bán huỷ của nuclit con $t_{1/2}(2)$ nhưng tốc độ phân rã của mẹ cũng không thể bỏ qua. Đó là trường hợp cân bằng tạm thời.

3) $\lambda_2 < \lambda_1$ nghĩa là thời gian bán huỷ của nuclit mẹ $t_{1/2}(1)$ nhỏ hơn so với thời gian bán huỷ của nuclit con $t_{1/2}(2)$, khi ấy không thể rút gọn (2.27) thành (2.29) và (2.30), hệ không thể đi đến trạng thái cân bằng phóng xạ.

4) Và cuối cùng là trường hợp $\lambda_2 \approx \lambda_1$ nghĩa là $t_{1/2}(1) \approx t_{1/2}(2)$.

Sau đây, từng trường hợp nói trên sẽ được mô tả chi tiết hơn.

2.3.2. Cân bằng phóng xạ thế kỷ

Khi $t_{1/2}(1) >> t_{1/2}(2)$ tức là $\lambda_2 >> \lambda_1$ có thể chấp nhận $\lambda_2 - \lambda_1 \approx \lambda_2$ và phương trình (2.27) trở thành:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_1 \left[1 - e^{-\lambda_2 t}\right] \tag{2.31}$$

Sau một thời gian đủ dài, trong thực tế thường là 10 lần thời gian bán huỷ của nuclit con, $e^{-\lambda_2 t} = e^{(\ln 2)(-t/t_{1/2})} = 2^{-10}$ sẽ là đủ nhỏ để có thể chấp nhận $1 - e^{-\lambda_2 t} \approx 1$, ta có:

$$N_2 / N_1 = \lambda_1 / \lambda_2 = t_{1/2}(2) / t_{1/2}(1) \ . \tag{2.32}$$

Từ (2.32) rút ra:

$$\lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_1 \tag{2.33}$$

hay:

$$A_2 = A_1 \tag{2.34}$$

ở đây $A_2 = \lambda_2 N_2$; $A_1 = \lambda_1 N_1$ là hoạt độ phóng xạ .

Như thế khi đạt đến cân bằng phóng xạ, tỷ số giữa số nguyên tử của nuclit con và mẹ luôn luôn là hằng số và hoạt độ phóng xạ của mẹ và con luôn luôn bằng nhau. Cân bằng phóng xạ như vậy được gọi là *cân bằng thế kỷ*.

Vì $\lambda_1 << \lambda_2$, nghĩa là sự phân rã của nuclit mẹ có tốc độ rất nhỏ, trong một khoảng thời gian nhất định có thể xem số nguyên tử của nuclit mẹ là không thay đổi:

$$N_1 = N_1^0 = \text{const.} \tag{2.35}$$

suy ra:

$$N_2 = N_1 \lambda_1 / \lambda_2 = N_1^0 \lambda_1 / \lambda_2 = \text{const.} \tag{2.36}$$

Như vậy, khi đạt đến cân bằng phóng xạ, trong một khoảng thời gian nhất định có thể xem số nguyên tử của nuclit mẹ, số nguyên tử của nuclit con, hoạt độ phóng xạ của mẹ và con là không thay đổi.

Các phương trình (2.32) và (2.34) có nhiều ứng dụng thực tế rất quan trọng, bởi vì nó không chỉ đúng cho các nuclit con trực tiếp mà cho các nuclit con cháu bất kỳ của một dãy phóng xạ, nếu các điều kiện để có cân bằng phóng xạ được thoả mãn.

1) Tính thời gian bán huỷ của các nuclit có thời gian bán huỷ quá dài, khi mà việc xác định thời gian bán huỷ gặp khó khăn do sự thay đổi hoạt độ phóng xạ không thể đo được bằng thực nghiệm.

Ví dụ: Trong 1 kg urani ở cân bằng phóng xạ có chứa 0,34 mg ^{226}Ra có $t_{1/2}$ = 1600 năm. Có thể tính được thời gian bán huỷ của ^{238}U:

$$t_{1/2}(1) = \frac{N_1}{N_2} t_{1/2}(2) = \frac{10^6}{0,34} \cdot \frac{226}{238} \cdot 1600 = 4,5.10^9 \text{ năm} \qquad (2.37)$$

2) Tính hàm lượng của các nuclit nằm trong cân bằng phóng xạ của một dãy.

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{N_2}{N_1} = \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)} \qquad (2.38)$$

trong đó M_1, M_2 là nguyên tử lượng.

Ví dụ: Tính lượng ^{228}Ra có $t_{1/2}(2)$ là 5,75 năm có trong 1g ^{232}Th có $t_{1/2}(1)$ là $1,41.10^{10}$ năm:

$$m_2 = m_1 \frac{M_2}{M_1} \cdot \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)} = \frac{228}{232} \cdot \frac{5,75}{1,42.10^{10}} = 4,01.10^{-10} \text{g}$$

Những tính toán như vậy có tầm quan trọng lớn trong công nghệ xử lý quặng urani và thori, nó cung cấp thông tin về lượng bã thải phóng xạ cần được xử lý và quản lý.

3) Ứng dụng trong phân tích, chẳng hạn xác định hàm lượng đồng vị mẹ trong khoáng vật thông qua đo hoạt độ phóng xạ của nuclit con. Để xác định hàm lượng urani trong quặng người ta có thể tiến hành đo hoạt độ của Th-234 hoặc Pa-234m.

Hàm lượng radi trong mẫu có thể được xác định với độ nhạy rất cao nhờ đo radon nằm ở cân bằng phóng xạ với radi.

Công thức tính khối lượng của nuclit mẹ từ hoạt độ phóng xạ của nuclit con có thể rút ra trực tiếp từ các phương trình (2.10) và (2.34):

$$m_1 = \frac{M_1}{N_{Av}} \cdot \frac{A_2}{\ln 2} t_{1/2}(1) \qquad (2.39)$$

2.3.3. Cân bằng phóng xạ tạm thời

Cân bằng phóng xạ tạm thời xảy ra khi $\lambda_2 > \lambda_1$ nghĩa là thời gian bán huỷ của nuclit mẹ $t_{1/2}(1)$ tuy lớn so với thời gian bán huỷ của nuclit con $t_{1/2}(2)$ nhưng tốc độ phân rã của mẹ cũng không thể bỏ qua.

Để tiện lập luận chúng ta nhắc lại với giả thiết tại t = 0 nuclit con được tách hoàn toàn khỏi nuclit mẹ, tức là $N_2^0 = 0$ và trở lại với phương trình (2.27)

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 \left[1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}\right] \qquad (2.27)$$

Khi t là đủ lớn, trong thực tế thường lấy $t > 10 \frac{t_{1/2}(1) t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1) - t_{1/2}(2)}$, $e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}$ trở thành đủ nhỏ so với 1, ta có:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 \qquad (2.40)$$

và rút ra:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1) - t_{1/2}(2)} \qquad (2.41)$$

Như vậy tỷ số giữa số nguyên tử (cũng là tỷ số khối lượng) của hai nuclit mẹ và con trở thành hằng số, không thay đổi theo thời gian, hệ đã đạt được cân bằng phóng xạ.

Dựa vào định nghĩa hoạt độ phóng xạ cho bởi phương trình (2.10) và phương trình (2.41) dễ dàng tìm thấy:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2 N_2} = 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 1 - \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)} \qquad (2.42)$$

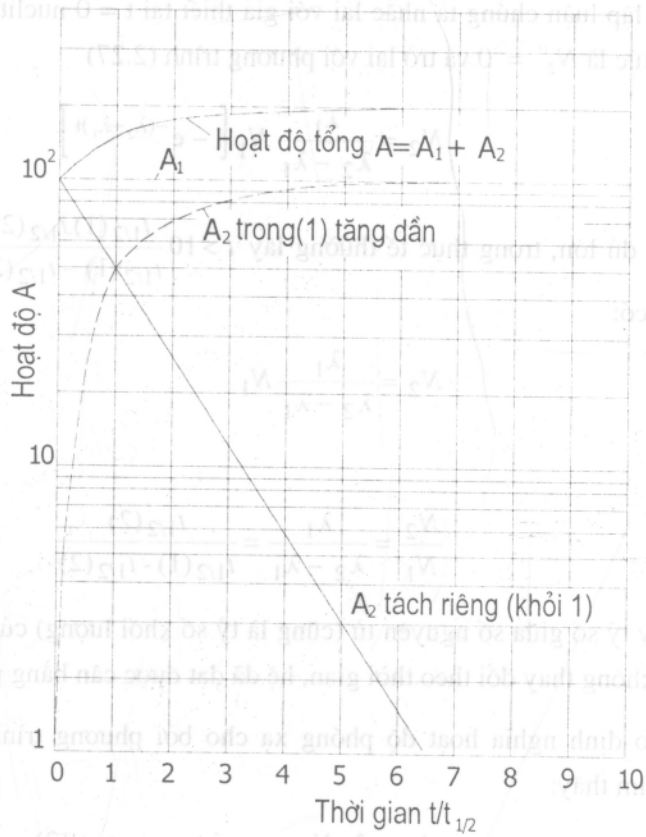
Có thể thấy rằng khác nhau cơ bản của cân bằng tạm thời với cân bằng thế kỷ là ở chỗ khi đạt đến cân bằng tạm thời hoạt độ của nuclit mẹ luôn nhỏ hơn hoạt độ phóng xạ của nuclit con, trong khi ở cân bằng thế kỷ hai hoạt độ phóng xạ này luôn luôn bằng nhau.

Các biểu thức rút ra được từ việc nghiên cứu trạng thái cân bằng phóng xạ tạm thời cũng có các ứng dụng tương tự như trường hợp cân bằng thế kỷ, sự khác nhau chỉ ở dạng cụ thể của các phương trình tính toán. Thay cho các phương trình (2.37), (2.38), (2.39), ở đây ta có:

$$t_{1/2}(1) = t_{1/2}(2)\left(\frac{N_1}{N_2} + 1\right) \tag{2.43}$$

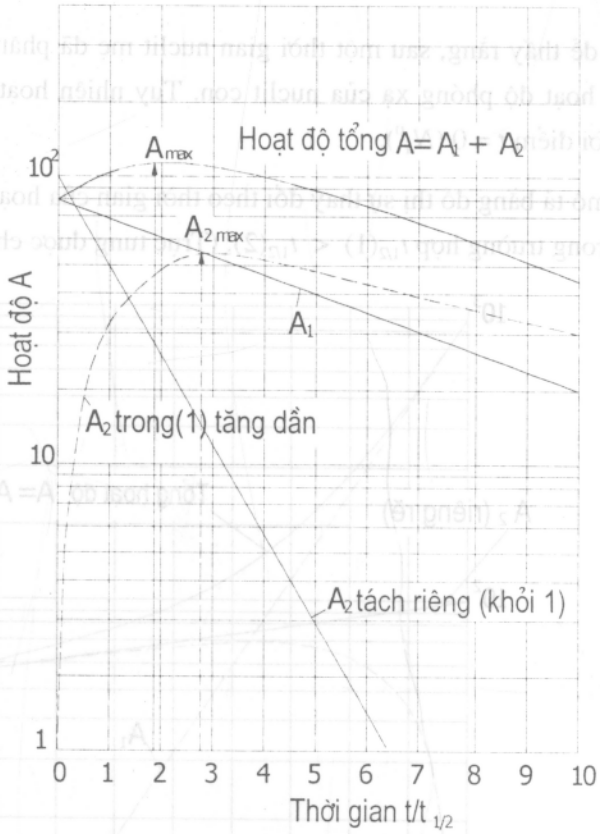
$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{M_2}{M_1}.\frac{N_2}{N_1} = \frac{M_2}{M_1}.\frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1) - t_{1/2}(2)} \tag{2.44}$$

$$m_1 = \frac{M_1}{N_{Av}}.\frac{A_2}{\ln 2}.[t_{1/2}(1) - t_{1/2}(2)] \tag{2.45}$$



Hình 2.2. Sự phụ thuộc thời gian của hoạt độ phóng xạ tổng cộng và hoạt độ phóng xạ riêng rẽ của các nuclit trong cân bằng thế kỷ.

Hình 2.2 và 2.3 cho thấy rõ sự khác nhau căn bản của cân bằng thế kỷ và cân bằng tạm thời. Khi đạt đến cân bằng thế kỷ hoạt độ phóng xạ của các đồng vị mẹ và con luôn luôn bằng nhau và không thay đổi. Trong trường hợp của cân bằng tạm thời, đường biến thiên hoạt độ A_1 chỉ cắt A_2 tại một điểm A_{2max}, còn khi đạt tới cân bằng, các hoạt độ này không bằng nhau và luôn luôn giảm. (*Chú ý*: Trục tung của các đồ thị được chia theo thang logarit).



Hình 2.3. Sự phụ thuộc thời gian của hoạt độ phóng xạ tổng cộng và hoạt độ phóng xạ riêng rẽ của các nuclit trong cân bằng tạm thời.

2.3.4. Nuclit mẹ có thời gian bán huỷ ngắn hơn

Khi thời gian bán huỷ của nuclit mẹ $t_{1/2}(1)$ nhỏ hơn thời gian bán huỷ của nuclit con $t_{1/2}(2)$, nghĩa là $\lambda_2 < \lambda_1$ không thể rút gọn (2.27) thành (2.29) và (2.30), hệ không thể đi đến trạng thái cân bằng phóng xạ.

Từ phương trình (2.25):

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right)$$

rút ra:

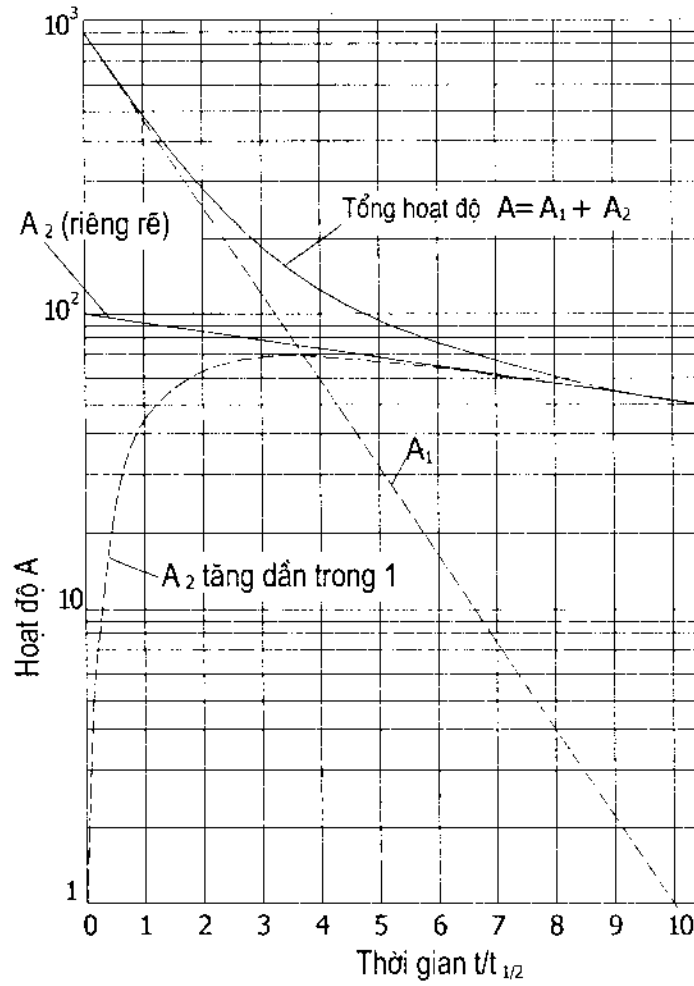
$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 e^{-\lambda_2 t}\left[1 - e^{-(\lambda_1 - \lambda_2)t}\right] \qquad (2.46)$$

Sau thời gian t đủ lớn, $e^{-(\lambda_1 - \lambda_2)t} << 1$, phương trình (2.46) trở thành:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 e^{-\lambda_2 t} \qquad (2.47)$$

Từ (2.47) dễ thấy rằng, sau một thời gian nuclit mẹ đã phân rã hết, hoạt độ phóng xạ của hệ chỉ còn là hoạt độ phóng xạ của nuclit con. Tuy nhiên hoạt độ này tỷ lệ thuận với số nguyên tử mẹ ở thời điểm $t = 0$ ($N_1^{(1)}$).

Hình 2.4 mô tả bằng đồ thị sự thay đổi theo thời gian của hoạt độ tổng cộng, hoạt độ của nuclit mẹ và con trong trường hợp $t_{1/2}(1) < t_{1/2}(2)$. (Trục tung được chia theo thang logarit).



Hình 2.4. Sự phụ thuộc vào thời gian của hoạt độ phóng xạ tổng cộng và hoạt độ phóng xạ riêng rẽ của các nuclit trong trường hợp $t_{1/2}(1) < t_{1/2}(2)$.

2.3.5. Nuclit mẹ và con có thời gian bán huỷ xấp xỉ nhau

Trong phân rã hạt nhân, thường hay gặp các trường hợp mà nuclit mẹ và con có thời gian bán huỷ gần bằng nhau: $t_{1/2}(1) \approx t_{1/2}(2)$, tức là $\lambda_1 \approx \lambda_2$. Trong thực tế không có trường hợp nuclit mẹ và con có thời gian bán huỷ hoàn toàn bằng nhau. Vì thế sẽ chỉ có các khả năng như đã trình bày trong các mục 2.3.2, 2.3.3 và 2.3.4. Tức là nếu nuclit mẹ có thời gian bán huỷ dài hơn

thì hệ sẽ đạt được trạng thái cân bằng tạm thời, sau một khoảng thời gian thích hợp. Trong trường hợp ngược lại không có cân bằng phóng xạ.

Tuy nhiên một câu hỏi thực tế là cần chờ một thời gian t dài bao lâu để có thể xem $e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}$ hoặc $e^{-(\lambda_1 - \lambda_2)t}$ là đủ nhỏ so với 1 và có thể áp dụng các phương trình (2.42) và (2.47) mà chỉ phạm một sai số được phép ε cho trước. Có thể tìm được câu trả lời bằng cách đặt:

$$e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t} = \varepsilon \tag{2.48}$$

$$e^{-(\lambda_1 - \lambda_2)t} = \varepsilon \ . \tag{2.49}$$

Lấy logarit hai vế các phương trình (2.48) và (2.49), thay λ bằng các phương trình liên hệ với thời gian bán huỷ, dễ dàng nhận được:

$$t \geq \frac{\lg 1/\varepsilon}{\lg 2} \cdot \frac{t_{1/2}(1).t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1) - t_{1/2}(2)} \tag{2.50}$$

cho trường hợp $t_{1/2}(1) > t_{1/2}(2)$ (nuclit mẹ sống lâu hơn con);

$$t \geq \frac{\lg 1/\varepsilon}{\lg 2} \cdot \frac{t_{1/2}(1).t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(2) - t_{1/2}(1)} \tag{2.51}$$

cho trường hợp $t_{1/2}(1) < t_{1/2}(2)$ (nuclit mẹ sống ngắn hơn con).

Khi các giá trị $t_{1/2}(1)$ và $t_{1/2}(2)$ quá gần nhau, mẫu số của vế phải (2.50) và (2.51) rất nhỏ làm cho thời gian phải chờ trở nên quá lớn đến nỗi việc áp dụng các phương trình (2.42) và (2.47) mất ý nghĩa thực tế. Để minh hoạ chúng ta xem xét dãy biến đổi sau đây:

$$^{135}I \xrightarrow[6,6h]{\beta} {}^{135}Xe \xrightarrow[9,1h]{\beta} {}^{135}Cs \tag{2.52}$$

Áp dụng phương trình (2.51) với giả thiết sai số phạm phải không quá 1%, thu được kết quả:

$$t = \frac{\lg 100}{\lg 2} \cdot \frac{6,6.9,1}{2,5} = 160 \text{ h}$$

Thời gian t phải chờ đợi này là quá lớn đối với ^{135}Xe, bởi vì sau thời gian như vậy hoạt độ của nó đã giảm đi vào khoảng 10^5 lần.

Hình 2.5 trình bày sự phụ thuộc vào thời gian của hoạt độ phóng xạ tổng cộng và hoạt độ phóng xạ riêng rẽ của các nuclit trong trường hợp cặp mẹ - con ^{95}Zr ($t_{1/2}$ = 64 ngày) - ^{95}Nb ($t_{1/2}$ = 35 ngày), một ví dụ khá điển hình của trường hợp $t_{1/2}(1) > t_{1/2}(2)$ nhưng không quá xa nhau. Hình 2.3, 2.4 và 2.5 cho thấy rằng, khi không có cân bằng thế kỷ, sau một thời gian, hoạt độ đồng vị con đạt đến cực đại tại giao điểm của các đường A_1 và A_2.

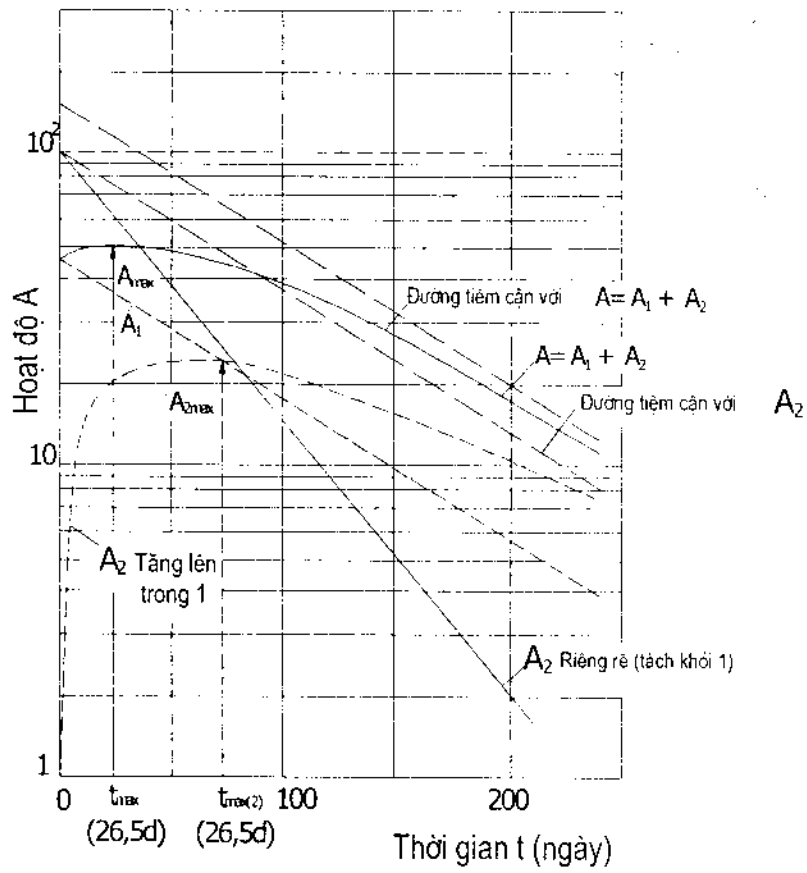
Một vấn đề mà trong thực tế của công việc do hoạt độ phóng xạ rất được quan tâm là thời gian $t_{max}(2)$ cần thiết để hoạt độ đồng vị con đạt đến cực đại.

Thực chất đây là bài toán tìm cực trị của hàm số:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right) \tag{2.53}$$

Cho đạo hàm bậc nhất của (2.53) bằng 0, sau một vài biến đổi đơn giản ta được:

$$t_{max}(2) = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = 2.32 \frac{t_{1/2}(1).t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1) - t_{1/2}(2)} \lg \frac{t_{1/2}(1)}{t_{1/2}(2)} \tag{2.54}$$



Hình 2.5. Sự phụ thuộc vào thời gian của hoạt độ phóng xạ tổng cộng và hoạt độ phóng xạ riêng rẽ của các nuclit trong trường hợp cặp mẹ - con ^{95}Zr ($t_{1/2}$ = 64 ngày) - ^{95}Nb ($t_{1/2}$ = 35 ngày).

2.4. PHÂN RÃ NỐI TIẾP

Để tổng quát hoá các phương trình thu được trong mục 2.3.4 cho trường hợp một dãy phóng xạ có n nuclit, phân rã theo sơ đồ tổng quát sau:

$$\text{Nuclit 1} \rightarrow \text{Nuclit 2} \rightarrow \text{Nuclit 3} \rightarrow \text{Nuclit 4} \ldots \rightarrow \text{Nuclit n} \qquad (2.55)$$

Tương tự như ở mục 2.3.4 ta có hệ phương trình vi phân:

$$\begin{aligned}
dN_1/dt &= -\lambda_1 N_1 \\
dN_2/dt &= \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \\
dN_3/dt &= \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3 \\
&\ldots \\
&\ldots \\
dN_n/dt &= \lambda_{n-1} N_{n-1} - \lambda_n N_n
\end{aligned} \qquad (2.56)$$

Giải hệ phương trình trên với các điều kiện ban đầu: ở t = 0, thì:

$$N_1 = N_1^0; \quad N_2^0 = N_3^0 = \ldots = N_n^0 = 0 \qquad (2.57)$$

Ta thu được biểu thức tổng quát cho phép tính được số nguyên tử của nuclit thứ n tại thời điểm t:

$$N_n(t) = c_1 e^{-\lambda_1 t} + c_2 e^{-\lambda_2 t} + c_3 e^{-\lambda_3 t} + \ldots + c_n e^{-\lambda_n t} \qquad (2.58)$$

ở đó các hệ số không đổi $c_1, c_2, \ldots c_n$ tính bằng các biểu thức:

$$\left.\begin{aligned}
c_1 &= \frac{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_{n-1}}{(\lambda_2-\lambda_1)(\lambda_3-\lambda_1)\ldots(\lambda_n-\lambda_1)} N_1^0 \\
c_2 &= \frac{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_{n-1}}{(\lambda_1-\lambda_2)(\lambda_3-\lambda_2)\ldots(\lambda_n-\lambda_2)} N_1^0 \\
&\ldots\ldots\ldots \\
c_n &= \frac{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_{n-1}}{(\lambda_1-\lambda_n)(\lambda_2-\lambda_n)\ldots(\lambda_{n-1}-\lambda_n)} N_1^0
\end{aligned}\right\} \qquad (2.59)$$

Nhờ các phương trình (2.58) và (2.59) có thể tính toán khối lượng các nuclit của một dãy phóng xạ bất kỳ bao gồm các phân rã nối tiếp nhau.

Đối với nuclit con (2), từ các phương trình (2.58) và (2.59), khi đặt $n = 2$ dễ dàng tìm lại phương trình (2.25) hoặc (2.27).

Cho trường hợp của nuclit cháu ($n = 3$) ta có:

$$N_3 = \lambda_1\lambda_2 N_1^0 \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2-\lambda_1)(\lambda_3-\lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1-\lambda_2)(\lambda_3-\lambda_2)} + \frac{e^{-\lambda_3 t}}{(\lambda_1-\lambda_3)(\lambda_2-\lambda_3)} \right] \qquad (2.60)$$

Khi nuclit cháu là bền ($\lambda_3 = 0$), sự tích luỹ của nó được biểu diễn bằng phương trình:

$$N_3 = N_1^0\left[1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 t} - \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{-\lambda_2 t}\right] \quad (2.61)$$

hay:

$$N_3 = N_1^0\left[1 - e^{-\lambda_1 t} - \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2}(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})\right] \quad (2.62)$$

Sự tích luỹ nuclit cháu cũng có thể tính được theo phương trình:

$$N_3 = N_1^0 - N_1 - N_2 \quad . \quad (2.63)$$

Nếu thời gian bán huỷ của nuclit mẹ là rất lớn hơn so với các nuclit con cháu, tức là:

$$\lambda_1 << \lambda_2, \lambda_3, ..., \lambda_n .$$

sau một thời gian t đủ lớn tất cả các số hạng trong tổng (2.58) sẽ trở thành rất nhỏ so với số hạng thứ nhất, phương trình (2.58) sẽ trở thành rất đơn giản:

$$N_n(t) = c_1 e^{-\lambda_1 t} \quad . \quad (2.64)$$

Ngoài ra, khi chấp nhận một cách gần đúng:

$$\lambda_i - \lambda_1 \approx \lambda_i \text{ với } i = 2, 3, ...n.$$

thì biểu thức tính c_1 trong (2.59) trở thành:

$$c_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_n} N_1^0 \quad (2.65)$$

Thay (2.65) vào (2.64) thu được:

$$N_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_n} N_1^0 . e^{-\lambda_1 t} = \frac{\lambda_1}{\lambda_n} N_1 \quad (2.66)$$

Và ta có lại các phương trình đã đưa ra trong mục 2.3.2. khi nghiên cứu cân bằng thế kỷ:

$$\frac{N_n}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_n} = \frac{t_{1/2}(n)}{t_{1/2}(1)} \quad (2.67)$$

và:

$$A_n = A_1 \quad (2.68)$$

Như thế các phương trình (2.32) và (2.34) về trạng thái cân bằng thế kỷ không chỉ áp dụng cho nuclit con trực tiếp mà cho bất kỳ con cháu nào của họ phóng xạ bao gồm các phân rã nối tiếp nhau. Các ứng dụng trình bày trong mục 2.3.2 cũng đúng cho các con cháu không trực tiếp này.

2.5. PHÂN RÃ RẼ NHÁNH (PHÂN RÃ SONG SONG)

2.5.1. Động học của phân rã rẽ nhánh

Phân rã rẽ nhánh là sự phân rã phóng xạ diễn ra theo sơ đồ nguyên tắc dưới đây:

$$A \xrightarrow{\lambda_{ab}} B \xrightarrow{\lambda_B} \rightarrow \qquad A \xrightarrow{\lambda_{ac}} C \xrightarrow{\lambda_C} \tag{2.69}$$

λ_{ab} là tốc độ phân rã của nuclit A theo hướng tạo thành nuclit B; λ_{ac} là tốc độ phân rã theo hướng tạo thành C; λ_B; λ_C là các hằng số tốc độ phân rã của các nuclit B và C. Tốc độ phân rã của A bằng tổng các tốc độ phân rã theo các hướng tạo thành B và C:

$$-dN_A/dt = \lambda_{ab} N_A + \lambda_{ac} N_A = (\lambda_{ab} + \lambda_{ac})N_A = \lambda_A N_A \tag{2.70}$$

Sự tích phân phương trình vi phân (2.70) cho ta:

$$N_A = N_A^0 e^{-(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t} \tag{2.71}$$

A có thể phân rã theo nhiều nhánh khác nhau với các tốc độ riêng rẽ khác nhau, nhưng A chỉ có một thời gian bán huỷ $t_{1/2}(A)$:

$$t_{1/2}(A) = \frac{\ln 2}{\lambda_A} = \frac{\ln 2}{\lambda_{ab} + \lambda_{ac}} \tag{2.72}$$

Tốc độ tích luỹ của nuclit B và C bằng hiệu số giữa tốc độ hình thành (do sự phân rã của A) với tốc độ phân rã của chúng:

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_{ab} N_A - \lambda_B N_B \tag{2.73}$$

Với nuclit C ta cũng có phương trình tương tự:

$$\frac{dN_C}{dt} = \lambda_{ac} N_A - \lambda_C N_C \tag{2.74}$$

Thay (2.71) vào (2.74) ta được phương trình :

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_{ab} N_A^0 e^{-(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t} - \lambda_B N_B \tag{2.75}$$

Sự tích phân phương trình vi phân (2.75) với các điều kiện đầu $N_B = 0$ khi $t = 0$ cho ta:

$$N_B = \frac{\lambda_{ab}}{\lambda_B - (\lambda_{ab} + \lambda_{ac})} N_A^0 \left[e^{-(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t} - e^{-\lambda_B t} \right] \tag{2.76}$$

Phương trình (2.76) có dạng hoàn toàn tương tự với phương trình (2.25) của trường hợp phân rã không rẽ nhánh đã khảo sát ở mục 2.3.4.

Với nuclit C ta cũng có phương trình tương tự.

Khi nuclit mẹ có đời sống dài hơn nhiều so với nuclit con, tức là khi $\lambda_{ab} + \lambda_{ac} = \lambda_A << \lambda_B$, phương trình (2.76) có thể rút gọn thành:

$$N_B = \frac{\lambda_{ab}}{\lambda_B} N_A \left[1 - e^{-\lambda_B t}\right] \tag{2.77}$$

Sau một thờigian t đủ lớn, $e^{-\lambda_B t} << 1$, từ (2.77) rút ra:

$$N_B/N_A = \lambda_{ab}/\lambda_B = \text{const.} \tag{2.78}$$

Tương tự như vậy, đối với nuclit C ta cũng có:

$$N_C/N_A = \lambda_{ac}/\lambda_C = \text{const}. \tag{2.79}$$

Các phương trình (2.78), (2.79) cho thấy rằng hệ đã đạt đến cân bằng phóng xạ.

Nuclit A chỉ có một thời gian bán huỷ $t_{1/2}(A)$. Tuy nhiên, một cách hình thức, ta có thể đưa ra khái niệm thời gian bán huỷ riêng phần $t_{1/2}(A)_B$ và $t_{1/2}(A)_C$ được định nghĩa như sau:

$$t_{1/2}(A)_B = \ln 2/\lambda_{ab} \text{ và } t_{1/2}(A)_C = \ln 2/\lambda_{ac} . \tag{2.80}$$

Khi ấy, (2.78) và (2.79) có thể viết lại như sau:

$$N_B/N_A = \lambda_{ab}/\lambda_B = t_{1/2}(B) / t_{1/2}(A)_B = \text{const} \tag{2.81}$$

và

$$N_C/N_A = \lambda_{ac}/\lambda_C = t_{1/2}(C) / t_{1/2}(A)_C = \text{const}. \tag{2.82}$$

Trong trường hợp nuclit con là đồng vị bền hoặc có thời gian sống lâu hơn nuclit mẹ, nghĩa là $\lambda_{ab} + \lambda_{ac} = \lambda_A >> \lambda_B$ và $\lambda_{ab} + \lambda_{ac} = \lambda_A >> \lambda_C$, phương trình (2.76) có thể rút gọn thành:

$$N_B = \frac{\lambda_{ab}}{\lambda_{ab} + \lambda_{ac}} N_A \left[e^{(\lambda_{ab}+\lambda_{ac})t} - 1\right] \tag{2.83}$$

hoặc tương tự, đối với nuclit C:

$$N_C = \frac{\lambda_{ac}}{\lambda_{ab} + \lambda_{ac}} N_A \left[e^{(\lambda_{ab}+\lambda_{ac})t} - 1\right] \tag{2.84}$$

Chia hai vế của (2.83) cho (2.84) ta có:

$$N_B/N_C = \lambda_{ab}/\lambda_{ac} \tag{2.85}$$

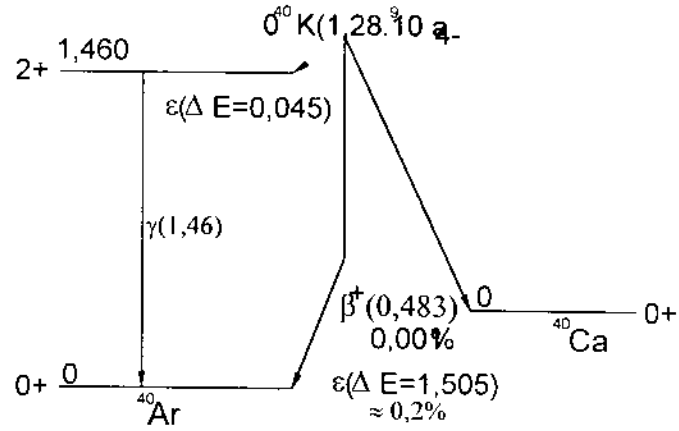
Ở $t << t_{1/2}(A)$ có thể khai triển $e^{(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t}$ thành một chuỗi:

$$e^{(\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t} = 1 + (\lambda_{ab} + \lambda_{ac})t \tag{2.86}$$

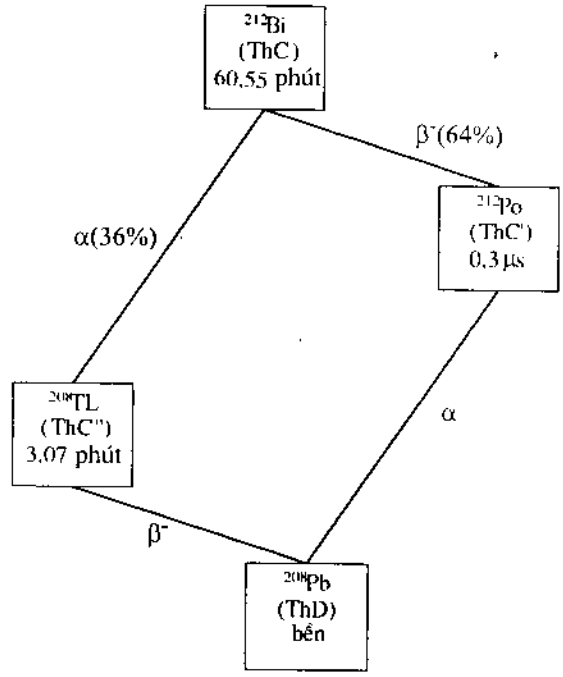
và từ (2.83) và (2.84) người ta thu được:

$$N_B/N_A = \lambda_{ab}t \text{ và } N_C/N_A = \lambda_{ac}t \tag{2.87}$$

2.5.2. Ví dụ về phân rã rẽ nhánh



Hình 2.6. Sơ đồ biến đổi năng lượng trong phân rã rẽ nhánh của ^{40}K (năng lượng được tính ra MeV).



Hình 2.7. Sơ đồ phân rã rẽ nhánh của ^{212}Bi (ThC).

Phân rã rẽ nhánh rất hay gặp trong thực tế hoá phóng xạ, đặc biệt là ở các nuclit lẻ - lẻ có khuynh hướng phân rã β để chuyển về trạng thái bền hơn như ^{40}K ; ^{64}Cu... Chẳng hạn ^{40}K có trong tự nhiên phân rã theo hai nhánh (xem hình 2.6), với xác suất 89,3% theo hướng phát ra bức xạ β^- để trở thành ^{40}Ca, 10,7% theo hướng nhận electron (bức xạ β^+) tạo ra ^{40}Ar. Người ta quan sát được nhiều trường hợp phân rã rẽ nhánh trong các họ urani và thori. Thường thì sự rẽ nhánh diễn ra rất ưu tiên theo một hướng nào đó. Chỉ trường hợp phân rã của ^{212}Bi (ThC) có xác suất

theo hai hướng phân rã α (36,0%) và phân rã β^- (64,0%) so sánh được với nhau. Điều đặc biệt ở phân rã rẽ nhánh của ^{212}Bi là hai nhánh đều đi đến cùng một sản phẩm cuối, tức là hai nhánh tạo thành một vòng khép kín (xem hình 2.7).

2.6. CÁC DẠNG PHÂN RÃ PHÓNG XẠ

2.6.1. Tổng quan

Các dạng phân rã phóng xạ được thống kê trong bảng 2.5. Ngoài các dạng phân rã phổ biến α, β, γ đã được biết rất sớm, từ năm 1982 lại đây người ta phát hiện thêm 5 dạng phân rã phóng xạ mới.

Bảng 2.5. Các dạng phân rã phóng xạ

Dạng phân rã	Ký hiệu	Tia bức xạ	Chú thích
Phân rã α	α	Hạt nhân heli	Thường gặp ở các hạt nhân nặng có Z > 83
Phân rã β	β^-	Electron	Phía dưới đường tính bền β
	β^+	Pozitron	Phía trên đường tính bền β
Phân rã γ	γ	Photon (hv)	Trong phần lớn trường hợp vào khoảng từ 10^{-16} đến 10^{-17} s sau khi bắt đầu phân rã α, β.
Sự bắt electron (electron capture-EC)	ε	Bức xạ tia X đặc trưng của nuclit con	Phía trên đường tính bền β
Sự chuyển đồng phân (isomeric transition-IT)	I_γ	Photon (hv)	Chuyển sang trạng thái kích thích không bền, thường ở dưới các số ký điệu
Biến hoán trong (internal conversion - IC)	e	Bức xạ tia X đặc trưng	Truyền năng lượng kích thích (< 0.2 MeV) cho 1 electron của lớp vỏ
Phân rã proton	p	Proton	Ở xa đường tính bền β
Tự phân rã	sf	Các nuclit là sản phẩm phân rã và nơtron	Xảy ra ở những số khối lớn A > 245

2.6.2. Phân rã α

Trong phân rã α có sự bức xạ các hạt nhân nguyên tử He, vì thế, theo quy tắc chuyển vị của Soddi và Fajans, khối lượng của nuclit giảm đi 4 đơn vị còn số thứ tự giảm đi 2.

Năng lượng ΔE của phân rã α tính theo độ hụt khối dựa vào phương trình Einstein:

$$\Delta E = (m_1 - m_2 - m_\alpha)c^2 \qquad (2.88)$$

trong đó m_1, m_2, m_α lần lượt là khối lượng của hạt nhân mẹ, con, hạt α.

Để tính ΔE người ta cũng thường sử dụng nguyên tử khối của các nuclit mẹ, con và heli:

$$\Delta E = (M_1 - M_2 - M_{He})c^2 \qquad (2.89)$$

với $M = m + Zm_e$.

Khi tính toán theo phương trình (2.98) hoặc (2.99) người ta thấy rằng tất cả các hạt nhân có số khối $A > 140$ đều là không bền, có khả năng phân rã α.

Nguyên nhân là năng lượng liên kết của 4 nucleon trong hạt α thì rất lớn, trong khi năng lượng liên kết của các hạt α với nhau lại nhỏ. Tuy vậy khi ΔE không đủ lớn, phân rã α không xảy ra, vì các hạt α không vượt qua được hàng rào thế bao quanh nó. Có thể nói rằng, xét về mặt phân rã α, thì các nuclit có $A > 140$ về mặt năng lượng là không bền, nhưng vẫn tồn tại với độ bền nhất định nhờ yếu tố động học.

Tất cả các hạt α được bức xạ từ một phân rã nhất định là đẳng năng lượng tức là có năng lượng giống nhau. Năng lượng của quá trình phân rã bị phân chia làm hai phần, năng lượng động học của hạt α, E_α,và năng lượng của hạt nhân lùi E_N :

$$\Delta E = E_\alpha + E_N \qquad (2.90)$$

Từ biểu thức của định luật bảo toàn động lượng:

$$m_\alpha v_\alpha = m_N v_N \qquad (2.91)$$

dễ dàng rút ra:

$$E_N = E_\alpha m_\alpha / m_N . \qquad (2.92)$$

Thay (2.92) vào (2.90) ta thu được:

$$E_\alpha = \Delta E/(1 + m_\alpha/m_N) \qquad (2.93)$$

Vì $m_\alpha << m_N$ nên E_α xấp xỉ bằng ΔE, sự sai khác chỉ vào khoảng 2%. Như thế, phần chủ yếu của năng lượng phân rã chuyển thành động năng của hạt α, chỉ một phần rất nhỏ thuộc về hạt nhân lùi.

Có sự khác biệt đáng kể giữa các quá trình hoá học và sự phân rã α. Trong hoá học không có mối liên hệ định lượng giữa khả năng (phương diện nhiệt động học) và tốc độ (phương diện động học) của quá trình. Nhưng trong phân rã α, Geiger và Nuttall đã tìm thấy mối quan hệ giữa các logarit của hằng số tốc độ phân rã và năng lượng của hạt α, một đại lượng có liên hệ trực tiếp với năng lượng phân rã qua phương trình (2.93). Quy tắc Geiger và Nuttall được biểu diễn bởi phương trình:

$$\log\lambda = a\log E_\alpha + b \qquad (2.94)$$

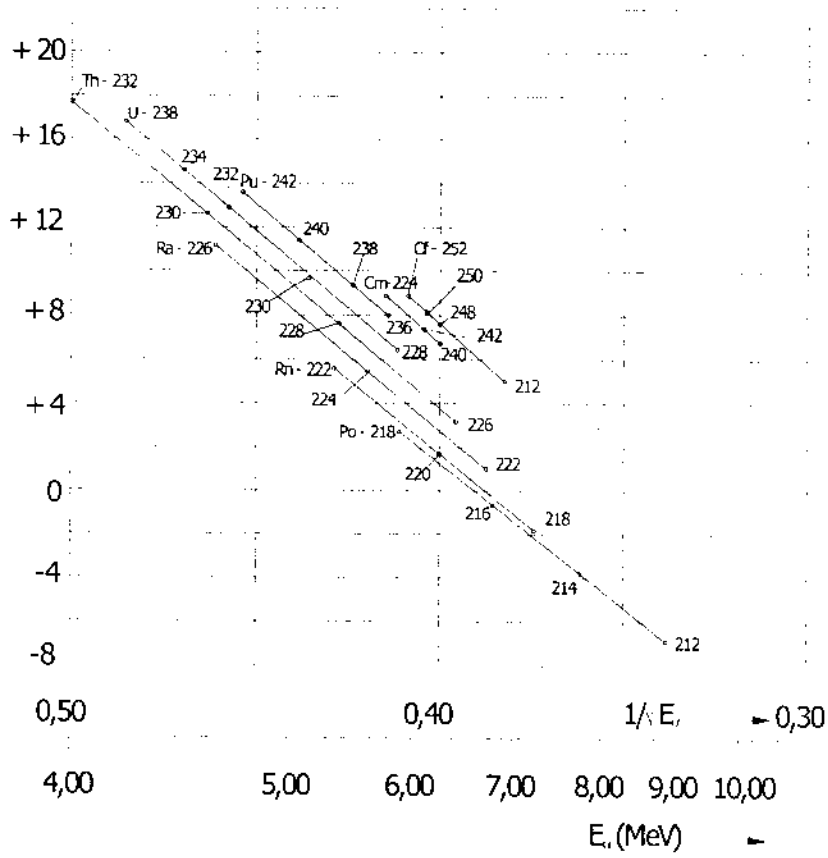
trong đó a, b là những hằng số.

Có thể thay λ bằng $t_{1/2}$, khi ấy (2.94) trở thành:

$$\log t_{1/2} = b' - a'\log E_\alpha \qquad (2.95)$$

với a', b' là những hằng số mới.

Hình 2.8 biểu diễn bằng đồ thị tương quan tuyến tính (2.95) đối với một số lớn nuclit chẵn - chẵn.



Hình 2.8. Tương quan giữa thời gian bán huỷ của các nuclit chẵn - chẵn với năng lượng của các hạt α.

Có một khó khăn cơ bản đã từng tồn tại trong các giải thích lý thuyết về phân rã α. Các thực nghiệm cho thấy rằng hàng rào thế cần phải vượt qua để xảy ra phân rã α là tương đối cao (> 9 MeV), trong khi đó các hạt α thoát ra khỏi hạt nhân chỉ có năng lượng vào cỡ 4 MeV. Mâu thuẫn ấy đã được giải quyết trên cơ sở khái niệm về hiệu ứng đường hầm trong cơ học lượng tử do Gamov đưa ra năm 1928. Theo cách giải thích này có một xác suất nhất định để các hạt α xuyên qua hàng rào thế theo một đường hầm, thay vì trèo qua hàng rào này. Các tính toán lý

thuyết đã cho một công thức gần đúng cho phép tính toán xác suất đó. Khi biểu thị xác suất nói trên qua hằng số tốc độ phân rã, người ta đưa ra phương trình:

$$\lg \lambda \approx a - b.\frac{Z-2}{\sqrt{\frac{2E_\alpha}{m_\alpha}}}$$

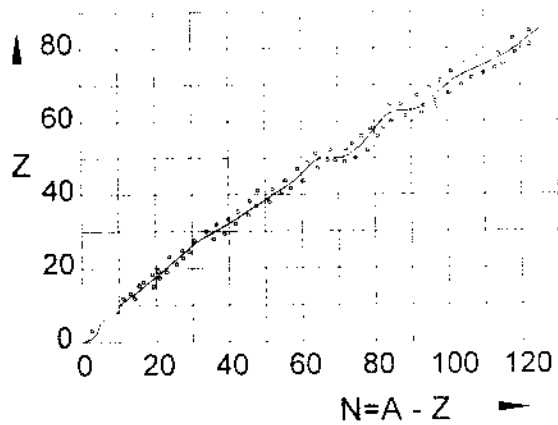
trong đó a, b là các hằng số.

Phương trình này cũng có đôi chút tương tự với phương trình (2.94).

2.6.3. Phân rã β

2.6.3.1. Khái niệm về phân rã β

Trên hình 2.9 người ta đưa ra tương quan giữa số proton P ($P = Z$) và số nơtron N trong các nuclit và nối liền các nuclit bền bằng một đường in đậm, được gọi là đường tính bền β. Khi so sánh số proton P ($P = Z$) và số nơtron N trong các nuclit bền người ta thấy rằng ở các nguyên tố nhẹ $P \approx N$. Nhưng khi Z tăng lên, đường tính bền β lệch dần về phía trục N so với đường có hệ số góc bằng 1, nghĩa là cần có một mức độ dư thừa nơtron nhất định để nuclit là bền.



Hình 2.9. Các hạt nhân bền và đường tính bền β.

Với các nuclit quá dư thừa nơtron so với đường tính bền β (nằm về bên dưới đường tính bền β) có thể xảy ra phân rã β^-. Khi ấy một nơtron chuyển hoá thành một proton, một electron và một phản nơtrino (là hạt trung hoà, có khối lượng nghỉ bằng 0, mômen từ bằng 0 và spin bằng 1/2), và, theo định luật dịch chuyển thứ hai của Soddy và Fajans, số thứ tự của nuclit tăng một

đơn vị còn số khối không thay đổi. Năng lượng của sự phân rã cũng được tính dựa vào phương trình Einstein:

$$\Delta E = (m_1 - m_2 - m_e)c^2 \qquad (2.97)$$

trong đó m_1, m_2, m_e lần lượt là khối lượng của hạt nhân mẹ, con và electron. Khối lượng của phản nơtrino có thể bỏ qua (< 2.10^{-7}đ.v.C.). Khi thay khối lượng hạt nhân bằng nguyên tử lượng ($M = m + Z.m_e$), (2.97) trở thành:

$$\Delta E = [M_1 - Z_1.m_e - M_2 + (Z_1 + 1)m_e - m_e] = (M_1 - M_2)c^2. \qquad (2.98)$$

Các nuclit có dư proton so với đường tính bền β (nằm về bên trên đường tính bền β) có tính phóng xạ β^+, khi ấy một proton trong hạt nhân biến đổi thành một nơtron, một pozitron và một nơtrino, số thứ tự giảm một đơn vị còn số khối không thay đổi. Năng lượng phân rã được tính tương tự như trường hợp phân rã β^-, nhưng vì:

$Z_2 = Z_1 - 1$ nên ta có :

$$\Delta E = [M_1 - Z_1 m_e - M_2 + (Z_1 - 1)m_e - m_e] = (M_1 - M_2 - 2m_e)c^2. \qquad (2.99)$$

Từ (2.99) rút ra rằng phân rã β^+ chỉ có khả năng xảy ra khi nguyên tử lượng của nuclit mẹ lớn hơn của nuclit con nhiều hơn hai lần khối lượng của electron:

$$M_1 - M_2 > 2m_e \qquad (2.100)$$

Khác với các hạt α, các hạt β có phân bố năng lượng liên tục từ 0 đến một giá trị E_{max}, với trị trung bình vào khoảng $E_{max}/2$. Năng lượng E_{max} là tổng năng lượng của electron và pozitron. Vì khối lượng của electron và pozitron là không đáng kể so với khối lượng của nuclit con, E_{max} xấp xỉ bằng năng lượng phân rã ΔE.

Năm 1933, Sargent đưa ra một phương trình kinh nghiệm liên hệ giữa năng lượng ΔE và hằng số tốc độ λ của phân rã β, có dạng tương tự như phương trình (2.94) ở phân rã α:

$$\log\lambda = a\log\Delta E + b \qquad (2.101)$$

trong đó các hằng số a, b của các hạt nhân nhẹ, trung bình và nặng có thể tìm được từ giản đồ Sargent.

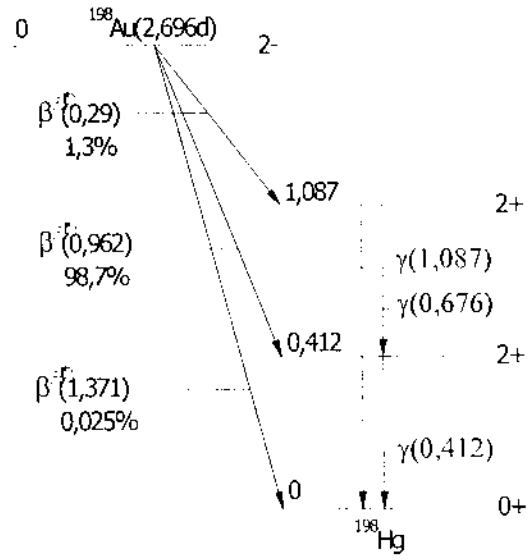
2.6.3.2. Sự bắt electron

Một dạng tương đương với phân rã β^+ là sự bắt electron (Electron Capture - EC, ký hiệu bằng ε), ở đó hạt nhân dư thừa proton bắt một electron của lớp vỏ để chuyển hoá một proton dư thành một nơtron. Các electron lớp K có khả năng bị hạt nhân bắt cao nhất, vì thế sự phân rã này cũng còn được gọi là sự bắt K. Kết quả biến đổi hạt nhân giống như phân rã β^+, nhưng thay cho pozitron là sự phát xạ tia X, vì một electron ở lớp ngoài sẽ chuyển vào lấp đầy chỗ trống mà

electron bị bắt để lại trên lớp K. Đặc điểm của bức xạ tia X từ lớp K là tính đơn năng, vì thế các nuclit phóng xạ kiểu bắt electron là các nguồn phát tia X có ứng dụng thực tế. Chỉ có ít trường hợp tia X được phát ra do các electron lớp L. Tuy nhiên, khi năng lượng phân rã nhỏ hơn năng lượng liên kết của electron K, thì chỉ electron ở các lớp ngoài (L, M...) mới có thể bị hạt nhân bắt giữ.

2.6.4. Chuyển hoá γ

2.6.4.1. Khái niệm về chuyển hoá γ



Hình 2.10. Sơ đồ phân rã của ^{198}Au.

Khi xảy ra phân rã α hoặc β, hạt nhân con trong sự hình thành của nó có thể ở vào một trạng thái kích thích. Khi chuyển từ một trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản, hoặc về một trạng thái kích thích thấp hơn nó phát ra các chùm photon của bức xạ γ. Một ví dụ về chuyển hoá γ được minh hoạ trong sơ đồ phân rã của ^{198}Au (hình 2.10). Khi phân rã β, với xác suất 98,7%, ^{198}Au chuyển sang trạng thái kích thích thứ nhất của đồng vị con ^{198}Hg nằm cao hơn mức cơ bản 0,412 MeV, với xác suất 1,3% sang mức kích thích thứ hai (1,087 MeV) và chỉ với xác suất 0,025% về mức cơ bản của ^{198}Hg. Có ba khả năng chuyển các hạt nhân ^{198}Hg từ các trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản hoặc mức kích thích thấp hơn tương ứng với ba bức xạ γ: Trạng thái kích thích thứ hai chuyển trực tiếp về trạng thái cơ bản với xác suất 20%, về trạng thái kích thích thứ nhất với xác suất 80%; và từ trạng thái kích thích thứ nhất về trạng thái cơ bản. Kết quả là trong hoạt độ phóng xạ β tổng cộng ta thu được các bức xạ với cường độ tương đối sau đây:

$$\gamma(1{,}087):\ 0{,}2\ .\ 1{,}3\ (\%)\ =\ 0{,}026\%,$$

$$\gamma(0{,}676):\ 0{,}8\ .\ 1{,}3\ (\%)\ =\ 1{,}04\%,$$

$$\gamma(0{,}412):\ 98{,}7(\%)\ +\ 0{,}8\ .\ 1{,}3(\%)\ =\ 99{,}74\%.$$

Phổ bức xạ γ phát ra từ cùng một hạt nhân là gián đoạn, tức là có các mức năng lượng hoàn toàn xác định. Vì phần năng lượng lùi truyền cho hạt nhân là rất nhỏ so với năng lượng của tia γ nên trong thực tế có thể chấp nhận năng lượng của tia γ bằng năng lượng phân rã:

$$E_\gamma\ =\ \Delta E\ . \qquad (2.102)$$

Chính vì thế phổ kế γ là công cụ quan trọng nhất để nghiên cứu hạt nhân nguyên tử.

Thời gian sống của các trạng thái kích thích rất ngắn, chỉ vào khoảng từ 10^{-16} đến 10^{-18} s nên bức xạ γ xuất hiện ngay sau khi xảy ra phân rã α hoặc β.

2.6.4.2. Chuyển hoá đồng phân (Isomeric Transition - IT)

Nếu sự chuyển γ trực tiếp là bị cấm, do sự sai khác lớn về spin hạt nhân giữa trạng thái kích thích và trạng thái cơ bản, kết hợp với các định luật bảo toàn mômen hạt nhân và bảo toàn tính chẵn lẻ, một trạng thái giả bền hoặc đồng phân hạt nhân sẽ hình thành và phân rã với thời gian bán huỷ riêng của nó. Sự chuyển từ trạng thái đồng phân giả bền sang trạng thái cơ bản, kèm theo sự bức xạ tia γ, gọi là chuyển hoá đồng phân. Chuyển hoá đồng phân là độc lập với các bức xạ α hoặc β đi kèm và một số đồng phân hạt nhân có ứng dụng thực tế rất quan trọng với tư cách là nguồn phát γ tinh khiết. Chẳng hạn ^{99m}Te có ứng dụng rất rộng rãi trong y học.

2.6.4.3. Sự biến hoán trong (Internal Conversion - IC)

Thay vì bức xạ các photon của tia X, hạt nhân bị kích hoạt cũng có thể truyền năng lượng kích thích của nó cho các electron ở lớp vỏ, nhất là lớp K, quá trình ấy gọi là sự biến hoán trong (Internal Conversion- IC). Xác suất của dạng biến hoán này tăng lên khi tăng nguyên tử số và giảm năng lượng kích thích. Khi ấy thay cho tia γ, hạt nhân sẽ bức xạ các electron biến hoán (ký hiệu là e^-), năng lượng của tia γ chia thành hai phần, một để vượt qua năng lượng liên kết của electron trong lớp vỏ (E_{lk}) và một là năng lượng của electron E_e:

$$E_{e^-} = E_\gamma - E_{lk} \qquad (2.103)$$

Khác với các hạt β thông thường, các electron biến hoán là đơn năng. Giống như trường hợp bắt electron, khi một electron lớp ngoài chuyển vào lấp chỗ trống mà electron biến hoán để lại trong lớp vỏ, nguyên tử phát ra chùm tia X đặc trưng.

Tỷ số giữa số electron biến hoán với số photon bức xạ γ trong một đơn vị thời gian, tức là tỷ số giữa các hằng số tốc độ biến hoán electron (λ_{e^-}) và bức xạ γ (λ_γ) được gọi là hệ số biến

hoán:

$$\alpha = \lambda_e/\lambda_\gamma \qquad (2.103)$$

Số electron biến hoán trong một đơn vị thời gian là tổng của các electron biến hoán của các lớp K, L, ..., nên hệ số biến hoán α là tổng của các hệ số biến hoán riêng phần của các lớp K, L, ...:

$$\alpha = \alpha_K + \alpha_L + ... = \lambda_e(K)/\lambda_\gamma + \lambda_e(L)/\lambda_\gamma + ... \qquad (2.104)$$

2.6.4.4. Sự bức xạ đồng thời một electron và một pozitron

Một khả năng thay thế rất hiếm hoi cho sự bức xạ tia γ là sự bức xạ đồng thời một electron và một pozitron.Trường hợp này chỉ xảy ra khi năng lượng kích thích lớn hơn năng lượng sinh cặp, có giá trị vào cỡ 1,02 MeV.

2.6.5. Phân rã proton và các dạng phân rã ít gặp khác

Khi độ dư thừa proton tăng lên, năng lượng liên kết của "proton cuối cùng" giảm đi một cách đáng kể và có thể dự đoán về sự tồn tại của các đồng vị mà năng lượng liên kết này gần bằng 0, khi ấy sự phân rã proton của hạt nhân trở thành có khả năng về phương diện năng lượng. Tuy nhiên, cũng giống như trường hợp phân rã α, proton phải vượt qua hoặc xuyên qua hàng rào thế và vì thế hạt nhân có khả năng phân rã proton được coi là không bền với một thời gian sống nhất định.

Hoạt độ phóng xạ proton được phát hiện lần đầu tiên ở các đồng vị ^{147}Tm ($t_{1/2}$ = 0,56 s) và ^{151}Lu ($t_{1/2}$ = 90 ms) được điều chế nhờ máy gia tốc UNILAC tại Darmstadt (CHLB Đức) năm 1982. Hai nuclit này phát ra các proton đơn năng có các năng lượng tương ứng bằng 1,05 và 1,23 MeV, khi chuyển từ trạng thái cơ bản của nuclit mẹ sang trạng thái cơ bản của nuclit con:

$$^{147}Tm \rightarrow {}^{146}Er + {}^{1}p \qquad (2.105)$$

$$^{151}Lu \rightarrow {}^{150}Yb + {}^{1}p. \qquad (2.106)$$

Như vậy, ngoài phân rã α, β và chuyển hoá γ, từ năm 1982 đã biết thêm dạng phân rã phóng xạ thứ tư là phân rã proton. Về sau, nhiều trường hợp phân rã proton khác được phát hiện ở những nuclit giàu proton nhất, tức là nằm xa nhất về bên trái đường tính bền β. Tuy nhiên, vì các nuclit giàu proton có khuynh hướng ưu tiên phát ra các pozitron (phân rã β^+), nên phân rã proton cũng ít gặp.

Thường thấy hơn là sự phát proton xảy ra sau phân rã β^+ theo cơ chế hai giai đoạn : Phân rã β^+ đưa đến một trạng thái kích thích của nuclit con, và ở trạng thái này proton dễ vượt qua hàng rào thế để thực hiện phân rã proton. Quá trình hai giai đoạn này được gọi là sự phát

proton trễ. Hiện tượng này quan sát được ở một vài trường hợp phân rã β^+ của các nuclit từ ^{9}C đến ^{41}Ti, có $N = Z - 3$, với thời gian bán huỷ từ 1 ms đến 0,5 s. Người ta cũng thấy cả sự phát xạ đồng thời hai proton ở một vài nuclit giàu proton như ^{16}Ne ($t_{1/2} = 10^{-20}$ s). Từ trạng thái đồng phân cũng có thể xảy ra phân rã proton như trường hợp ^{53m}Co (với xác suất ≈ 1,5% và $t_{1/2}$ ≈ 0,25 s).

Tình trạng của các nuclit nằm ở bên phải đường tính bền β (phía giàu nơtron- xem hình 2.9) khác với các nuclit phía bên trái. Vì năng lượng liên kết của các nơtron dư cao hơn nhiều so với năng lượng liên kết của các proton dư, và chỉ tiến đến 0 ở khoảng cách rất xa đường tính bền β, nên cho đến nay chưa quan sát được sự phát nơtron trực tiếp từ trạng thái cơ bản của nuclit. Tất cả nuclit giàu nơtron biểu lộ khuynh hướng phân rã β^- để chuyển thành nuclit có số Z tăng lên.

Người ta chỉ quan sát được sự phát nơtron tiếp theo phân rã β^-, được gọi là sự phát nơtron trễ, ở ^{87}Br và nhiều sản phẩm phân hạch. Sự phát nơtron trễ có ý nghĩa quan trọng trong vận hành lò phản ứng hạt nhân.

Quá trình hạt nhân phát xạ tự nhiên các hạt nặng hơn hạt α gọi là tính phóng xạ chùm. Nhiều tính toán lý thuyết được công bố từ khoảng 1980 lại đây cho thấy rằng,sự phân mảnh của các hạt nhân có nguyên tử số $Z > 40$ với sự phát xạ các mảnh hạt nhân (chùm nucleon) chẳng hạn, các hạt nhân ^{5-7}Li, ^{7-9}Be, $^{11-14}C$, $^{14-16}N$, $^{19-22}F$ và $^{20-25}Ne$ là có khả năng về phương diện năng lượng, nhưng với thời gian bán huỷ vào khoảng 10^{22} - 10^{92} năm.

Vào năm 1984, Rose và Jones đã phát hiện rằng, khi ^{223}Ra phân rã α có sự phân nhánh phát ra hạt nhân ^{14}C và nuclit con ^{209}Pb với tỷ số tốc độ hai nhánh là:

$$\lambda_c/\lambda_\alpha = (8,5 \pm 2,4).10^{-10}$$

trong đó λ_c là hằng số tốc độ phân rã chùm nucleon (ở đây là hạt nhân ^{14}C).

Từ đó đến nay, hơn 14 trường hợp phát xạ chùm đã được phát hiện với các tỷ số λ_c/λ_α nằm trong khoảng 10^{-9} đến 10^{-16}. Các chùm nucleon phát ra có nguyên tử số thường là chẵn nằm trong khoảng từ $Z = 6$ đến $Z = 14$ (các đồng vị của C, O, F, Ne, Mg, Si) cùng với các nuclit con gần với nuclit có số kỳ diệu ^{208}Pb.

Một hạt nhân bền có thể trở thành không bền khi lớp vỏ electron của nó bị tước bỏ. Khi ấy các quỹ đạo bỏ trống trong lớp vỏ electron của nguyên tử cần được điền đầy, và nơtron trong hạt nhân chuyển hoá thành proton để phát ra electron cung cấp cho lớp vỏ bị bỏ trống, hình thành một dạng đặc biệt của biến đổi β^-. Trong những điều kiện cực kỳ đặc biệt, chẳng hạn những điều kiện trên các vì sao, còn có thể diễn ra những biến đổi khác nữa.

2.6.6. Tự phân hạch

Tự phân hạch (ký hiệu là sf-spontaneous fission) được Flerov và Petrzhak phát hiện ở Dubna năm 1940, tức là hai năm sau khi Hahn và Strassmann tìm ra sự phân hạch nhờ nơtron ở Berlin. Tự phân hạch là một dạng khác của phân rã phóng xạ, chỉ xảy ra ở các nuclit có số khối (A) lớn. Đối với ^{238}U tỷ số giữa các xác suất tự phân hạch và phân rã α vào khoảng $1/10^6$. Nhưng xác suất tự phân hạch tăng rất nhanh khi tăng số thứ tự và số nơtron trong hạt nhân. Ở ^{256}Fm xác suất tự phân hạch đã chiếm tới 92% tổng xác suất phân rã.

Tự phân hạch có thể biểu diễn bằng phương trình:

$$^{A}Z \rightarrow \underset{(1)}{^{A'}Z'} + \underset{(2)}{^{A-A'-\nu}(Z-Z')} + \nu n + \Delta E \qquad (2.107)$$

trong đó ν là số nơtron và ΔE là năng lượng được giải phóng trong quá trình phân hạch.

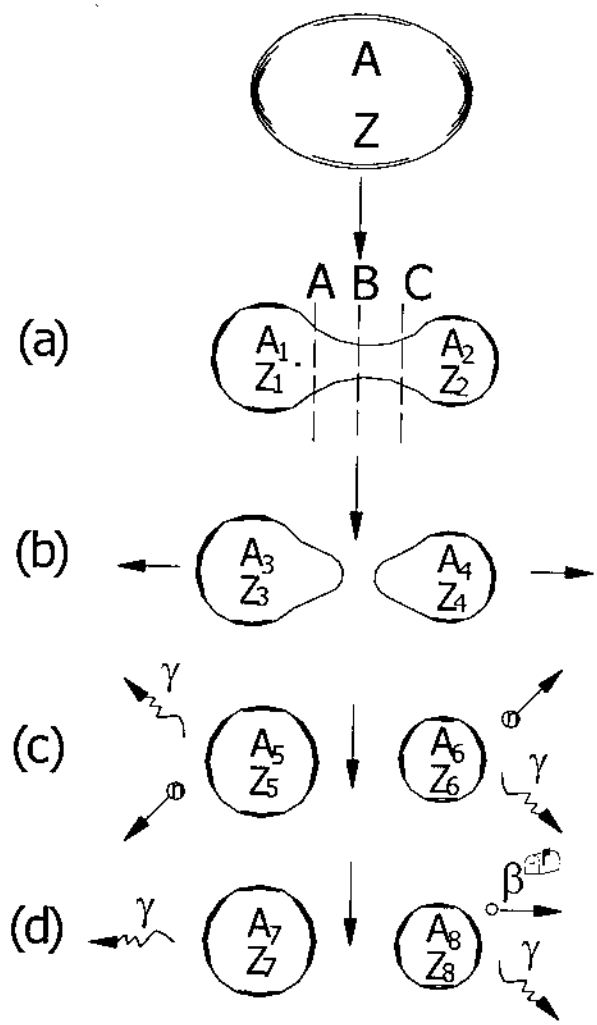
Các hạt nhân (1) và (2) sinh ra khi phân hạch nhìn chung có số khối và số thứ tự khác nhau. Khi phân hạch một số nơtron (ν = 2 đến 4) thoát ra ngay lập tức (nơtron tức thời), một số khác được phát ra sau từ các sản phẩm phân hạch con gọi là các nơtron trễ.

Năng lượng ΔE trong phương trình (2.107) có thể tính được từ khối lượng nuclit mẹ và các sản phẩm phân hạch, dựa vào phương trình Einstein. Người ta thấy rằng với nuclit mẹ có số khối A ≈ 200, ΔE vào khoảng 200 MeV. Sự so sánh khối lượng các nuclit với tổng khối lượng các nucleon cho thấy rằng $\Delta E > 0$ khi số khối A > 100. Điều đó có nghĩa là tất cả các nuclit có số thứ tự từ 46 (Pd) trở lên đều là không bền xét về phương diện tự phân hạch. Trong thực tế các nuclit đó không tự phân hạch là do cản trở động học.

Cũng giống như ở phân rã α, sự tự phân hạch xảy ra nhờ hiệu ứng đường hầm. Các giai đoạn của quá trình tự phân hạch (được minh hoạ trên hình 2.11) bao gồm các giai đoạn sau:

(1) Các hạt nhân dao động giữa các dạng gần với hình cầu và dạng elip. Trong sự biến dạng tiếp theo, gần phía tâm của elip thắt lại làm cho hạt nhân có hình quả tạ, mà ít nhất một đầu có số proton và số nơtron là các số kỳ diệu.

(2) Hạt nhân tách ra thành hai phần. Nếu sự tách đôi xảy ra tại điểm A (trên hình 2.11), hai phần, có khối lượng gần bằng nhau nhưng khác nhau về mức năng lượng kích thích, được hình thành, sự phân hạch gọi là đối xứng. Thường thì sự tách đôi xảy ra ở điểm B, khi ấy hai phần, có khối lượng khác nhau nhưng giống nhau về mức năng lượng kích thích, được hình thành, sự phân hạch gọi là bất đối xứng. Sự tách đôi xảy ra ở điểm C dẫn đến sự tạo thành hai phần khác nhau nhiều, cả về khối lượng lẫn mức năng lượng kích thích. Lực đẩy Coulomb bấy giờ đã trở thành mạnh hơn nhiều so với các lực hạt nhân (chỉ có tác dụng ở khoảng cách ngắn), sẽ đẩy các mảnh ra xa và các sản phẩm phân hạch nhận được một động năng lớn.



Hình 2.11. Sơ đồ các giai đoạn của tự phân hạch.

(3) Các sản phẩm phân hạch ở trạng thái kích thích phát xạ nơtron (nơtron tức thời) và photon (photon tức thời), đôi khi cả các hạt mang điện. Khi đến giai đoạn này, quá trình đã diễn ra khoảng 10^{-15}s.

(4) Các sản phẩm phân hạch tiếp tục biến đổi qua một vài chuyển hoá β^- và phát xạ các photon γ để chuyển thành sản phẩm bền. Trong trường hợp năng lượng kích thích cao, có thể xảy ra sự phát xạ nơtron tiếp theo (nơtron trễ).

CHƯƠNG 3

TRAO ĐỔI ĐỒNG VỊ

3.1. KHÁI NIỆM

3.1.1. Định nghĩa trao đổi đồng vị

Trao đổi đồng vị là sự phân bố lại nguyên tử các đồng vị của một nguyên tố đã cho trong một phân tử, giữa các phân tử hoặc giữa các pha khác nhau, nhưng không dẫn đến những thay đổi khác về thành phần phân tử định tính và định lượng của hệ.

3.1.2. Trao đổi đồng vị đồng thể

Trao đổi đồng vị đồng thể là sự trao đổi đồng vị diễn ra trong một pha duy nhất.

Trao đổi đồng vị đồng thể xảy ra thông qua các quá trình phân ly, kết hợp, trao đổi electron hoặc các quá trình hoá - lý thuận nghịch khác.

Ví dụ về trao đổi đồng vị đồng thể là sự trao đổi ion iođua giữa alkyliođua và kaliiođua diễn ra trong dung dịch rượu:

$$R^{127}I + K^{131}I \rightleftharpoons R^{131}I + K^{127}I.$$

3.1.3. Trao đổi đồng vị dị thể

Trao đổi đồng vị dị thể là sự trao đổi đồng vị diễn ra trong hệ nhiều pha, ở đó có sự di chuyển các đồng vị xuyên qua ranh giới giữa các pha.

Trao đổi đồng vị dị thể cũng diễn ra theo các cơ chế tương tự như trao đổi đồng vị đồng thể.

Trao đổi đồng vị dị thể còn được chia thành hai trường hợp: trao đổi đồng vị giữa các pha trực tiếp tiếp xúc với nhau và trao đổi đồng vị thông qua một pha trung gian.

Ví dụ về trao đổi đồng vị dị thể là sự trao đổi giữa bạc kim loại và các ion của nó trong dung dịch:

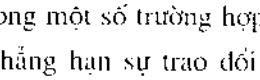
$$^{110}Ag^{+} + {}^{107,109}Ag(\text{rắn}) \rightleftharpoons {}^{107,109}Ag^{+} + {}^{110}Ag(\text{rắn})$$

3.2. CƠ CHẾ CỦA TRAO ĐỔI ĐỒNG VỊ

3.2.1. Trao đổi đồng vị qua các quá trình phân ly

Nếu hai hợp chất hoặc hai pha của một hợp chất bị điện ly hoặc nhiệt phân tạo thành các

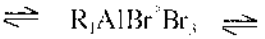
tiểu phân cùng loại (ion, phân tử, gốc hoặc nguyên tử) chứa các đồng vị khác nhau của cùng một nguyên tố thì phản ứng trao đổi đồng vị sẽ xảy ra giữa các hợp chất hoặc các pha đã cho. Khi ấy quá trình trao đổi đồng vị có thể biểu diễn bởi phương trình tổng quát:



$$X + BX^* \rightleftharpoons A + X + B + X^* \rightleftharpoons AX^* + BX.$$

Trong các phương trình phản ứng, đồng vị phóng xạ sẽ được đánh dấu bằng ký hiệu *.

Ví dụ về trao đổi đồng vị đồng thể theo cơ chế điện ly trong dung dịch là phản ứng giữa halogenua kim loại và phức chất chứa phối tử halogen:



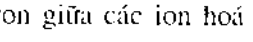
$$K_2[PtBr_6] + KBr^* \rightleftharpoons 2K^+ + [PtBr_5]^- + Br^- + K^+ + Br^{*-} \rightleftharpoons K_2[PtBr_6Br^*] + KBr$$

Phản ứng giữa SO_3 và S^*O_2 diễn ra qua giai đoạn nhiệt phân SO_3:

$$SO_3 + S^*O_2 \rightleftharpoons SO_2 + (1/2)\,O_2 + S^*O_2 \rightleftharpoons SO_2 + S^*O_3.$$

3.2.2. Trao đổi đồng vị qua các giai đoạn kết hợp

Sự trao đổi đồng vị có thể xảy ra khi hai hợp chất chứa các đồng vị của cùng một nguyên tố kết hợp với nhau tạo thành một phức trung gian:



$$AX + BX^* \rightleftharpoons ABXX^* \rightleftharpoons AX^* + BX.$$

Ví dụ về cơ chế này là phản ứng trao đổi giữa nhôm bromua và alkyl bromua:

$$AlBr_3Br^* + RBr \rightleftharpoons RAlBr_3Br^* \rightleftharpoons AlBr_3 + RBr^*.$$

3.2.3. Trao đổi đồng vị qua các quá trình hoá lý thuận nghịch khác

Sự trao đổi đồng vị có thể xảy ra trong mọi quá trình hoá lý thuận nghịch có sự tham gia của các phân tử chứa các đồng vị khác nhau của cùng nguyên tố, chẳng hạn sự chuyển vị nội phân tử, trao đổi đồng vị thuỷ ngân giữa pha hơi và pha lỏng, trao đổi đồng vị cacbon giữa benzen ở thể hơi và thể lỏng. Trong một số trường hợp, sự trao đổi đồng vị đòi hỏi sự tham gia của một hợp chất trung gian. Chẳng hạn sự trao đổi đồng vị bromua giữa hai alkyl bromua không diễn ra trực tiếp mà thông qua chất trung gian là nhôm bromua:

$$R_IBr^* + AlBr_3 \rightleftharpoons R_IAlBr^*Br_3 \rightleftharpoons R_IBr + AlBr_2Br^*$$

$$R_{II}Br + AlBr_2Br^* \rightleftharpoons R_{II}AlBr^*Br_3 \rightleftharpoons R_{II}Br^* + AlBr_3.$$

R_I, R_{II} là các gốc alkyl.

3.2.4. Trao đổi đồng vị nhờ các phản ứng trao đổi electron

Phản ứng trao đổi electron giữa các ion hoá trị khác nhau của các đồng vị của cùng nguyên tố có hiệu quả phân bố lại đồng vị trong các hợp chất giống như một phản ứng trao đổi

đồng vị:

$$FeCl_2 + Fe^{*}Cl_3 \rightleftharpoons Fe^{*}Cl_2 + FeCl_3.$$

Thực ra ở đây chỉ xảy ra quá trình trao đổi electron:

$$Fe^{2+} + Fe^{*3+} \rightleftharpoons Fe^{*2+} + Fe^{3+}.$$

3.3. TRAO ĐỔI ĐỒNG VỊ TRONG CÁC LOẠI HỢP CHẤT KHÁC NHAU

3.3.1. Trao đổi đồng vị trong các hợp chất liên kết ion hai nguyên tố

Những hợp chất loại này dễ dàng trao đổi các nguyên tử đồng vị khi nhiệt phân, điện ly do hoà tan trong dung dịch hay nóng chảy.

3.3.2. Trao đổi đồng vị trong các oxiaxit và các muối của chúng

Các hợp chất loại này dễ dàng trao đổi ion hydro hoặc ion kim loại liên kết với gốc axit. Nguyên tử oxi trong gốc axit cũng có thể được trao đổi. Ở những hợp chất khác nhau tốc độ trao đổi các nguyên tử nói trên cũng khác nhau. Các nguyên tử á kim đóng vai trò trung tâm trong gốc axit khó bị trao đổi.

3.3.3. Trao đổi đồng vị trong các phức chất

Các ion ở cầu ngoại dễ bị trao đổi. Các phối tử ở cầu nội bị trao đổi với tốc độ chậm và phụ thuộc vào hằng số không bền của phức chất. Các ion trung tâm về nguyên tắc không bị trao đổi. Tuy nhiên, khi độ bền phức thấp cũng có thể xảy ra sự trao đổi cả ion trung tâm.

3.3.4. Trao đổi đồng vị trong các bazơ

Các bazơ có thể trao đổi cả ion kim loại, nhóm hydroxyl và nguyên tử hydro.

3.3.5. Trao đổi đồng vị trong các hợp chất hữu cơ

Các nguyên tử halogen trong các dẫn xuất halogen của hợp chất hữu cơ có thể trao đổi được với các nguyên tử halogen tự do hoặc với với ion halogenua trong dung dịch. Trong các điều kiện thông thường, các nguyên tử oxi, nitơ, lưu huỳnh liên kết với cacbon không tham gia phản ứng trao đổi đồng vị. Tuy nhiên các nguyên tử oxi trong nhóm hydroxyl của rượu lại trao đổi được. Ở các nhiệt độ cao, các liên kết C-S hoặc S-S bị yếu đi, khi ấy các nguyên tử lưu huỳnh có thể tham gia trao đổi đồng vị.

Các nguyên tử hydro nằm trong các nhóm NH, SH, OH... có thể bị trao đổi, khi hợp chất dựa vào phản ứng trao đổi có một cặp electron tự do:

$$H^{*+} + :\underset{\underset{R}{|}}{\ddot{Cl}}:H \rightarrow H^{*}:\underset{\underset{R}{|}}{\ddot{Cl}}: + H^{+}$$

$$H^{*+} + :\underset{\underset{R}{|}}{\ddot{O}}:H \rightarrow H^{*}:\underset{\underset{R}{|}}{\ddot{O}}: + H^{+}$$

$$H^{*+} + :\underset{\underset{R}{|}}{\ddot{N}}:H \rightarrow H^{*}:\underset{\underset{R}{|}}{\ddot{N}}: + H^{+}$$

Người ta cho rằng các phản ứng trao đổi trên có thể diễn ra qua việc hình thành các phức trung gian hoạt động theo sơ đồ sau:

$$H\ddot{X} + H\ Y \rightarrow \underset{\underset{H^{+}.....Y}{|}}{X.....H} \rightarrow H^{+}\ddot{X} + HY$$

Trong môi trường axit mạnh hoặc kiềm mạnh, hydro trong liên kết C-H cũng có thể tham gia trao đổi đồng vị, mặc dù ở đây không có cặp electron tự do:

$$RH + OH^{-} \rightleftharpoons R^{-} + H\ OH \rightleftharpoons RH^{*} + OH^{-} \text{ (môi trường kiềm)}$$

$$RH + H^{+} \rightleftharpoons RHH^{+} \rightleftharpoons RH^{*} + H^{+} \text{ (môi trường axit).}$$

Sự trao đổi hydro trong liên kết C-H vì thế phụ thuộc vào độ bazơ hoặc axit của môi trường, ngoài ra còn phụ thuộc vào độ dài mạch cacbon cũng như vào các tương tác σ-π có tác dụng làm yếu liên kết C-H.

Các nguyên tử C trong liên kết C-C chỉ bị trao đổi khi xảy ra các phản ứng hoá học thuận nghịch có kèm theo sự thay đổi cấu trúc phân tử.

3.4. NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ĐỒNG VỊ

3.4.1. Hằng số cân bằng trao đổi đồng vị

Cũng giống như mọi quá trình hoá học khác, đại lượng nhiệt động quan trọng nhất của phản ứng trao đổi đồng vị là hằng số cân bằng.

Xét một phản ứng trao đổi đồng vị diễn theo phương trình sau:

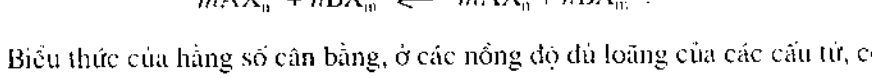
$$AX^{*} + BX \rightleftharpoons AX + BX^{*}. \qquad (3.1)$$

Khi nồng độ các chất tham gia phản ứng đủ nhỏ để có thể thay hoạt độ các chất trong hệ bằng nồng độ, biểu thức của hằng số cân bằng của phản ứng (3.1) có dạng:

$$K = \frac{[AX][BX^{*}]}{[AX^{*}][BX]} \qquad (3.2)$$

trong đó [AX] và [BX] là nồng độ các hợp chất tương ứng tại cân bằng hoá học.

Trong trường hợp tổng quát phản ứng trao đổi đồng vị có thể biểu diễn bằng phương trình:



$$mAX_n^* + nBX_m \rightleftharpoons mAX_n + nBX_m^* \quad (3.3)$$

Biểu thức của hằng số cân bằng, ở các nồng độ đủ loãng của các cấu tử, có thể viết:

$$K = \frac{[AX_n]^m[BX_m^*]^n}{[AX_n^*]^m[BX_m]^n} \quad (3.4)$$

Hệ số trao đổi α được định nghĩa là tỷ số:

$$\alpha = \frac{[BX_m^*]}{[BX_m]} : \frac{[AX_n^*]}{[AX_n]} \quad (3.5)$$

Từ (3.4) và (3.5) rút ra rằng, trong trường hợp chung $K \neq \alpha$. Nhưng khi $m = n = 1$, tức là trong trường hợp phản ứng (3.1), thì K và α bằng nhau. Trong kỹ thuật trao đổi đồng vị, hệ số trao đổi α thường được sử dụng để tính toán số bậc phân chia đồng vị cần thực hiện.

3.4.2. Giá trị của hằng số cân bằng trao đổi đồng vị và ảnh hưởng của nhiệt độ lên hằng số cân bằng trao đổi đồng vị

3.4.2.1. Khi hiệu ứng đồng vị có thể bỏ qua

Trong giáo trình Hóa lý chúng ta đã biết rằng, trong điều kiện áp suất không đổi, sự phụ thuộc của hằng số cân bằng của phản ứng K vào nhiệt độ T được biểu diễn bởi phương trình Van't Hoff:

$$(\partial \ln K/\partial T)_p = Q_p/RT^2 \quad (3.6)$$

trong đó Q_p là hiệu ứng nhiệt của phản ứng, R là hằng số khí.

Giá trị Q_p ở nhiệt độ bất kỳ được tính bằng phương trình Kirchoff:

$$Q_p = Q_p^0 - \int_0^t \left(\sum c_1 - \sum c_2\right) dT \quad (3.7)$$

với Q_p^0 là hiệu ứng nhiệt đẳng áp của phản ứng ở độ không tuyệt đối, Σc_1 và Σc_2 lần lượt là tổng nhiệt dung phân tử gam của các chất đầu và các chất cuối.

Nhìn chung tính chất hoá học của các đồng vị của cùng một nguyên tố là tương tự như nhau, ngay cả các đặc trưng hoá lý liên quan với phân tử lượng thường cũng thay đổi không nhiều khi thay thế một đồng vị phóng xạ vào một phân tử, vì sự thay thế như vậy thường cũng không làm cho phân tử lượng thay đổi đáng kể. Vì thế, trong nhiều phản ứng trao đổi đồng vị có thể chấp nhận biến thiên nhiệt dung đẳng áp của phản ứng trao đổi đồng vị là bằng 0 và thu được

sự gần đúng:

$$Q_p = Q_p^0. \quad (3.8)$$

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở độ không tuyệt đối bằng biến thiên năng lượng điểm không, liên quan với sự thay đổi tần số dao động không khi trao đổi đồng vị. Khi chấp nhận rằng các phân tử trước và sau trao đổi đồng vị có tần số dao động không không thay đổi, ta có sự gần đúng:

$$Q_p = Q_p^0 = 0 \quad .(3.9)$$

Rút ra:

$$(\partial \ln K/\partial T)_p = 0 \quad (3.10)$$

nghĩa là hằng số cân bằng của phản ứng trao đổi đồng vị không thay đổi theo nhiệt độ.

Vì hiệu ứng nhiệt của phản ứng thuận nghịch bằng hiệu giữa năng lượng hoạt động hoá của phản ứng thuận (E_1) và phản ứng nghịch (E_2), từ điều kiện $Q_p = 0$ rút ra:

$$Q_p = E_1 - E_2 = 0 \text{ hay } E_1 = E_2 \quad (3.11).$$

Khi tính đến mối quan hệ giữa năng lượng hoạt động hoá và các hằng số tốc độ của các phản ứng thuận và nghịch:

$$k_1 = P_1.\, e^{-E1/RT} \text{ và } k_2 = P_2.\, e^{-E2/RT} \quad (3.12)$$

và chấp nhận các thừa số trước hàm mũ là bằng nhau, ta có:

$$k_1 = k_2 \quad (3.13)$$

và

$$K = k_1/k_2 = 1. \quad (3.14)$$

Như đã nói ở trên, đối với các phản ứng biểu diễn bằng phương trình (3.1), ở đó xảy ra sự trao đổi chỉ một nguyên tử, thì hệ số trao đổi α bằng với hằng số cân bằng, ta có thêm:

$$\alpha = K = 1. \quad (3.15)$$

Tóm lại, khi bỏ qua hiệu ứng đồng vị, hằng số cân bằng K có giá trị bằng đơn vị, và không thay đổi theo nhiệt độ. Từ bảng 3.1 có thể thấy rằng hằng số cân bằng của nhiều phản ứng trao đổi đồng vị có giá trị khá gần với 1.

3.4.2.2. Hiệu ứng đồng vị và ảnh hưởng của nó lên hằng số cân bằng của phản ứng trao đổi đồng vị

Các giả thiết trình bày ở trên chỉ là gần đúng. Các đồng vị có nguyên tử lượng khác nhau, có tính chất hoá học tương tự nhau nhưng không hoàn toàn giống nhau.

Những sự khác nhau trong tính chất của các đồng vị chỉ liên quan đến sự khác nhau về nguyên tử lượng được gọi là hiệu ứng đồng vị.

Dễ dàng suy ra rằng, khi đi từ đồng vị này sang đồng vị khác mà sự thay đổi nguyên tử lượng là đáng kể được so với bản thân nguyên tử lượng, thì hiệu ứng đồng vị sẽ trở nên khá quan trọng. Một ví dụ điển hình là phản ứng trao đổi đồng vị:

$$HD(k) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2(k) + HDO(l). \quad (3.16)$$

Hằng số cân bằng của phản ứng này ở 80°C gần bằng 3, nghĩa là khác xa so với 1. Những phản ứng như vậy có tầm quan trọng to lớn trong kỹ thuật phân chia đồng vị.

Việc xác định bằng thực nghiệm hằng số cân bằng của phản ứng trao đổi đồng vị thường khó khăn và công phu, nhưng chúng có thể tính được bằng nhiệt động học thống kê. Chi tiết về tính toán lý thuyết hằng số cân bằng có thể tìm thấy trong các giáo trình Nhiệt động học hoặc Nhiệt động học thống kê, ở đây chúng tôi chỉ nhắc lại một cách sơ lược.

Ta trở lại với phản ứng trao đổi đồng vị (3.1). Trong Nhiệt động học thống kê, hằng số cân bằng có thể được tính qua tổng trạng thái nhờ biểu thức:

$$K = \frac{Q(AX^*).Q(BX)}{Q(AY).Q(BY^*)} \quad (3.17)$$

trong đó $Q(AX^*)$, $Q(BX)$, $Q(AX)$, $Q(BX^*)$ lần lượt là tổng trạng thái của AX^*, BX, AX, BX^* và được tính như sau:

$$Q = \sum g_i . e^{-E_i/k_BT} = Q_t.Q_q.Q_{dd}.Q_{el}.Q_{sp} \quad (3.18)$$

với:

g_i là trọng lượng thống kê của trạng thái có mức năng lượng E_i, nó cho biết số các khả năng tổ hợp các số lượng tử ứng với một mức năng lượng E_i đã cho;

e^{-E_i/k_BT} là thừa số Boltzmann với k_B là hằng số Boltzmann;

Q_t là tổng trạng thái ứng với chuyển động tịnh tiến của phân tử;

Q_q là tổng trạng thái ứng với chuyển động quay của phân tử;

Q_{dd} là tổng trạng thái ứng với chuyển động dao động của các nguyên tử trong phân tử;

Q_{el} là tổng trạng thái ứng với các trạng thái electron của phân tử;

Q_{sp} là tổng trạng thái ứng với các trạng thái spin của các nguyên tử trong phân tử.

Giá trị của các tổng trạng thái có thể tìm được từ các dữ kiện quang phổ, cũng thường được cho sẵn, nhất là đối với các phân tử có phân tử lượng không lớn.

Khi hai phân tử chỉ khác nhau ở chỗ chứa các đồng vị khác nhau của cùng nguyên tố, tổng trạng thái của chúng chứa các thừa số Q_t, Q_{el} , Q_{sp} giống nhau, chỉ khác nhau ở tổng quay Q_q và tổng dao động Q_{dd}. Vì thế tỷ số giữa tổng trạng thái của các phân tử có đồng vị phóng xạ (Q^*)và không phóng xạ (Q) sẽ có dạng khá đơn giản đối với phân tử 2 nguyên tử. Trong trường hợp các phân tử chứa nhiều nguyên tử sắp xếp không thẳng hàng, chẳng hạn phân tử chứa n nguyên tử, số bậc tự do dao động là $3n$ - 6, phương trình tính tỷ số Q^*/Q trở nên khá phức tạp. Thêm vào đó, các giá trị mômen quán tính I_x, I_y, I_z và các dữ kiện quang phổ của các phân tử nhiều nguyên tử thường ít có trong các tài liệu. Tuy nhiên sự thay thế dựa vào quy tắc Teller và Redlich cùng với một số thủ thuật tính toán cũng cho phép đưa ra một phương trình không quá phức tạp dùng cho tính toán tỷ số Q^*/Q và từ đó tính được hằng số cân bằng trao đổi đồng vị. Bảng 3.1 trình bày các kết quả tính toán hằng số cân bằng của một số phản ứng trao đổi đồng vị cùng với một số số liệu thực nghiệm. Có thể thấy rằng các tính toán là rất phù hợp với thực nghiệm.

Bảng 3.1. Hằng số cân bằng ở 25°C của một số phản ứng trao đổi đồng vị.

Phản ứng	Hằng số cân bằng
$^1H_2 + {}^1H_2 \rightleftharpoons 2\,{}^1H^2H$	3,28
$^1H\,{}^3H + {}^1H_2O \rightleftharpoons 2\,{}^1H^3HO + {}^1H_2$	6,26
$^1H_2 + {}^2HCl \rightleftharpoons {}^1HCl + {}^1H^2H$	1,45
$^{12}CO_3^{2-}(aq) + {}^{13}CO_2(khí) \rightleftharpoons {}^{13}CO_3^{2-}(aq) + {}^{13}CO_2(khí)$	1,017
$^{15}NH_3\,(khí) + {}^{14}NH_4^+\,(aq) \rightleftharpoons {}^{14}NH_3\,(khí) + {}^{15}NH_4^+\,(aq)$	1,034
$^{35}SO_2(khí) + H^{32}SO_3^-(aq) \rightleftharpoons {}^{32}SO_2(khí) + H^{35}SO_3^-(aq)$	1,034
$\frac{1}{2}\,{}^{35}Cl_2 + H^{37}Cl \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,{}^{37}Cl_2 + H^{35}Cl$	1,003
$\frac{1}{2}\,{}^{79}Br_2 + H^{81}Br \rightleftharpoons \frac{1}{2}\,{}^{81}Br_2 + H^{79}Br$	1,0004

Từ bảng 3,1 dễ thấy rằng, trừ những phản ứng có sự trao đổi các đồng vị của hydro, hầu hết các phản ứng trao đổi đồng vị khác có hằng số cân bằng rất gần với 1. *Vì thế, trong các nghiên cứu hoá học thông thường, hằng số cân bằng trao đổi đồng vị thường được chấp nhận bằng 1, khi không có sự trao đổi các đồng vị của hydro.*

3.5. ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ĐỒNG VỊ ĐỒNG THỂ

3.5.1. Động học của phản ứng trao đổi đồng vị đồng thể

3.5.1.1. Phản ứng trao đổi một nguyên tử đồng vị

Nếu phản ứng trao đổi đồng vị (3.1) diễn ra trong hệ đồng thể, tốc độ tích luỹ hợp chất BX^* được mô tả bằng phương trình động học:

$$d[BX^*]/dt = k_1[AX^*][BX] - k_2[AX][BX^*] \quad (3.19)$$

trong đó k_1 là hằng số tốc độ của phản ứng thuận (tạo thành BX^*), k_2 là hằng số tốc độ của phản ứng nghịch (làm mất BX^*).

Vì tổng nồng độ các hợp chất chứa A và B trong hệ là không thay đổi, ta đặt:

$$[AX] + [AX^*] = a \quad (3.20)$$

$$[BX] + [BX^*] = b \quad (3.21)$$

Và để tiện trình bày ta đặt một biến số phụ được định nghĩa như sau:

$$[AX^*]/a = S_A \text{ hay } a.S_A = [AX^*] \quad (3.22)$$

$$[BX^*]/b = S_B \text{ hay } b.S_B = [BX^*] \text{ ,} \quad (3.23)$$

Chấp nhận hằng số cân bằng trao đổi đồng vị bằng 1, tức là:

$$k_1 = k_2 = k' \quad (3.24)$$

có thể viết lại (3.19) ở dạng:

$$\frac{d[BX^*]}{dt} = k.a.b\left\{\frac{[AX^*][BX]-[AX][BX^*]}{a.b}\right\} \quad (3.25)$$

Vì a, b không thay đổi trong suốt quá trình phản ứng, có thể đặt:

$$k'a.b = k \quad (3.26)$$

và xem k như hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng.

Từ (3.22) và (3.23) rút ra:

$$a.b = [AX^*][BX^*]/ S_A S_B, \quad (3.27)$$

Thay (3.27) vào (3.25) ta có:

$$\frac{b.dS_B}{dt} = kS_A S_B\left\{\frac{[AX^*][BX]-[AX][BX^*]}{[AX^*][BX^*]}\right\} = k(S_A - S_B)$$

hay:

$$\frac{dS_B}{dt} = \frac{k}{b}(S_A - S_B) \tag{3.29}$$

Nếu khi bắt đầu phản ứng, X^* chỉ có mặt trong AX^*, ta có phương trình:

$$a.S_{A0} = b.S_B + a.S_A = b.S_{B\infty} + a.S_{A\infty} \tag{3.29}$$

trong đó các ký hiệu 0 và ∞ chỉ thời điểm khởi đầu và đạt đến cân bằng của phản ứng.

Từ (3.29) dễ dàng rút ra:

$$S_A = S_{A\infty} + b(S_{B\infty} - S_B)/a, \tag{3.30}$$

Vì hằng số cân bằng của phản ứng trao đổi đồng vị bằng 1 nên:

$$[BX^*]_\infty / [BX]_\infty = [AX^*]_\infty / [AX]_\infty \tag{3.31}$$

suy ra:

$$[BX^*]_\infty / a = [AX^*]_\infty / a$$

hay:

$$S_{A\infty} = S_{B\infty} = a/(a + b) \tag{3.32}$$

Thay (3.32) vào (3.30) rồi đưa biểu thức thu được vào (3.28) ta có:

$$\frac{dS_B}{dt} = \frac{k(a+b)}{a.b}(S_{B\infty} - S_B) \tag{3.33}$$

Phân ly biến số phương trình (3.33) ta được phương trình vi phân:

$$-\frac{d(S_{B\infty} - S_B)}{S_{B\infty} - S_B} = \frac{k(a+b)}{a.b}dt \tag{3.34}$$

Sự tích phân phương trình (3.34) với điều kiện đầu $S_B = 0$ khi $t = 0$ cho ta:

$$k.t = -\frac{a.b}{a+b}\ln(1 - F)$$

với

$$F = S_B / S_{B\infty}, \tag{3.36}$$

F được gọi là mức trao đổi.

Từ (3.35) rút ra:

$$F = \frac{S_B}{S_{B\infty}} = 1 - e^{-\frac{a+b}{ab}kt} \tag{3.37}$$

và

$$S_B = \frac{a}{a+b}\left(1 - e^{-\frac{a+b}{ab}kt}\right) \qquad (3.38) \qquad (3.38)$$

Còn đối với S_A ta có biểu thức:

$$S_A = 1 - \frac{b}{a+b}\left(1 - e^{-\frac{a+b}{ab}kt}\right) \qquad (3.39)$$

Phương trình (3.35) mô tả sự phụ thuộc tuyến tính của ln(1 - F) vào thời gian t *với hệ số góc càng lớn khi tổng* a + *b càng lớn.*

Nhìn vào các phương trình (3.35), (3.38) và (3.39) dễ nhận thấy rằng, các quy luật động học của trao đổi đồng vị biểu diễn bởi phương trình phản ứng (3.1) chính là quy luật động học của các phản ứng thuận nghịch bậc 2-2 trong trường hợp đặc biệt hằng số cân bằng $K = 1$. Tuy nhiên ở đây, thay cho nồng độ các chất phản ứng, người ta sử dụng một đại lượng đặc biệt không có thứ nguyên là mức trao đổi, mà về thực chất là tỷ số giữa phần mol chất cần đánh dấu đã được trao đổi ở thời điểm t với phần mol có thể được trao đổi khi đạt đến cân bằng.

3.5.1.2. Phản ứng trao đổi nhiều nguyên tử đồng vị

Khi có nhiều nguyên tử trong các phân tử có thể bị trao đổi, phản ứng trao đổi đồng vị được biểu diễn bởi phương trình:

$$mAX_n^* + nBX_m \rightleftharpoons mAX_n + nBX_m^* \ .$$

Tốc độ của phản ứng thuận w_1 và của phản ứng nghịch w_2 liên hệ với nồng độ các chất phản ứng bởi các phương trình:

$$w_1 = k(C_{AX^*n})^m.(C_{BXm})^n \qquad (3.40)$$

$$w_2 = k(C_{AXn})^m.(C_{BX^*m})^n, \qquad (3.41)$$

trong đó : m là bậc phản ứng theo AX_n^* và AX_n;

n là bậc phản ứng theo AX_n^* và AX_n;

$m + n$ là bậc toàn phần của phản ứng;

C ký hiệu nồng độ của các chất tham gia và tạo thành sau phản ứng.

Việc xác định bậc của phản ứng được tiến hành bằng các phương pháp thông thường của động hoá học. Người ta xác định bậc phản ứng theo từng chất phản ứng, bằng cách dùng lượng dủ dư của chất kia, sao cho nồng độ của chất này thực tế không thay đổi trong quá trình phản ứng.

Chẳng hạn khi chọn $C_{BXm} >> C_{AX^*n}$ và lấy logarit hai vế ta có:

$$\lg w = \lg k' + m \lg C_{AX^*n} \quad (3.42)$$

với $k' = k_s(C_{BXm})^n$.

Bằng thực nghiệm có thể xây dựng đường thẳng $\lg w = f(\lg C_{AX^*n})$, hệ số góc của đường thẳng này cho biết giá trị m, tức là bậc phản ứng theo AX_n^*. Một cách tương tự có thể tìm được n.

Các phương pháp xác định bậc phản ứng khác như phương pháp tốc độ đầu, phương pháp thời gian trao đổi một nửa ($t_{1/2}$), đều có thể sử dụng để xác định bậc phản ứng.

Điều cần lưu ý khi xác định bậc phản ứng trao đổi đồng vị bằng thực nghiệm là các quá trình trao đổi đồng vị là thuận nghịch, vì thế các sản phẩm của phản ứng cần được tách ra khỏi môi trường để ngăn cản phản ứng nghịch.

3.5.1.3. Năng lượng hoạt động hoá của phản ứng trao đổi đồng vị

Cũng giống như trong động hoá học của các phản ứng hoá học khác, năng lượng hoạt động hoá của phản ứng trao đổi đồng vị liên hệ với hằng số tốc độ của phản ứng bởi phương trình Arrhenius:

$$k = P.e^{-E/RT} \quad (3.43).$$

ở đó P là một hằng số không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Lấy logarit 2 vế (3.43) ta thu được sự phụ thuộc tuyến tính của $\ln k$ vào $1/T$:

$$\ln k = \ln P - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.44)$$

Xây dựng bằng thực nghiệm đường thẳng $\ln k = f(1/T)$, hệ số góc của đường thẳng này chính là E/R.

3.6. ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG TRAO ĐỔI ĐỒNG VỊ DỊ THỂ

Khi các chất tham gia phản ứng trao đổi đồng vị nằm ở hai pha khác nhau, sự trao đổi đồng vị bao gồm các giai đoạn khuếch tán các chất trong hai pha và giai đoạn trao đổi đồng vị tại ranh giới phân chia, Giai đoạn có tốc độ nhỏ nhất sẽ quyết định các đặc trưng động học của toàn bộ quá trình.

Khi giai đoạn trao đổi đồng vị có tốc độ nhỏ so với tốc độ các giai đoạn khuếch tán, phản ứng tuân theo các quy luật động học của phản ứng trao đổi đồng vị đồng thể. Tuy nhiên, vì các chất tham gia trao đổi nằm ở các pha khác nhau nên biểu thức tính toán sự thay đổi nồng độ theo thời gian khác ít nhiều với các quá trình đồng thể. Trong phần Hoá phóng xạ ứng dụng những vấn đề này sẽ được đề cập một cách kỹ lưỡng.

CHƯƠNG 4

PHÂN BỐ VI LƯỢNG ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ GIỮA HAI PHA

4.1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM

4.1.1. Cộng kết

Quá trình kéo theo một vi cấu tử từ dung dịch vào pha rắn khi kết tủa lượng lớn một cấu tử khác (chất mang) gọi được là sự cộng kết.

Khi cộng kết, nồng độ vi cấu tử trong dung dịch nhỏ hơn độ tan của nó ở cùng điều kiện môi trường.

Chất mang có chứa ion một đồng vị của vi cấu tử gọi là *chất mang đồng vị.*

Trường hợp ngược lại được gọi là *chất mang không đồng vị.*

4.1.2. Đồng kết tinh và hấp phụ

Người ta chia cộng kết thành hai trường hợp: đồng kết tinh và hấp phụ.

Sự cộng kết ở đó vi cấu tử phân bố trong toàn thể tích của kết tủa và tham gia vào sự hình thành mạng tinh thể của chất mang được gọi là đồng kết tinh.

Sự cộng kết ở đó vi cấu tử chỉ phân bố trên bề mặt của kết tủa chất mang được gọi là cộng kết do hấp phụ.

4.1.3. Đồng hình

4.1.3.1. Khái niệm

Năm 1813 Eilhardt Mitscherlich đã đưa ra khái niệm sau đây:

Sự đồng hình là hiện tượng các hợp chất giống nhau về phương diện hoá học, chứa những nguyên tố tương tự như nhau về tính chất, kết tinh ở cùng một dạng tinh thể hoặc ở những dạng tinh thể giống nhau, vì thế có khả năng đồng kết tinh và tạo thành các dung dịch rắn (tinh thể hỗn hợp) có thành phần thay đổi.

Một ví dụ về tính đồng hình là tinh thể các muối cacbonat của kẽm, magie, sắt II, mangan, cađmi và canxi đều có dạng thoi với các góc α khác nhau rất ít (103°28', 103°21', 103°04', 102°50', 102°30', 101°55').

Hiện tượng đồng hình có tầm quan trọng đặc biệt đối với sự cộng kết các vi lượng hợp chất phóng xạ từ dung dịch.

Tuy nhiên, việc dự đoán những chất nào đồng hình với nhau không phải là dễ dàng, vì không phải tất cả các hợp chất có cấu trúc tinh thể giống nhau đều tạo thành tinh thể hỗn hợp. Các tác giả khác nhau đưa ra những tiêu chuẩn khác nhau về tính đồng hình.

Trong các công trình của mình, Mitscherlich cho rằng để tạo thành tinh thể hỗn hợp cần có không chỉ sự giống nhau về dạng tinh thể của hai chất, mà cả sự giống nhau về dạng cấu trúc phân tử, về trạng thái oxi hoá trong các đơn vị cấu thành phân tử, và trong nhiều trường hợp cả sự giống nhau về tính chất hoá học của các nguyên tố tạo thành hợp chất. Mitscherlich cũng phát hiện cả hiện tượng *đồng lưỡng hình* (isodimorphism), ở đó các hợp chất giống nhau về phương diện hoá học, có cấu trúc tinh thể khác nhau nhưng cũng tạo thành các tinh thể hỗn hợp. Chẳng hạn, trên 8,6°C mangan sunfat kết tinh ở dạng tam tà với 5 phân tử nước, dưới 8,6°C ở dạng đơn tà với 7 phân tử nước. Ở dưới 56,6°C, sắt sunfat kết tinh trong hệ đơn tà với 7 phân tử nước. Ở 0°C mangan và sắt sunfat hình thành một dãy liên tục các tinh thể hỗn hợp muối heptahydrat. Nhưng ngay ở 20°C, khi có dư sắt sunfat trong dung dịch sẽ hình thành dung dịch rắn các heptahydrat trong hệ đơn tà, còn nếu dư mangan sunfat lại là dung dịch rắn của các pentahydrat hệ tam tà. Như thế, có thể tồn tại hai loại dung dịch rắn, mà trong trường hợp thứ nhất mangan sunfat sẽ kết tinh ở dạng tinh thể không đặc trưng cho nó ở điều kiện nhiệt độ đã cho, còn trường hợp thứ hai sắt sẽ đi vào tinh thể hệ tam tà, mà nếu kết tinh riêng rẽ nó sẽ ở dạng đơn tà.

Các nghiên cứu về sau của H. G. Grimm (1924) và V. Goldschmidt (1927) trên cơ sở phương pháp nhiễu xạ Röntgen đã đưa ra nhiều tiêu chuẩn bổ sung cho tính đồng hình. Các tác giả này cho rằng khả năng tạo thành tinh thể hỗn hợp phụ thuộc vào mức độ giống nhau trong cấu trúc tinh thể của các hợp chất, tức là vào số nguyên tử trong phân tử, vào mức độ giống nhau của các ion tạo thành mạng tinh thể (hoá trị, bán kính ion), vào bản chất và độ phân cực của các liên kết.

4.1.3.2. Các dạng tinh thể hỗn hợp

Ngày nay người ta phân biệt 5 dạng tinh thể hỗn hợp.

1) Dạng đồng hình thay thế. Trong trường hợp này một ion trong nút mạng tinh thể của một chất được thay thế bởi một ion của một chất khác. Để tạo thành dạng đồng hình này kích thước của các nguyên tử thay thế cho nhau và các tính chất phân cực của các ion cần phải giống nhau, tính đối xứng của các ô mạng phải đồng nhất, chẳng hạn tinh thể hỗn hợp KCl-RbCl. Khi các điều kiện trên được thoả mãn có thể xảy ra sự đồng lưỡng hình.

2) Dạng đồng hình khe hở. Ở đây các nguyên tử của cấu tử thứ hai chiếm lấy các khe hở trong mạng tinh thể của cấu tử thứ nhất. Điều kiện hình thành đồng hình khe hở là kích thước

nguyên tử thay thế phải nhỏ hơn kích thước nguyên tử của mạng chủ. Một ví dụ về đồng hình khe hở là hiện tượng các nguyên tử cacbon nằm vào các khe hở trong tinh thể kim loại sắt hoặc titan.

3) Đồng hình làm đầy không gian. Trong trường hợp thứ ba này, các nguyên tử của cấu tử thứ nhất (mạng chủ) bị thay thế bởi các nguyên tử của cấu tử thứ hai và các nguyên tử của cấu tử thứ hai lấp đầy các khoảng trống giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể của cấu tử thứ nhất. Ví dụ điển hình là sự tạo thành tinh thể hỗn hợp của CaF_2 và YF_3. Trong mạng tinh thể của CaF_2, *n* nguyên tử Ca tạo thành cụm hình cầu, giữa *n* nguyên tử Ca này hình thành n không gian trống hình bát diện và 2*n* không gian trống hình tứ diện. Hai nguyên tử flo của CaF_2 chỉ lấp đầy các khoang trống tứ diện. Khi CaF_2 tạo thành tinh thể hỗn hợp với YF_3, các nguyên tử ytri với đường kính 0,97Å thay thế các nguyên tử Ca có đường kính 1,04Å trong mạng tinh thể CaF_2, còn nguyên tử flo thứ ba của YF_3 sẽ chiếm khoảng trống bát diện trong mạng tinh thể.

4) Dạng đồng hình Grimm. Tinh thể hỗn hợp loại này tạo thành giữa các hợp chất khác nhau một cách đáng kể nhưng vẫn thoả mãn các quy tắc Grimm - Goldschmidt, ví dụ điển hình là tinh thể hỗn hợp $Ba(Sr, Pb)SO_4.K(NH_4, Na)MnO_4$. Sự hình thành dạng tinh thể hỗn hợp Grimm về thực chất là sự xuất hiện những cụm tinh thể của một chất này trong tinh thể chất khác, với mức độ hỗn hợp (hàm lượng vi cấu tử trong chất chủ) thấp. Khi nồng độ vi cấu tử trong dung dịch thấp hơn một giới hạn nào đó sẽ không tạo thành tinh thể hỗn hợp.

5) Tinh thể hỗn hợp dị thường được tạo thành giữa các chất không thoả mãn các quy tắc Grimm - Goldschmidt về tính đồng hình, như tinh thể hỗn hợp của amoni và sắt clorua, rađi và lantan florua và nhiều trường hợp khác. Mức hỗn hợp của các tinh thể có thể đi từ giới hạn thấp như ở đồng hình Grimm đến mức trung bình như trường hợp hấp phụ trong (xem mục 5.7). Người ta cũng thấy cả tinh thể hỗn hợp dị thường với mức hỗn hợp không giới hạn, chẳng hạn sự đồng kết tinh $MnCl_2$ và NH_4Cl và cho rằng đã xảy ra sự tạo phức $2MnCl_2.NH_4Cl.2H_2O$, mà mạng tinh thể của nó giống với NH_4Cl.

4.1.3.3. Định luật Hahn

Khi nghiên cứu sự đồng kết tinh các vi lượng nguyên tố phóng xạ từ dung dịch, Hahn đưa ra định luật sau:

Một nguyên tố phóng xạ hoặc một nguyên tố hoá học bất kỳ nào tồn tại trong dung dịch ở dạng vết (tức là có nồng độ vi lượng) có thể được chuyển từ dung dịch vào pha rắn của các tinh thể chỉ trong trường hợp nó có thể đóng vai trò một yếu tố cấu trúc trong mạng tinh thể của cấu tử đa lượng, tức là cấu tử vi lượng có thể kết hợp với anion của pha rắn tạo thành hợp chất đồng hình với hợp chất của cấu tử đa lượng.

4.2. CÁC QUY LUẬT CỦA CỘNG KẾT CÁC VI LƯỢNG PHÓNG XẠ

4.2.1. Tiêu chuẩn phân biệt đồng kết tinh với cộng kết do hấp phụ

Khi nghiên cứu hiện tượng cộng kết, Hahn (1926) đã phân biệt sự cộng kết thực (đồng kết tinh) và cộng kết do hấp phụ bằng các tiêu chuẩn sau đây:

- Trong đồng kết tinh hệ số phân bố của vi cấu tử, tức là tỷ số nồng độ của vi cấu tử trong pha rắn và dung dịch là hằng số không phụ thuộc vào tỷ số khối lượng của các cấu tử trong pha rắn, trong khi hệ số phân bố trong cộng kết do hấp phụ thay đổi;

- Cân bằng giữa dung dịch và kết tủa được xác lập nhanh chóng trong cộng kết do hấp phụ, còn trong đồng kết tinh thì chậm hơn;

- Cộng kết do hấp phụ chịu ảnh hưởng của diện tích bề mặt kết tủa còn đồng kết tinh thì không.

Những tiêu chuẩn của Hahn là rất hữu ích nhưng cũng không luôn cho phép phân biệt được cộng kết do hấp phụ và đồng kết tinh.

4.2.2. Định luật Khlopin

Năm 1924 Khlopin đã đưa ra định luật về phân bố cấu tử vi lượng giữa dung dịch và pha rắn khi xảy ra đồng kết tinh, mà về thực chất cũng là nội dung của các tiêu chuẩn phân biệt đồng kết tinh với cộng kết hấp phụ mà Hahn đã tổng kết:

Khi hai chất là đồng hình hoặc đồng lưỡng hình và nồng độ của một trong hai chất đó trong dung dịch là nhỏ, ở nhiệt độ và áp suất nhất định, sự phân bố cấu tử vi lượng giữa pha rắn và dung dịch là không đổi, không phụ thuộc vào tỷ lệ khối lượng của hai pha.

Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm, Khlopin đã đưa ra phương trình mô tả định luật trên:

$$\frac{x.\rho_r}{m_r} = K_{Kh}\frac{(x_0 - x)\rho_{dd}}{m_{dd}} \qquad (4.1)$$

trong đó :

x - khối lượng cấu tử vi lượng trong tinh thể;

x_0 - khối lượng tổng cộng của cấu tử vi lượng trong hệ;

m_r - khối lượng pha tinh thể;

m_{dd} - khối lượng dung dịch;

ρ_r - khối lượng riêng pha tinh thể,

ρ_{dd} - khối lượng riêng dung dịch;

K_{Kh} - hằng số Khlopin.

Phương trình (4.1) cho phép tính được khối lượng vi cấu tử đi vào pha rắn khi biết hằng số Khlopin và các tham số khác.

4.2.3. Phương trình Henderson-Kracek

L. M. Henderson và F. C. Kracek đưa ra một phương trình thuận tiện hơn cho tính toán lượng vi cấu tử cộng kết vào pha tinh thể:

$$\frac{x}{y} = D\frac{x_0 - x}{y_0 - y} \tag{4.2}$$

trong đó:

x và x_0 - khối lượng của cấu tử vi lượng trong tinh thể và trong hệ;

y và y_0 - khối lượng của cấu tử lượng lớn trong tinh thể và trong hệ;

D - hệ số phân bố.

Nếu đặt $D = K_{kh}.C/\rho_r$ với C là nồng độ của cấu tử lượng lớn trong dung dịch bão hoà của nó và không đổi ở nhiệt độ và áp suất đã cho, thì thay $(y_0 - y)/C$ bằng m_{dd}/ρ_{dd}; thay y bằng m_r, phương trình (4.2) sẽ trở thành phương trình (4.1).

4.2.4. Phân bố cân bằng nhiệt động trong đồng kết tinh

Lý thuyết nhiệt động học về phân bố một chất điện ly giữa dung dịch và pha rắn được A. Ratner đưa ra năm 1953. Dưới đây chúng ta sẽ trình bày các phương trình quan trọng về phân bố cân bằng nhiệt động trong đồng kết tinh, được đưa ra trên cơ sở lý thuyết của Ratner.

Trong điều kiện đẳng nhiệt - đẳng áp, sự trao đổi thuận nghịch các cấu tử A, B có mặt trong dung dịch và trong pha tinh thể được biểu diễn bởi phương trình:

$$A_r + B_{dd} \rightleftharpoons A_{dd} + B_r \tag{4.3}$$

trong đó các ký hiệu r, dd lần lượt dùng để chỉ pha tinh thể (pha rắn) và dung dịch (pha lỏng).

Khi hệ đạt đến cân bằng nhiệt động, hoá thế của các cấu tử A, B trong pha rắn và pha lỏng phải bằng nhau, ta có các phương trình:

$$\mu_{A(r)} = \mu_{A(dd)}$$

$$\mu_{B(r)} = \mu_{B(dd)}$$

và

$$\mu_{A(r)} + \mu_{B(dd)} = \mu_{A(dd)} + \mu_{B(r)} \tag{4.4}$$

Hóa thế của một cấu tử được định nghĩa bằng biểu thức:

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT\ln a_i \tag{4.5}$$

trong đó a_i là hoạt độ nhiệt động của cấu tử i, μ_{0i} là hóa thế của i ở trạng thái chuẩn, tức là hóa thế của i khi $a_i = 1$. Để xác định được hóa thế của một cấu tử cần phải chọn trạng thái chuẩn cho các cấu tử ở pha rắn và dung dịch.

1) Trạng thái chuẩn của các cấu tử ở pha rắn

Gọi x_i là phần mol và f_i là hệ số hoạt độ của cấu tử i ở pha rắn. Theo định nghĩa của hoạt độ:

$$a_i = f_i x_i \tag{4.6}$$

nên thuận tiện hơn cả là chọn trạng thái chất nguyên chất làm trạng thái chuẩn. Vì chất nguyên chất có phần mol bằng đơn vị ($x_i = 1$), nếu chấp nhận hệ số hoạt độ của chất rắn nguyên chất bằng đơn vị thì trạng thái chất nguyên chất thoả mãn cả hai điều kiện mà nhiệt động học đặt ra khi định nghĩa trạng thái chuẩn:

$$\lim_{x_i \to 1} a_i = \lim f_i = 1. \tag{4.7}$$

2) Trạng thái chuẩn của các cấu tử trong dung dịch

Hệ số hoạt độ của các các cấu tử là đại lượng cho phép đánh giá mức độ sai khác của một dung dịch thực so với dung dịch lý tưởng, là dung dịch mà tương tác giữa các cấu tử bằng 0, vì thế hệ số hoạt độ của các cấu tử bằng đơn vị và hoạt độ nhiệt động bằng với nồng độ phân tích. Dung dịch thực có thể coi là lý tưởng, tức là có hệ số hoạt độ bằng đơn vị, chỉ khi nồng độ các chất hòa tan là vô cùng nhỏ, nghĩa là ở độ loãng vô hạn. Như vậy không tồn tại trong thực tế một trạng thái thực nào của dung dịch thỏa mãn đồng thời cả hai điều kiện:

$$a_i = 1 \text{ và } \gamma_i = 1 \tag{4.8}$$

với γ_i là hệ số hoạt độ của cấu tử i hòa tan trong dung dịch.

Vì thế người ta buộc phải chấp nhận trạng thái chuẩn của các chất tan trong dung dịch là một trạng thái giả tưởng, ở đó:

$$m_i = 1;\ a_i = 1 \text{ và } \gamma_i = 1 \tag{4.9}$$

trong đó m_i là nồng độ molan của chất tan i trong dung dịch.

Với cách lựa chọn các trạng thái chuẩn của pha rắn và dung dịch như trên:

$\mu_{0A(r)}$; $\mu_{0B(r)}$ là hóa thế của các chất rắn A, B nguyên chất ở điều kiện nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn, nhưng $\mu_{0A(dd)}$ và $\mu_{0B(dd)}$ là hóa thế của các chất tan A, B ở một dung dịch giả tưởng

được chọn làm chuẩn, ở đó các điều kiện (4.9) được thoả mãn.

Hằng số cân bằng của quá trình (4.3) được biểu diễn bởi phương trình:

$$K = \frac{a_{B(r)} \cdot a_{A(ddbh)}}{a_{A(r)} \cdot a_{B(dd)}} \tag{4.10}$$

Có thể đưa ra một phương trình cho phép tính hằng số cân bằng K dễ dàng hơn bằng cách lập luận như sau:

Xét cân bằng giữa dung dịch bão hòa của cấu tử A và tinh thể A nguyên chất, và lưu ý rằng theo cách chọn trạng thái chuẩn đã nói ở trên thì hoạt độ của A trong pha rắn là chất A nguyên chất bằng đơn vị, tức là hoá thế của trạng thái chuẩn $\mu_{0A(r)}$ chính bằng hoá thế của pha rắn nguyên chất, ta có:

$$\mu_{0A(r)} = \mu_{A(ddbh)} = \mu_{0A(dd)} + RT\ln a_{A(ddbh)} \tag{4.11}$$

Rút ra:

$$a_{A(ddbh)} = \exp[(\mu_{0A(r)} - \mu_{0A(dd)})/RT] \tag{4.12}$$

Bằng cách tương tự đối với cân bằng giữa dung dịch bão hoà của cấu tử B và tinh thể B nguyên chất ta cũng có:

$$a_{B(ddbh)} = \exp[(\mu_{0B(r)} - \mu_{0B(dd)})/RT] \tag{4.13}$$

Chia (4.12) cho (4.13) ta được:

$$a_{A(ddbh)}/ a_{B(ddbh)} = \exp\{[(\mu_{0A(r)} + \mu_{0B(dd)}) - (\mu_{0B(r)} + \mu_{0A(dd)})]/RT\} \tag{4.14}$$

Trong nhiệt động học ta đã biết rằng vế phải của phương trình (4.14) chính là hằng số cân bằng K của phản ứng (4.3), tức là:

$$K = a_{A(ddbh)}/ a_{B(ddbh)} \tag{4.15}$$

Nhờ phương trình (4.15), khi biết độ tan của chất A và B ở một nhiệt độ cho trước, có được các giá trị hệ số hoạt độ nhờ sách tra cứu hoặc bằng tính toán, người ta có thể tính được hằng số cân bằng của phản ứng (4.3).

Lợi ích của đồng kết tinh là ở chỗ có thể chuyển cấu tử vi lượng vào pha rắn từ dung dịch mà ở đó nồng độ của nó rất nhỏ, chưa đạt đến nồng độ bão hòa, sau quá trình kết tủa dung dịch là bão hòa chỉ đối với cấu tử đa lượng, vì thế phương trình (4.10) cần phải viết lại là:

$$K = \frac{a_{B(r)} \cdot a_{A(dd)}}{a_{A(r)} \cdot a_{B(dd)}} \tag{4.16}$$

Thay $a_{i(r)} = f_i.x_i$ và $a_{i(dd)} = \gamma_i.m_i$ vào (4.16) ta có:

$$K = \frac{x_B \cdot m_{A(ddbh)}}{x_A \cdot m_B} \cdot \frac{f_B \cdot \gamma_{A(ddbh)}}{f_A \cdot \gamma_B} \quad (4.17)$$

trong đó:

$\gamma_{A(ddbh)}$, $m_{A(ddbh)}$ - hệ số hoạt độ và nồng độ molan của cấu tử đa lượng (A) trong dung dịch bão hòa của nó;

γ_B, m_B - hệ số hoạt độ và nồng độ molan của cấu tử vi lượng (B) trong dung dịch;

f_A, x_A - hệ số hoạt độ và nồng độ phần mol của cấu tử đa lượng trong pha rắn;

f_B, x_B - hệ số hoạt độ và nồng độ phần mol của cấu tử vi lượng trong pha rắn.

Tỷ số:

$$D = \frac{x_B}{x_A} : \frac{m_B}{m_A} \quad (4.18)$$

phản ảnh sự thay đổi trong phân bố định lượng giữa các cấu tử giữa dung dịch và pha rắn, vì thế được gọi là hệ số phân bố. Hệ số phân bố D cho biết mức độ làm giàu cấu tử vi lượng nhờ phương pháp cộng kết. Phương trình (4.18) có thể viết lại dưới dạng:

$$K = D.\frac{f_B \cdot \gamma_{A(ddbh)}}{f_A \cdot \gamma_B} \quad (4.19)$$

Cần chú ý rằng trong khi hằng số cân bằng K chỉ phụ thuộc nhiệt độ thì hệ số phân bố D không những phụ thuộc vào nhiệt độ mà cả vào thành phần dung dịch.

Khi nồng độ vi cấu tử trong dung dịch là đủ nhỏ, hàm lượng vi cấu tử trong pha rắn cũng nhỏ, có thể xem $x_A \approx 1$, ta có:

$$D = x_{BmA(ddbh)}/m_B \quad (4.20)$$

Phần mol của B trong pha rắn (x_B) có thể biểu diễn bằng tỷ số:

$$x_B = (x/M_{B(r)}):[(x/M_{B(r)}) + (y/M_{A(r)})] \quad (4.21)$$

trong đó:

x và y - khối lượng của B và A trong pha rắn;

M_B , M_A - phân tử gam của B và A.

Khi nồng độ của B trong dung dịch là nhỏ so với A, số mol B trong pha rắn cũng là nhỏ so với số mol A:

$$x/M_{B(r)} + y/M_{A(r)} \approx y/M_{A(r)}$$

và (4.21) trở thành:

$$x_B = (x/M_{B(r)})/(y/M_{A(r)}) \quad (4.22)$$

Tỷ số giữa các nồng độ molan của A và B trong dung dịch cũng bằng chính tỷ số giữa số mol của chúng trong dung dịch đó:

$$\frac{m_{A(ddbh)}}{m_B} = \frac{y_0 - y}{M_{A(dd)}} : \frac{x_0 - x}{M_{B(dd)}} \quad (4.23)$$

trong đó x_0 và y_0 là tổng khối lượng cấu tử B và A có trong hệ.

Thay (4.17), (4.18) vào (4.15) ta có phương trình Henderson - Kracek và, như đã trình bày ở phần trên, từ phương trình này cũng rút ra phương trình Khlopin. Sự phân tích các vấn đề nhiệt động học của đồng kết tinh cho thấy rằng, các phương trình này chỉ áp dụng được khi nồng độ vi cấu tử trong dung dịch là đủ nhỏ để các sự gần đúng nêu ra khi rút ra các phương trình (4.17), (4.18) và (4.15) là chấp nhận được.

4.2.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến hệ số phân bố trong đồng kết tinh

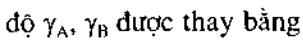
Như đã nói ở trên, hệ số phân bố D trong đồng kết tinh, được định nghĩa bằng phương trình (4.13), cho biết mức độ làm giàu cấu tử vi lượng khi đồng kết tinh vào pha rắn, nói khác đi là phản ánh mức độ hoàn hảo của việc tách vi lượng phóng xạ ra khỏi dung dịch. Vì thế, việc tìm các các yếu tố ảnh hưởng đến hệ số phân bố có ý nghĩa thực tế quan trọng.

Để thuận tiện cho các lập luận, ta rút từ phương trình (4.19) biểu thức liên hệ giữa hệ số phân bố và hằng số cân bằng của phản ứng (4.3):

$$D = k.\frac{f_A \cdot \gamma_B}{f_B \cdot \gamma_{A(ddbh)}} \quad (4.24)$$

Khi A và B là chất điện giải, các hệ số hoạt độ γ_A, γ_B được thay bằng các hệ số hoạt độ trung bình $\gamma_{A\pm}$, $\gamma_{B\pm}$.

Giả sử chất điện giải A điện ly theo phương trình:



$$A \rightleftharpoons \nu_+A^+ + \nu_-A^-$$

thì hệ số hoạt độ trung bình $\gamma_{A\pm}$ được định nghĩa như sau:

$$\gamma_{A\pm} = (\gamma_+\nu_+ + \gamma_-\nu_-)1/\nu \quad (4.25)$$

với $\nu = \nu_+ + \nu_-$, và γ_+, γ_- là các hệ số hoạt độ cation và anion.

4.2.5.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên hệ số phân bố trong đồng kết tinh

Trong nhiệt động học người ta đã chứng minh rằng, ảnh hưởng của nhiệt độ lên hằng số

cân bằng của một phản ứng hoá học được biểu diễn bằng phương trình:

$$d\ln K/dt = -Q/RT^2 \quad (4.26)$$

trong đó Q là hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

Thực nghiệm cũng như các tính toán lý thuyết cho thấy rằng, trong phần lớn trường hợp, các phản ứng dạng (4.3) là tỏa nhiệt, nghĩa là hằng số cân bằng của nó giảm đi khi nhiệt độ tăng lên. Nhưng hệ số phân bố *D* còn phụ thuộc vào các hệ số hoạt độ, mà sự biến thiên của chúng theo nhiệt độ là phức tạp. Sự bù trừ của các yếu tố dẫn đến kết quả là: trong phần lớn trường hợp *D* giảm khi nhiệt độ tăng, nhưng có nhiều trường hợp khi nhiệt độ tăng lên hệ số phân bố cũng tăng lên, hoặc không thay đổi hoặc biến thiên theo những quy luật phức tạp.

Một số ví dụ về ảnh hưởng của nhiệt độ lên hệ số phân bố được trình bày trong bảng 4.1.

Bảng 4.1. Sự thay đổi hệ số phân bố theo nhiệt độ

Hệ đồng kết tinh	Nhiệt độ, °C	*D*
$BaCrO_4$. $RaCrO_4.H_2O$	34,5	20,19
	56,1	14,37
	100,4	2,37
$Pb(NO_3)_2$. $Ra(NO_3)_2.H_2O$	0	2,06
	25	2,47
	100	2,83
$Ba(CH_3COO)_2$. $Ra(CH_3COO)_2.H_2O$	50	0,96
	75	0,92
	100	0,89

4.2.5.2. Ảnh hưởng của thành phần dung dịch lên hệ số phân bố trong đồng kết tinh

Ảnh hưởng của thành phần dung dịch lên hệ số phân bố được tổng kết trong quy tắc Khlopin:

Nếu sự thay đổi thành phần dung dịch không làm thay đổi tỷ số các hoạt độ nhiệt động của cấu tử đa lượng và cấu tử vi lượng, thì hệ số phân bố không thay đổi. Nếu sự thay đổi thành phần dung dịch làm thay đổi một cách khác nhau các hoạt độ nhiệt động của cấu tử đa lượng và cấu tử vi lượng, do sự tạo thành phức chất, các hợp chất không điện ly hoặc do một nguyên nhân nào khác, vì thế gây ra sự giảm một cách ưu tiên hoạt độ cấu tử đa lượng trong dung dịch, nghĩa là làm giảm tỷ số giữa hoạt độ của cấu tử đa lượng với hoạt độ của cấu tử vi lượng, thì hệ số phân bố *D* sẽ tăng lên, trong trường hợp ngược lại nó giảm đi.

Thật ra nội dung của quy tắc Khlopin có thể suy ra trực tiếp từ phương trình (4.24).

1) Ảnh hưởng của sự thay đổi nồng độ cấu tử đa lượng và các tác nhân muối kết lên hệ số phân bố trong đồng kết tinh

Từ phương trình (4.24) rút ra rằng, khi thay đổi nồng độ của cấu tử đa lượng trong dung dịch hoặc thêm vào dung dịch một hợp chất có chung anion với cấu tử đa lượng và cấu tử vi lượng, mà tỷ số giữa các hệ số hoạt độ của cấu tử đa lượng và cấu tử vi lượng trong pha rắn và trong dung dịch thực tế không thay đổi, thì hệ số phân bố cũng không thay đổi. Một ví dụ điển hình là khi cộng kết $RaBr_2$ với cấu tử đa lượng $BaBr_2$, sự thay đổi nồng độ HBr trong dung dịch làm thay đổi hiệu ứng muối kết của cả hai muối bromua một cách như nhau và vì thế không dẫn đến sự thay đổi đáng kể hệ số phân bố *D* (bảng 4.2).

Bảng 4.2. Sự thay đổi hệ số phân bố *D* ở 0°C của radi giữa dung dịch và tinh thể bari bromua khi thay đổi thành phần dung dịch.

Thành phần dung dịch $BaBr_2$ (mol/*l*)	**HBr (mol/*l*)**	**Hệ số phân bố của Ra** $D = (x_{RaBr_2} / x_{BaBr_2}) : (m_{RaBr_2} / m_{BaBr_2})$
3,11	0	12,5
2,92	0,27	12,0
2,84	0,43	12,8
2,42	1,03	12,6
1,72	2,22	14,9
1,27	2,92	13,9

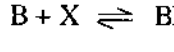
2) Ảnh hưởng của sự thay đổi nồng độ vi cấu tử lên hệ số phân bố trong đồng kết tinh

Sự thay đổi nồng độ vi cấu tử trong giới hạn của các nồng độ nhỏ (cho đến khoảng 0,01M) thường không làm thay đổi trong thực tế giá trị của hệ số phân bố. Ở những nồng độ cao của vi cấu tử, sự thay đổi nồng độ vi cấu tử trong dung dịch chỉ làm thay đổi hệ số phân bố khi những sự thay đổi ấy làm thay đổi hoạt độ của vi cấu tử trong pha rắn. Chẳng hạn trong sự cộng kết RbCl nhờ cấu tử đa lượng KCl, khi nồng độ RbCl trong dung dịch thay đổi ở vùng dưới 0,1M, hệ số phân bố hầu như không đổi. Nhưng ở vùng nồng độ trên 0,1M, sự tăng nồng độ RbCl trong dung dịch dẫn tới sự tăng hệ số phân bố *D*. Hiện tượng tương tự cũng quan sát được khi cộng kết RbBr với KBr.

Trong khi ấy hệ $FeSO_4.CoSO_4.H_2O$ có hệ số phân bố không thay đổi khi thay đổi nồng độ vi cấu tử.

3) Ảnh hưởng của sự tạo phức trong dung dịch lên hệ số phân bố trong đồng kết tinh

Khi các cấu tử vi lượng và đa lượng tạo phức với một anion X trong dung dịch, chẳng hạn theo các phương trình:



$$B + X \rightleftharpoons BX \tag{4.27}$$

$$A + X \rightleftharpoons AX \tag{4.28}$$

Các hằng số bền K_b của phức BX và K_b' của phức AX biểu diễn bởi các phương trình:

$$K_b = \frac{a_{BX}}{a'_{B(dd)} \cdot a_X} \tag{4.29a}$$

và

$$K_b = \frac{a_{AX}}{a'_{A(dd)} \cdot a_X} \tag{4.29b}$$

trong đó :

$a'_{B(dd)}$ - hoạt độ của B tự do khi có mặt chất tạo phức, a_X và a_{BX} là hoạt độ của anion X và của phức BX trong dung dịch;

$a'_{A(dd)}$ - hoạt độ của A tự do khi có mặt chất tạo phức, a_{AX} là hoạt độ của phức AX trong dung dịch.

Dễ thấy rằng hoạt độ của B trong dung dịch khi không có mặt chất tạo phức ($a_{B(dd)}$) và khi có sự tạo phức ($a'_{B(dd)}$) liên hệ với nhau bởi phương trình:

$$a_{B(dd)} = a'_{B(dd)} + a_{BX} \tag{4.30}$$

Rút a_{BX} từ (4.29) và thay vào (4.30), ta có :

$$a_{B(dd)} = a'_{B(dd)}(1 + K_b a_X) \tag{4,31}$$

Tương tự, ta có:

$$a_{A(dd)} = a'_{A(dd)}(1 + K'_b a_X) \tag{4,32}$$

Từ (4.29b) rút ra:

$$a_X = \frac{1}{K'_B} \cdot \frac{a_{AX}}{a'_{A(dd)}} \tag{4.33}$$

Đưa a_X lấy từ (4.33) vào (4.31) và (4.32), rồi thay các phương trình thu được vào (4.11) ta nhận được phương trình:

$$K = \frac{a_{B(r)}}{a_{A(r)}} \cdot \frac{a'_{A(dd)}}{a'_{B(dd)}} \cdot \frac{1 + \frac{K_b}{K'_b} \cdot \frac{a_{Ax}}{a'_{A(dd)}}}{1 + \frac{a_{Ax}}{a'_{A(dd)}}} \qquad (4.34)$$

Thay các hoạt độ bằng tích của nồng độ phân tích và hệ số hoạt độ, từ (4.34) và (4.18) dễ dàng rút ra liên hệ giữa hệ số phân bố D khi không có mặt tác nhân tạo phức với hệ số phân bố D_c khi có chất tạo phức trong dung dịch:

$$D = D_c \cdot \frac{1 + \frac{K_b}{K'_b} \cdot \frac{a_{Ax}}{a'_{A(dd)}}}{1 + \frac{a_{Ax}}{a'_{A(dd)}}} \qquad (4.35)$$

Tương tự như D, hệ số phân bố D_c khi có chất tạo phức trong dung dịch được định nghĩa bằng phương trình:

$$D_c = \frac{x_B}{x_A} : \frac{m'_B}{m'_A} \qquad (4.36)$$

trong đó m'_A, m'_B là nồng độ molan của các cấu tử đa lượng và vi lượng tồn tại ở dạng tự do trong dung dịch khi có mặt tác nhân tạo phức.

Khi $a_{AX} >> a'_{A(dd)}$ (4.36) trở thành:

$$D = D_c(K_b/K'_b) \qquad (4.37)$$

Phương trình (4.37) cho phép xác định hằng số bền K_b của phức chất tạo thành giữa vi cấu tử và tác nhân tạo phức X, khi biết hằng số bền của phức chất của cấu tử đa lượng và các hệ số phân bố D và D_c.

4.2.5.3. Ảnh hưởng của sự thay đổi thành phần pha rắn lên hệ số phân bố trong đồng kết tinh

Thành phần pha rắn có thể thay đổi do sự có mặt trong dung dịch cấu tử đa lượng thứ hai đồng hình với cấu tử đa lượng thứ nhất. Bằng cách thêm từ từ cấu tử thứ hai này vào dung dịch có thể gây ra sự thay đổi từ từ thành phần pha rắn. Người ta nhận thấy rằng sự thay đổi không đột biến thành phần pha rắn dẫn đến sự thay đổi từ từ hệ số phân bố của cấu tử vi lượng. Một ví dụ là sự cộng kết ở 25°C của rađi nitrat với cấu tử đa lượng bari nitrat cùng với cấu tử đa lượng thứ hai là chì nitrat. Khi tỷ lệ nồng độ chì nitrat so với bari nitrat trong dung dịch tăng dần từ 0 đến 100%, nồng độ của cấu tử này tăng dần trong pha rắn, hệ số phân bố của rađi biến thiên dần

dần từ giá trị hệ số phân bố trong hệ $Ba(NO_3)_2$-$Ra(NO_3)_2$-H_2O sang hệ số phân bố trong hệ $Pb(NO_3)_2$-$Ra(NO_3)_2$-H_2O.

Khi thành phần pha rắn, vì một lý do nào đó thay đổi đột biến, hệ số phân bố cũng thay đổi nhảy vọt. Một ví dụ là sự đồng kết tinh radi nitrat với stronti nitrat. Ở nhiệt độ dưới 34°C stronti nitrat kết tinh dưới dạng $Sr(NO_3)_2.4H_2O$, ở 34°C ở dạng muối khan $Sr(NO_3)_2$. Do sự thay đổi đột biến như vậy của thành phần pha rắn, hệ số phân bố của radi cũng thay đổi nhảy vọt (xem bảng (4.3)).

Bảng 4.3. Sự thay đổi hệ số phân bố của radi trong hệ $Sr(NO_3)_2$- $Ra(NO_3)_2$-H_2O

Dạng tinh thể của cấu tử đa lượng	Nhiệt độ kết tinh °C	Hệ số phân bố *D* của radi
$Sr(NO_3)_2.4H_2O$	15	1,08
$Sr(NO_3)_2.4H_2O$	20	0,74
$Sr(NO_3)_2.4H_2O$	29	0,66
$Sr(NO_3)_2$	34	3,3
$Sr(NO_3)_2$	50	2,9
$Sr(NO_3)_2$	80	2,2

4.2.5.4. Ảnh hưởng của sự có mặt vi cấu tử thứ hai lên hệ số phân bố trong đồng kết tinh

Nếu dung dịch chứa hai vi cấu tử không tương tác với nhau và sự tham gia của chúng vào mạng tinh thể của cấu tử đa lượng không làm thay đổi số lượng khiếm khuyết trong mạng tinh thể của cấu tử đa lượng, thì sự có mặt cấu tử vi lượng này không ảnh hưởng đến hệ số phân bố của cấu tử vi lượng kia. Chẳng hạn các vi cấu tử radi và RaD không ảnh hưởng lẫn nhau lên hệ số phân bố của chúng khi cộng kết với $BaCl_2$ ở 0°C.

Khi cation của cấu tử vi lượng thứ hai có hoá trị khác với cation của cấu tử đa lượng, sự tham gia của nó vào mạng tinh thể dẫn đến sự hình thành các khiếm khuyết bổ sung giống như ảnh hưởng của các tạp chất. Khi ấy vi cấu tử thứ hai này ảnh hưởng rõ rệt lên hệ số phân bố của vi cấu tử thứ nhất. Một ví dụ điển hình là sự giảm hệ số phân bố của ThB giữa dung dịch và tinh thể natri clorua khi có mặt ion canxi.

4.2.6. Ảnh hưởng của các yếu tố động học lên sự phân bố vi cấu tử trong đồng kết tinh

Đặc trưng phân bố của vi cấu tử khi đồng kết tinh chịu ảnh hưởng mạnh của các yếu tố động học, bao gồm động học của sự tạo mầm tinh thể, động học của sự phát triển tinh thể và

động học của tái kết tinh. Vì các mầm tinh thể có kích thước rất nhỏ (10 - 100Å), khối lượng các mầm là rất nhỏ so với khối lượng của kết tủa, ảnh hưởng của sự tạo mầm có thể bỏ qua. Vì thế chúng ta sẽ chỉ trình bày ảnh hưởng của động học phát triển tinh thể và tái kết tinh lên sự phân bố vi cấu tử.

Sự hình thành kết tủa cũng như sự thâm nhập vi cấu tử vào kết tủa bao gồm ba giai đoạn:

1) Vận chuyển các tiểu phân từ dung dịch đến lớp biên giữa pha lỏng và pha rắn thường gọi là giai đoạn khuếch tán ngoài, Khi tiến hành kết tủa có khuấy trộn, chẳng hạn khi đưa các dung dịch vào bình phản ứng, tạo thành trạng thái quá bão hoà của các chất khó tan đồng thời khuấy trộn mạnh, tốc độ vận chuyển phụ thuộc mạnh vào tốc độ khuấy trộn. Khi kết tủa không khuấy trộn, chẳng hạn bằng cách làm bay hơi từ từ dung dịch bão hoà, tốc độ của giai đoạn này chính là tốc độ khuếch tán của các tiểu phân trong dung dịch được ký hiệu là v_{kt}.

2) Các tiểu phân đi qua lớp biên để kết tủa lên bề mặt pha rắn, do sự kết hợp của các ion thành phân tử. Tốc độ của giai đoạn này ký hiệu là v_{dh}.

3) Sự khuếch tán các tiểu phân trong pha rắn, thường gọi là sự khuếch tán trong (nội khuếch tán). Tốc độ của giai đoạn này ký hiệu là v_{ktn} .

Trong ba giai đoạn trên, giai đoạn nào chậm nhất sẽ quyết định động học của toàn bộ quá trình. Khi tốc độ của các giai đoạn tương đương nhau, sự mô tả động học của quá trình đồng kết tinh sẽ trở nên rất phức tạp. Vì thế ảnh hưởng của các yếu tố động học lên sự phân bố vi cấu tử trong đồng kết tinh chỉ có thể mô tả định lượng khi đưa ra các điều kiện giả định cụ thể. Để đơn giản các lập luận, chúng ta sẽ giả định rằng sự khuếch tán trong có thể bỏ qua, tức là v_{ktn} = 0. Khi $v_{dh} << v_{kt}$ tốc độ kết hợp các ion tạo thành phân tử là chậm so với tốc độ khuếch tán trong dung dịch, người ta bảo rằng sự kết tinh xảy ra trong miền động học. Trong trường hợp ngược lại $v_{dh} >> v_{kt}$ sự kết tinh diễn ra trong miền khuếch tán.

4.2.6.1. Sự kết tinh xảy ra trong miền động học

Khi cộng kết, trong quá trình phát triển tinh thể hoặc tái kết tinh, tỷ số giữa biến thiên khối lượng vi cấu tử và biến thiên khối lượng cấu tử đa lượng trong pha rắn dx/dy có thể biểu diễn bởi phương trình:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda(x, y).F(C_{dd}) \qquad (4.38)$$

trong đó $\lambda(x, y)$ là một hệ số tỷ lệ phụ thuộc vào nồng độ của các cấu tử trong dung dịch, trong một số tài liệu cũng được gọi là hệ số phân bố, nhưng nó tỷ lệ với dx/dy, tức là tỷ số giữa số phân tử gam vi cấu tử và cấu tử đa lượng chuyển vào pha rắn, chứ không có ý nghĩa thông thường của

hệ số phân bố (là tỷ số các nồng độ vi cấu tử trong pha rắn và trong dung dịch), $F(C_{dd})$ là nồng độ vi cấu tử tại lớp dung dịch nằm sát bề mặt pha rắn.

Trong trường hợp chung, $F(C_{dd})$ là hàm số của nồng độ trung bình và tốc độ khuếch tán của vi cấu tử trong dung dịch. Khi tốc độ khuếch tán trong dung dịch là rất lớn, nồng độ vi cấu tử tại lớp dung dịch nằm sát bề mặt pha rắn bằng nồng độ trung bình của vi cấu tử trong toàn dung dịch, tức là: $F(C_{dd}) = C_{dd}$ và phương trình (4.38) trở thành:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda(x, y).C_{dd} \tag{4.39}$$

Khi kết tinh bằng cách làm bay hơi dần dung dịch bão hòa của cấu tử đa lượng (có khuấy trộn mạnh để đảm bảo điều kiện $F(C_{dd}) = C_{dd}$), nồng độ các cấu tử trong dung dịch có thể coi là không thay đổi, bằng nồng độ bão hòa, lực ion trong dung dịch khi ấy giữ một giá trị không đổi, và có thể chấp nhận $\lambda(x,y)$ là một hằng số:

$$\lambda(x, y) = \lambda'_0 = \text{const} \tag{4.40}$$

Nồng độ cấu tử vi lượng trong dung dịch, C_{dd}, là số phân tử gam cấu tử này trong một đơn vị thể tích dung dịch:

$$C_{dd} = (x_0 - x)/V \tag{4.41}$$

trong đó x_0 và x là số phân tử gam vi cấu tử trong toàn bộ hệ và trong pha rắn, V là thể tích dung dịch.

Thể tích dung dịch V có thể thay bằng tỷ số giữa số phân tử gam cấu tử đa lượng có mặt trong dung dịch với nồng độ $C_{(y)dd}$ của cấu tử này:

$$V = (y_0 - y)/ C_{(y)dd} \tag{4.42}$$

trong đó y_0 và y là số phân tử gam cấu tử đa lượng trong toàn bộ hệ và trong pha rắn, $C_{(y)dd}$ là nồng độ trung bình của nó trong dung dịch. Giá trị $C_{(y)dd}$, như đã mô tả ở trên, là nồng độ bão hòa C_{bh} của cấu tử đa lượng ở nhiệt độ đã cho: $C_{(y)dd} = C_{bh} = \text{const}$.

Thay (4.42), (4.41) vào (4.39), ta có:

$$\frac{d(x_0 - x)}{x_0 - x} = \lambda_0 \frac{d(y_0 - y)}{y_0 - y} \tag{4.43}$$

với :

$$\lambda_0 = \lambda'_0.C_{(y)dd} = \text{const} \tag{4.44}$$

Sự tích phân (4.43) cho ta:

$$\ln \frac{x_0}{x_0 - x} = \lambda_0 . \ln \frac{y_0}{y_0 - y} \quad (4.45)$$

hay:

$$\frac{\ln \dfrac{x_0}{x_0 - x}}{\ln \dfrac{y_0}{y_0 - y}} = \lambda_0 \quad (4.46)$$

Đó là phương trình Doerner và Hoskins mô tả quy tắc logarit về phân bố vi cấu tử trong tinh thể cấu tử đa lượng: *Logarit của tỷ số giữa nồng độ đầu và nồng độ sau đồng kết tinh của cấu tử vi lượng trong dung dịch chia cho logarit của tỷ số giữa nồng độ đầu và nồng độ sau đồng kết tinh của cấu tử đa lượng trong dung dịch là một hằng số.*

Phương trình Doerner và Hoskins cho phép tính được số phân tử gam x của cấu tử vi lượng còn nằm lại trong dung dịch, khi xác định được λ_0 và y bằng thực nghiệm. Cần nhớ rằng phương trình này được rút ra với giả định là sự khuếch tán trong dung dịch diễn ra nhanh và sự kết tinh thực hiện bằng cách làm bay hơi dung dịch bão hoà cấu tử đa lượng.

Để hiểu rõ thêm ý nghĩa vật lý của phương trình Doerner và Hoskins, chúng ta phân tích thêm về cơ chế lớn lên của các tinh thể khi cộng kết. Các tinh thể lớn lên nhờ sự kết tủa trên bề mặt của nó các lớp đa phân tử của cấu tử đa lượng. Do lực hút giữa các phân tử hoặc các lực ion thứ cấp, bao quanh lớp S trên ranh giới hai pha lỏng - rắn có một lớp dung dịch A. Sự trao đổi vi cấu tử giữa lớp A và bề mặt S gây ra sự xâm nhập vi cấu tử vào pha tinh thể, xảy ra cho đến khi một lớp mới S' kết tủa trên bề mặt, phủ lên lớp S. Lớp S' lại tiếp tục quá trình trao đổi vi cấu tử với lớp dung dịch A'... Sự phân bố cấu tử vi lượng trong pha tinh thể sẽ chia thành từng lớp, giống như các lớp trong một củ hành (phân bố dạng củ hành). Vì $x_0 - x$ và $y_0 - y$ lần lượt là số phân tử gam cấu tử vi lượng và đa lượng còn lại trong dung dịch. Phương trình Doerner và Hoskins cho thấy rằng khi $\lambda_0 > 1$ dung dịch nghèo dần cấu tử vi lượng khi so sánh với nồng độ cấu tử đa lượng. Tức là lớp dung dịch A' có nồng độ tương đối của cấu tử vi lượng nhỏ hơn lớp A, dẫn đến nồng độ cấu tử này trong lớp tinh thể S' nhỏ hơn trong lớp S. Một cách tổng quát: *Khi $\lambda_0 > 1$ nồng độ vi cấu tử trong tinh thể giảm dần từ tâm ra đến bề mặt, còn trong trường hợp $\lambda_0 < 1$ thì ngược lại.*

4.2.6.2. Sự kết tinh xảy ra trong miền khuếch tán

$$v_{dh} >> v_{kt} >> v_{ktn} = 0$$

Khi tốc độ khuếch tán là nhỏ so với tốc độ kết tủa lên bề mặt pha rắn (cũng thường được xem là tốc độ vượt qua ranh giới phân chia lỏng rắn của các cấu tử), xung quanh bề mặt pha rắn

có một lớp dung dịch có bề dày δ, ở đó nồng độ các cấu tử thấp hơn nồng độ trung bình trong toàn dung dịch. Bề dày δ dĩ nhiên phụ thuộc vào tốc độ khuấy trộn, còn khi kết tinh không khuấy trộn nó phụ thuộc vào tốc độ tự khuếch tán trong dung dịch (v_{kt}). Để đơn giản hóa việc tích phân phương trình (4.38), người ta chấp nhận rằng trong lớp δ hệ số khuếch tán của cấu tử đa lượng ($D_{kt(1)}$) và của cấu tử vi lượng ($D_{kt(2)}$) là bằng nhau và tỷ số giữa các hệ số khuếch tán này với bề dày δ là không đổi:

$$(D_{kt(1)})/\delta = (D_{kt(2)})/\delta = \text{const} \tag{4.47}$$

Với điều kiện (4.47), từ (4.38) người ta thu được:

$$\frac{x}{y} = \frac{\lambda_0 . x_0}{y_1 + \lambda_0 (y_0 - y_1)} \tag{4.48}$$

trong đó:

x_0, y_0 lần lượt là số mol của cấu tử vi lượng và đa lượng trong toàn bộ hệ;

x, y lần lượt là số mol của cấu tử vi lượng và đa lượng trong pha rắn;

y_1 là số mol của cấu tử đa lượng còn lại trong dung dịch;

λ_0 là một hằng số.

Khi thay $y = y_0 - y_1$, bằng vài phép biến đổi đơn giản, ta có:

$$\frac{x}{y} = \lambda_0 \frac{x_0 - x}{y_0 - y} \tag{4.49}$$

Đó chính là phương trình (4.2) của L.M. Henderson và F.C. Kracek, khi thay λ_0 bằng hệ số phân bố D.

4.3. PHÂN BỐ VI CẤU TỬ GIỮA PHA RẮN VÀ PHA KHÍ

Radon có khả năng đồng kết tinh với hydro bromua trong hệ Rn-HBr-$2C_6H_5CH_3$, với sunfurơ trong hệ Rn-SO_2-$6H_2O$ và Rn-SO_2.$2C_6H_5OH$, với hydro sunfua trong hệ Rn-H_2S-$2C_6H_5OH$. Trong tinh thể hỗn hợp của các hợp chất trên, radon và hydro bromua, sunfurơ hoặc hydro sunfua chiếm các ô trống trong mạng tinh thể của nước, phnol hoặc toluen.

Giống như trường hợp đồng kết tinh từ dung dịch, sự phân bố radon giữa pha khí và pha tinh thể tuân theo phương trình Khlopin.

Thật ra sự đồng kết tinh với một số hợp chất không phải là tính chất riêng của radon. Các khí trơ khác cũng có tính chất tương tự. Điều đáng chú ý là sự khác nhau rất lớn của hệ số phân bố. Khả năng chuyển vào pha tinh thể tăng mạnh theo chiều tăng nguyên tử lượng của khí trơ. Chẳng hạn khi đồng kết tinh trong hệ khí trơ- SO_2-$6H_2O$, hệ số phân bố của Rn bằng 2 đến

40 lần hệ số phân bố của Ar, hoặc bằng vài nghìn lần hệ số phân bố của He. Nhờ thế Rn có thể tách khỏi Ne hoặc He bằng chỉ một lần đồng kết tinh với hydrat của SO_2, và tách khỏi Ar sau vài lần tái kết tinh.

4.4. PHÂN BỐ VI CẤU TỬ GIỮA HAI PHA LỎNG

Về căn bản sự phân bố vi lượng chất phóng xạ giữa hai pha lỏng không thể hiện dị biệt gì so với các quy luật quan sát được khi chiết những lượng thông thường của chúng. Phương pháp chiết có vai trò rất quan trọng trong việc tách, tinh chế nhiều nguyên tố phóng xạ, vì thế sẽ được trình bày chi tiết ở các chương sau.

Trong mục này chúng ta chỉ nhắc qua một số ảnh hưởng của cấu tử đa lượng đến phân bố của cấu tử vi lượng trong sự chiết lỏng - lỏng.

Người ta quan sát được hiện tượng cộng chiết các vi lượng của một nguyên tố khi chiết một cấu tử đa lượng. Chẳng hạn ion Na^+ không bị chiết bởi tác nhân β-izopropyltropolon, nhưng khi có mặt Zn^{2+} hoặc Ni^{2+} nó bị chiết vào pha hữu cơ do sự hình thành các hợp chất chiết được dạng $NaZnA_3$ hoặc $NaNiA_3$ (A là anion).

Cấu tử đa lượng có thể làm tăng hệ số phân bố của cấu tử vi lượng. Hiện tượng này thường quan sát được khi chiết một số đồng vị phóng xạ trong môi trường axit clohydric bằng ete. Chẳng hạn hệ số phân bố của $^{125}Sb^{III}$ tăng mạnh khi có mặt một lượng lớn Fe^{III}. Nguyên nhân là các phức tạo thành giữa axit clohydric với $^{125}Sb^{III}$ và với Fe^{III} khi được chiết vào pha hữu cơ có thể kết hợp với nhau tạo thành các liên hợp phân tử, giảm hoạt độ của cấu tử vi lượng trong pha hữu cơ dẫn đến tăng hệ số phân bố. Trong những trường hợp đơn giản, sự thay đổi hệ số phân bố của cấu tử vi lượng theo nồng độ cấu tử đa lượng trong dung dịch nước $[Me_2]_n$ được biểu diễn bởi phương trình kinh nghiệm:

$$D_{Mcl} = A + B[Me_2]^{\alpha}_n \qquad (4.50)$$

trong đó *A, B* là các hằng số kinh nghiệm bao hàm cả hằng số chiết, hằng số liên hợp của các phân tử phức trong pha hữu cơ, hệ số hoạt độ của các cấu tử. α cũng là một hằng số kinh nghiệm. Tuy nhiên giá trị của α cũng có thể thay đổi trong những vùng nồng độ khác nhau của cấu tử đa lượng.

Khi trong pha hữu cơ xảy ra sự phân ly các hợp chất được chiết của vi lượng một đồng vị phóng xạ (thường gặp khi chiết bằng các xeton), người ta có thể quan sát được sự giảm hệ số phân bố của cấu tử vi lượng do sự có mặt của cấu tử đa lượng. Chẳng hạn khi chiết vi lượng ^{114}In từ dung dịch HCl bằng các xeton, hệ số phân bố giảm mạnh khi tăng nồng độ Te^{IV} hoặc Sn^{IV} trong pha nước. Ở các nồng độ nhỏ không đổi của HCl, sự giảm hệ số phân bố của cấu tử vi lượng (D_{Mcl}) khi tăng nồng độ cấu tử đa lượng trong pha nước $[Me_2]_n$ có thể biểu diễn bởi

phương trình kinh nghiệm:

$$D_{Me1} = A + \frac{B}{\sqrt{[Me_2]_n}} \tag{4.51}$$

trong đó, cũng giống như ở (4.50), *A, B* là các hằng số kinh nghiệm bao hàm cả hằng số chiết, hằng số liên hợp của các phân tử phức trong pha hữu cơ, hệ số hoạt độ của các cấu tử.

Sự tăng nhiệt độ thường làm giảm bớt ảnh hưởng của cấu tử đa lượng lên sự chiết cấu tử vi lượng.

4.5. SỰ HẤP PHỤ CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ

Sự hấp phụ các đồng vị phóng xạ từ dung dịch có vai trò quan trọng trong hoá phóng xạ. Một mặt vì các đồng vị phóng xạ thường tồn tại trong dung dịch ở những nồng độ rất nhỏ, có thể bị mất đi trong quá trình xử lý do bị hấp phụ bởi thành bình, bởi các tạp chất trong dung dịch, bởi các kết tủa của các chất khác hoặc bởi giấy lọc. Mặt khác, kỹ thuật hấp phụ lại được sử dụng rất rộng rãi để tách các nguyên tố phóng xạ ra khỏi các dung dịch.

4.5.1. Các dạng hấp phụ

Căn cứ vào bản chất các tương tác trong hấp phụ, người ta chia thành hấp phụ phân tử và hấp phụ ion.

4.5.1.1. Hấp phụ phân tử

Hấp phụ mà tác nhân hấp phụ và chất bị hấp phụ tương tác với nhau chủ yếu bởi các lực van der Waals được gọi là hấp phụ phân tử. Trong hấp phụ phân tử, quan hệ giữa các nồng độ chất bị hấp phụ trong hai pha cân bằng (rắn - khí hoặc rắn - lỏng) được mô tả bởi các phương trình Langmuir:

$$x = x_\infty \frac{C}{C + Be^{-Q/RT}} \tag{4.52}$$

và phương trình Freundlich:

$$x = K.C^n \tag{4.53}$$

trong đó:

x và C lần lượt là nồng độ chất bị hấp phụ trong pha rắn (số mol chất bị hấp phụ đi vào 1g tác nhân hấp phụ) và dung dịch (hoặc pha khí) nằm cân bằng với nhau;

x_∞ là nồng độ bão hòa của chất bị hấp phụ trong pha rắn;

B, K và n là các hằng số kinh nghiệm, $n \leq 1$;

Q là nhiệt hấp phụ.

Cần chú ý rằng phương trình Langmuir là phương trình bán kinh nghiệm được rút ra từ mô hình giả định về sự hấp phụ từng lớp đơn phân tử, còn phương trình Freundlich thuần túy là phương trình kinh nghiệm.

4.5.1.2. Hấp phụ ion

Trong hấp phụ ion tương tác giữa tác nhân hấp phụ và chất bị hấp phụ chủ yếu có bản chất tĩnh điện.

Hấp phụ ion xảy ra trên các kết tủa tinh thể mịn, trên bề mặt các kết tủa có thể tích lớn như kết tủa hydroxit, silicagen, aluminosilicat, trên các hạt keo, giấy lọc hoặc nhựa trao đổi ion.

Trong phần lớn trường hợp, hấp phụ ion cũng tuân theo các phương trình của hấp phụ phân tử. Chẳng hạn sự hấp phụ trên thủy tinh của Ra^{2+} trong vùng nồng độ rộng, của Ba^{2+} và Sr^{2+} trong vùng nồng độ 5.10^{-3} đến 10^{-5}M tuân theo phương trình Freundlich với các giá trị tương ứng của n = 0,6; 0,63 và 0,63. Ở những vùng nồng độ thấp hơn, sự hấp phụ Ba^{2+} và Sr^{2+} tuân theo định luật Henry (lượng chất bị hấp phụ tỷ lệ thuận với nồng độ của nó trong dung dịch).

Hấp phụ trao đổi ion tuân theo định luật tác dụng khối lượng.

Quan trọng nhất đối với Hóa phóng xạ là sự hấp phụ vi lượng các ion của các đồng vị phóng xạ trên bề mặt các tinh thể ion.

4.5.2. Hấp phụ trên các tinh thể ion

4.5.2.1. Định luật Fajans - Paneth

Bảng 4.4. Sự phụ thuộc của lượng ThB^{2+} bị hấp phụ lên kết tủa muối bạc vào độ tan của hợp chất giữa ThB^{2+} với anion của kết tủa (kết tủa được hình thành do phản ứng giữa các đương lượng cation và anion).

Kết tủa (tác nhân hấp phụ)	Độ tan của hợp chất tạo thành giữa cation bị hấp phụ với anion của tác nhân hấp phụ (mol/*l*)	Lượng ThB^{2+} bị hấp phụ vào kết tủa (%)
AgBr	2.10^{-3}	1,8
AgI	1.10^{-3}	2,1
$AgIO_3$	5.10^{-5}	43,1
$Ag_2C_2O_4$	2.10^{-5}	81,1
Ag_2CrO_4	2.10^{-7}	97,9

Định luật Fajans - Paneth cho biết mối liên quan giữa độ tan của hợp chất hình thành giữa cation bị hấp phụ với anion trong tinh thể và lượng cation bị hấp phụ:

Một nguyên tố phóng xạ tồn tại trong dung dịch ở dạng cation sẽ bị hấp phụ càng mạnh bởi một kết tủa (vốn sẵn có trong dung dịch hay đang hình thành) khi hợp chất tạo thành giữa

cation này với anion của kết tủa có độ tan càng nhỏ.

Định luật Fajans - Paneth được minh họa bằng sự hấp phụ ThB^{2+} trên các kết tủa muối bạc (bảng 4.4). Từ bảng 4.4 dễ thấy rằng ngay ví dụ điển hình này cũng thể hiện nhiều ngoại lệ so với định luật đã nêu trên.

4.5.2.2. Định luật Hahn

Sự phát hiện nhiều ngoại lệ so với Định luật Fajans - Paneth, chẳng hạn ThB (một đồng vị phóng xạ của chì) không bị hấp phụ trên thủy ngân clorua mặc dù chì clorua là chất khó tan, đã dẫn ngay chính Fajans đến ý nghĩ là, điện tích bề mặt kết tủa có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Trên cơ sở các công trình của Helmholtz, Gouy và Stern về sự tạo thành lớp điện kép trên bề mặt kết tủa, Hahn đã đưa định luật sau:

Một nguyên tố phóng xạ sẽ bị hấp phụ trên các tinh thể có cực khi bề mặt tinh thể mang điện trái dấu so với điện tích ion của nguyên tố phóng xạ. Sự hấp phụ càng mạnh khi hợp chất tạo thành giữa ion của nguyên tố phóng xạ và ion tích điện trái dấu của bề mặt tinh thể có độ tan càng nhỏ hoặc càng ít phân ly.

Định luật Hahn được rút ra từ sự phân tích kết quả nghiên cứu hấp phụ ThB^{+2} trên các kết tủa $CaSO_4$ và AgI. Theo các kết quả này ThB^{+2} sẽ bị hấp phụ càng mạnh khi dung dịch càng dư H_2SO_4 và ít bị hấp phụ khi kết tủa $CaSO_4$ hình thành trong điều kiện dư $CaCl_2$ (xem bảng 4.5). Hiện tượng ấy được giải thích là khi dư SO_4^{2-} bề mặt kết tủa tích điện âm có khả năng hấp phụ các ion ThB^{+2} mang điện trái dấu, còn khi dư Ca^{2+} thì ngược lại. Ảnh hưởng của điều kiện hình thành kết tủa AgI lên sự hấp phụ ThB^{+2} cũng được giải thích tương tự.

Bảng 4.5. Ảnh hưởng của điều kiện hình thành kết tủa $CaSO_4$ và AgI lên sự hấp phụ ThB^{+2}.

Kết tủa	Tác nhân kết tủa lấy dư	Độ dư tác nhân kết tủa	Lượng ThB^{+2} bị hấp phụ từ dung dịch (%)
$CaSO_4$	H_2SO_4	9%	88.0
	H_2SO_4	10%	92,2
	H_2SO_4	10 lần	98,4
	$CaCl_2$	10%	5,2
	$CaCl_2$	7 lần	1,7
AgI	KI	5%	73,1
	KI	10%	76,9
	$AgNO_3$	10%	4,5
	$AgNO_3$	100%	2,0

Định luật Hahn không luôn luôn đúng. $AgIO_3$, $Ag_2C_2O_4$, Ag_2CrO_4 kết tủa do phản ứng giữa các lượng cation và anion tương ứng với phương trình tỷ lượng, tức là có bề mặt không tích điện, vẫn hấp phụ mạnh ThB^{+2} (xem bảng 4.4).

Trong môi trường axit nhẹ, ThB^{+2} không bị hấp phụ trên bề mặt không tích điện của kết tủa Ag_2S, nhưng khi thêm KCl vào dung dịch sự hấp phụ lại xảy ra và tăng mạnh khi tăng nồng độ KCl:

Nồng độ KCl (mol/*l*):	0,0	0,4	0,8	1,6	3,2	8,0	16,0
Lượng ThB^{+2} bị hấp phụ (%):	0,0	4,5	8,1	19,1	41,2	55,4	72,7

Nghiên cứu những sai lệch so với định luật Hahn còn cho thấy rằng tốc độ hình thành kết tủa ảnh hưởng đến kích thước bề mặt pha rắn và vì thế đến lượng vi cấu tử bị hấp phụ. Ag_2CrO_4 tạo thành khi kết tủa nhanh trong điều kiện dư ion cromat hấp phụ mạnh đồng vị của radi, ThX hấp phụ kém hơn khi dư ion bạc, và hầu như không hấp phụ khi kết tủa hình thành chậm.

Vì, theo định luật Hahn, sự hấp phụ có nguyên nhân là lực hút tĩnh điện của bề mặt với các ion mang điện trái dấu, sự hấp phụ sẽ càng mạnh khi điện tích ion càng lớn và bán kính càng nhỏ (xem bảng 4.6).

Bảng 4.6. Sự hấp phụ một số nguyên tố phóng xạ trên bề mặt kết tủa AgI mới hình thành tích điện âm (lượng kết tủa 3.10 mol, thể tích dung dịch muối phóng xạ 20 ml).

Nồng độ H^+ trong dung dịch (iong/*l*)	**0,005**	**0,05**	**0,1**
Lượng nguyên tố phóng xạ bị hấp phụ (%)			
Ra^{2+}	7,9	ít	0
Ac^{3+}	75,2	25,1	7,0
Th^{4+}	100	100	50,5

Các ion cùng dấu có điện tích lớn hơn có thể đẩy các ion của cấu tử vi lượng ra khỏi bề mặt tinh thể, làm giảm mạnh sự hấp phụ cấu tử này trên kết tủa. Trên bề mặt K_2SO_4 kết tinh từ dung dịch bão hòa của muối này, Ra^{2+} bị hấp phụ từ dung dịch tới 57%, nhưng chỉ cần có mặt Th^{4+} với nồng độ 1% thì lượng Ra^{2+} bị hấp phụ chỉ còn 2%. Sự có mặt hoặc không có mặt $Al(NO_3)_3$ cũng ảnh hưởng tương tự đến sự hấp phụ Ra^{2+} trên kết tủa $PbSO_4$. Ảnh hưởng rõ rệt của ion H^+ đến quá trình hấp phụ vi lượng các cation phóng xạ cũng được giải thích bằng hiệu ứng tương tự.

Ngày nay người ta cho rằng trên ranh giới giữa hai pha lỏng - rắn tồn tại một lớp bề mặt *S* của pha rắn và một lớp dung dịch *A*, ở đó nồng độ vi cấu tử khác với nồng độ trung bình của vi cấu tử trong toàn dung dịch. Sự hấp phụ có thể do các lực van der Waals (hấp phụ phân tử) hoặc do các phần tích điện trên bề mặt tinh thể gây ra (hấp phụ ion).

Theo Verwey, Kolthoff và Ratner, sự hấp phụ các ion từ dung dịch bởi tinh thể ion liên quan với sự hình thành một lớp điện kép trên ranh giới tinh thể và dung dịch. Lớp kép gồm hai bản, bản trong ở phía bề mặt tinh thể (ký hiệu là *S*) và bản ngoài về phía dung dịch (ký hiệu là

A). Lớp dung dịch nằm ngoài bản ngoài *A* của lớp kép được gọi là lớp khuếch tán. Sự xuất hiện của các điện tích trên bản trong *S* có thể giải thích bằng cơ chế sau: Khi tinh thể tiếp xúc với dung dịch luôn tồn tại cân bằng động của quá trình các ion từ bề mặt tinh thể đi vào dung dịch và ion từ dung dịch đi vào bề mặt tinh thể. Khi dung dịch dư ion âm có trong thành phần của kết tủa, tốc độ đi vào bề mặt pha rắn của các ion này trở thành lớn hơn so với ion dương, bề mặt pha rắn vì thế dư điện tích âm. Do lực tĩnh điện, điện tích âm này của lớp *S* hút các ion dương của dung dịch và tạo thành bản ngoài *A* tích điện âm. Khi dung dịch dư ion dương có trong thành phần của kết tủa, thì ngược lại, bản trong *S* tích điện dương. Như vậy cấu tạo của lớp kép phụ thuộc vào điều kiện tiến hành kết tủa. Chẳng hạn khi kết tủa AgI, nếu lấy dư KI, bản trong *S* dư ion I^- tích điện âm, còn bản ngoài *A* và lớp khuếch tán dư ion K^+, còn khi dư $AgNO_3$, bản trong dư ion Ag^+ tích điện dương, còn bản ngoài *A* và lớp khuếch tán dư ion NO_3^-. Sự hấp phụ vi cấu tử, tức là quá trình đi vào lớp kép của vi cấu tử, phụ thuộc vào cấu trúc của lớp kép, và vì thế chịu ảnh hưởng của nhiều yếu tố. Định luật Fajans - Paneth và định luật Hahn chưa phản ảnh được vai trò của tất cả các yếu tố phức tạp này.

CHƯƠNG 5

ĐIỆN HOÁ HỌC CỦA CÁC NGUYÊN TỐ PHÓNG XẠ

5.1. NHỮNG ĐẶC ĐIỂM RIÊNG CỦA ĐIỆN HOÁ HỌC CÁC NGUYÊN TỐ PHÓNG XẠ

Nhiều đặc điểm riêng của Điện hoá học các nguyên tố phóng xạ bắt nguồn từ nồng độ vô cùng nhỏ của các nguyên tố này trong dung dịch.

Ở các nồng độ rất nhỏ cần tính đến sự tạo thành keo phóng xạ, sự hấp phụ trên thành bình và trên các điện cực, cũng như tương tác của các ion phóng xạ với dung môi và với các ion khác, mà thường dẫn đến sự hình thành các ion phức. Quan trọng hơn nữa là, vì mật độ ion phóng xạ trong dung dịch rất thấp, các quá trình điện cực chỉ diễn ra trên một phần của bề mặt điện cực. Chẳng hạn khi nồng độ nhỏ hơn 10^{-6} mol/*l*, trong 1 ml dung dịch chỉ chứa 10^{-9} phân tử gam chất tan và liên quan đến 1 cm^2 bề mặt điện cực chỉ có khoảng 10^{-8} đến 10^{-9} ion gam kim loại.

Bước nhảy thế trên ranh giới giữa kim loại - dung dịch vô cùng loãng của chất phóng xạ là rất nhỏ và trong nhiều trường hợp có giá trị thấp hơn giữa kim loại - dung dịch oxi phân tử hoặc kim loại - dung dịch các tạp chất khác.

Thế kết tủa các nguyên tố phóng xạ từ dung dịch vô cùng loãng cũng không thể xác định bằng các phương pháp thông thường nhờ đường cong phân cực (đường dòng - thế). Bởi vì hiển nhiên là khả năng áp dụng phương trình Nernst để xác định thế điện cực trong trường hợp này là đáng ngờ vực.

Khi nguyên tố phóng xạ tồn tại trong dung dịch với nồng độ lớn thì lại nảy sinh những dị biệt loại khác. Bức xạ do các ion phóng xạ phát ra tác động lên các điện cực làm nhiễu các quá trình điện cực thông thường, ảnh hưởng lên dung môi hoặc lên trạng thái của bản thân chất phóng xạ trong dung dịch.

Khi Haissinsky tiến hành đo thế điện cực của cặp Po/Po^{4+} bằng cách kết tủa điện hoá 10 - 5 gam poloni trên một sợi platin có diện tích bề mặt 0,03 mm^2, ông đã không thu được kết tủa kim loại, vì poloni được tạo thành bị oxi hoá bởi tác động của bức xạ do chính nó phát ra, đồng thời oxit lại hoà tan ngay vào dung dịch.

5.2. KHẢ NĂNG ÁP DỤNG PHƯƠNG TRÌNH NERNST CHO DUNG DỊCH SIÊU LOÃNG

Phương trình Nernst cho mối liên hệ giữa thế điện cực và hoạt độ nhiệt động của ion trong dung dịch và hoạt độ của nguyên tố kết tủa trên điện cực:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} \tag{5.1}$$

trong đó: φ - thế điện cực tại ranh giới kim loại - dung dịch;

φ_0 - thế điện cực tiêu chuẩn;

z - điện tích ion;

F - số Farađây;

a_1- hoạt độ nhiệt động của ion trong dung dịch;

a_2- hoạt độ nhiệt động của nguyên tố (tương ứng với ion có mặt trong dung dịch) trong pha rắn.

Sự xác định hoạt độ nhiệt động của nguyên tố trong pha rắn (a_2) là khó khăn lớn vì thế ít khi người ta sử dụng phương trình Nernst ở dạng tổng quát (5.1).

Khi điện cực được làm bằng chính kim loại được kết tủa từ dung dịch, hoạt độ của kim loại trong pha rắn là không thay đổi và giá trị của nó có thể ghép vào giá trị của thế điện cực tiêu chuẩn φ_0, nghĩa là một cách hình thức có thể xem $a_2 = 1$, phương trình (5.1) trở thành:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_1 \tag{5.2}$$

Khi điện cực không làm bằng chính nguyên tố được điện kết tủa, dạng đơn giản (5.2) của phương trình Nernst có thể nghiệm đúng nếu nguyên tố được điện kết tủa không tạo thành dung dịch hoặc hợp chất hoá học với kim loại dùng làm điện cực, và kết tủa ở dạng những đám riêng rẽ tạo thành những vi điện cực có tính chất tương tự với điện cực mà toàn bộ pha rắn được làm bằng kim loại được kết tủa.

Với các dung dịch loãng có thể thay hoạt độ nhiệt động của ion trong dung dịch a_1 bằng nồng độ phân tích C, ta có:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln C \tag{5.3}$$

Đối với dung dịch siêu loãng của chất phóng xạ, khi điện cực làm bằng kim loại khác, kim loại được kết tủa chỉ phủ được một phần bề mặt điện cực, nói chung các dạng đơn giản (5.2)

và (5.3) của phương trình Nernst không áp dụng được.

Tiêu chuẩn để đánh giá khả năng áp dụng phương trình Nernst cho các dung dịch siêu loãng của chất phóng xạ là sự phù hợp của giá trị thế điện cực cân bằng đo được bằng thực nghiệm với các giá trị tính toán bằng phương trình này trên cơ sở các số liệu đo được với các dung dịch đặc hơn. Hàng loạt công trình thực nghiệm đã được tiến hành bởi các tác giả khác nhau, nhưng lại đi đến các kết luận thường không thống nhất. Haissinsky thấy rằng khi điện kết tủa bismut (RaE), phương trình (5.2) nghiệm đúng cho tới nồng độ 10^{-16} mol/*l*. Phương trình Nernst áp dụng được cho protactini đến 10^{-11} mol/*l*, theo Farradini, cho poloni đến 10^{-14} mol/*l*, theo Nikolsky, Sinitsyna... Nhưng đồng thời, dựa vào các thí nghiệm điện kết tủa Ag và Zn, người ta lại chứng tỏ rằng phương trình (5.2) không áp dụng được cho các nồng độ nhỏ hơn 10^{-5} mol/*l*.

Trong nhiều trường hợp, sự không phù hợp với phương trình (5.2) là do những sai lệch trong xác định thế tới hạn ở những dung dịch siêu loãng, sai số trong tính toán nồng độ của nguyên tố phóng xạ và do không tính đến các yếu tố như thủy phân, tạo keo, hấp phụ và tạo phức của nó ở nồng độ siêu loãng.

Những nguyên nhân kể trên cũng chưa bao gồm được tất cả các lý do dẫn đến các sai lệch so với phương trình (5.2). Nói một cách tổng quát là, ở nồng độ siêu loãng, có nhiều yếu tố khác nhau dẫn đến việc không thể coi hoạt độ của nguyên tố được điện kết tủa trong pha rắn a_2 là hằng số và vì thế không thể rút ra dạng đơn giản (5.2) của phương trình Nernst. Nhưng việc áp dụng phương trình Nernst ở dạng (5.1) lại rất khó trong thực tế, vì những trở ngại trong xác định giá trị a_2. Để khắc phục khó khăn đó, Herzfeld (năm 1913) và Haissinsky (năm 1957) đã đề nghị sử dụng phương trình Nernst ở dạng sau:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{\Delta a}{a_0 - \Delta a} \qquad (5.4)$$

trong đó: a_0 - hoạt độ nhiệt động ban đầu của ion trong dung dịch;

Δa - độ giảm hoạt độ nhiệt động của ion trong dung dịch do kết quả của sự điện kết tủa;

$a_0 - \Delta a$ - hoạt độ nhiệt động của ion trong dung dịch tại thời điểm khảo sát.

Từ phương trình Herzfeld - Haissinsky rút ra rằng:

1) Không tồn tại một giá trị thế tới hạn. Ở mỗi giá trị điện thế có một cân bằng được thiết lập giữa các ion trong dung dịch và các nguyên tử trên điện cực;

2) Mỗi giá trị điện thế tương ứng với một khối lượng giới hạn của nguyên tố bị kết tủa trên điện cực;

3) Khi $\Delta a = a_0 - \Delta a$, tức là một nửa lượng ion có trong dung dịch đã điện kết tủa thì $\varphi_{1/2} = \varphi_0$, tức là giá trị $\varphi_{1/2}$ không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của ion trong dung dịch.

Tuy nhiên phương trình (5.4) không phải là một định luật nghiêm ngặt, nó không luôn được nghiệm đúng. Từ phương trình (5.4) rút ra rằng thế điện cực φ phụ thuộc tuyến tính vào $\ln[\Delta a/(a_0 - \Delta a)]$. Hệ số góc tg$\alpha$ của đường thẳng này cho phép tính được giá trị của điện tích ion z:

$$z = RT/F\text{tg}\alpha \qquad (5.5)$$

Thật ra người ta không xác định điện tích ion bằng thực nghiệm điện kết tủa. Nhưng sự tính toán giá trị z dựa vào thực nghiệm có thể giúp kiểm tra tính đúng đắn của phương trình (5.4). Khi nghiên cứu sự điện kết tủa poloni Irène và Frédéric Joliot - Curie đã thu được các số liệu thực nghiệm sau:

φ (V)	0,36	0,305	0,26	0,12	0,01
Lượng Po kết tủa tối đa (% lượng ban đầu)	2	11	29	55	80

Xây dựng đồ thị đường thẳng $\varphi = f\{\ln[\Delta a/(a_0 - \Delta a)]\}$ rồi tính z theo (5.5) người ta thu được $z = 0,37$. Không có trạng thái oxi hoá nào của poloni tương ứng với điện tích ion như vậy!

Ngoài ra, trong nhiều trường hợp, $\varphi_{1/2}$ là hàm số của nồng độ ban đầu của ion trong dung dịch, vật liệu điện cực cũng ảnh hưởng lên giá trị của thế kết tủa.

Biện giải những sai lệch của phương trình (5.4) Haissinsky cho rằng điện kết tủa là một quá trình phức tạp bao gồm ba giai đoạn:

a) Giai đoạn khử hydrat của các ion, hấp thụ năng lượng khử hydrat;

b) Giai đoạn trung hoà điện tích của các ion giải phóng năng lượng trung hoà điện;

c) Giai đoạn liên kết của các nguyên tử vừa hình thành với bề mặt điện cực.Trong giai đoạn này có thể xảy ra hai trường hợp:

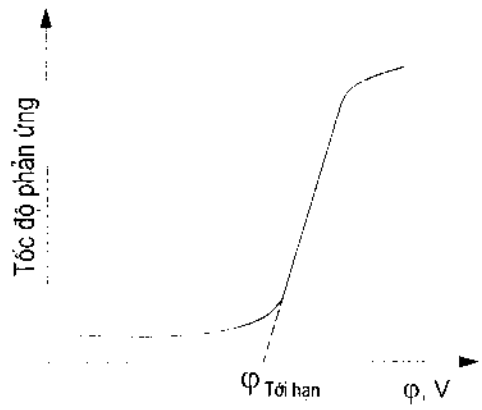
1) Kim loại điện kết tủa trên bề mặt một kim loại khác, sự liên kết với pha rắn có bản chất hấp phụ, giải phóng năng lượng hấp phụ E_{hp};

2) Kim loại kết tủa lên điện cực làm bằng chính kim loại đó, liên kết vào pha rắn bằng cách tham gia vào mạng tinh thể của điện cực, giải phóng năng lượng liên quan với sự hình thành mạng tinh thể E_{tt}.

Sự khử hydrat và trung hoà điện tích phụ thuộc vào bản chất của ion, không phụ thuộc vào vật liệu điện cực. Sự liên kết nguyên tố được điện kết tủa với bề mặt điện cực lại không những phụ thuộc vào bản chất của kim loại dùng làm điện cực mà cả vào những đặc điểm hoá - lý bề mặt của nó.

Như đã nói ở trên, phương trình Nernst ở dạng đơn giản (5.2) được rút ra trong trường hợp kim loại kết tủa lên điện cực làm bằng chính kim loại đó, tức là năng lượng của giai đoạn thứ ba (trong toàn quá trình điện kết tủa) là năng lượng mạng tinh thể E_{tt}. Khi điện cực không làm bằng chính kim loại được điện kết tủa, tùy theo bản chất và trạng thái hoá lý của bề mặt điện cực, có ba khả năng:

1. Năng lượng hấp phụ trên bề mặt điện cực (làm bằng kim loại khác) E_{hp} *đúng bằng* năng lượng mạng tinh thể E_{tt} (năng lượng liên kết của nguyên tử kim loại điện kết tủa vào mạng tinh thể của chính kim loại đó). Trong trường hợp này phương trình (5.2) được nghiệm đúng, đường cong mô tả sự phụ thuộc tốc độ điện kết tủa vào điện thế có dạng như trong hình 5.1. Dáng điệu của đường cong này có thể giải thích như sau: Trước tiên sự kết tủa xảy ra tại các tâm hoạt động nhất trên bề mặt điện cực. Khi tăng dần điện thế âm của catot, sự kết tủa xảy ra ở những tâm kém hoạt động hơn. Tốc độ kết tủa khi ấy tăng nhanh vì mật độ các tâm kém hoạt động cao hơn nhiều so với các tâm có hoạt tính cao. Khi điện thế catot đạt đến giá trị ở đó bất kỳ ion nào đến bề mặt điện cực đều phóng điện được, tốc độ điện kết tủa không thay đổi khi tiếp tục tăng điện thế catot. Trong thực tế người ta thấy rằng sự kết tủa hàng loạt kim loại trên điện cực vàng tuân theo phương trình Nernst (5.2).



Hình 5.1. Sự phụ thuộc tốc độ điện kết tủa vào điện thế.

2. Khi $E_{hp} > E_{tt}$, điện thế kết tủa trong thực tế sẽ nhỏ hơn giá trị tính toán từ phương trình (5.2), vì một phần năng lượng điện cần cho điện kết tủa được cung cấp từ năng lượng hấp phụ. Trường hợp như vậy quan sát được khi kết tủa nhiều nguyên tố phóng xạ trên điện cực platin.

3. Khi $E_{hp} < E_{tt}$, điện thế cần thiết lập để xảy ra kết tủa sẽ cao hơn giá trị tính từ (5.2), vì một phần năng lượng điện phải bù đắp cho sự thiếu hụt của năng lượng hấp phụ, tỏa ra khi nguyên tử kim loại bị hấp phụ lên bề mặt điện cực. Khi kết tủa các kim loại phóng xạ trên tantan và tungsten quan sát được hiện tượng này.

5.3. ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH KẾT TỦA ĐIỆN HOÁ CÁC NGUYÊN TỐ PHÓNG XẠ TỪ DUNG DỊCH LOÃNG

Phương trình mô tả tốc độ kết tủa (hoặc hoà tan) điện hoá một nguyên tố phóng xạ tại một điện thế đã cho, do Frédéric Joliot-Curie đưa ra, có dạng sau:

$$dN/dt = b(K_1N_0 - N) \qquad (5.6)$$

trong đó: N - số nguyên tử của nguyên tố phóng xạ bị kết tủa (hoặc hoà tan) sau thời gian t;

N_0 - số nguyên tử của nguyên tố phóng xạ có trong dung dịch ban đầu;

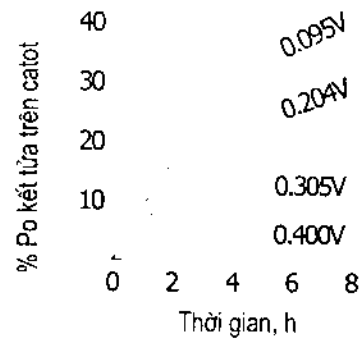
b - hằng số phụ thuộc vào các điều kiện thực nghiệm;

K_1 - tỷ số giữa số nguyên tử cực đại của nguyên tố phóng xạ có thể kết tủa (hoặc hoà tan) ở điện thế đã cho và số nguyên tử ban đầu có trong dung dịch (hoặc trên điện cực - trong trường hợp hoà tan điện hoá).

Các đường cong diễn tả sự phụ thuộc thời gian của lượng nguyên tố phóng xạ được kết tủa (hoặc hoà tan) có dạng như hình 5.2.

Các thí nghiệm được tiến hành bằng cách thay đổi nồng độ nguyên tố phóng xạ trong dung dịch trong khi tiến hành điện phân cho thấy rằng, tại tất cả các nồng độ (nhỏ) được khảo sát, tốc độ kết tủa vi lượng nguyên tố phóng xạ đều tuân theo phương trình (5.6).

Các thí nghiệm tiến hành với poloni chứng tỏ rằng ở nồng độ dung dịch không đổi tốc độ kết tủa là không thay đổi, không phụ thuộc vào mức độ che phủ của nguyên tố được điện kết tủa trên bề mặt điện cực.



Hình 5.2. Tốc độ kết tủa trên catot của poloni ở những thế catot khác nhau (so sánh với điện cực calomen).

CHƯƠNG 6

TRẠNG THÁI CỦA CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ Ở NỒNG ĐỘ SIÊU NHỎ

Trong tự nhiên các đồng vị phóng xạ tồn tại ở các nồng độ siêu nhỏ. Trong các biến đổi hạt nhân cũng thường hình thành những hệ chứa các đồng vị phóng xạ với nồng độ rất nhỏ. Tính chất của các đồng vị phóng xạ trong các hệ này chịu ảnh hưởng của trạng thái hoá lý của chúng như độ phân tán, kích thước hạt, trạng thái oxi hoá, vị trí trong mạng tinh thể của pha rắn...

6.1. TRẠNG THÁI CỦA CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ TRONG DUNG DỊCH

Trạng thái của các đồng vị phóng xạ trong dung dịch được nghiên cứu rất sớm. Năm 1912, khi nghiên cứu sự thủy phân dung dịch muối nitrat trung hoà của các nguyên tố RaD, RaE và RaF, Paneth nhận thấy rằng RaD có thể đi qua các màng bán thấm, còn RaE và RaF thì không. Khi kiềm hoá nhẹ dung dịch thì RaD không đi qua được các màng bán thấm nữa. Điều đó chứng tỏ rằng RaE và RaF keo hoá ngay trong dung dịch trung hoà còn RaD chỉ chuyển sang thể keo trong môi trường kiềm. Nghiên cứu điện di các dung dịch trên, Godlewski cũng đưa ra kết luận tương tự.

Trong hàng loạt nghiên cứu tiếp sau người ta đi đến khẳng định rằng, khác với trạng thái ion thực, nhiều nguyên tố phóng xạ tạo keo trong các dung dịch siêu loãng. Trạng thái keo đã quan sát được trong các dung dịch nồng độ 10^{-9}M của poloni, thori, plutoni, berili, magie, bari, stronti, lantan, ytri, titan, zirconi, thiếc, chì, niobi, bitmut, paladi...

6.1.1. Keo phóng xạ

Đầu tiên Paneth cho rằng muối bị thủy phân thành hydroxit, khi đạt đến tích số tan, các hydroxit kết tủa thể keo. Tuy nhiên, trong rất nhiều trường hợp, keo được hình thành ở những nồng độ rất xa mới đạt được tích số tan thấp so với tích số tan của hydroxit tương ứng. Chẳng hạn, trong dung dịch amoniac 0,003M, ThB, một đồng vị của chì, tạo thành keo khi nồng độ của nó chỉ bằng 10^{-11}M, tức là còn rất xa mới đạt đến tích số tan 10^{-12} của chì hydroxit. Bitmut hydroxit có tích số tan 10^{-31}, ở pH = 4 (nồng độ ion OH^- bằng 10^{-10}), tích số tan này đạt được khi nồng độ ion Bi^{3+} lên tới 10^{-1}M. Nhưng keo RaE lại xuất hiện ngay khi nồng độ Bi^{3+} chỉ là 10^{-10}M.

Godlewski cho rằng các đồng vị con của sự phân rã phóng xạ có tích điện và trở thành tâm ngưng tụ để tạo thành các hạt keo.

M. Curie và Zsigmondy đưa ra giả thuyết về sự tạo thành cái gọi là keo giả của các nguyên tố phóng xạ. Thể keo giả được hình thành do sự hấp phụ các chất phóng xạ của những hạt tạp chất có kích thước lớn so với kích thước các ion, hoặc do các thể keo của các tạp chất, chẳng hạn keo axit silicic thường có mặt trong dung dịch. Thuyết keo giả được hậu thuẫn bởi các thực nghiệm tách các chất phóng xạ bằng lọc, ly tâm hoặc siêu ly tâm các dung dịch. Khi dung dịch được pha chế bằng nước đặc biệt tinh khiết, phần chất phóng xạ tách ra giảm đi rõ rệt so với trường hợp nước thông thường (xem bảng 6.2). Tuy nhiên, sự hình thành keo phóng xạ (thực) trong nước tinh khiết cũng không thể hoàn toàn bỏ qua được. Dù dung dịch trung hoà của poloni được pha chế bằng nước tinh khiết, khi tăng nồng độ phần tách ra khi lọc hoặc ly tâm vẫn tăng lên chứng tỏ rằng sự hình thành của các tiểu phân kích thước lớn tăng lên theo nồng độ.

Cũng lại có những bằng chứng cho thấy rằng quy luật trên có nhiều ngoại lệ. Khi ly tâm dung dịch poloni trong axit nitric ở pH = 4, phần tách ra được lại giảm đi khi nồng độ tăng.

Chắc chắn rằng sự hình thành cả keo giả lẫn keo thực đều là có khả năng. Trong những điều kiện nhất định có thể chỉ xuất hiện một loại nào đó, nhưng trong nhiều trường hợp là hỗn hợp của cả hai.

6.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến trạng thái của các nguyên tố phóng xạ trong dung dịch

6.1.2.1. Ảnh hưởng của pH

Trong môi trường axit mạnh, các nguyên tố phóng xạ tạo thành các dung dịch thực. Khi độ axit giảm dần, ở mỗi nguyên tố, sự hình thành keo bắt đầu xảy ra tại một pH nhất định. Các kim loại kiềm và kiềm thổ không tuân theo quy luật này, chúng chỉ tạo thành các dung dịch thực. Nhiều nguyên tố nhóm III bắt đầu tạo keo ở pH = 7, nhóm IV và VI ở pH = 4÷5 và nhóm V ở pH = 1÷2.

Sự tạo keo có thể liên quan với sự hình thành các hyđroxit khó tan. Trong những trường hợp ấy, giá trị pH ở đó bắt đầu xuất hiện trạng thái keo được cho bởi phương trình:

$$pH = \frac{1}{n}\log L_{Me(OH)_n} - \log K_{H_2O} - \frac{1}{n}\log[Me^{n+}] \qquad (6.1)$$

trong đó: n - số nhóm hyđroxyl có trong phân tử hyđroxit;

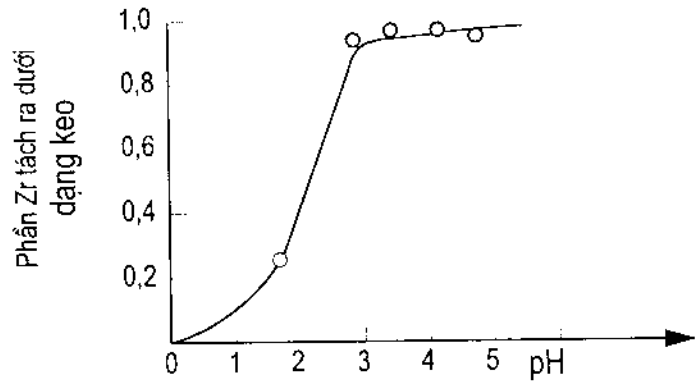
$L_{Me(OH)n}$ - tích số tan của $Me(OH)_n$;

K_{H2O} - tích số ion của nước;

$[Me^{n+}]$ - nồng độ ion phóng xạ trong dung dịch.

Hình 6.1 mô tả sự phụ thuộc pH của phần keo phóng xạ hình thành, có thể tách ra được nhờ lọc hoặc ly tâm.

Trong vùng nằm giữa hai trạng thái giới hạn (trạng thái hoàn toàn tạo thành keo hydroxit và trạng thái ion thực) có sự tạo thành các sản phẩm thủy phân.



Hình 6.1. Sự phụ thuộc pH của phần nguyên tố phóng xạ tách ra dưới dạng keo .

6.1.2.2. Ảnh hưởng của các chất hoà tan khác trong dung dịch

1) Ảnh hưởng của các ion tạo thành hợp chất khó tan với đồng vị phóng xạ

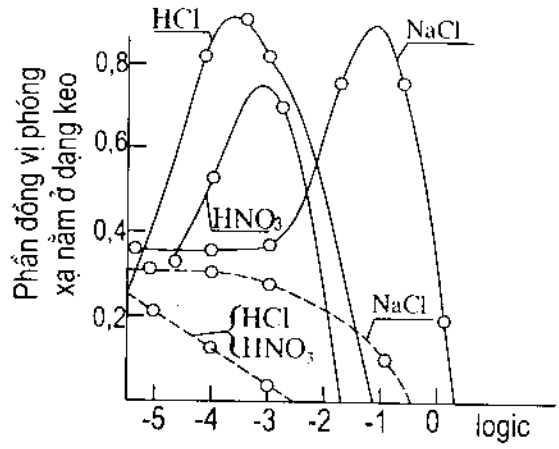
Sự có mặt trong dung dịch những ion tạo thành với nguyên tố phóng xạ các hợp chất khó tan là một trong những điều kiện cơ bản để hình thành các dung dịch keo thực. Các ion hydroxyl tạo thành với nhiều nguyên tố phóng xạ các hydroxit và các muối bazơ khó tan có vai trò đặc biệt quan trọng trong sự hình thành nhiều dung dịch keo phóng xạ. Chẳng hạn khi đưa natri hydroxit vào dung dịch ThB, lượng keo hình thành tăng lên khi tăng nồng độ kiềm cho tới 0,02M. Khi tiếp tục kiềm hoá, keo của các hydroxit lưỡng tính sẽ tan dần (bảng 6.1).

Bảng 6.1. Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân tạo thành chất khó tan và tác nhân tạo phức với ThB được đưa vào dung dịch lên sự tạo thành keo phóng xạ

Nồng độ tác nhân đưa và dung dịch (mol/l)	**Lượng ThB tách ra được khi ly tâm (%)** **Tác nhân tạo phức natri xitrat**	**Lượng ThB tách ra được khi ly tâm (%)** **Tác nhân natri hydroxit**
0	17,6	21,1
10^{-4}	16,4	-
10^{-3}	6,4	40,6
10^{-2}	6,7	81,1
10^{-1}	1,3	8,8
1	0,5	-

2) Ảnh hưởng của các chất tạo phức

Khi tạo phức với các nguyên tố phóng xạ, các chất tạo phức làm giảm nồng độ ion tự do, phá vỡ cân bằng giữa các hạt keo và ion tự do trong dung dịch, giải hấp các ion phóng xạ khỏi keo (trong trường hợp keo giả), dẫn đến phá hủy keo phóng xạ. Chẳng hạn poloni tạo phức $PoCl^{2-}_6$ với ion clorua, vì thế không tạo keo trong dung dịch khi có mặt ion này. Khi có mặt ion xitrat tạo phức với đồng vị chì (ThB), phân đoạn keo tách ra được khi ly tâm giảm đi rõ rệt (bảng 6.1).



Hình 6.2. Sự thay đổi phân đoạn keo (tách được nhờ ly tâm) của ThB (^{212}Pb) và ThC (^{212}Bi) khi thay đổi nồng độ các chất điện giải trong dung dịch.

----- ThB; —— ThC

3) Ảnh hưởng của các chất điện giải

Các chất điện giải có thể làm thay đổi điện tích các hạt keo và vì thế làm thay đổi không chỉ tính chất của các tiểu phân này mà cả phân đoạn keo có thể tách ra được nhờ ly tâm. Tuy nhiên các ảnh hưởng này diễn ra theo những quy luật phức tạp (hình 6.2).

4) Ảnh hưởng của các tiểu phân lạ

Khi trong dung dịch có mặt các hạt tạp chất, thường có kích thước lớn so với kích thước ion hoặc phân tử, các ion phóng xạ bị hấp phụ trên bề mặt các hạt này tạo thành thể keo giả. Khi dung môi được tinh chế kỹ lưỡng, sự tạo keo giả giảm đi rõ rệt (bảng 6.2).

5) Ảnh hưởng của dung môi

Sự hình thành keo phóng xạ thường được nghiên cứu trong dung dịch nước. Các kết quả nghiên cứu với các dung môi khác có rất ít. Chẳng hạn, trong những điều kiện nhất định, người ta thấy rằng các đồng vị của bitmut (RaE) và chì (RaD) tạo keo trong dung dịch nước, rượu etylic nhưng không tạo keo trong dioxan và axeton.

6) Ảnh hưởng của thời gian

Kích thước các hạt keo phóng xạ tăng dần với thời gian, vì thế phân đoạn nguyên tố phóng xạ tách ra được khi lọc hoặc ly tâm cũng tăng lên theo thời gian. Từ dung dịch poloni 10^{-5}mol/l mới được hoà tan trong HNO_3 chỉ tách ra được 35% poloni khi ly tâm, nhưng sau 45 ngày, phần tách ra được lên tới 71%.

Bảng 6.2. Phân đoạn đồng vị phóng xạ tách ra được nhờ sự tạo keo phóng xạ khi hoà tan đồng vị bằng nước tinh khiết và nước thường

Đồng vị	Phân đoạn tách ra được nhờ tạo keo phóng xạ (%)		
	Dung dịch pha với nước chưa tinh chế	Dung dịch pha với nước tinh chế bằng lọc	Dung dịch pha với nước tinh chế bằng ly tâm
ThB	59,4	28	-
	37,9	-	15,6
	48,0	16,0	-
ThC	87,6	-	30,5

6.2. TRẠNG THÁI CỦA CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ TRONG PHA KHÍ

Trong các công trình thực nghiệm năm 1906, M. Curie nhận thấy rằng các sản phẩm phân rã của radon trong không khí ngưng tụ thành sol khí và có thể rơi xuống do tác dụng của trọng lực.

Các sol khí hình thành mạnh hơn trong môi trường của các khí và hơi phân cực (khí HCl, hơi nước...).

Các đồng vị phóng xạ có mặt trong không khí không phải chỉ do sự phân rã của radon, mà còn do sự bay hơi của các chất phóng xạ, sự chưng cất, đun nóng các dung dịch và các xử lý hoá học khác với chất phóng xạ. Nhiều phản ứng hạt nhân xảy ra trong khí quyển sinh ra các hợp chất chứa ^{14}C và ^{3}H. Do hiệu ứng giật lùi, các phân rã hạt nhân xảy ra trong hệ ngưng tụ cũng có thể dẫn đến sự xuất hiện các chất phóng xạ trong không khí. Một nguồn quan trọng tạo ra các chất phóng xạ trong không khí là các vụ nổ hạt nhân.

Các chất phóng xạ tồn tại trong pha khí hoặc ở trạng thái phân tán phân tử hoặc dưới dạng các sol khí.

Các phương pháp nghiên cứu trạng thái của các chất phóng xạ trong dung dịch như ly tâm, siêu lọc, hấp phụ, tự ghi phóng xạ, khuếch tán, điện hoá học, sa lắng, hiển vi điện tử... cũng

sử dụng để nghiên cứu chất phóng xạ trong pha khí.

Trong đa số trường hợp, các công trình nghiên cứu chỉ ra rằng, sol khí phóng xạ là tập hợp các nguyên tử hoặc phân tử chứa nguyên tố phóng xạ, được bao quanh bởi các phân tử có cực, có mặt trong pha khí cùng với nguyên tố phóng xạ. Tuy nhiên cũng có khi sol khí được hình thành do sự hấp phụ các phân tử (hoặc nguyên tử) chất phóng xạ trên các tiểu phân khác có mặt trong pha khí.

Do phân rã phóng xạ và hiện tượng giật lùi các hạt sol khí giảm dần kích thước và mất đi theo thời gian.

Giống như trong dung dịch lỏng, ở pha khí, các hạt sol khí và các nguyên tử phóng xạ bị tích điện. Chính sự tích điện làm cho chúng bị tụ lại trong điện trường. Là sản phẩm phân rã phóng xạ của radon và các đồng vị con cháu của nó, các đồng vị phóng xạ của poloni, bitmut, chì và những nguyên tố khác được hình thành ở trạng thái tích điện và bị tập trung chủ yếu trên catot của nguồn điện một chiều.

6.3. TRẠNG THÁI CỦA CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ PHA RẮN

Các đồng vị phóng xạ hình thành do phân rã phóng xạ hoặc phản ứng hạt nhân trong vật thể rắn nằm ở các nút mạng hoặc trong không gian giữa các nút mạng, làm xuất hiện các khiếm khuyết tinh thể. Các nguyên tử của nguyên tố phóng xạ cũng nằm trên bề mặt tinh thể hoặc trong các lỗ xốp trên bề mặt.

Những dị biệt địa hoá học của các nguyên tố phóng xạ và sự di cư của chúng trong tự nhiên liên quan với vị trí của các nguyên tử chất phóng xạ trong mạng tinh thể của pha rắn. Trong các khoáng urani và thori, các nguyên tử urani và thori nằm ở các nút mạng, trong khi các đồng vị phóng xạ con, tức là các sản phẩm phân rã của urani và thori như các đồng vị của protactini, actini, rađi... lại nằm ở ngoài các nút mạng, vì thế dễ bị rửa trôi và di cư sang nơi khác. Sự tự bức xạ của urani và thori cũng gây ra sự phá hủy mạng tinh thể của chúng.

Các đồng vị phóng xạ hình thành trong vật thể rắn do các phản ứng hạt nhân có các trạng thái hoá học khác nhau và chiếm các vị trí khác với vị trí mà các nguyên tử dùng làm bia đã chiếm trước đây.

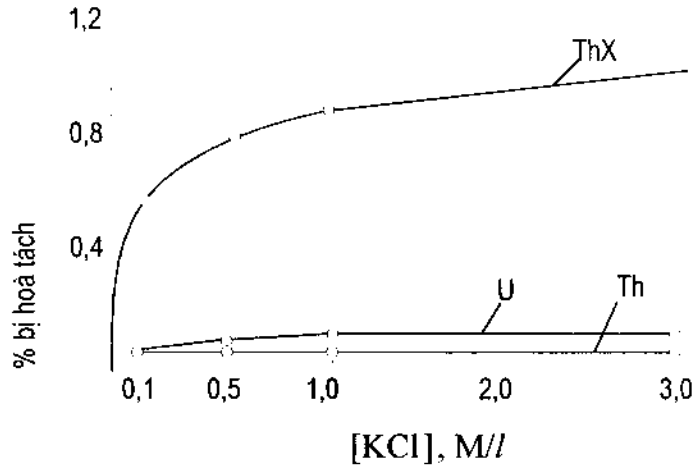
Để nghiên cứu trạng thái của các chất phóng xạ trong vật rắn, trước tiên người ta hoà tách chúng khỏi chất rắn rồi sau đó tìm hiểu các dạng hợp chất và sự phân bố hàm lượng của chúng bằng cách sử dụng các phương pháp sắc ký, điện di, kỹ thuật chất mang, sử dụng hiệu ứng Moessbauer...

6.3.1. Phương pháp hoà tách

Phương pháp này được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu các khoáng urani và thori. Dung dịch hoà tách trước tiên giải hấp các đồng vị con cháu (phân bố chủ yếu trên bề mặt pha rắn) ra khỏi pha rắn, mà không tác dụng với đồng vị mẹ. Các đồng vị mẹ chỉ chuyển vào dung dịch khi mạng tinh thể bị phá hủy, tức là khi phần vật chất chủ yếu của pha rắn bị hoà tan. Những dung dịch không có khả năng phá hủy pha rắn thường không có hiệu suất hoà tách đáng kể đối với các đồng vị mẹ. Chẳng hạn, khi hoà tách monazit bằng dung dịch KCl hầu như chỉ đồng vị con ThX bị hoà tách còn U, Th hầu như không (hình 6.3).

Hoà tách bao gồm sự khử hấp phụ của các ion từ bề mặt của các tinh thể. Điều đó giải thích tại sao dung dịch nước của các muối hoặc axit chứa ion hydrat có bán kính nhỏ và điện tích lớn lại thường có hiệu quả hoà tách cao. Các nguyên tử nằm sâu trong tinh thể, hoặc trong các kênh mao dẫn hẹp phải khuếch tán đến bề mặt tinh thể trước khi đi vào dung dịch. Quá trình này chịu ảnh hưởng mạnh của nhiệt độ. Khi hoà tách trong hệ đóng (không trao đổi chất với bên ngoài), nồng độ ion phóng xạ trong dung dịch tăng dần lên, sự giải hấp các ion phóng xạ khỏi bề mặt chất rắn sẽ dừng lại khi đạt đến cân bằng. Lớp dung dịch nằm tại ranh giới phân chia lỏng rắn có nồng độ chất phóng xạ cao hơn so với toàn khối dung dịch dẫn đến cân bằng cục bộ, cản trở sự hoà tan tiếp tục. Sự khuấy trộn sẽ san bằng nồng độ trong toàn khối dung dịch.

Như thế hiệu suất hoà tách phụ thuộc và thành phần dung dịch dùng để hoà tách, vào nhiệt độ, vào tốc độ khuấy trộn và sau một thời gian cần thiết sẽ đạt được giá trị cực đại khi hệ đạt đến cân bằng. Để tách hoàn toàn các nguyên tố phóng xạ ra khỏi pha rắn có thể tiến hành hoà tách trong hệ mở, tức là dung dịch hoà tách liên tục đi vào bình phản ứng và vận chuyển các chất được hoà tan ra ngoài, hoặc thực hiện quá trình hoà tách nhiều bậc.



Hình 6.3. Hoà tách U, Th và ThX từ monazit bằng dung dịch KCl.

6.3.2. Kỹ thuật chất mang

Kỹ thuật chất mang được sử dụng phổ biến để nghiên cứu trạng thái hoá học của các đồng vị phóng xạ trong dung dịch. Để áp dụng kỹ thuật này, các chất phóng xạ nằm trong chất rắn cũng phải hoà tách thành dung dịch.

Trong kỹ thuật chất mang, người ta đưa vào dung dịch chứa nguyên tố phóng xạ những hợp chất giống với các hợp chất phóng xạ được dự đoán là có mặt trong dung dịch. Các chất đưa thêm này, gọi là chất mang, có thể chứa đồng vị bền của nguyên tố phóng xạ có trong dung dịch, hoặc chứa đồng vị bền của một nguyên tố khác có tính chất hoá học tương tự với nguyên tố phóng xạ khảo sát. Các chất có trong dung dịch sau đó được phân lập bằng các phương pháp quen thuộc như kết tủa phân đoạn, sắc ký, chiết, điện di... rồi định lượng bằng đo phóng xạ.

Ví dụ như để nghiên cứu trạng thái hoá học một đồng vị phóng xạ của lưu huỳnh trong dung dịch, người ta đưa vào dung dịch các chất mang là Na_2S, Na_2SO_3, Na_2SO_4 chứa đồng vị bền của lưu huỳnh rồi kết tủa phân đoạn để tách các ion S^{2-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-} ra khỏi nhau. Các chất đã phân lập được đem đo độ phóng xạ. Nếu cường độ phóng xạ tổng cộng của các chất tách ra bằng cường độ phóng xạ của dung dịch đầu, lưu huỳnh phóng xạ chỉ tồn tại trong dung dịch dưới dạng các chất đã cho. Sự so sánh các cường độ phóng xạ đo được ở mỗi loại kết tủa cũng cho phép xác định tỷ lệ khối lượng của mỗi loại hợp chất.

Khi nghiên cứu các đồng vị ở trạng thái rắn bằng kỹ thuật chất mang, người ta buộc phải hoà tách thành dung dịch. Phản ứng giữa các hợp chất của đồng vị phóng xạ với dung dịch hoà tách có thể làm thay đổi trạng thái hoá học của đồng vị phóng xạ. Trong nhiều trường hợp, có thể xây dựng những quy trình hoà tách thích hợp nhằm tránh các phản ứng như vậy.

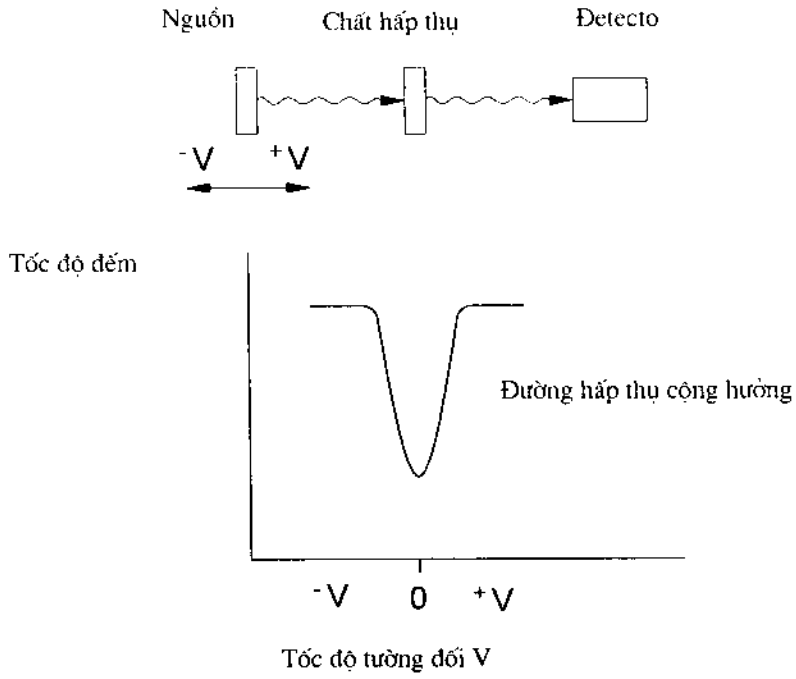
6.3.3. Ứng dụng hiệu ứng Moessbauer

Sự ứng dụng hiệu ứng Moessbauer cho phép xác định trực tiếp trạng thái của đồng vị phóng xạ trong pha rắn mà không cần hoà tách thành dung dịch.

Hiệu ứng Moessbauer dựa trên cơ sở của hiện tượng những lượng tử γ phát ra từ một nguồn phóng xạ bị hấp thụ cộng hưởng bởi một chất rắn chứa cùng hạt nhân nguyên tử với nguồn. Trong đo phổ Moessbauer, hạt nhân phát tia γ gọi là nguồn, hạt nhân hấp thụ gọi là hạt nhân Moessbauer, cả hai tạo thành một cặp Moessbauer. Thí nghiệm Moessbauer đầu tiên được tiến hành với nguồn là ^{191}Os và hạt nhân hấp thụ (hạt nhân Moessbauer) là ^{191}Ir. Khi phân rã β^-, hạt nhân ^{191}Os biến đổi thành hạt nhân ^{191}Ir và, khi chuyển từ trạng thái kích thích thứ nhất về trạng thái cơ bản, phát ra bức xạ γ có năng lượng 129 keV. Các hạt nhân Moessbauer ^{191}Ir hấp thụ cộng hưởng các chùm γ này và chuyển sang trạng thái kích thích thứ nhất có thời gian bán huỷ 0,13 ns, rồi khi chuyển về trạng thái cơ bản lại bức xạ vào môi trường xung quanh các tia γ

có năng lượng 129 keV. Sự giảm cường độ bức xạ γ của nguồn (do hấp thụ cộng hưởng của các hạt nhân Moessbauer) được đo bởi một detecto.

Các electron lớp bên trong của nguyên tử tương tác với hạt nhân, ảnh hưởng lên các mức năng lượng của hạt nhân và vì thế lên năng lượng các tia γ được phát ra hoặc được hấp thụ cộng hưởng. Tương tác của electron với hạt nhân lại chịu ảnh hưởng của các liên kết hoá học trong phân tử. Một bức xạ γ hấp thụ cộng hưởng bởi các hạt nhân nằm trong một liên kết hoá học này có năng lượng khác chút ít so với chính hạt nhân đó nằm trong một phân tử có cấu tạo phân tử khác. Sự thay đổi này thường có giá trị rất nhỏ, có khi chỉ vào cỡ 10^{-10} năng lượng bức xạ γ, nhưng có thể đo được. Nếu hạt nhân dùng làm nguồn và hạt nhân hấp thụ nằm ở các trạng thái hoá học khác nhau, các mức năng lượng hạt nhân của chúng khác nhau một lượng ΔE_γ. Muốn có hấp thụ cộng hưởng, người ta cho nguồn chuyển động với vận tốc v để biến đổi năng lượng chùm γ nhờ hiệu ứng Doppler, sao cho sự sai khác năng lượng ΔE_γ được bù trừ. Theo cách đó, phổ Moessbauer của một hợp chất này được so sánh với một chất chuẩn dựa vào sự thay đổi vận tốc di chuyển v của nguồn. Vị trí xuất hiện cực đại hấp thụ (theo sự thay đổi vận tốc di chuyển nguồn) đặc trưng cho mỗi hợp chất, gọi là độ dịch chuyển đồng phân δ (mm/s) (xem sơ đồ thí nghiệm Moessbauer trên hình 6.4).



Hình 6.4. Sơ đồ thí nghiệm Moessbauer.

Độ dịch chuyển đồng phân phụ thuộc vào tương tác đơn cực điện giữa các electron trong nguyên tử. Những trạng thái oxi hoá khác nhau, sự có mặt các phối tử khác nhau trong phân tử

đều dẫn đến những thay đổi khác nhau giá trị của độ dịch chuyển đồng phân δ. Tương tác tứ cực điện và lưỡng cực từ giữa các electron và hạt nhân đều biến đổi năng lượng chùm γ những lượng tương ứng ΔE_Q và ΔE_M, và do đó vị trí của cực đại hấp thụ. δ, ΔE_Q và ΔE_M cung cấp các thông tin về các liên kết hoá học và cấu trúc phân tử.

CHƯƠNG 7

CÁC NGUYÊN TỐ PHÓNG XẠ TỰ NHIÊN

7.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ CÁC NGUYÊN TỐ PHÓNG XẠ TỰ NHIÊN VÀ NHÂN TẠO

Như đã trình bày ở các chương trước, một nguyên tố được gọi là nguyên tố phóng xạ nếu tất cả các đồng vị của nó đều là đồng vị phóng xạ, không có đồng vị nào là bền. Theo định nghĩa ấy, ngày nay, trong số 109 nguyên tố đã biết, có 28 nguyên tố phóng xạ.

Những nguyên tố phóng xạ có trong tự nhiên với nồng độ đáng kể gọi là nguyên tố phóng xạ tự nhiên. Người ta đã tìm thấy 9 nguyên tố phóng xạ tự nhiên, được liệt kê trong bảng 7.1.

Bảng 7.1. Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên.

Điện tích hạt nhân	Tên và ký hiệu hoá học	Đồng vị sống dài nhất	Người và năm phát minh	Đặc điểm quan trọng
84	Poloni (Po)	^{209}Po (102 năm)	1898 P.& M. Curie	Về mặt hoá học giống tellu
85	Astat (At)	^{210}At (8,1 h)	1940 Corson, McKenzie & Segrè	Thuộc nhóm halogen, ở dạng đơn chất dễ bay hơi
86	Radon (Rn)	^{222}Rn (3,62 ngày)	1900 Rutherford, Soddy	Khí trơ
87	Franxi (Fr)	^{223}Fr (22 min)	1939 Perey	Kim loại kiềm thổ, về hoá học rất giống Cs
88	Rađi (Ra)	^{226}Ra (1600 năm)	1898 P.& M. Curie	Kim loại kiềm thổ, về hoá học rất giống bari
89	Actini (Ac)	^{227}Ac (21,6 năm)	1899 Debierne	Về mặt hoá học giống lantanit, tính bazơ mạnh hơn
90	Thori (Th)	^{232}Th ($1,41.10^{10}$ năm)	1828 Berzelius	Thường chỉ thể hiện hoá trị (IV), Tạo ra nhiều phức chất, Th^{4+} thuỷ phân mạnh, về mặt hoá học giống Ce^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}.
91	Protactini (Pa)	^{231}Pa ($3,28.10^{4}$ năm)	1917 Hahn & Meitner	Chủ yếu có số oxi hoá (V), ion Pa^{5+} bị thuỷ phân mạnh trong dung dịch, tạo phức mạnh, hình thành keo phóng xạ.
92	Urani (U)	^{238}U ($4,47.10^{9}$ năm)	1789 Klaproth	Thể hiện các số oxi hoá từ (III) đến (VI) (ưu tiên hoá trị (VI), tạo thành các ion U^{4+}, UO_2^{+} và UO_2^{2+} trong dung dịch.

Những nguyên tố phóng xạ không có trong tự nhiên với nồng độ đáng kể, mà được điều chế nhờ các phản ứng hạt nhân, gọi là nguyên tố phóng xạ nhân tạo. Hiện nay đã biết 19 nguyên tố phóng xạ nhân tạo, đó là nguyên tố techneti ($Z = 46$), prometi ($Z = 61$) và các nguyên tố sau urani ($Z > 92$).

7.2. CÁC NGUYÊN TỐ PHÓNG XẠ TỰ NHIÊN

Các nguyên tố urani và thori đã được các nhà hoá học biết từ lâu trước khi phát hiện ra hiện tượng phóng xạ. Chúng có mặt trong nhiều loại quặng, đất đá, nước sông biển, cơ thể động thực vật. Một số đồng vị của urani và thori có thời gian bán huỷ dài đến mức là chúng đã có mặt trong vỏ Trái Đất từ khi quả đất hình thành cho đến tận bây giờ.

Các đồng vị của urani và thori là các đồng vị mẹ của ba họ phóng xạ: họ thori, họ urani-radi và họ actini (xem bảng 1.3, chương 1).

Do những rạn vỡ của vỏ Trái Đất và quá trình phong hoá, các nguyên tố phóng xạ di chuyển đi nơi khác và các cân bằng phóng xạ bị vi phạm. Các nguyên tố phóng xạ tách khỏi đất đá chứa các nguyên tố mẹ - urani và thori. Các nguyên tố phóng xạ ngắn ngày nhanh chóng biến mất, chỉ còn lại các nguyên tố phóng xạ dài ngày như ^{230}Th, ^{231}Pa và ^{226}Ra. Nhưng các nguyên tố dài ngày này tạo thành những thể sa lắng thứ cấp, chẳng hạt các lớp sét màu xám và các bùn lắng trong hồ nước chứa radi.

Radi có mặt trong đất, nước sông và nước biển. Do sự hiện diện rộng rãi của Ra trong tự nhiên, các hồ nước và khí quyển đều chứa các sản phẩm phân rã của nguyên tố này như: radon, thoron và actinon. Các sản phẩm khác của sự xạ khí như các đồng vị của tali, chì, bitmut, poloni và astatin, tồn tại ở trạng thái bụi trong không khí hoặc hoà tan trong nước.

Các nguyên tố phóng xạ tự nhiên chuyển từ đất vào thực vật và sau đó vào cơ thể động vật. Hàm lượng urani trong cây cối khoảng từ 10^{-5} đến 10^{-8}%, của radi khoảng 10^{-12}%. Hàm lương radi trong cơ thể động vật cũng chừng 10^{-12}%.

Những nguyên tố thuộc các họ phóng xạ, và vì thế có trong quặng urani và thori, có nguyên tử số nằm trong khoảng 85-87.

Ngoài urani, thori và các sản phẩm phân rã của chúng, trong tự nhiên cũng tồn tại các đồng vị phóng xạ khác như các đồng vị phóng xạ của kali, canxi, rubidi... (xem bảng 7.2.). Vì thế nhiều nguyên tố hoá học thể hiện tính phóng xạ. Hàm lượng của các nguyên tố này trong vỏ Trái Đất vào khoảng 0,1%. Cũng vì vậy trong cây cối và cơ thể động vật, ngoài urani, thori, radi và các sản phẩm phân rã của chúng, còn có các nguyên tố phóng xạ khác, chẳng hạn một lượng đáng kể đồng vị ^{40}K.

Bảng 7.2. Các đồng vị phóng xạ tự nhiên của các nguyên tố không thuộc các họ phóng xạ.

Đồng vị	% đồng vị trong nguyên tố tự nhiên	Thời gian bán huỷ	Dạng phân rã	Đồng vị	% đồng vị trong nguyên tố tự nhiên	Thời gian bán huỷ	Dạng phân rã
$^{40}_{19}K$	0.0119	$1,31.10^{9}$	β^-	$^{138}_{57}La$	0,089	7.10^{10}	α
$^{48}_{20}Ca$	0.179	2.10^{16}	β^-	$^{142}_{58}Ce$	11,7	$5,1.10^{15}$	α
$^{50}_{23}V$	0.24	$> 3.10^{15}$	Bắt electron	$^{144}_{60}Nd$	23,87	5.10^{15}	β^-
$^{87}_{37}Rb$	27.85	$6,16.10^{10}$	β^-	$^{150}_{60}Nd$	5,60	5.10^{11}	β^-
$^{96}_{40}Zr$	2.80	$6,2.10^{16}$	β^-	$^{147}_{62}Sm$	15,07	$6,7.10^{-1}$	α
$^{113}_{48}Cd$	12.30	$\approx 2.10^{17}$	β^-	$^{176}_{71}Lu$	2,60	$2,4.10^{10}$	β^-
$^{113}_{49}In$	4.23	$> 10^{15}$	Bắt electron	$^{180}_{73}Ta$	?	1.10^{12}	β^- hoặc bắt electron
$^{115}_{49}In$	95.77	6.10^{14}	β	$^{180}_{74}W$	0,126	$2.2.10^{17}$	α
$^{124}_{50}Sn$	6.11	$1,5.10^{17}$	β^-	$^{187}_{75}Re$	62,93	4.10^{12}	β^-
$^{123}_{51}Sn$	42.75	$> 10^{14}$	β^-	$^{190}_{78}Pt$	0,006	5.10^{11}	?
$^{123}_{52}Te$	0.88	$> 10^{13}$	Bắt electron	$^{192}_{79}Pt$	0,78	$\approx 10^{15}$	?
$^{130}_{52}Te$	34.11	$1.4.10^{21}$	β^-	$^{209}_{83}Bi$	100	$2,7.10^{17}$	α

7.3. CÁC ĐỒNG VỊ PHÓNG XẠ LÀ SẢN PHẨM CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HẠT NHÂN DIỄN RA TRONG TỰ NHIÊN

Ngoài các quá trình phân rã phóng xạ tạo ra đồng vị thuộc các họ urani, actino-urani và thori, trong tự nhiên còn diễn ra nhiều quá trình hạt nhân dẫn đến sự hình thành các đồng vị phóng xạ.

Hành tinh của chúng ta, các thiên thể khác cùng với không gian vũ trụ có thể xem là một phòng thí nghiệm đặc biệt, ở đó luôn diễn ra vô số các phản ứng hạt nhân với sự tạo thành nhiều đồng vị phóng xạ.

Các tia vũ trụ tác động lên không khí (hỗn hợp nitơ và oxi) có thể kích hoạt hạt nhân nguyên tử của chúng mà kết quả là xuất hiện các nơtron nhanh. Nơtron bắn phá các hạt nhân nitơ tạo thành đồng vị ^{14}C do phản ứng $^{14}_{7}N(n, p)^{14}_{6}C$. Quá trình ấy tạo ra một lượng lớn ^{14}C trong khí quyển.

Các nguyên tử lùi được hình thành của ^{14}C tương tác với oxi tạo thành cacbon đioxit có chứa cacbon phóng xạ. Thời gian bán huỷ của ^{14}C là 5760 năm.

Trong nhiều thế kỷ, cường độ của các tia vũ trụ hiển nhiên không hề thay đổi. Cacbon đioxit liên tục được tạo thành với tốc độ không đổi trong khí quyển. Sự phân rã ^{14}C trong CO_2 cũng diễn ra với tốc độ không đổi. Kết quả là CO_2 trong khí quyển chứa một tỷ lệ bất biến CO_2 phóng xạ. CO_2 này được cây cối hấp thụ khi quang hợp làm cho hàm lượng cacbon phóng xạ trong mô thực vật, và do đó trong cơ thể động vật và con người ăn các thực vật ấy, cũng không đổi.

Khi các nơtron nhanh, xuất hiện do tác dụng của các tia vũ trụ, tương tác với hạt nhân nguyên tử nitơ cũng có thể gây ra các phản ứng hạt nhân tạo thành triti, một đồng vị của hydro, có thời gian bán huỷ 12,3 năm:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{12}_{6}C + ^{3}_{1}H$$

Trên các tầng cao của khí quyển còn xảy ra các phản ứng hạt nhân khác tạo thành triti:

$$^{2}H(n, \gamma)^{3}H \text{ và } ^{3}He(n, p)^{3}H .$$

Triti kết hợp với oxi tạo thành nước và cũng bị động thực vật hấp thụ.

Nhiều đồng vị phóng xạ cũng xuất hiện trong vỏ Trái Đất do các phản ứng hạt nhân diễn ra dưới tác động của các hạt α sinh ra khi các nguyên tố phóng xạ tự nhiên phân rã. Chẳng hạn sự tạo thành ^{22}Na từ flo do phản ứng $^{19}F(\alpha,n)^{22}Na$. Mặc dù số phản ứng hạt nhân diễn ra trong vỏ Trái Đất là rất lớn, lượng các đồng vị phóng xạ tích luỹ trong vỏ Trái Đất vẫn là cực kỳ nhỏ.

Tương tác của hạt anpha với nhiều nguyên tố (như oxi, flo, clo, berili...) cũng dẫn đến sự phát xạ nơtron, chẳng hạn do các phản ứng: $^{18}O(\alpha, n)^{21}Ne$, $^{9}Be(\alpha, n)^{12}C$. Vì thế các nguyên tố phóng xạ α như urani, thori cũng là nguồn tự nhiên sản sinh nơtron.

Sự tự phân hạch trong tự nhiên của ^{235}U với thời gian bán huỷ 1015 năm cũng phát nơtron.

Nơtron tác dụng với tất cả các nguyên tố hoá học tạo thành các đồng vị phóng xạ. Tuy nhiên phần lớn các đồng vị này có thời gian sống ngắn và không tích luỹ trong vỏ quả đất. Chỉ có một vài đồng vị sản sinh do tương tác này có thời gian bán huỷ dài được tích luỹ lại như triti, sản phẩm tương tác của nơtron với đơteri: $2H(n, \gamma)^{3}H$. Triti trong vỏ Trái Đất cũng được hình thành do tương tác của nơtron với các hợp chất chứa hạt nhân liti: $^{6}Li(n,\alpha)^{3}H$.

Tương tác cũng của nơtron với urani 238 lại tạo thành plutoni 239 có thời gian bán huỷ $2,411.10^{4}$ năm và tích luỹ trong quặng urani:

$$^{238}U(n,\gamma)^{239}U \xrightarrow[23,5min]{\beta^-} {}^{239}Np \xrightarrow[2,35min]{\beta^-} {}^{239}Pu.$$

Tương tác giữa nơtron và hạt nhân ^{238}U cũng dẫn đến sự hình thành đồng vị neptuni ^{237}Np có thời gian bán huỷ $2,25.10^6$ năm, mà tỷ lệ của nó so với ^{239}Pu có thể lên tới 0,1% :

$$^{238}U(n,2n)^{237}U \xrightarrow[6,68ngày]{\beta^-} {}^{237}Np$$

Cả các nơtron nhanh cũng gây ra phản ứng này.

Tác dụng của nơtron lên hạt nhân thori sinh ra đồng vị phóng xạ ^{233}U với thời gian bán huỷ $1,63.10^5$ năm:

$$^{232}Th(n,\gamma)^{233}Th \xrightarrow[23,6min]{\beta^-} {}^{233}Pa \xrightarrow[27,4ngày]{\beta^-} {}^{233}U$$

Cùng với triti và cacbon 14, các đồng vị ^{239}Pu, ^{237}Np và ^{233}U được tích luỹ trong vỏ Trái Đất.

Do sự phân hạch của urani, trong vỏ Trái Đất còn có mặt một lượng nhỏ các sản phẩm phân hạch. Phần lớn các sản phẩm này là các đồng vị phóng xạ có nguyên tử số từ 30 đến 65. Chỉ 14 trong số hơn 200 đồng vị phóng xạ là sản phẩm phân hạch của urani, có chu kỳ bán huỷ tương đối dài. Trong đó quan trọng hơn cả là những đồng vị có xác suất hình thành cao như: ^{90}Sr ($T_{1/2}$ = 19,9 năm), ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,12.10^5$ năm), ^{137}Cs ($T_{1/2}$ = 33 năm), ^{147}Pm ($T_{1/2}$ = 2,26 năm).

Các đồng vị phóng xạ trong đất chuyển vào thực vật rồi từ đó vào cơ thể động vật và người. Bảng 7.3. cho biết hàm lượng các nguyên tố phóng xạ trong cơ thể con người.

Bảng 7.3. Hàm lượng một số nguyên tố phóng xạ trong cơ thể một người đàn ông cân nặng 70 kg.

Đồng vị	Lượng đồng vị, g	Số nguyên tử	Số phân rã trong 1 giây
^{3}H	$8,4.10^{-15}$	$1,7.10^{9}$	3,0
^{14}C	$1,9.10^{-8}$	$8,1.10^{14}$	$3,1.10^{3}$
^{40}K	$8,3.10^{-2}$	$1,2.10^{21}$	4.10^{7}

7.4. SẢN PHẨM CỦA CÁC VỤ NỔ HẠT NHÂN TRONG TỰ NHIÊN

Hai quả bom nguyên tử ném xuống Hirosima và Nagasaki và hàng nghìn vụ thử bom hạt nhân từ năm 1945 lại đây đã tung một lượng bụi phóng xạ đáng kể vào khí quyển và mặt đất.

Bom nguyên tử chứa ^{235}U hoặc ^{239}Pu. Sự nổ nguyên tử là phản ứng phân hạch dây chuyền

của các nguyên tử này. Các sản phẩm phân hạch và các nguyên tử ^{235}U hoặc ^{239}Pu còn lại bị tung vào khí quyển.

Bom khinh khí dựa trên phản ứng tổng hợp nhiệt hạt nhân của ^{2}H và ^{3}H:

$$_{1}^{2}H + _{1}^{3}H \rightarrow _{2}^{4}He.$$

Phản ứng này diễn ra trong thời gian chỉ 3.10^{-6} s giải phóng một năng lượng khổng lồ. Nhưng phản ứng chỉ xảy ra ở nhiệt độ rất cao vì thế phải được khơi mào bằng một phản ứng nổ nguyên tử. Bom khinh khí chứa hỗn hợp đơteri và triti và một bom nguyên tử plutoni. Trong sự nổ của bom khinh khí, trước tiên bom nguyên tử nổ rồi tiếp sau đó là sự nổ nhiệt hạt nhân.

Sự nổ nguyên tử và sự nổ nhiệt hạch giải phóng một lượng nơtron khổng lồ. Những nơtron này bắn phá các nguyên tử của môi trường xung quanh tạo ra các đồng vị phóng xạ, trong đó có một lượng đáng kể ^{14}C và triti. Bên cạnh đó một lượng lớn các sản phẩm phân hạch cũng rơi vào khí quyển, mà nguy hiểm nhất là ^{99}Sr và ^{137}Cs. Các sản phẩm phân hạch tích luỹ ngày càng nhiều trên Quả Đất sau mỗi vụ thử bom. Sự phân rã của chúng diễn ra rất chậm chạp.

Các chất phóng xạ bị các hạt bụi trong khí quyển hấp phụ, hoà tan trong nước mưa, rơi xuống mặt đất ở những nơi rất xa, ở những thời gian dài sau vụ nổ bom. Chẳng hạn sau vụ thử bom khinh khí trên đảo Bikini Atoll trên Thái Bình Dương, bụi phóng xạ của vụ nổ được phát hiện ở bang Texas nước Mỹ, còn sau vụ nổ tại bang Nevada của Mỹ, các đồng vị phóng xạ ^{140}La, ^{90}Sr, ^{90}Y, ^{140}Ba và ^{131}I được phát hiện ở bang Michigan, ở Canada và cả ở Paris.

CHƯƠNG 8

GIỚI THIỆU MỘT SỐ NGUYÊN TỐ PHÓNG XẠ NHÂN TẠO

Như đã trình bày trong chương 7, những nguyên tố phóng xạ không có trong tự nhiên với nồng độ đáng kể, mà được điều chế nhờ các phản ứng hạt nhân, gọi là nguyên tố phóng xạ nhân tạo. Hiện nay người ta đã biết 19 nguyên tố phóng xạ nhân tạo, đó là nguyên tố techneti (Z = 46), prometi (Z = 61) và các nguyên tố sau urani (Z > 92) (bảng 8.1.).

Bảng 8.1. Các nguyên tố phóng xạ nhân tạo.

Điện tích hạt nhân	**Tên nguyên tố và ký hiệu hoá học**	**Đồng vị sống dài nhất**	**Người và năm phát minh**	**Đặc điểm quan trọng**
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
43	Techneti (Tc)	^{98}Tc ($4,2.10^6$ năm)	1937 Perrier & Segrè	Về mặt hoá học giống reni, thường thể hiện hoá trị (VII).
61	Prometi (Pm)	^{145}Pn (17,7 năm)	1947 Marinsky, Glendenin & Coryell	Lantanit, hầu như chỉ thể hiện hoá trị (VII).
93	Neptuni (Np)	^{237}Np ($2,14.10^6$ năm	1940 McMillan & Abelson	Về mặt hoá học giống urani, có các bậc oxi hoá từ (III) đến (VII)
94	Plutoni (Pu)	^{244}Pu ($8,26.10^7$ năm)	1940/41 Seaborg và các cộng sự	Về mặt hoá học giống urani, có các bậc oxi hoá từ (III) đến (VII)
95	Amerixi (Am)	^{243}Am 7380 năm	1944/45 Seaborg và các cộng sự	Về mặt hoá học giống plutoni, có các bậc oxi hoá từ (III) đến (VI)
96	Curi (Cm)	^{247}Cm ($1,6.10^7$ năm)	1944 Seaborg và các cộng sự	Về mặt hoá học giống gadolini, thường thể hiện hoá trị (III)
97	Beckeli (Bk)	^{247}Bk (1380 năm)	1949 Thompson, Ghiorso và các cộng sự	Về mặt hoá học giống tecbi, thường thể hiện hoá trị (III)
98	Californi (Cf)	^{251}Cf (898 năm)	1950 Thompson, Ghiorso và các cộng sự	Về mặt hoá học giống dysprosi, thường thể hiện hoá trị (III)

Bảng 8.1. (tiếp theo)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
99	Einsteini (Es)	^{252}Es (350 ngày)	1952 Thompson. Ghiorso và các cộng sự	Về mặt hoá học giống holmi, thường thể hiện hoá trị (III)
100	Fecmi (Fm)	^{257}Fm (100,5 ngày)	1953 Thompson, Ghiorso và các cộng sự	Về mặt hoá học giống ecbi, thường thể hiện hoá trị (III)
101	Menđelevi (Md)	^{258}Md (55 ngày)	1955 Ghiorso và các cộng sự	Về mặt hoá học giống thuli, thường thể hiện hoá trị (III)
102	Nobeli (No)	^{259}No (58 min)	1958 Ghiorso và các cộng sự	Về mặt hoá học giống ytecbi, thường thể hiện hoá trị (III)
103	Lovrenxi (Lr)	^{260}Lr (180 s)	1961 Ghiorso và các cộng sự	Về mặt hoá học giống luteti, thường thể hiện hoá trị (III)
104	Kurtschatovi (theo đề nghị của các nhà phát minh Nga) (Ku) Rutherfordi (theo đề nghị của các nhà phát minh Mỹ) (Rf)	^{261}104 (65 s)	1964 Flerov và các cộng sự 1969 Ghiorso và các cộng sự	Về mặt hoá học giống hafni và ziriconi
105	Nielsbohri (theo đề nghị của các nhà phát minh Nga) (Ns) Hahni (theo đề nghị của các nhà phát minh Mỹ) (Ha)	^{262}105 (40 s)	1968 Flerov và các cộng sự 1970 Ghiorso và các cộng sự	Về mặt hoá học giống niobi và tantan
106		^{263}106 (0,9 s)	1974 Ghiorso và các cộng sự Flerov và các cộng sự	
107		^{262}107 (≈ 0,1 s)	1981 Muenzenberg và các cộng sự	
108			1984 Muenzenberg và các cộng sự	
109			1982 Muenzenberg và các cộng sự	

Trong chương này chúng tôi sẽ giới thiệu hai nguyên tố techneti ($Z = 46$) và prometi ($Z = 61$). Các mô tả đại cương về các nguyên tố sau urani sẽ được trình bày ở các chương 12, 13, 14.

8.1. TECHNETI

8.1.1. Sự phát minh techneti - Các đồng vị của techneti

Cho tới trước năm 1937, ô thứ 43 của bảng hệ thống tuần hoàn vẫn bị bỏ trống. Gần trăm năm, kể từ 1846, người ta hoài công tìm kiếm nguyên tố này trong tự nhiên nhưng đều thất bại.

Mãi đến năm 1937, C. Perrier và E. Segré mới thành công trong việc tổng hợp nhân tạo đồng vị phóng xạ có điện tích hạt nhân bằng 43 bằng cách bắn phá hạt nhân molipđen bằng chùm hạt nhân đơteri theo phản ứng: ${}_{42}Mo(d,n)_{43}Tc$. Nguyên tố này được đặt tên là techneti (technetium), ký hiệu hoá học là Tc, để chỉ ra rằng nó được tổng hợp một cách nhân tạo. Vì tên gọi này trong tiếng Hy Lạp có nghĩa là nhân tạo. Những năm sau người ta tìm thấy 15 đồng vị phóng xạ và 7 đồng phân hạt nhân của techneti trong các sản phẩm phân hạch của urani và khi bắn phá các hạt nhân molipđen, ruteni và niobi. Các nghiên cứu vật lý hạt nhân đã đi đến kết luận là techneti không tạo thành các đồng vị bền. Khi ${}^{235}U$ phân hạch, các đồng vị khác nhau của Tc được tạo thành với các hiệu suất khác nhau:

Số khối của đồng vị Tc	99	101	102	103	104	105	107
% khối lượng được hình thành	6,06	5,6	4,3	3	1,8	0,9	0,19

Techneti được tạo thành trong sự phân hạch không chỉ của ${}^{235}U$ mà cả của các nhiên liệu hạt nhân khác như ${}^{239}Pu$, ${}^{233}U$, ${}^{232}Th$.

Trong lò phản ứng hạt nhân dùng nhiên liệu urani, có chất làm chậm, lượng techneti hình thành có thể ước tính theo công thức:

$$m = 28P.t \qquad (8.1)$$

trong đó : m - khối lượng techneti hình thành tính ra mg;

P - công suất được khai thác (MW);

t - thời gian làm việc (ngày).

Các đồng vị có đời sống dài của techneti là ${}^{97}Tc$ ($t_{1/2} = 2,6.10^6$ năm), ${}^{98}Tc$($t_{1/2} = 1,5.10^6$ năm) và ${}^{99}Tc$($t_{1/2} = 2,12.10^5$ năm), trong đó có ứng dụng thực tế quan trọng là ${}^{99}Tc$. Đồng vị này được điều chế bằng cách bắn phá hạt nhân molipđen bằng chùm nơtron trong lò phản ứng hạt nhân:

$$^{98}Mo(n,\gamma)^{99}Mo \xrightarrow[2,8\text{ngày}]{\beta^-} {}^{99m}Tc \xrightarrow[0,6h]{\gamma} {}^{99}Tc \xrightarrow{\beta^-} \quad (8.2)$$

Khi bắn phá 1 kg MoO_3 trong lò phản ứng với chùm nơtron có thông lượng $10^{14}cm^{-2}.s^{-1}$, trong thời gian 2 tháng, lượng ^{99}Tc tích luỹ trong bia khoảng từ 10 đến 15 mg.

Các đồng vị có đời sống ngắn quan trọng nhất của techneti là ^{95}Tc ($t_{1/2}$ = 60 ngày), ^{97}Tc ($t_{1/2}$ = 90,5 ngày), ^{99m}Tc ($t_{1/2}$ = 6,0 h). Hai đồng vị đầu được điều chế bằng chiếu xạ molipđen bằng đơteri, còn đồng vị thứ ba cũng bằng cách bắn phá molipđen nhưng bằng chùm nơtron.

8.1.2. Techneti trong tự nhiên

Những đồng vị sống lâu nhất của techneti ^{99}Tc và ^{98}Tc cũng chỉ có thời gian bán huỷ $2,12.10^5$ và $1,5.10^6$ năm. Như vậy techneti không thể có mặt trong vỏ quả đất từ khi Trái Đất được hình thành cho đến giờ. Techneti hiện có trong tự nhiên là sản phẩm tự phân hạch của urani hoặc được tạo thành do các phản ứng hạt nhân của molipđen, niobi hoặc ruteni xảy ra dưới tác động của các tia vũ trụ, của các nơtron sinh ra trong sự phân hạch urani, hoặc của các hạt α hình thành trong sự biến đổi hạt nhân của các nguyên tố phóng xạ tự nhiên. Hàm lượng ^{99}Tc trong quặng urani ước tính vào cỡ 5.10^{-10}g/kg U.

8.1.3. Tính chất lý học của techneti

Techneti là kim loại kết tinh màu xám bạc. Phần lớn các đặc trưng vật lý quan trọng của nó có giá trị định lượng nằm giữa các giá trị tương ứng của mangan và reni (rhenium) (bảng 8.2).

Bảng 8.2. So sánh một số tính chất lý học của Tc, Mn và Re.

Đặc trưng vật lý	Mangan (Mn)	Techneti (Tc)	Reni (Re)
Bán kính nguyên tử (Å)	1,306	1,358	1,373
Bán kính ion M^{7+} (Å)	0,46	0,56	0,56
Khối lượng riêng (g/cm^3)	7,20	11,487	21,02
Nhiệt độ nóng chảy (°C)	1244	2200	3170
Nhiệt độ sôi (°C)	2120	4973	5870

Ở nhiệt độ thấp techneti là một chất siêu dẫn. Các tài liệu khác nhau cho các giá trị nhiệt độ tới hạn cao nhất là 11,2 và 8,22°K.

8.1.3. Tính chất hoá học và hợp chất của techneti

8.1.3.1. Cấu tạo điện tử và hoá trị

Techneti cùng với mangan và reni tạo thành phân nhóm phụ VII của bảng hệ thống tuần

hoàn, có tính chất hoá học tương tự mangan và còn gần gũi hơn với reni, vì nó có cấu tạo electron giống với các nguyên tố này: $4s^2 4p^6 4d^5 5s^2$.

Giống như reni, techneti tạo thành các hợp chất trong đó số oxi hoá của nó thay đổi từ +1 đến +7, trong đó bền hơn cả là các số oxi hoá +4 và +7. Ở các hoá trị thấp techneti giống với mangan nhiều hơn, nhưng ở các trạng thái hoá trị cao, nó giống với reni.

8.1.3.2. Tính chất hoá học của techneti kim loại

Kim loại techneti dần dần bị xỉn đi do bị oxi hoá trong không khí ẩm, nhưng không thay đổi trong không khí khô. Nó bốc cháy trong oxi, khi bị đốt nóng cũng bốc cháy trong khí flo, clo, nhưng khó khăn hơn các phản ứng của reni. Ở các nhiệt độ cao, 700 - 1100°C, nó bắt đầu phản ứng với cacbon.

Techneti không bị hoà tan trong axit clohyđric đặc và loãng, nhưng bị hoà tan bởi axit nitric, axit sunfuric đặc, nước cường toan, nước brom và dung dịch trung tính hoặc kiềm của H_2O_2 tạo thành TcO_4^{-1}.

8.1.3.3. Các hợp chất quan trọng của techneti

1) Các oxit và hyđroxit (oxiaxit) và muối của oxiaxit

Techneti tạo thành hai oxit: Tc_2O_7 và TcO_2.

Techneti heptoxit (Tc_2O_7) hình thành ở dạng tinh thể màu vàng khi techneti bốc cháy trong oxi, nóng chảy ở 119,5°C và bay hơi ở 300°C, là một tác nhân oxi hoá mạnh hơn Re_2O_7. Nó dễ tan trong nước tạo thành axit pertechnetic $HTcO_4$ là một axit mạnh tương đương với axit clohyđric và nitric. Người ta có thể làm bay hơi dung dịch $HTcO_4$ trong sự có mặt của axit sunfuric đặc để thu được các tinh thể màu xám đậm có tính hút nước mạnh.

Các muối của axit pertechnetic, các pertechnetat, đồng hình với các muối tương ứng của reni, các perrenat, nhưng dễ tan hơn trong nước. Các pertechnetat cộng kết với các perrenat, perclorat và các ion tương tự khác. Khả năng đồng kết tinh của pertechnetat với các muối khác nhau tăng dần trong dãy sau đây: MoO_4^-, BF_4^-, IO_4^-, ClO_4^-, ReO_4^-, PO_4^{3-}.

Ion TcO_4^- là một tác nhân oxi hoá mạnh, mạnh hơn ReO_4^-. Trong môi trường axit, tuỳ thuộc vào nồng độ axit và hoạt tính của chất khử, techneti (VII) bị khử thành techneti (V) hoặc (IV).

Tetraphenylaseno pertechnetat, $(C_6H_5)_4AsTcO_4$, thực tế không tan trong nước.

Các pertechnetat của kali, rubuđi, cesi, bari, tali và chì tan kém trong nước.

Amoni pertechnetat điều chế bằng cách hoà tan techneti heptoxit (Tc_2O_7) vào dung dịch

amoniac hoặc bằng tác dụng của techneti heptasunfua (Tc_2S_7) với amoniac khi có mặt hydro peroxit. Muối này tan tốt trong nước, khi bị nung nóng đến 500°C nó phân huỷ tạo thành techneti đioxit.

Natri pertechnetat tan tốt trong nước.

Kali pertechnetat thăng hoa ở 1000°C mà không bị phân huỷ.

Techneti đioxit

Khi cho muối pertechnetat tác dụng với axit clohydric 9M, người ta thu được kết tủa techneti đioxit hydrat $TcO_2.2H_2O$. Nung nóng đến 300°C, kết tủa mất nước tạo thành TcO_2. Techneti đioxit điều chế bằng cách điện phân muối pertechnetat trong môi trường kiềm. TcO_2 bền nhiệt hơn mangan đioxit và reni đioxit. Khi nung nóng trong chân không đến 1000 °C nó thăng hoa mà không bị phân huỷ, còn khi bị nung nóng trong oxi bị oxi hoá thành heptoxit.

2) Các halogenua

Hợp chất với flo. Khí flo tác dụng với techneti kim loại ở 400 °C tạo thành các tinh thể màu vàng óng của TcF_6 có điểm nóng chảy 33,4 °C và điểm sôi 55,3 °C. Sản phẩm flo hoá luôn có lẫn TcF_5. Khi flo hoá techneti kim loại trong không khí chỉ thu được $TcOF_4$. Sự flo hoá các oxit TcO_2 và Tc_2O_7 thường cho TcO_3F, chỉ ở 400 °C dưới áp suất 4 atm mới thu được TcF_6.

Hợp chất với clo. Khi bị đốt nóng, techneti kim loại tác dụng với hơi clo tạo thành các tinh thể màu xanh đậm dễ nóng chảy của techneti hexaflorua $TcCl_6$ có lẫn ít nhiều tạp chất $TcCl_4$.

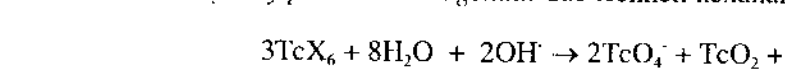
Techneti tetraflorua, $TcCl_4$, ở dạng các tinh thể mầu đỏ máu được điều chế bằng cách đun nóng Tc_2O_7 với CCl_4 lên 400 °C dưới áp suất.

$TcCl_4$ tác dụng với oxi tạo thành TcO_3Cl. Hợp chất này cũng được hình thành khi cho dung dịch HCl 12M tác dụng với dung dịch muối pertechnetat trong môi trường axit sunfuric 18M.

TcO_2 tác dụng với clo tạo thành $TcOCl_3$.

Hợp chất với brom. Khi đun nóng, techneti kim loại tác dụng được với hơi brom tạo thành techneti oxi tribromua, $TcOBr_3$, màu nâu.

Sự thuỷ phân các halogenua. Các techneti hexahalogenua thuỷ phân theo phản ứng sau:



$$3TcX_6 + 8H_2O + 2OH^- \rightarrow 2TcO_4^- + TcO_2 + 18HX$$

trong đó X ký hiệu nguyên tử halogen.

3) Các sunfua

Lưu huỳnh tạo thành với techneti hai sunfua: Tc_2S_7 và TcS_2.

Techneti heptasunfua, Tc_2S_7, là kết tủa màu nâu đậm hình thành khi hydro sunfua tác dụng với dung dịch muối amoni pertechnetat đã axit hoá. Reni cũng có phản ứng giống như vậy, nhưng trong cùng các điều kiện phản ứng thì mangan lại tạo thành MnS. Techneti heptasunfua không tan trong amoni polysunfua nhưng tan trong dung dịch hỗn hợp amoniac và hydro peroxit, dễ bay hơi và thăng hoa trong dòng khí clo. Khi nung nóng nó chuyển hoá thành TcS_2.

Techneti bisunfua, TcS_2, thu được bằng cách nung techheti kim loại với lưu huỳnh ở 1000°C, có tính chất tương tự như MnS_2.

4) Sự tạo phức

Sự tạo phức với halogen. Giống với reni, các hexahalotechnetat* (IV) M_2TcX_6 là dạng phức chất quan trọng nhất của techneti với halogen, trong đó techneti có số oxi hoá (IV), M là kim loại kiềm, X là các halogen. Ion phức $[TcX_6]^{2-}$ hình thành do tác dụng của các axit HX đậm đặc với $TcO_2.2H_2O$. Ion hexaclorotechnetat (IV) $[TcCl_6]^{2-}$ cũng thường được điều chế bằng tác dụng của HCl đậm đặc với $TcCl_4$. Các hexahalotechnetat (IV) bị thuỷ phân ngay trong dung dịch axit tạo thành $TcO_2.2H_2O$. Chúng chỉ bền ở những nồng độ đậm đặc xác định của dung dịch axit HX. Chỉ có K_2TcF_6 là ngoại lệ, nó chỉ thủy phân trong dung dịch kiềm.

Ion hexaclorotechnetat (IV) $[TcCl_6]^{2-}$ bị oxi hoá thành TcO_4^- bởi H_2O_2, MnO_4^-, Cl_2, HNO_3, nhưng với tác động của oxi nó bền hơn các hợp chất có oxi của techneti hoá trị (IV). Ở 1100°C trong chân không, K_2TcCl_6 phân huỷ tạo thành techneti kim loại, khí clo và KCl.

Khi cho dung dịch K_2TcF_6 đi qua nhựa trao đổi ion loại trao đổi H^+, sẽ xuất hiện trong dung dịch axit H_2TcF_6 tự do. Axit này có thể chiết được nhờ các dung môi là các hợp chất chứa oxi.

Sự tạo phức với CNS^-

Techneti (IV) tạo với thioxianua phức $[Tc(CNS)_6]^{2-}$ có thể chiết bằng ete.

Sự tạo phức với phối tử hữu cơ

Techneti tạo thành nhiều phức chất với các phối tử hữu cơ. Chẳng hạn phức chất tạo thành giữa techneti (VI) và đioxim chiết được trong môi trường kiềm bởi cacbon tetraclorua. Techneti (V) tạo phức $[TcD_2Cl_4]Cl$ với điarin (D), với thioure, đimethylglyoxim, α- furilđioxim và với nhiều axit hữu cơ.

8.1.4. Điều chế techneti

Techneti là loại nguyên tố hoá học được sản xuất ở quy mô từ tính bằng gam cho đến bằng kilogam.

8.1.4.1. Điều chế techneti bằng chiếu xạ nơtron lên ^{98}Mo

^{99}Tc được điều chế trong lò phản ứng hạt nhân bằng các phản ứng hạt nhân:

$$^{98}Mo(n,\gamma)^{99}Mo \xrightarrow[2,8\ \text{ngày}]{\beta^-} {}^{99m}Tc \xrightarrow[0,6\ \text{h}]{\gamma} {}^{99}Tc \xrightarrow{\beta^-} \qquad (8.2)$$

Vì tiết diện bắt nơtron của ^{98}Mo nhỏ (0,13b) nên hiệu suất phản ứng (n,γ) là nhỏ. Bia được đưa vào lò phản ứng có thể là molipđen kim loại hoặc các hợp chất của nó. Tuỳ theo dạng hoá học của bia molipđen, cần áp dụng các quy trình khác nhau tách techneti ra khỏi molipđen. Nội dung của các quy trình này có thể tóm tắt như sau:

1) Bia molipđen kim loại sau khi chiếu xạ trong lò phản ứng được hoà tan trong axit sunfuric đặc. Tc_2O_7 hình thành được chưng cất để tách khỏi các oxit của các nguyên tố khác và đưa vào dung dịch để tiếp tục tinh chế. Dung dịch chứa axit pertechnetic được đưa qua cột chứa một trong các tác nhân hấp phụ là nhôm oxit, sắt III oxit, ziriconi oxithydrat hoặc nhựa trao đổi ion.

Dung dịch rửa giải là HNO_3 0,1M hoặc H_2SO_4 0,2M, khi tác nhân hấp phụ là sắt oxit hoặc nhôm oxit, là dung dịch HNO_3 2M, khi cột nhồi ziriconi oxithydrat, và với cột chứa nhựa trao đổi anion PO_4^{3-} là dung dịch H_3PO_4 2M. Sau đó TcO_4^- được chiết bằng axeton hoặc pyridin.

Các cột nhồi nhôm oxit cũng có thể rửa giải ngay bằng axeton để giải hấp chọn lọc chỉ TcO_4^-.

2) Bia làm bằng MoO_3 được hoà tan trong dung dịch kiềm của H_2O_2, rồi được chiết bằng axeton hoặc metyletyl xeton để tách riêng techneti.

3) Khi dùng $^{99}Mo(CO)_6$ làm bia, ^{99m}Tc hình thành trong molipđen cacbonyl được hoà tan bằng nước.

8.1.4.2. Điều chế techneti từ các sản phẩm phân hạch của urani

Lượng techneti lớn hơn thu được từ sự phân hạch của urani 235 (hiệu suất phân hạch tạo thành Tc khoảng 6,2%). Sau mức cháy 35000 MWngày quy về một tấn urani có mức làm giàu 3% ^{235}U, trong mỗi tấn nhiên liệu đã cháy có chứa khoảng 1 kg ^{99}Tc. Techneti được sản xuất từ dung dịch thải sau khi đã tách plutoni và urani đã được thu hồi từ nhiên liệu đã cháy của lò phản ứng. Có nhiều quy trình công nghệ thu hồi techneti mà dưới đây là một số ví dụ.

1) Đưa vào dung dịch thải (sau khi tách plutoni và urani) axit percloric rồi kết tủa ion ClO_4^- bằng ion tetraphenylarsoni để cộng kết techneti. Kết tủa được lọc rửa, hoà tan trong axit H_2SO_4 đặc, rồi điện phân dung dịch thu được với catot platin. Sau khi hoà tan kết tủa trên điện cực, người ta thu techneti bằng cách kết tủa Tc_2S_7 hoặc bằng cách chưng cất để thu Tc_2O_7.

2) Sau khi tách plutoni và urani, dung dịch thải của công nghệ xử lý nhiên liệu đã cháy, chứa nhiều sản phẩm phân hạch (^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{137}Cs, ^{106}Ru, ^{144}Ce, ^{147}Pm, ^{90}Sr và ^{99}Tc ...), được làm bay hơi một phần để kết tủa ^{95}Zr, và ^{95}Nb. Sau đó người ta bổ sung thêm vào dung dịch HNO_3 và Fe^{3+} cho tới nồng độ HNO_3 4N và Fe^{3+} 25g/*l*, rồi kết tủa $Fe(OH)_3$ ở pH = 2,5 bằng NH_4OH để cộng kết phần lớn ^{106}Ru. Thêm dung dịch amoniac và xôda vào nước lọc để kết tủa đất hiếm (^{144}Ce, ^{147}Pm) và kiềm thổ (^{90}Sr) ở pH = 8. Cho thêm hydrazin vào nước lọc của công đoạn này để khử techneti, rồi thêm Fe^{3+} và amoniac để cộng kết toàn bộ techneti vào kết tủa $Fe(OH)_3$. Lượng nhỏ ruteni còn lại cũng đi vào kết tủa này, trong dung dịch chỉ còn lại ^{137}Cs. Để tinh chế techneti triệt để hơn (khỏi ruteni và các tạp chất khác), kết tủa được hoà tan trong dung dịch HNO_3 để chuyển techneti về TcO_4^- và chiết ion này bằng pyriđin. Sau khi cất lôi cuốn hơi nước để làm bay hơi pyriđin, dung dịch được bão hoà $(NH_4)_2CO_3$ để kết tinh NH_4TcO_4 ở 0°C hoặc kết tủa Tc_2S_7. Kết tủa này sau đó được hoà tan trong môi trường có chất oxi hoá (H_2O_2) để chuyển techneti trở lại dạng TcO_4^- rồi kết tinh $KTcO_4$.

3) Bên cạnh các phương pháp kết tủa phân đoạn đã mô tả ở trên, ngày nay các phương pháp chiết và trao đổi ion ngày càng được dùng rộng rãi hơn để tách techneti ra khỏi nhiên liệu đã cháy.

8.1.5. Phân tích techneti

8.1.5.1. Phương pháp đo phóng xạ

^{99}Tc là nguồn phát bức xạ β với năng lượng của các tia β^- bằng 0,29 MeV. Hoạt độ phóng xạ riêng của nó bằng 16,8 curi/g. Vì thế việc đo hoạt tính phóng xạ tuyệt đối của nó cần được tiến hành theo các phương pháp thường được sử dụng để đo bức xạ β mềm.

8.1.5.2. Phương pháp trọng lượng

Các kết tủa thường được dùng trong phân tích trọng lượng techneti là:

- Tetraphenylacsoni pertechnetat $[(C_6H_5)_4As]TcO_4$. Phép phân tích bị ảnh hưởng bởi sự có mặt của ReO_4^-, F^-, I^-, Br^-, SCN^-, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Ag^+, Sn^{2+}, VO^+, các chất oxi hoá và nồng độ cao của NO_3^-;

- Nitron pertechnetat $C_{20}H_{16}N_4TcO_4$. Phép phân tích bị ảnh hưởng bởi sự có mặt của ReO_4^-, NO_3^-, ClO_4^-, các chất oxi hoá và các anion có dạng MeO_4^{3-}.

- Techneti heptasunfua Tc_2S_7. Các tác nhân tạo ra kết tủa với ion S^{2-} đều cản trở phép phân tích này.

8.1.5.3. Phương pháp so mầu

Có thể xác định techneti bằng ngay chính màu của dung dịch TeO_4^-. Phép trắc quang được thực hiện trong vùng cực tím với các cực đại hấp phụ ở 289 và 247 nm, không bị ảnh hưởng bởi sự có mặt reni.

Với nhiều hợp chất khác techneti cũng tạo ra các hợp chất có mầu, có thể dùng cho phân tích so mầu.

8.1.5.4. Phương pháp cực phổ

Trong môi trường kiềm, thế bán sóng của sự khử techneti (VII) thành techneti (V) là $E_{1/2}$ = 0,85 V. Trong dung dịch 0,1M KCN hoặc $NaClO_4$ 1M, techneti (VII) bị khử thành techneti (VI) ở thế bán sóng $E_{1/2}$ = 0,81 V. Các thế bán sóng này có thể dùng để xác định techneti bằng phương pháp cực phổ. Phép đo có độ nhạy 5.10^{-8} g.

8.1.5.5. Phương pháp quang phổ

Sự xác định techneti bằng phương pháp quang phổ dựa vào các vạch có độ dài sóng 4297,06; 4262,26; 4238,19; và 4031,63 Å. cho phép xác định techneti tới hàm lượng 10^{-7}g.

8.1.5.6. Một số phương pháp khác

Ngoài các phương pháp trên, hiện nay người ta ngày càng sử dụng nhiều hơn các phương pháp phân tích techneti có độ nhạy cao hơn như phương pháp khối phổ (có độ nhạy 5.10^{-9}g), phân tích kích hoạt (độ nhạy 10^{-10}g).

8.1.6. Ứng dụng của techneti

Do khả năng chống ăn mòn rất cao và tiết diện bắt nơtron nhỏ, techneti là vật liệu che phủ chống ăn mòn đầy triển vọng trong xây dựng lò phản ứng hạt nhân.

Khả năng gây thụ động hoá thép đối với môi trường có oxi của TcO_4^- ngay ở các nồng độ vết (6 mg/*l*) cho phép sử dụng techneti trong các lò phản ứng hạt nhân làm lạnh bằng nước hoặc làm chậm bằng nước cũng như trong các lò nước sôi.

Techneti và các hợp kim của nó là các chất siêu dẫn có nhiệt độ tới hạn cao nhất, vì thế chúng là các vật liệu cấu tạo quan trọng cho các nam châm siêu dẫn.

Đồng vị ^{99}Tc dùng để chế tạo cặp nhiệt điện đo nhiệt độ cao. Loại cặp nhiệt điện này có thể dùng để đo mức cháy (burn-up) của nhiên liệu trong lò phản ứng hạt nhân.

Đồng vị ngắn ngày ^{99m}Tc được dùng rộng rãi trong kỹ thuật đánh dấu để nghiên cứu các tính chất hoá học của nguyên tố techneti, để chẩn đoán các bệnh tuyến giáp, bệnh đường tiết niệu.

8.2. PROMETI

8.2.1. Sự phát minh prometi - Các đồng vị của prometi

Khi nghiên cứu các đất hiếm, từ 1902, B. Brauner đã cho rằng nằm giữa neodym và samari phải có một nguyên tố hoá học nữa. Sự tồn tại của nguyên tố có số thứ tự 61, trở thành hiển nhiên sau khi định luật Moseley được phát hiện. Tuy nhiên, sự tìm kiếm nguyên tố ấy trong các quặng đất hiếm, kéo dài hàng chục năm, đã thất bại. Mãi đến năm 1938, M. Pool và L. Quill mới thu được nguyên tố 61 nhờ phản ứng hạt nhân $^{M}Nd(d, n)^{M+1}61$, xảy ra khi bắn phá hạt nhân neodym bằng chùm đơteri. Nhưng sự phân lập được nguyên tố này như là một nguyên tố hoá học đã xảy ra muộn hơn nhiều. Vào năm 1947, khi J. Marinsky, L. Glendenin và C. Coryell tách được nó từ sản phẩm phân hạch của urani và đặt tên là prometi (ký hiệu hoá học là Pm) theo tên của vị thần nổi tiếng trong thần thoại Hy Lạp, người đã dũng cảm ăn cắp lửa của thần Dớt mang xuống cho loài người và vì thế đã bị xiềng xích tại Caucasus để trừng phạt. Những người phát minh đã giải thích lý do họ lựa chọn tên gọi ấy như sau: " Tên gọi này không chỉ tượng trưng cho con đường gian khổ nhằm thu được một khối lượng có thể nhận biết được của nguyên tố mới nhờ làm chủ năng lượng hạt nhân, mà còn cảnh báo con người về các mối nguy hiểm đang đe doạ họ".

Các tính toán vật lý hạt nhân cho biết rằng Pm không tạo thành các đồng vị bền. Ngày nay người ta đã tìm thấy 16 đồng vị của prometi và hai đồng phân hạt nhân của các đồng vị này. Đồng vị quan trọng nhất trong số đó là ^{147}Pm (có thời gian bán huỷ $t_{1/2} = 2,65$ năm), mặc dù đồng vị ^{145}Pm có thời gian sống lâu hơn ($t_{1/2} = 6,3.10^{9}$ năm). ^{145}Pm là đồng vị con trong sự phân rã phóng xạ của ^{145}Sm:

$$^{144}Sm(n, \gamma)^{145}Sm \xrightarrow[340\ \text{ngày}]{\beta^+} {}^{145}Pm$$

Hiệu suất của phản ứng trên là cực kỳ nhỏ, trong khi ^{147}Pm hình thành trong sự phân hạch urani với hiệu suất đáng kể.

8.2.2. Prometi trong tự nhiên

Đồng vị ^{150}Pm ($t_{1/2} = 2,7$ h) là sản phẩm phân rã β^- của neodym 150 (^{150}Nd) có trong tự nhiên với chu kỳ bán huỷ rất dài $t_{1/2} = 2.10^{15}$ năm. Vì thế, trong quặng đất hiếm, cứ 1 g neodym có $8,6.10^{-18}$ mg prometi.

Trong khoáng urani, sự phân hạch tự nhiên của urani 235 tạo ra đồng vị ^{147}Pm với hàm lượng cân bằng là 4.10^{-15} mg prometi trong 1 g urani.

Vì ^{145}Pm có thời gian bán huỷ dài hàng tỷ năm, nó có thể còn tồn tại trong vỏ Trái Đất từ khi quả đất hình thành cho đến giờ. Tuy nhiên, cho đến nay cũng không phát hiện được prometi trong tự nhiên.

8.2.3. Tính chất lý học của prometi

Prometi ở dạng kim loại thu được bằng cách khử PmF_3 bằng liti kim loại trong chân không, nóng chảy ở 1080°C và khối lượng riêng theo tính toán từ các dữ kiện Rơntgen bằng 7,26 g/cm^3.

8.2.4. Cấu tạo điện tử và tính chất hoá học của prometi

8.2.4.1. Cấu tạo điện tử và hoá trị

Prometi có cấu tạo điện tử lớp ngoài điển hình cho các lantanit $4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$ vì thế nó có các tính chất hoá học chung của lantanit. Prometi là nguyên tố dương điện, nó có số oxi hoá +3. Thế điện cực tiêu chuẩn φ^0 của cặp Pm^{3+}/Pm (rắn) bằng -2,43 V. Ion Pm^{3+} có cấu tạo điện tử lớp ngoài $4f^4 5s^2 5p^6$. Từ các tính toán nhiệt động học người ta cho rằng prometi có khả năng tạo thành các hợp chất hoá trị (II) với halogen: $PmCl_2$, PmI_2 và có thể cả PmF_2.

8.2.4.2. Các hợp chất của prometi

Hydroxit của prometi $Pm(OH)_3$ là chất khó tan màu nâu nhạt, khi bị nung nóng thì mất nước tạo thành oxit Pm_2O_3. $Pm(OH)_3$ tác dụng với các axit tạo thành các muối tan như $PmCl_3$ (dung dịch màu vàng), $Pm(NO_3)_3$ (dung dịch màu hồng) và các muối khó tan như PmF_3, $Pm_2(C_2O_4)_3.10H_2O$. Giống như các nguyên tố khác của phân nhóm xeri (Ce), prometi sunfat ít tan hơn sunfat của các nguyên tố thuộc phân nhóm ytri.

Phức chất của prometi

Giống như các lantanit khác, prometi tạo phức với các phối tử hữu cơ chứa nhóm hydroxy-, cacboxy- và amino, trong đó nó liên kết phối trí với oxi hoặc nitơ.

Hấp phụ và cộng kết prometi từ dung dịch siêu loãng

Giống như lantan, prometi trong dung dịch loãng bị hấp phụ mạnh bởi thuỷ tinh và thạch anh tại pH = 6,7. Cũng như các lantanit khác, prometi bị hấp phụ hoàn toàn, theo cơ chế hấp phụ trao đổi sơ cấp, bởi các kết tủa $Fe(OH)_3$ hoặc MnO_2 ở các pH = 1÷5. Sự hấp phụ prometi của teflon tăng dần từ pH = 3 đến cực đại ở pH = 8÷10. Từ các dung dịch siêu loãng, prometi kết tinh đồng hình với những hợp chất hoá trị (III) có độ tan không lớn của các lantanit. Nó cũng cộng kết với xeri (IV) iodat theo cơ chế hấp phụ trao đổi sơ cấp.

8.2.5. Phân chia và điều chế prometi

Từ các vật liệu đã chiếu xạ, sản phẩm phân hạch của urani và các nguồn tự nhiên, prometi được tách ra cùng với các đất hiếm. Sự phân chia đất hiếm để tách riêng prometi là công việc chủ yếu trong điều chế và phân tích nguyên tố này.

8.2.5.1. Điều chế prometi từ sản phẩm phân hạch của urani

Sự tách prometi khỏi urani dựa trên sự cộng kết prometi với các lantanit ở dạng florua, cacbonat hoặc oxalat, sau khi urani bị oxi hoá lên hoá trị (VI). Urani trong dung dịch có thể được kết tủa ở dạng amoni diuranat hoặc chiết bằng TBP, amin bậc cao hoặc một số dung môi khác.

Prometi và các đất hiếm được tách khỏi các sản phẩm phân hạch khác chủ yếu bằng kết tinh phân đoạn kết hợp với chiết. Các lantanit tách khỏi prometi và xezi (Cs) bằng kết tủa hydroxit với tác nhân amoni khi vắng mặt CO_3^{2-} ; khỏi ruteni, niobi và ziriconi bằng cách kết tủa oxalat của các đất hiếm. Một số lớn các nguyên tố khác được tách khỏi đất hiếm bằng kết tủa sunfua. Các đất hiếm trong dung dịch HCl 0,01M có thể được chiết vào pha hữu cơ chứa 1,5 M đi-(etylhexyl)-photphoric axit trong toluen, rồi giải chiết bằng HCl 8M. Kỹ thuật sắc ký và trao đổi ion cũng được dùng để tách các lantanit ra khỏi các sản phẩm phân hạch.

Việc phân chia prometi và các đất hiếm thành các nguyên tố riêng rẽ có thể thực hiện nhờ kết tinh phân đoạn, trao đổi ion, nhưng hiện nay thường bằng cách chiết liên tục ngược dòng nhiều bậc. Dung môi chiết có thể là tributylphotphat (TBP), đi-(etylhexyl)-photphoric...

8.2.5.2.Tách prometi và các lantanit khác khỏi thori

Đối với quặng có chứa thori và đất hiếm, người ta tách thori bằng cách kết tủa thori iodat trong sự có mặt H_2O_2, axit sebaxinic ở pH = 2,5, hoặc axit phenylaxetic. Đất hiếm cũng có thể tách khỏi thori bằng kỹ thuật sắc ký và trao đổi ion. Có nhiều triển vọng là phương pháp tách thori khỏi đất hiếm và prometi bằng kỹ thuật chiết thori bằng dietylete, TBP, amin, axetylaxeton...

Đất hiếm và prometi đã tách khỏi thori lại được phân chia như mô tả ở phần trên.

8.2.6. Phân tích prometi

Với lượng prometi vượt quá 1 μg người ta thường sử dụng phương pháp quang phổ, với các nồng độ vào cỡ $(2 - 4).10^{-5}$ g có thể dùng phương pháp cực phổ. Phương pháp khối phổ cho phép xác định lượng prometi 147 tương ứng với hoạt độ 1 mcuri ở hoạt độ phóng xạ riêng 1 mcuri/ml. Phân tích phóng xạ được tiến hành trên máy đếm dạng cuối có cửa sổ mica, hoặc trên máy đếm 4π dòng khí hoặc với sự giúp đỡ của nhấp nháy tinh thể lỏng.

8.2.7. Ứng dụng của prometi

Đồng vị ^{147}Pm phát xạ electron với năng lượng 0,233 MeV, có thời gian bán huỷ khá dài, không phát xạ tia γ, vì thế nó là đồng vị phóng xạ thích hợp cho mục tiêu chế tạo các nguồn phóng xạ β dùng để đo mật độ hoặc khối lượng riêng của các vật liệu có tỷ trọng thấp, để khử bỏ sự tích điện trong sản xuất sợi và giấy, để phát hiện các vết rạn nứt (phương pháp chụp ảnh phóng xạ).

Một trong những ứng dụng chủ yếu của ^{147}Pm là chế tạo các chất phát dạ quang dài ngày. Nó cũng được sử dụng để làm "pin nguyên tử", dựa trên cơ sở sự phát xạ β lên chất phát quang và một tế bào quang điện chuyển hoá quang năng thành dòng điện.

8.3. CÁC NGUYÊN TỬ LẠ (EXOTIC ATOM)

8.3.1. Đại cương về các nguyên tử lạ

Khi vật chất của môi trường hấp thụ các hạt sơ cấp có đời sống ngắn như pozitron, muon, pion, kaon hoặc các hạt xicma (sigma) có thể dẫn đến sự hình thành những dạng lạ (exotic) của nguyên tử . Một proton trong nguyên tử hyđro có thể bị thay thế bởi một hạt sơ cấp tích điện dương như pozitron hoặc muon tạo thành những nguyên tử lạ có cấu tạo tương tự nguyên tử hyđro. Nguyên tử lạ có đời sống ngắn bao gồm một pozitron và một electron gọi là pozitroni ($e^+ e^-$), bao gồm một electron và một mezon μ^+, gọi là muoni (μ^+e^-).

Có những dạng nguyên tử lạ được tạo thành khi một electron trong lớp vỏ của nguyên tử hoặc phân tử bị thay thế bởi một hạt sơ cấp tích điện âm như muon âm, pion âm hoặc antiproton. Một muon âm μ^- thay thế một electron trong lớp vỏ của một nguyên tử sẽ tạo thành một nguyên tử muonic. Do khối lượng lớn của μ^- so với electron, tương tác của nó với hạt nhân là khá mạnh. Vì thế các muon âm là đầu dò để nghiên cứu tính chất của các hạt nhân.

Cũng do khối lượng lớn của μ^- so với electron, các bán kính Bohr của μ^- trong các nguyên tử muonic nhỏ hơn trong các nguyên tử thông thường tương ứng. Phân bố điện tích trong hạt nhân ảnh hưởng lên các muon nhiều hơn lên các electron và các tia X phát ra từ các nguyên tử muonic cho biết các thông tin về phân bố điện tích và cấu trúc bề mặt của hạt nhân. Ngoài ra trong các phân tử muonic những hạt nhân của các nguyên tử có khoảng cách rất nhỏ.

Các pionic, chẳng hạn ($p^+\pi^-$), được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của mật độ electron và liên kết hoá học lên các hạt nhân.

Cuối cùng có thể nhắc đến một khía cạnh hấp dẫn khác đã được dự đoán là, trong ion của các phân tử muonic, phản ứng giữa các hạt nhân là thuận lợi vì khoảng cách giữa các hạt nhân rất nhỏ. Chẳng hạn dễ xảy ra các phản ứng tổng hợp nhiệt hạt nhân:

$$d^+d^+\mu^- \rightarrow 4He^+ + \gamma$$

hoặc:

$$d^+t^+\mu^- \rightarrow 4He^+ + n + \gamma$$

trong đó d^+, t^+ là các hạt nhân đơteri và triti.

Các phản ứng trên có thể mở ra khả năng tiến hành các phản ứng tổng hợp hạt nhân ở các nhiệt độ tương đối thấp, vào khoảng 10^3K, gọi là các phản ứng tổng hợp lạnh, trong khi phản ứng tổng hợp hạt nhân nóng diễn ra ở 10^8K.

Trong bảng 8.3 thống kê các dạng nguyên tử lạ tương tự hyđro.

Bảng 8.3. Một vài đặc điểm của nguyên tử hyđro và những nguyên tử lạ tương tự hyđro, có chứa các hạt sơ cấp không bền.

Nguyên tử	Năng lượng liên kết (eV)	Khối lượng tĩnh (đơn vị cacbon)
(p^+e^-) Hyđro (H)	13,6	1,0078
$(e^+ e^-)$ Pozitroni	6,8	0,0010972
(μ^+e^-) Muoni	13,5	0,11495
$(p^+\mu^-)$ Nguyên tử muonic	2531	1,1217
$(p^+\pi^-)$ Nguyên tử pionic	3256	1,2717
(p^+K^-)	8618	1,5473
(p^+p^-)	12498	2,0146
$(p^+\Sigma^-)$	14014	2,2843

Để minh hoạ về các nguyên tử lạ, chúng ta sẽ khảo sát một ví dụ là pozitroni.

8.3.2. Pozitroni

8.3.2.1. Sự tạo thành pozitroni

Khi các pozitroni xuyên qua vật chất, nó bị làm chậm, mất năng lượng do sự ion hoá, kích thích các nguyên tử hoặc phân tử của môi trường. Ngoài ra, năng lượng của pozitron còn mất đi do tán xạ nhiều lần. Chỉ một phần nhỏ, không quá 5%, các pozitron bị huỷ trong quá trình làm chậm, phần còn lại trở thành các pozitron năng lượng thấp, ở đó các quá trình đặc biệt xảy ra. Thời gian của quá trình làm chậm là 10 đến 12 s. Khoảng hai phần ba số pozitron đã được làm chậm bị huỷ trong trạng thái tự do, chừng một phần ba trong trạng thái liên kết. Khi các pozitron có năng lượng vào cỡ một vài electron-von, chúng lấy một electron của các phân tử môi trường và hình thành các nguyên tử tự do không bền, chứa một electron và một pozitron. Nguyên tử như vậy được gọi là pozitroni, ký hiệu là Ps.

Pozitroni có hai dạng: octhopozitroni, cũng gọi là triplet pozitroni, ở đó spin của electron và pozitron là song song, và parapozitroni, còn gọi là singlet pozitroni, ở đó spin của electron và pozitron đối song. Ba phần tư pozitroni thuộc dạng octhopozitron, có đời sống trung bình $1,4.10^{-7}$ s, sau đó bị huỷ. Một phần tư là parapozitroni có đời sống trung bình $1,25.10^{-10}$ s. Hằng số phân rã của triplet pozitroni là $7,2.10^{6}\ s^{-1}$, còn dạng singlet là $8.10^{9}\ s^{-1}$.

8.3.2.2. Cấu tạo của pozitroni

Về mặt cấu tạo, các pozitroni tương tự như nguyên tử hydro. Nguyên tử hydro bao gồm hạt tích điện dương proton và hạt mang điện âm electron. Trong pozitroni, pozitron (hạt mang điện dương) và electron quay xung quanh khối tâm của hệ. Nhưng khối lượng nguyên tử pozitroni 920 lần nhỏ hơn khối lượng nguyên tử hydro. Các bán kính Bohr của pozitroni lớn gấp hai lần của nguyên tử hydro. Pozitroni có một dãy các trạng thái kích thích giống như nguyên tử hydro. Nhưng do sự khác nhau về khối lượng và mômen từ của proton và pozitron, mức năng lượng của pozitroni hai lần nhỏ hơn mức năng lượng của hydro.

Giống như các nguyên tử khác, khi pozitroni chuyển từ mức năng lượng này sang mức năng lượng khác thấp hơn nó bức xạ một lượng tử sáng. Trong trường hợp của hydro và pozitroni, năng lượng của lượng tử sáng phát ra tính bằng công thức:

$$E_{h\nu} = E_2 - E_1 = \frac{2\pi^2 \overline{m}.e^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (8.1)$$

$$\overline{m} = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}}$$

trong đó: m - khối lượng electron;

M - khối lượng pozitron, trong trường hợp pozitroni, hoặc khối lượng proton, trong trường hợp hydro.

Vì $m_{Ps} = 0,5m_H$, năng lượng của lượng tử được bức xạ trong trường hợp pozitron chỉ bằng nửa của hydro.

Năng lượng liên kết của pozitron và electron trong pozitroni là 6,8 eV, tức là bằng nửa năng lượng liên kết của protron và electron trong hydro.

8.3.1.3. Phản ứng hoá học của pozitroni

Trong các phản ứng hoá học, pozitroni xử sự giống nguyên tử hydro. Nó tham gia phản ứng cộng vào nối đôi trong phân tử hydrocacbon etylenic và các dẫn xuất của loại hợp chất này, phản ứng thế, khử các hợp chất có tính oxi hoá như $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, U^{6+}, Ti^{4+}, Ce^{4+}, Fe^{3+}... :

$Ps + CH{\equiv}C\text{-}CH_2OH \rightarrow CH(Ps) = \dot{C}\text{-}CH_2OH$ (phản ứng cộng)

$Ps + Cl_2 \rightarrow PsCl + Cl^-$ (phản ứng thế)

$Ps + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + e^+$ (sự khử sắt Fe^{3+} và oxi hoá Ps)

$Ps + e^- \rightarrow Ps^-$ (sự khử Ps)

Tốc độ các phản ứng của pozitroni với các chất khác nhau lớn gấp 30 lần tốc độ các phản ứng tương tự của hydro vì khối lượng nguyên tử pozitroni nhỏ hơn khối lượng nguyên tử hydro 920 lần và hiệu ứng đường hầm đối với pozitroni cũng cao hơn.

Năng lượng liên kết của pozitroni với oxi, halogen trong các hợp chất Ps_2O, PsOH, PsI và PsCl lần lượt bằng 2,2; 1,3; 2,5; và 2 eV.

Trong môi trường có chứa các anion gốc axit như NO_3^-, ClO_4^-, có thể hình thành những hợp chất của pozitron mà về cấu tạo giống như các axit tương ứng: $e^+NO_3^-$, $e^+ClO_4^-$.

CHƯƠNG 9

URANI

Trong các nguyên tố phóng xạ tự nhiên, urani chiếm vị trí quan trọng đặc biệt. Ngày nay nó được dùng làm nhiên liệu cho hầu hết các lò phản ứng hạt nhân, vì thế sẽ được nghiên cứu kỹ lưỡng trong các giáo trình riêng. Tuy nhiên, để đảm bảo tính hoàn chỉnh của giáo trình Hoá phóng xạ, chúng tôi vẫn dành một chương cho phần trình bày tóm tắt về urani và chu trình nhiên liệu hạt nhân.

9.1. URANI TRONG TỰ NHIÊN VÀ CÁC ĐỒNG VỊ

Bảng 9.1. Một số khoáng urani.

Tên khoáng vật	Thành phần hoá học	Hàm lượng urani (%)
Uraninit	UO_2	45 - 85
Pitchblende	$UO_{2,2}$-$UO_{2,67}$(U_3O_8)	không ổn định
Cacnotit	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2.nH_2O$	55
Autunit	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2.nH_2O$	45 - 55
Tyuyamunit	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2.nH_2O$	50
Samarskit	$(U,Y,Ca,Th,Fe)(Nb,Ta)_2O_6$	8 - 16
Brannerit	$(U,Y,Ca,Th,)_3Ti_5O_6$	≈ 40
Davidit	$(U,Fe,Ce)(Ti,Fe,V,Cr)_3(O,OH)_7$	-
Kasolit	$Pb(UO_2)_2.SiO_4.H_2O$	7 - 40
Uranophan	$Ca(UO_2)Si_2O_7.6H_2O$	57
Torbernit	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2.nH_2O$	50
Coffinit	$U(SiO_4)_x(OH)_{4x}$	-
Zeunerit	$Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2.nH_2O$	50 - 53
Thucholit	Urani oxit và hydrocacbon	thay đổi

Urani được phát hiện đầu tiên ở Đức năm 1789 bởi Martin Klaproth. Nhưng mãi đến năm 1841 một nhà hoá học người Pháp, Eugene Péligot, mới lần đầu tiên điều chế được urani kim loại bằng cách khử urani clorua với kali kim loại. Năm 1872, Menđeleev đã đưa ra giá trị nguyên tử lượng 240 của urani thay cho con số 120 mà người ta tưởng trước đây, và xếp nó vào

nhóm VI của bảng tuần hoàn. Người đầu tiên phát hiện được tính phóng xạ của urani vào năm 1896 là Henri Becquerel. Nó trở thành nguyên tố hoá học quan trọng bậc nhất của công nghệ hạt nhân khi hai nhà bác học Đức Otto Hahn và F. Strassmann tìm ra sự phân hạch của ^{235}U do tác động của chùm nơtron.

Urani có mặt rộng rãi trong tự nhiên dưới dạng các hợp chất với khoảng 38 nguyên tố khác. Hàm lượng của nó trong vỏ quả đất vào khoảng 4.10^{-4}%. Phần chủ yếu nằm trong thành phần của các loại đất đá, thường chứa từ $1,2.10^{-5}$ đến $9,3.10^{-5}$% urani. Do các quá trình phong hoá, urani chuyển thành các trạng thái dễ tan và theo nước mưa đi vào sông, biển. Hàm lượng urani trong nước sông khoảng từ 5.10^{-6} đến 2.10^{-8}%, còn trong nước biển 1.10^{-7}%.

Chỉ một lượng rất nhỏ urani tập trung thành mỏ. Người ta phân biệt quặng urani thành quặng nguyên sinh và quặng thứ cấp là sản phẩm của các quá trình sa lắng. Trong bảng 9.1 thống kê các loại khoáng vật của urani. Trong đó các khoáng sơ cấp quan trọng trong các mỏ urani đã khai thác thương mại là uraninit và urani pitchblende và khoáng thứ cấp là cacnotit.

9.2. TÍNH CHẤT LÝ HỌC CỦA URANI

Mặt cắt mới của một khối urani là kim loại sáng bóng, bề ngoài giống như thép. Nó có nhiều dạng thù hình. Dạng thù hình nhiệt độ thấp, dạng α, tồn tại cho đến 668°C, có tính dẻo và mạng tinh thể octorombic, khối lượng riêng 19,05 g/cm^3. Dạng thù hình β bền trong khoảng nhiệt độ 668 - 774°C, có cấu trúc phức tạp, giòn dễ gẫy, vỡ, ở nhiệt độ cao hơn chuyển sang dạng γ, xốp, có cấu trúc lập phương thể tâm.

Urani có nhiệt độ nóng chảy khá cao (1132°C), nhưng còn thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của crom, molipđen. Điểm sôi của urani là 3818°C.

Độ dẫn điện của urani tương tự như sắt. Thấp hơn 1°K nó trở thành siêu dẫn.

9.3. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA URANI

9.3.1. Cấu tạo điện tử và hoá trị

Urani thuộc nhóm VI của bảng tuần hoàn, có cấu tạo các lớp điện tử ngoài cùng: $5s^25p^65d^{10}5f^36s^26p^66d^17s^2$. Các điện tử hoá trị của urani là $7s^2$, $6d^1$ và $5f^3$ nên nó thể hiện các số oxi hoá +3, +4, +5 và +6. Theo giả thuyết của Seaborg về các actinit, urani là một thành viên của nhóm actinit, một đối ứng của neođym.

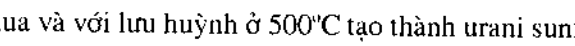
9.3.2. Tính chất hoá học

Urani là một nguyên tố hoạt động hoá học khá mạnh, trong dãy điện hoá nó đứng cạnh nhôm và berili. Urani phản ứng với hầu hết các nguyên tố hoá học, trừ khí trơ.

9.3.2.1. Phản ứng với oxi và nước

Trong không khí urani kim loại bị phủ một màng oxit, nhưng màng này không có tác dụng bảo vệ, chống ăn mòn tiếp theo. Bột urani có thể tự bốc cháy, ngay ở dạng khối lớn nó cũng cháy khi bị đốt nóng trong không khí. Khi bị oxi hoá trong không khí nó tạo thành các oxit UO_2 và U_3O_8.

Urani phản ứng mãnh liệt với nước sôi hoặc hơi nước nóng để tạo thành UO_2 và giải phóng hyđro. Khí hyđro lại phản ứng với urani để tạo thành urani hyđrua:



$$7U + 6H_2O_{(hơi)} \rightarrow 3UO_2 + 4UH_3$$

Phản ứng trên buộc người ta phải có biện pháp bảo vệ, tránh các phản ứng của urani với nước trong các lò phản ứng hạt nhân.

9.3.2.2. Phản ứng với các á kim khác

Khi đốt nóng, urani phản ứng với tất cả các halogen, nó cũng phản ứng với nitơ ở 700°C tạo thành nitrua, với cacbon ở 1800 - 2400°C tạo thành cacbua, với photpho ở 1000°C tạo ra photphua và với lưu huỳnh ở 500°C tạo thành urani sunfua.

9.3.2.3. Phản ứng với các kim loại khác

Với hầu hết kim loại urani tạo thành các hợp chất giữa các kim loại.

9.3.2.4. Phản ứng với các axit

Kim loại urani phản ứng với axit tạo thành các muối ở đó urani thể hiện các số oxi hoá +3, +4 hoặc +6.

Kim loại urani dạng thỏi phản ứng chậm chạp với axit nitric, nhưng bột urani phản ứng mãnh liệt đến mức gây nổ.

Urani kim loại hoà tan dễ dàng trong axit clohyđric tạo thành hỗn hợp các muối UCl_3 và UCl_4. Khi tăng nồng độ axit lượng tương đối của UCl_4 tăng dần lên. Với axit HCl 12M chỉ tạo thành UCl_4. Khi urani tác dụng với axit clohyđric có sự hình thành kết tủa khó tan màu đen, được cho là urani hyđroxihiđrua.

Khi không có mặt chất oxi hoá, ở nhiệt độ thường, các axit sunfuric và percloric không phản ứng với urani. Phản ứng sẽ xảy ra khi có thêm H_2O_2 hoặc HNO_3. Axit sunfuric đặc nóng tác dụng chậm với urani kim loại tạo thành $U(SO_4)_2$. Axit percloric bắt đầu phản ứng với urani kim loại khi dung dịch được cô bay hơi cho đạt được nồng độ axit lớn hơn 90%.

Với urani kim loại axit octophotphoric cũng xử sự giống như axit percloric. Các axit hữu cơ chỉ phản ứng với urani khi có mặt một lượng nhỏ axit clohyđric.

9.3.2.5. Phản ứng với các kiềm

Các kiềm mạnh cũng không ảnh hưởng gì đến urani. Nhưng dung dịch kiềm có chứa H_2O_2 hoà tan urani tạo thành các peruranat.

9.3.2.6. Phản ứng của các hợp kim urani

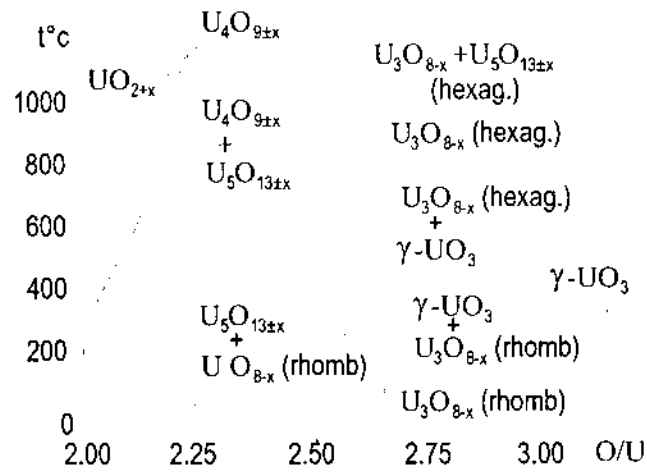
Hợp kim của urani cũng tham gia các phản ứng giống với urani. Tuy nhiên, các hợp kim của urani với niobi hoặc molipđen bền hơn với nước nóng.

9.4. CÁC HỢP CHẤT CỦA URANI

9.4.1. Các oxit và hydroxit

9.4.1.1. Tổng quan về các oxit của urani

Người ta đã biết những oxit có thành phần tỷ lượng sau đây của urani: UO_2, U_2O_5, U_4O_9, U_5O_{13}, U_3O_8, UO_3, $UO_4.xH_2O$. Người ta không thu được hợp chất bền urani monooxit (U_2O). Oxit U_2O_5 là giả bền. Các nghiên cứu phân tích hoá lý hệ urani-oxi cho thấy rằng có tồn tại một vài miền đồng thể có tỷ lệ khối lượng urani/oxi thay đổi trong một khoảng nhất định. Một trong các ví dụ là miền từ UO_2 đến $UO_{2,25}$. Trên hình 9.1 trình bày giản đồ pha của hệ U-O.



Hình 9.1. Giản đồ pha của hệ U-O.

9.4.1.2. Urani đioxit

Urani đioxit được điều chế bằng cách khử urani trioxit UO_3 hoặc triurani octaoxit U_3O_8 với hydro (thường bằng hỗn hợp H_2, N_2, NH_3 là sản phẩm của sự cracking amoniac) ở nhiệt độ 500 - 650°C. Nó cũng hình thành khi oxi hoá urani kim loại trong không khí ở 150 - 170°C.

Urani đioxit có màu từ nâu đến đen, rất bền nhiệt, ngay khi đốt nóng đến hoá hơi cũng

không bị phân huỷ, là oxit bazơ, tương ứng với hyđroxit bazơ $U(OH)_4$. Urani đioxit hoà tan trong các axit mạnh, khi không có mặt oxi của không khí, tạo thành ion U^{4+}, nhưng trong axit nitric tạo thành ion uranyl UO_2^{2+}.

9.4.1.3. Triurani octaoxit

U_3O_8 hình thành khi nung UO_2, UO_3, UO_4, các muối của urani hoá trị (IV) hoặc (VI) trong không khí ở 700°C.

Triurani octaoxit chỉ hoà tan trong dung dịch đặc của các axit mạnh. Với axit clohyđric hoặc sunfuric sản phẩm thu được là hỗn hợp các muối urani hoá trị (IV) và hoá trị (VI), trong axit nitric chỉ hình thành muối hoá trị (VI).

9.4.1.4. Urani trioxit

UO_3 được điều chế bằng cách nhiệt phân uranyl nitrat hoặc amoni điuranat ở 350°C hoặc nung nóng $UO_4.nH_2O$ lên 400°C.

Urani trioxit là một oxit lưỡng tính, nó hoà tan trong axit tạo thành ion uranyl, tác dụng với kiềm tạo thành muối uranat Me_2UO_4 hoặc polyuranat $Me_2U_2O_7$, $Me_2U_4O_{13}$ và các polyuranat khác (Me là các kim loại kiềm hoặc amoni).

Urani trioxithyđrat $UO_3.H_2O$, có thể viết dưới dạng $UO_2(OH)_2$, là một hyđroxit lưỡng tính. Số phân tử nước trong urani trioxithyđrat có thể thay đổi, ngoài monohyđrat nói trên còn có: $UO_3.2H_2O$, $UO_3.0,5H_2O$, và $2UO_3.3H_2O$.

9.4.1.5. Urani peroxit

Peroxit $UO_4.nH_2O$ chỉ tồn tại ở dạng hyđrat với 2, 3, 4 và 4,5 phân tử nước. Nó được điều chế bằng tác dụng của H_2O_2 lên các hợp chất hoá trị (IV) và hoá trị (VI) của urani, khi có mặt axit nitric. $UO_4.nH_2O$ không tan trong nước nên sự kết tủa peroxit thường được sử dụng để tách urani khỏi tất cả các nguyên tố khác, ngoại trừ thori, plutoni, neptuni, ziriconi và hafni. $UO_4.nH_2O$ là một oxit axit.

9.4.1.6. Các hyđroxit

Các hyđroxit của urani hoá trị (III), $U(OH)_3$, và hoá trị (IV), $U(OH)_4$ là các hyđroxit bazơ. Chúng tác dụng với các axit mạnh trong điều kiện không có mặt oxi và các chất oxi hoá tạo thành một cách tương ứng ion U^{3+} hoặc U^{4+}. Với các axit có tính oxi hoá, hoặc khi có mặt không khí, chúng bị oxi hoá thành ion uranyl (UO_2^{2+}).

Hyđroxit của urani hoá trị (VI), $UO_2(OH)_2$, là hyđroxit lưỡng tính. Nó tạo thành hai loại muối: muối uranyl và muối uranat. Uranyl hyđroxit biểu lộ tính bazơ khi tạo thành muối uranyl,

tính axit khi tạo thành muối aranat.

9.4.2. Các halogenua

Urani tạo thành nhiều hợp chất với halogen:

UF_3 UF_4 UF_5 UF_6

UCl_3 UCl_4 UCl_5 UCl_6

UBr_3 UBr_4

UI_3 UI_4

Tính bền của các halogenua giảm đi khi nguyên tử lượng của halogen tăng lên. Với cùng một halogen, tính bền của halogenua tăng lên khi số nguyên tử halogen trong phân tử tăng lên. Trong các halogenua của urani, UF_4 nhất là UF_6 có tầm quan trọng đặc biệt.

9.4.2.1. Urani tetraflorua

UF_4 là nguyên liệu để điều chế urani kim loại, nó có thể được điều chế bằng cách kết tủa ion U^{4+} trong dung dịch bằng anion F^-. Kết tủa thu được là $UF_4.nH_2O$, với $n \leq 2,5$. UF_4 khan điều chế bằng tác dụng của HF với UO_2 ở 550°C. Có thể thay HF bằng một tác nhân flo hoá khác (chẳng hạn $C_2Cl_4F_2$, CCl_2F_2, $CClF_3$, $C_2Cl_3F_3$, $CHCl_2F$). Phương pháp tốt nhất để điều chế UF_4 khan là đi từ urani peroxit theo sơ đồ sau:

$$UO_4.2H_2O \xrightarrow[250^oC]{} UO_3 \xrightarrow[600^oC]{H_2} UO_2 \xrightarrow[150^oC]{NH_4HF_2} NH_4UF_5 \xrightarrow[\text{nhiệt phân}]{} UF_4$$

UF_4 bị thuỷ phân bởi hơi nước tạo thành UO_2 và HF, ở nhiệt độ cao bị oxi hoá bởi oxi tạo thành UF_6:

$$2UF_4 + O_2 \xrightarrow[800^oC]{} UO_2F_2 + UF_6.$$

Urani tetraflorua không hoà tan trong các axit ở nhiệt độ thường, nhưng tan chậm trong các axit đã đun nóng như axit sunfuric đặc, axit octophotphoric, axit nitric. Nó cũng bị hoà tan trong dung dịch chứa các tác nhân oxi hoá như (Ce^{4+}, dung dịch H_2O_2 trong amoniac) hoặc chứa chất tạo phức với ion F^- như Fe^{3+}, H_3BO_3.

9.4.2.2. Urani hexaflorua

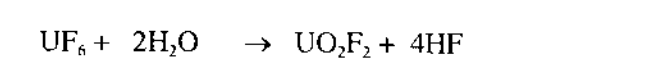
UF_6 là một chất dễ bay hơi, được dùng để làm giàu đồng vị ^{235}U, vì thế có tầm quan trọng đặc biệt trong công nghệ hạt nhân.

a) Tính chất lý học của urani hexaflorua

Điểm ba của UF_6 nằm ở nhiệt độ 64,02°C và áp suất 1134 mmHg. Vì thế nó không tồn tại ở trạng thái lỏng dưới áp suất khí quyển mà thăng hoa ở 56,5°C. Áp suất hơi bão hoà của nó ở nhiệt độ phòng là 120 mmHg.

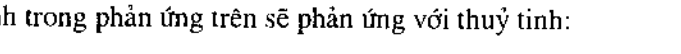
b) Tính chất hoá học của urani hexaflorua

Urani hexaflorua bị thuỷ phân theo phương trình:



$$UF_6 + 2H_2O \rightarrow UO_2F_2 + 4HF$$

Trong không khí ẩm cũng xảy ra phản ứng trên. Nếu UF_6 được đựng trong bình thuỷ tinh thì HF tạo thành trong phản ứng trên sẽ phản ứng với thuỷ tinh:



$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$$

Nước sinh ra lại tiếp tục thuỷ phân UF_6, cứ thế cho đến khi toàn bộ UF_6 bị phá huỷ. Vì thế không được dùng bình thuỷ tinh để đựng UF_6.

Nếu trong bình có mặt NaF, sự thuỷ phân sẽ bị dừng lại, vì natri florua hấp thụ cả HF và nước để tạo thành NaF.HF, NaF.$2H_2O$. Như thế, nếu trong hệ có chứa NaF, thì có thể đựng UF_6 trong bình thuỷ tinh.

Các chất hữu cơ bị cacbon hoá dưới tác dụng của UF_6. Chỉ những hợp chất hữu cơ đã flo hoá toàn phần, tức là tất cả các nguyên tử hydro bị thay thế bởi các nguyên tử flo, mới bền với UF_6.

Oxi, nitơ, halogen, cacbon đioxit không tác dụng với UF_6. Khi đun nóng, các halogenua hydro chuyển hoá UF_6 thành tetraflorua. Amoniac lỏng tác dụng với UF_6 ngay ở -78°C tạo thành NH_4UF_5. Với nhiều florua kim loại UF_6 tạo thành các phức dạng MeF.UF_6, trong đó Me là kim loại hoá trị (I) như Ag, Na, K, Rb.

c) Chuyển hoá urani oxit thành urani hexaflorua

UF_6 được ứng dụng để làm giàu đồng vị ^{235}U trong công nghệ sản xuất nhiên liệu urani cho lò phản ứng hạt nhân. Trong chu trình nhiên liệu hạt nhân, biến đổi urani từ dạng UO_2 sang UF_6 để đưa vào làm giàu đồng vị gọi là công đoạn chuyển hoá (conversion).

Từ sản phẩm của thuỷ luyện quặng urani, UF_6 có thể được sản xuất bằng hai phương pháp: phương pháp ướt và phương pháp khô. Ngay trong phương pháp ướt để sản xuất UF_6 cũng bao gồm hai loại phương pháp chuyển hoá, chuyển hoá ướt và chuyển hoá khô.

1) Phương pháp chuyển hoá ướt

Trong phương pháp chuyển hoá này, ion urani hoá trị (VI) thu được từ công đoạn tinh chế urani (bằng chiết hoặc trao đổi ion) được khử trong dung dịch về ion urani hoá trị (IV) bằng

phương pháp hoá học hoặc bằng phương pháp điện hoá, rồi tiến hành kết tủa $UF_4.3/4H_2O$ trong dung dịch ở 90 - 100°C bằng HF. Urani tetraflorua ngậm nước được làm khan ở 400-450°C. UF_4 khan được chuyển thành UF_6 bằng cách flo hoá với khí flo trong thiết bị phản ứng ngọn lửa hoặc tầng sôi. UF_6 tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng khi làm lạnh.

2) Phương pháp chuyển hoá khô

Nguyên liệu chuyển hoá phương pháp khô là UO_2. Trong phương pháp này UF_4 thu được bằng phản ứng của bột UO_2 với HF khô. Phản ứng này toả nhiệt nhưng là một phản ứng dị thể khí - rắn khó tiến hành, nên được thực hiện trong các thiết bị phản ứng tầng sôi, lớp động hoặc vít tải. Để nâng cao hiệu suất chuyển hoá thành UF_4 thường phải ghép nhiều thiết bị phản ứng nối tiếp nhau. Trong các thiết bị phản ứng lớp động người ta có thể phân thành hai vùng phản ứng, một vùng dùng để khử UO_3 hoặc U_3O_8 bằng hydro và vùng tiếp theo cho phản ứng của HF với UO_2 mới sinh. Phương pháp này có lợi ở chỗ UO_2 mới sinh có hoạt tính cao có thể phản ứng gần hoàn toàn với HF ở 550 - 650°C để chuyển thành UF_4. Sự flo hoá tiếp tục cũng tiến hành như ở phần (1).

3) Quy trình công nghệ sản xuất UF_6

Quy trình công nghệ sản xuất UF_6 thường được trình bày bao gồm toàn bộ các công đoạn xử lý hoá học từ sản phẩm của thuỷ luyện quặng urani đến UF_6, tức là bao gồm cả các công đoạn liên quan đến chuẩn bị nguyên liệu UO_2 và các công đoạn của chuyển hoá thành UF_6. Nó cũng được chia thành các phương pháp ướt và phương pháp khô. Sự phân chia dựa vào cách tiến hành sản xuất UO_2.

- *Trong phương pháp ướt*, sản phẩm thuỷ luyện quặng urani được tinh chế đến độ sạch hạt nhân bằng phương pháp chiết, thường với tác nhân tributylphotphat (TBP), dung dịch uranyl nitrat thu được sau giải chiết hoặc được cô bay hơi để kết tinh $UO_2(NO_3)_2.6H_2O$, kết tủa amoni điuranat (ADU) với amoniac, hoặc amoni uranyl cacbonat (AUC) với $NaHCO_3$. Các muối nói trên được nhiệt phân tạo thành UO_3 hoặc U_3O_8 rồi khử các oxit này bằng hydro thu được từ cracking amoniac. Công đoạn chuyển hoá thành UF_6 có thể tiến hành theo phương pháp khô hoặc ướt như đã trình bày ở phần trên.

- *Trong phương pháp khô*, sản phẩm thuỷ luyện không qua tinh chế được tạo thành hạt rồi khử trực tiếp bằng hydro ở nhiệt độ 540 - 650°C để thu được UO_2. Công đoạn chuyển hoá UO_2 thành UF_6 có thể tiến hành phương pháp ướt hoặc khô. Sản phẩm UF_6 thu được sẽ được chưng cất để tinh chế urani đến độ sạch hạt nhân, trước khi đưa vào làm giàu đồng vị.

d) Tái chuyển hoá từ UF_6 thành UO_2

Có ba phương pháp thực hiện việc tái chuyển hoá UF_6 đã làm giàu đồng vị ^{235}U thành

UO_2 có hoạt tính thiêu kết cao để ép và thiêu kết thành viên nhiên liệu, trong đó có hai phương pháp ướt và một phương pháp khô.

Giống như mọi công việc liên quan với urani đã làm giàu đồng vị, khi tiến hành tất cả các phương pháp tái chuyển hoá, sự an toàn tới hạn cần được chú trọng đặc biệt. Cần có các biện pháp đảm bảo chắc chắn không xảy ra phản ứng phân hạch dây chuyền không kiểm soát được do đạt đến khối lượng tới hạn. Khối lượng tới hạn phụ thuộc vào mức làm giàu ^{235}U, vào mức độ làm chậm và kích thước hình học của thiết bị. Vì thế thiết kế các bình chứa có bề mặt lớn, tạo điều kiện cho nơtron thoát ra môi trường xung quanh, tránh đạt được các điều kiện tới hạn. Kích thước của các dụng cụ, thiết bị, bề dày của lớp lọc đều phải được giới hạn một cách thích hợp. Người ta cũng đặt trong các thùng chứa hoặc các thiết bị phản ứng các thanh hấp thụ nơtron bằng bo cacbua hoặc cađimi.

1) Các phương pháp ướt

Trong phương pháp ướt, UF_6 được đưa vào dung dịch để phản ứng với tác nhân làm kết tủa hợp chất khó tan của urani, để lại ion florua trong nước lọc. Dung dịch chứa ion florua thường được kết tủa với nước vôi để thu được CaF_2, hoặc chuyển sang các nhà máy sản xuất các hợp chất hữu cơ chứa flo.

Phương pháp amonđiuranat (ADU)

Phương pháp này được phát triển ở Mỹ từ những năm năm mươi của thế kỷ trước và ngày nay vẫn còn là phương pháp thường gặp nhất trong các nhà máy tái chuyển hoá. Nhược điểm cơ bản của phương pháp này là UO_2 thô thu được còn chứa tới 2% (khối lượng) florua, không dùng ngay để ép và thiêu kết được mà phải qua công đoạn xử lý sau tái chuyển hoá. Hai phương pháp tái chuyển hoá khác đều khắc phục được nhược điểm này. Chính vì thế phương pháp ADU không còn được dùng trong những nhà máy tái chuyển hoá mới xây dựng.

Trong phương pháp ADU, UF_6 lấy từ nhà máy làm giàu được hoá hơi và thuỷ phân bằng nước theo phương trình:

$$UF_6 + 2H_2O \rightarrow UO_2F_2 + 4HF$$

Dung dịch UO_2F_2 được cho phản ứng tiếp với amoniac để thu được kết tủa amonđiuranat:

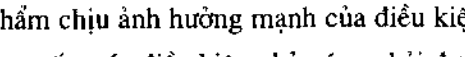
$$UO_2F_2 + 8HF + 14NH_3 + 3\,H_2O \rightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 12NH_4F$$

Thực ra thành phần của kết tủa phức tạp hơn, có thể chứa các polyuranat khác. Ngoài ra, kết tủa điuranat hấp phụ một lượng đáng kể ion florua. Sự nung khử kết tủa này sẽ chỉ cho phép thu được UO_2 thô, chứa tới 2% florua, chưa thể dùng để chế tạo viên nhiên liệu. Vì thế kết tủa

được lọc rửa, hoà tan lại trong axit nitric rồi kết tủa lại nhiều lần hoặc chiết nhằm loại ion florua, sau đó được làm khô ở 200°C, nhiệt phân ở 350 - 500°C để thu được UO_3 hoặc U_3O_8, khử thành UO_2 bằng H_2 của hỗn hợp khí cracking amoniac. Bột UO_2 thu được có thể tự bốc cháy, vì thế sau khi làm nguội trong môi trường khí khử xuống dưới 100°C phải được oxi hoá nhẹ có kiểm soát bằng không khí.

Phương pháp amoni-uranyl cacbonat (AUC)

Quy trình công nghệ này được phát triển những năm 1960 tại Đức, trong đó người ta đưa vào dung dịch amoni cacbonat đã được làm nóng lên 70°C đồng thời UF_6, CO_2, amoniac để làm kết tủa tetraamoni-tricacbonat-đioxouranat, thường gọi đơn giản là amoni-uranyl cacbonat:



$$UF_6 + 2H_2O + CO_2 + NH_3 \rightarrow (NH)_4[UO_2(CO_3)_3] + 6NH_4F$$

Tính chất của sản phẩm chịu ảnh hưởng mạnh của điều kiện kết tủa, vì thế, để thu được sản phẩm có tính chất mong muốn, các điều kiện phản ứng phải được kiểm soát rất nghiêm ngặt. Kết tủa sau khi lọc, rửa bằng dung dịch amoni cacbonat và làm khô ở 200°C chứa chỉ dưới 0,05% florua.

Trong lò tầng sôi, ở nhiệt độ 500 - 700°C, dùng luồng hơi nước làm môi trường tạo lớp sôi, amoni-uranyl cacbonat bị nhiệt phân thành UO_3 rồi bị khử bởi H_2, hoặc bởi hỗn hợp khí thu được khi cracking amoniac thành UO_2. Nhờ nhiệt độ cao và tác dụng của hơi nước, hàm lượng florua trong sản phẩm chỉ còn dưới 100 ppm. Bột UO_2 thu được có thể tự bốc cháy, vì thế sau khi làm nguội trong môi trường khí khử xuống dưới 100°C phải được oxi hoá nhẹ có kiểm soát bằng không khí.

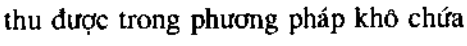
2) Phương pháp khô (Integrated - Dry - Route process, viết tắt là IDR)

Trong quy trình này, hơi UF_6 được cho phản ứng với hơi nước nấu quá để tạo thành UO_2F_2 ở thể rắn. Chất rắn này được khử bằng H_2 trong lò lớp động hoặc tốt hơn là trong lò quay để thu được UO_2. Bột UO_2 thu được trong phương pháp khô chứa ít florua. Sự oxi hoá nhẹ bột UO_2 cũng được tiến hành giống như trong các phương pháp ướt.

9.4.3. Hợp chất của urani với các nguyên tố khác

9.4.3.1. Hợp chất với hydro

Urani hydrua UH_3 hình thành do phản ứng của hơi nước với urani ở 250°C hoặc do phản ứng trực tiếp của urani kim loại với khí hydro:



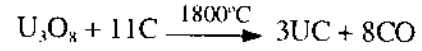
$$2U + 3H_2 \rightleftharpoons 2UH_3$$

Urani hydrua có thể tự bốc cháy trong không khí tạo thành U_3O_8, phản ứng với halogen

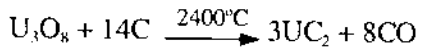
tạo thành urani tetrahalogenua, khi phân huỷ tạo thành urani kim loại dạng bột mịn, trong dung dịch chất oxi hoá bị oxi hoá thành ion uranyl.

9.4.3.2. Hợp chất với cacbon

Urani tạo với cacbon nhiều cacbua có thành phần khác nhau: UC, UC_2, và U_2C_3. Các cacbua này có thể điều chế bằng tác dụng trực tiếp của urani với cacbon ở nhiệt độ cao (2000 - 2400°C). Sự tạo thành cacbua có thành phần như thế nào tuỳ thuộc vào tỷ lệ khối lượng các nguyên tố đưa vào phản ứng. Urani cacbua cũng tạo thành khi khử tetraurani heptaoxit bằng cacbon ở nhiệt độ cao:



$$U_3O_8 + 11C \xrightarrow{1800^oC} 3UC + 8CO$$



$$U_3O_8 + 14C \xrightarrow{2400^oC} 3UC_2 + 8CO$$

UC có thể điều chế bằng phản ứng của urani kim loại với metan ở nhiệt độ tương đối thấp:

$$U + CH_4 \xrightarrow{625\text{-}900^oC} UC + 2H_2$$

Ngoài ra cũng có thể thu được U_2C_3 bằng cách nung hỗn hợp UC và UC_2 trong chân không ở 1250 - 1800°C theo tỷ lệ 1/1 về phân tử gam.

Urani đicacbua rất hoạt động hoá học, ở dạng bột UC_2 có thể tự bốc cháy, khi cháy trong không khí hoặc oxi ở 400°C sản phẩm là U_3O_8. Nó phản ứng với nước và kiềm tạo thành urani hydroxit và hydrocacbon. Urani đicacbua chỉ phản ứng với iot ở nhiệt độ cao (500 - 600°C), nhưng phản ứng mãnh liệt với brom và clo tạo thành bromua và clorua, còn phản ứng với florua gây nổ.

9.4.3.3. Hợp chất với các á kim khác

Urani tạo thành với nitơ nhiều nitrua: UN, UN_2 và U_2N_3, trong đó UN tổng hợp bằng phản ứng giữa urani và nitơ ở nhiệt độ cao, còn để tạo ra UN_2 cần có thêm áp suất cao của nitơ. Sự khử UN_2 bằng hydro tạo thành U_2N_3. Trong không khí các nitrua có thể cháy, chúng cũng phản ứng với hơi nước, tác dụng mạnh với H_3PO_4 đặc nóng và $HClO_4$ đặc, nhưng không phản ứng với dung dịch các axit clohydric và sunfuric.

Urani tạo thành nhiều sunfua, selenua và telurua có thành phần khác nhau: UE, UE_2, U_2E_3 và U_3E_4 (E là nguyên tử lưu huỳnh, selen hoặc telua). Các hợp chất này tổng hợp bằng phản ứng của các H_2E với urani hoặc urani hydrua cũng như tác dụng của H_2E với UCl_4 hoặc UO_2 khi có mặt graphit.

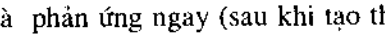
Urani cũng tạo thành nhiều silixua có thành phần khác nhau: U_2Si, U_3Si_2, USi, USi_2 và USi_3.

9.4.4. Urani trong dung dịch

Trong dung dịch, urani có thể tồn tại ở dạng các ion U^{3+}, U^{4+}, UO_2^+, UO_2^{2+}.

9.4.4.1. Ion urani hoá trị (III)

Ion U^{3+} hình thành khi hoà tan UCl_3 trong nước hoặc bằng cách khử điện hoá ion hoá trị cao hơn trên catot. Nó không bền và phản ứng ngay (sau khi tạo thành) với nước theo phương trình:



$$2U^{3+} + 2H_2O \rightarrow 2U^{4+} + H_2 + 2OH^-$$

9.4.4.2. Ion urani hoá trị (IV)

U^{4+} tạo thành khi hoà tan urani-tetraclorua, -tetrabromua hoặc - tetraiodua trong nước. Nó cũng hình thành khi oxi hoá U^{3+}. Ion urani hoá trị (IV) bền nhưng thuỷ phân mạnh:

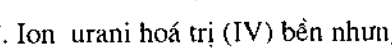
$$U^{4+} + H_2O \rightleftharpoons U(OH)^{3+} + H^+$$

Môi trường axit cản trở sự thuỷ phân của U^{4+}.

Các ion oxalat, iodat, pyrophotphat, hypophotphit, cupheronat và hydroxyl tạo thành các hợp chất khó tan với U^{4+} trong dung dịch.

9.4.4.3. Ion urani hoá trị (V)

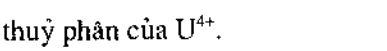
Ion hình thành khi khử điện hoá ion UO_2^{2+} trong dung dịch hoặc khi hoà tan urani pentaclorua trong nước. Nó kém bền nhất trong các dạng ion chứa urani, chỉ bền ở pH = 2,5. Ở các pH cao hơn nó bị thuỷ phân rất mạnh, còn ở pH thấp hơn, nó tự oxi hoá - khử theo phương trình:



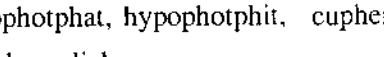
$$2UO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons UO_2^{2+} + U^{4+} + 2H_2O$$

9.4.4.4. Ion urani hoá trị (VI)

Ion uranyl hình thành trong dung dịch khi oxi hoá các trạng thái hoá trị thấp hơn của urani, nó thuỷ phân tạo ra nhiều phức đa nhân:



$$2UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons U_2O_5^{2+} + 2H^+$$



$$UO_2^{2+} + U_2O_5^{2+} + H_2O \rightleftharpoons U_3O_8^{2+} + 2H^+$$

$$U_3O_8^{2+} + H_2O \rightleftharpoons U_3O_8(OH)^+ + H^+$$

Những sự thuỷ phân tiếp theo dẫn đến sự hình thành $U_3O_8(OH)_2$ hoặc cả $U_3O_8(OH)_4^{2-}$.

Trong môi trường axit sự thuỷ phân ion uranyl bị cản trở, vì thế ở pH đủ thấp, ion uranyl rất bền.

9.4.4.5. Các muối uranyl, uranat và polyuranat

1. Các muối uranyl

Ion uranyl tạo thành muối với các axit vô cơ và hữu cơ, chẳng hạn $UO_2(NO_3)_2.nH_2O$, $UO_2SO_4.nH_2O$, uranyl axetat, uranyl oxalat..., và các muối kép có chứa cation kim loại hoá trị (I) và (II) dạng $Me^{I}UO_2(NO_3)_3$, $Me^{II}UO_2(NO_3)_4$, $Me^{I}UO_2(O_2CR)_3$, $Me^{II}UO_2(O_2CR)_4$..., trong đó O_2CR là gốc axit hữu cơ với R là gốc cacbua no hoặc cacbua thơm. Trong các muối kép này, muối natri - uranyl triaxetat khó tan có nhiều ứng dụng hơn cả.

Trong các muối uranyl, uranyl nitrat có vị trí quan trọng, nó dễ tan trong nước và trong nhiều dung môi hữu cơ, vì thế được dùng trong tinh chế uranyl bằng phương pháp chiết. Uranyl nitrat kết tinh ở dạng hexahydrat từ dung dịch axit nitric loãng, trihydrat từ dung dịch axit đặc, và monohydrat từ axit nitric bốc khói.

2. Muối uranat và polyuranat

Uranat và polyuranat được tạo thành khi dung dịch chứa ion uranyl tác dụng với kiềm hoặc amoniac. Các muối uranat có công thức chung $Me^{I}_2UO_4$, còn thành phần của các polyuranat thay đổi, tuỳ theo điều kiện của phản ứng hình thành các muối này. Công thức chung của các diuranat là $Me^{I}_2U_2O_7$. Ngày nay người ta đã biết các polyuranat có thành phần như sau: $Me^{I}_2U_4O_{13}$, $Me^{I}_2U_7O_{22}$, $Me^{I}_2U_{16}O_{49}$, $Me^{I}_6U_7O_{24}$, $Me^{II}U_6O_{19}$, $Me^{II}U_4O_{13}$, $Me^{II}U_3O_{10}$, $Me^{II}U_2O_7$. Trong các polyuranat có các chuỗi liên kết -O-U-O-U-O-.

Nấu chảy cacbonat hoặc các muối khác của kim loại kiềm với hỗn hợp các oxit UO_3 và U_3O_8 ở 400 - 450°C tạo thành diuranat, còn ở nhiệt độ cao hơn, sản phẩm thu được sẽ là monouranat hoặc mezouranat ($Me^{I}_4UO_5$) tuỳ theo tỷ lệ khối lượng của hỗn hợp đầu. Khi trong hỗn hợp có quá dư thừa U_3O_8 sản phẩm sẽ là $Me^{I}_2U_4O_{13}$ và $Me^{I}_2U_6O_{19}$.

9.4.4.6. Sự tạo phức của urani

Các ion U^{4+} và uranyl tạo ra một số lớn ion phức và phức chất. Điện tích dương lớn và bán kính ion nhỏ làm cho U^{4+} có khả năng tạo phức mạnh với hàng loạt anion gốc axit để tạo thành các ion phức mang điện dương: UI_3^+, UBr_3^+, UCl_3^+, UCl_2^{2+}, $U(SO_4)^{2+}$, $U(SCN)^{2+}$. Từ bảng 9.2 có thể thấy rằng, hằng số bền của phức giữa U^{4+} và anion halogen nhỏ hơn từ hàng chục đến hàng trăm lần so với trường hợp anion thioxianua hoặc anion sunfat.

Trong môi trường axit, U^{4+} tạo thành các ion phức mang điện âm: $U(C_2O_4)_4^{4-}$, $U(SO_4)_4^{4-}$, UF_8^{4-}, UF_6^{2-}, UF_5^-, UCl_6^{2-}, $U(NO_3)_6^{2-}$. Các phối tử cũng có thể là anion gốc axit cacbonic, xitric, malic... Phức của U^{4+} với axetylaxetonat và các đixeton khác tan trong các dung môi hữu cơ.

Bảng 9.2. Hằng số cân bằng của phản ứng $U^{4+} + nA^- \rightleftharpoons UA_n^{4-n}$ ở 25°C và lực ion trong dung dịch $\mu = 2,0$.

Anion	Hằng số cân bằng khi $n = 1$ $(mol/l)^{-1}$	Hằng số cân bằng khi $n = 2$ $(mol/l)^{-1}$
Cl^-	1,21	1,14
SCN^-	31	130
SO_4^{2-}	330	7400

Mặc dù chỉ có điện tích 2+, lại có kích thước lớn nhưng ion uranyl cũng tạo thành rất nhiều ion phức: $UO_2F_5^{3-}$, $UO_2F_5^{3-}$, $UO_2F_5^{3-}$, $UO_2F_5^{3-}$, $UO_2(SO_4)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, $UO_2(CN)_4^{2-}$... Hằng số cân bằng của phản ứng tạo phức giữa Cl^-, Br^-, và NO^{3-} với ion uranyl tương đối nhỏ (bảng 9.3), sự tạo phức $UO_2(NO_3)_3^-$, $UO_2(NO_3)_4^{2-}$ và $UO_2Cl_4^{2-}$ với ion nitrat chỉ xảy ra khi có mặt chất muối kết, chẳng hạn phức với ion nitrat chỉ hình thành khi có mặt các muối của axit nitric với nồng độ cao.

Ion uranyl tạo ra nhiều ion phức với axit octhophotphoric có công thức chung $UO_2H_x(PO_4)_n^{2-3n+x}$.

Các muối uranyl UO_2X_2 tạo phức $UO_2X_2.2CS(NH_2)_2$ với thioure. Nhiều phức hỗn hợp của uranyl như:

$$Me^I[(UO_2)_2(OH)(CO_3)_3(H_2O)_5], Me^I[UO_2(OH)(CO_3)(H_2O)_3],$$

$$Me^I_2[UO_2(CO_3)(C_2O_4)(H_2O)_2], Me^I[UO_2(C_2O_4)(CNS)(H_2O)_2]$$

có thể được chiết một cách chọn lọc bằng các dung môi hữu cơ thích hợp.

Bảng 9.3. Hằng số cân bằng của phản ứng $UO_2^{2+} + nA^- \rightleftharpoons UO_2A_n^{2-n}$ ở 25°C và lực ion $\mu = 1,0$.

Anion	Hằng số cân bằng khi $n = 1(mol/l)^{-1}$	Hằng số cân bằng khi $n = 2(mol/l)^{-2}$	Hằng số cân bằng khi $n = 3$ $(mol/l)^{-3}$
F^-	3,9.104	$8,6.10^7$	$3,1.10^{10}$
Cl^-	0,8	-	-
Br^-	0,5	-	-
NO_3	0,5	-	-
SO_4^{2-}	50	350	$2,5.10^3$
CH_3COO^-	240	$2,3.10^4$	$2,2.10^6$
$ClCH_2COO$	27	180	500
$HOCH_2COO^-$	265	$9,1.10^3$	$1,6.10^5$
SCN^-	5,7	5,5	15

9.5. ỨNG DỤNG CỦA URANI VÀ CHU TRÌNH NHIÊN LIỆU HẠT NHÂN

9.5.1. Khái niệm

Trước nguy cơ thay đổi khí hậu toàn cầu do ô nhiễm khí nhà kính với những hậu quả nghiêm trọng không lường hết được, điện hạt nhân, giải pháp phát điện ít phát thải CO_2, có vai trò không thể bỏ qua trong chiến lược phát triển bền vững của các quốc gia. Urani, nhiên liệu của các lò phản ứng hạt nhân, vì thế, là tài nguyên có tầm quan trọng đặc biệt. Chuỗi các hoạt động công nghệ, bắt đầu từ khai thác và xử lý quặng urani, chế tạo nhiên liệu hạt nhân, sử dụng nhiên liệu trong lò phản ứng, và cuối cùng là việc xử lý tái chế nhiên liệu sau khi bức xạ tạo thành một chu trình khép kín gọi là chu trình nhiên liệu hạt nhân. Các dạng của chu trình này được mô tả chung trong một sơ đồ ở hình 9.2.

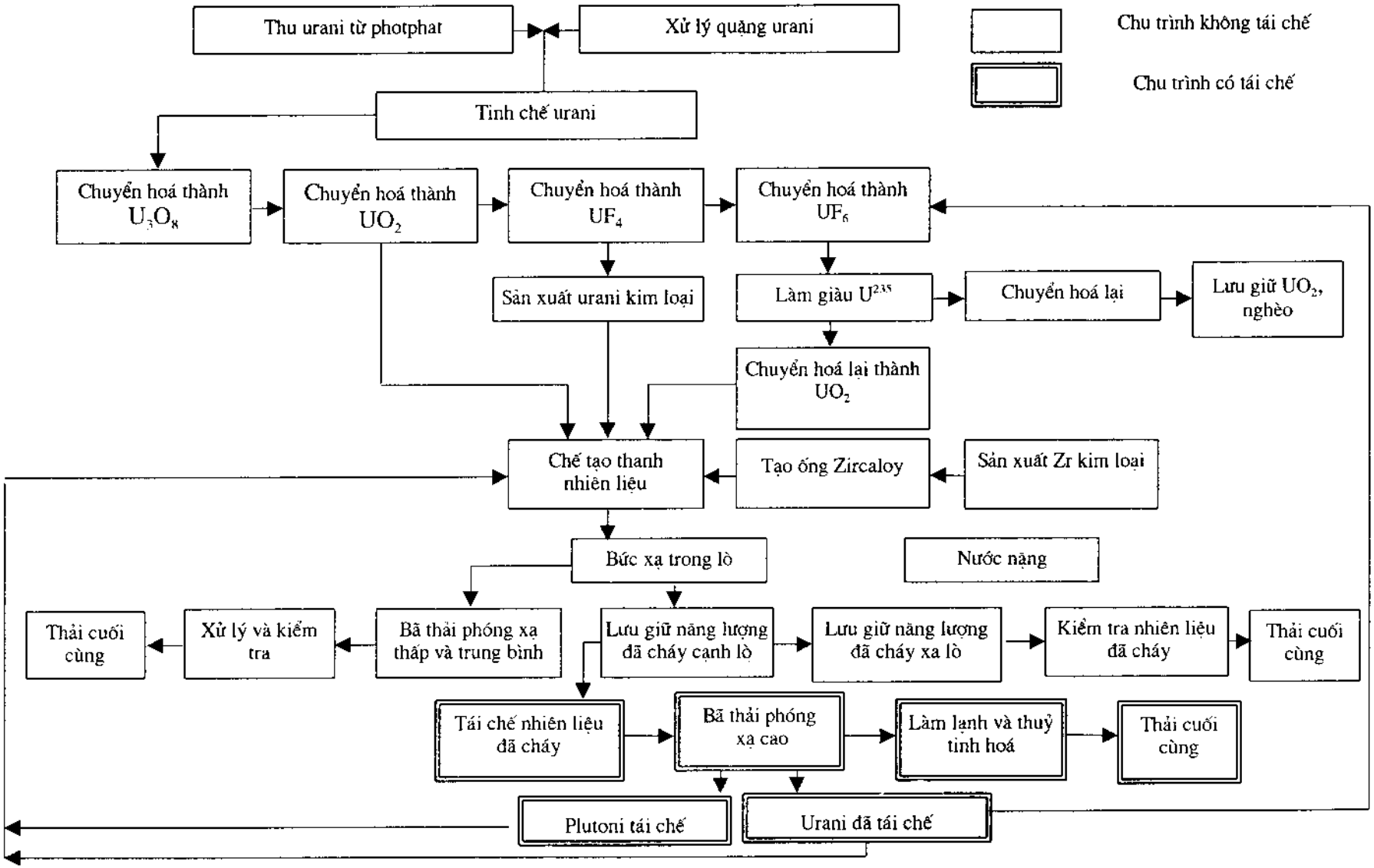
9.5.2. Các dạng chu trình nhiên liệu

Tuỳ theo dạng lò phản ứng, dạng nhiên liệu và việc có tiến hành tái chế nhiên liệu đã cháy hay không, người ta phân biệt ba loại chu trình:

Chu trình sử dụng nhiên liệu một lần (once - through fuel cycle), ở đó nhiên liệu chỉ đi qua lò có một lần. Sau khi phân hạch, nhiên liệu được lưu giữ ở một bể cạnh lò phản ứng cho đến khi được chuyển đến nơi lưu trữ trung gian, và cuối cùng đem xử lý, chôn cất vĩnh viễn ở xa khu vực lò phản ứng, thường trong các hang động nằm sâu trong lòng đất. Loại chu trình này được thực hiện ở tất cả các quốc gia có nhà máy điện hạt nhân.

Chu trình lặp của lò phản ứng nhiệt (thermal reactor recycle) là một dạng vận hành của lò nước nhẹ (LWR), ở đó, sau khi đã làm nguội, nhiên liệu đã cháy được tái chế để tách urani và plutoni ra khỏi các sản phẩm phân hạch. Cả urani và plutoni đã tách ra được sử dụng để chế tạo loại nhiên liệu hỗn hợp oxyt (MOX). Nhiên liệu này được nạp lại vào lò. Về nguyên tắc, nhiên liệu MOX sau khi phân hạch lại có thể được tái chế và chu trình có thể lặp lại nhiều lần. Hiện nay chỉ có 4 nước trên thế giới (Pháp, Nhật Bản, Bỉ và Anh) đang tiến hành sản xuất nhiên liệu MOX và có 32 lò phản ứng sử dụng loại nhiên liệu này .

Chu trình lò phản ứng tái sinh nhanh (Fast Breeder Reactor - FBR), ở đó, sự hình thành các hạt nhân có khả năng phân hạch lớn hơn tốc độ phân hạch. Khi vận hành một cách thích hợp, lò FBR có thể sản sinh ra nhiều hơn plutoni phân hạch được so với lượng plutoni được nạp vào lò. Vì giá thành xây dựng và chi phí vận hành cao, trong khi urani tự nhiên còn được cung cấp với giá rẻ, các lò FBR còn ít được áp dụng trong thực tế.



Hình 9.2. Chu trình nhiên liệu hạt nhân.

9.5.3. Những công đoạn chủ yếu trong chu trình nhiên liệu hạt nhân sử dụng nhiên liệu một lần

Mặc dù công nghệ tái chế nhiên liệu hạt nhân đã cháy được nghiên cứu từ nhiều thập kỷ, hoạt động tái chế nhiên liệu ở quy mô công nghiệp chỉ diễn ra ở một số ít siêu cường kinh tế hoặc siêu cường hạt nhân. Phần lớn các quốc gia đã có điện hạt nhân đang tiến hành lưu trữ trung gian nhiên liệu đã cháy và thực thi chiến lược "chờ xem sao", nghĩa là chờ đợi những phát triển tiếp theo của kỹ thuật tái chế, kỹ thuật chôn thải cuối cùng các chất thải hạt nhân và diễn biến của cung cầu urani để đi đến kết luận dứt khoát về quyết định có tái chế nhiên liệu hay không. Như vậy, trong thực tế, cho đến nay, chủ yếu người ta mới đang thực thi chu trình sử dụng nhiên liệu một lần. Khi xây dựng các nhà máy điện hạt nhân đầu tiên, trong một, hai thập kỷ, chu trình nhiên liệu có thể sử dụng ở nước ta chắc chắn sẽ là loại chu trình này. Chu trình sử dụng nhiên liệu một lần sẽ bao gồm các quá trình công nghệ sau:

a. Phần trước lò (front end):

- Thăm dò quặng urani;
- Khai thác và xử lý quặng;
- Tinh chế và chuyển hoá urani kỹ thuật thành UF_6;
- Làm giàu đồng vị U^{235};
- Tái chuyển hoá UF_6 thành bột UO_2;
- Ép viên và thiêu kết viên gốm UO_2;
- Kiểm tra chất lượng viên gốm UO_2;
- Đưa viên gốm vào thanh nhiên liệu và lắp ráp các bó nhiên liệu.

b. Phần sau lò (back end):

- Lưu giữ tạm thời nhiên liệu đã cháy tại lò phản ứng (At Reactor - AR);
- Lưu giữ nhiên liệu đã cháy có giám sát ở xa lò phản ứng (Away From Reactor - AFR) còn gọi là lưu giữ trung gian;
- Lưu giữ lâu dài hoặc thanh toán kết thúc nhiên liệu đã cháy;
- Kiểm tra nhiên liệu đã cháy và phế thải khi lưu giữ lâu dài hoặc thanh toán kết thúc.

Các lò CANDU dùng nhiên liệu là urani tự nhiên. Khi ấy các quá trình công nghệ trước lò chỉ còn:

- Thăm dò quặng urani;

- Khai thác và xử lý quặng;

- Tinh chế urani đến độ tinh khiết hạt nhân;

- Điều chế bột UO_2;

- Ép viên và thiêu kết viên gốm UO_2;

- Kiểm tra chất lượng viên gốm UO_2;

- Đưa viên gốm vào thanh nhiên liệu và lắp ráp các bó nhiên liệu.

9.5.4. Một số vấn đề kinh tế của chu trình nhiên liệu

Trong Hội thảo quốc tế "Điện, sức khoẻ và môi trường: định mức so sánh phục vụ cho hoạch định chiến lược", G. Stevens [9], một chuyên gia của Cơ quan Năng lượng Nguyên tử của OECD đã đưa ra tỷ lệ chi phí cho các công đoạn của chu trình nhiên liệu, khi tính các chi phí đầu tư với chiết khấu 5% như sau:

Bảng 9.2. Tỷ lệ chi phí cho các công đoạn của phần trước lò.

Urani tự nhiên	34,8%
Chuyển hoá	4,5%
Làm giàu	39,4%
Chế tạo viên gốm	21,3%
Tổng	100%

Theo bảng 9.2, công đoạn làm giàu chiếm tỷ lệ chi phí cao nhất của phần trước lò. Để đạt được 1 swu (swu, tạm dịch là đơn vị công phân giải - separative work unit, là công cần thiết để thu được 1 kg urani có độ làm giàu 1,5% U^{235}, từ 2,75 kg urani tự nhiên) cần tiêu tốn 50 kWh điện năng, nếu làm giàu bằng phương pháp ly tâm, và 2.500 kWh bằng phương pháp khuếch tán khí. Một nhà máy làm giàu đồng vị thường được thiết kế với công suất 100 kswu/năm, sẽ tiêu tốn hàng năm tới 5.10^6 kWh theo phương pháp ly tâm, hoặc $2,5.10^8$ kWh theo phương pháp khuếch tán khí. Các thiết bị làm giàu lại phải làm việc ở chế độ chân không rất cao, với các tiêu chuẩn đặc biệt về độ sạch và độ bền với các tác nhân ăn mòn mạnh như muối florua.

CHƯƠNG 10

THORI

10.1. SỰ PHÁT MINH THORI, CÁC ĐỒNG VỊ VÀ TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN

Thori được J. Berzelius tìm ra năm 1828 đặt tên theo tên gọi của thần chiến tranh trong truyền thuyết Scandinavi là Thor. Tính phóng xạ của thori được M. Curie và G. Schmidt phát hiện một cách độc lập vào năm 1898.

Đồng vị ^{232}Th là đồng vị đầu của dãy phóng xạ $4n$, thường gọi là họ phóng xạ thori. Trong họ phóng xạ này một đồng vị phóng xạ khác của thori đã được phát hiện, thường gọi là thori phóng xạ RdTh, tức là ^{228}Th. Ngoài ra trong các họ phóng xạ khác, họ urani và actino-urani, còn phát hiện được các đồng vị khác của thori: $UX_1(^{234}Th)$, $Io(^{230}Th)$*, $RdAc(^{227}Th)$, và $UY(^{231}Th)$. Có 8 đồng vị của thori phải điều chế nhân tạo. Trong số này quan trọng nhất là ^{233}Th, nó phân rã β^- tạo thành ^{233}Pa, rồi đồng vị này tiếp tục phân rã β^- để trở thành nhiên liệu ^{233}U, Người ta điều chế ^{233}Th bằng cách chiếu nơtron lên thori tự nhiên. Vì thế thori tự nhiên (^{232}Th) cũng giống như ^{238}U là một trong những vật liệu xuất phát để sản xuất nhiên liệu hạt nhân. Điều đó cho thấy tầm quan trọng đặc biệt của thori tự nhiên.

Bảng 10.1. Các khoáng vật chủ yếu chứa thori.

Tên khoáng vật	Thành phần hoá học	Hàm lượng ThO_2 (%)
Monazit	$(Th,Ce,Y,La)PO_4$	10 - 30
Thorit và guttonit	$ThSiO_4$	81,5
Thorogummit	$Th(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	24 - 58
Thorianit	ThO_2	-
Scheralit	$(Th,Ca,Ce)(PO_4,SiO_4)$	30
Pilbarit	$ThO_2.UO_3.PbO_2.2SiO_2.4H_2O$	31
Esgynit	$(Th,Ca,Ce,Fe)(Ti,Nb)_2O_6$	17
Fergusonit	$(Th,Y,Er,Ce,U)(Nb,Ta,Ti)O_4$	5

Thori có mặt khá phổ biến trong tự nhiên, chiếm 8.10^{-4}% khối lượng vỏ Trái Đất. Thori là một nguyên tố litophilic xuất hiện khắp nơi trên vỏ Trái Đất, chỉ một lượng tương đối nhỏ quặng thori đã được biết, quan trọng nhất là quặng monazit, trong đó phức photphat hỗn hợp của

* Đồng vị ^{230}Th cũng còn được gọi là ioni.

thori và đất hiếm lẫn với các hợp chất chứa silic của sắt, nhôm và các nguyên tố khác. Bảng 10.1 liệt kê một số khoáng vật chủ yếu chứa thori.

Ngoài monazit, các khoáng vật quan trọng của thori là các thori silicat, như thorit và thorogummit, cùng các đioxit. Người ta cũng thấy cả khoáng titano-tantalo-niobat của đất hiếm, thori và urani.

Khi các đá núi lửa hoặc đá biến chất bị nước mưa thấm rửa, thori vẫn bị giữ lại trong mạng tinh thể của khoáng thori, vì vậy hàm lượng thori trong nước biển tương đối thấp, chỉ khoảng $4.10^{-8}\%$.

10.2. TÍNH CHẤT LÝ HỌC CHỦ YẾU CỦA THORI

Thori là kim loại màu trắng bạc, giống với thép mềm về các tính chất cơ học, có tính nghịch từ, tồn tại ở hai dạng thù hình α và β. Dạng thù hình α có mạng tinh thể lập phương diện tâm, bền đến 1400°C. Ở nhiệt độ cao hơn nó chuyển sang dạng β có mạng tinh thể lập phương khối tâm. Thori có bán kính nguyên tử 1,8 Å, khối lượng riêng, tính theo các dữ kiện cấu trúc Rơntgen, bằng 11,72 g/cm^3. Ở dạng nóng chảy, khối lượng riêng của nó dao động trong khoảng 11,5 đến 11,66 g/cm^3. Thori nóng chảy ở 1750°C và hoá hơi ở 4200°C.

10.3. TÍNH CHẤT HOÁ HỌC CỦA THORI

Cũng giống như urani, thori là nguyên tố thuộc họ actinit và lẽ ra nó phải có tính chất hoá học giống xeri. Tuy nhiên, trong thực tế nhiều tính chất của nó lại giống các nguyên tố thuộc nhóm IV của bảng tuần hoàn là ziriconi và hafni đến nỗi trong một thời gian dài người ta đã xếp nhầm nó vào bên dưới nguyên tố hafni trong bảng tuần hoàn..

10.3.1. Cấu tạo electron và hoá trị

Thori có cấu trúc electron lớp ngoài $6s^26p^66d^27s^2$ hoặc $5f^16s^26p^66d^17s^2$, vì thế trong hầu hết các hợp chất nó thể hiện số oxi hoá cực đại +4. Trạng thái hoá trị thấp hơn là không điển hình cho thori và chỉ gặp như những ngoại lệ khi thori (IV) phản ứng với các chất khử mạnh. Trong các hợp chất có liên kết nửa kim loại như cacbua, nitrua... người ta quan sát được các tỷ lệ không hợp thức. Hợp kim của thori với các nguyên tố nhóm platin tạo thành những hợp chất dạng AB_3 tương tự như titan.

10.3.2. Hoạt động hoá học của thori kim loại

10.3.2.1. Tác dụng với oxi và các phi kim

Thori là một kim loại hoạt động hoá học mạnh. Trong không khí kim loại dạng khối bị

oxi hoá chậm ở nhiệt độ thường, nhanh ở trên 450°C. Thori ở dạng hạt nhỏ có thể bị đốt cháy, ở dạng bột nó tự bốc cháy trong không khí.

Khi đun nóng thori phản ứng với hydro, clo, brom, nitơ và hydrosunfua.

10.3.2.2. Tác dụng với các kim loại

Vì tầm quan trọng đặc biệt của thori trong kỹ thuật hiện đại, hợp kim của nó với rất nhiều kim loại đã được nghiên cứu: Cu, Ag, Au, Be, Mg, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, La, Ce, Ti, Zr, Hf, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Sb, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Os, Ir, Pu. Với nhiều kim loại thori tạo thành hợp chất giữa các kim loại.

Ở 600°C thori hoà tan trong gali kim loại và ở 1000°C trong bitmut và chì. Liti, natri, và kali không có phản ứng đáng kể với thori cho đến tận 600°C. Điều đó là rất quan trọng khi thiết kế các lò phản ứng hạt nhân dùng nhiên liệu thori kim loại với chất tải nhiệt là kim loại nóng chảy.

10.3.2.3. Tác dụng với nước và dung dịch axit

Thori tác dụng với nước sôi giải phóng khí hydro và tạo thành cả hydrua của thori, nhưng màng thori đioxit phủ bề mặt không cho phản ứng tiếp tục.

Axit clohydric hoà tan nhanh thori nhưng không hoàn toàn, thường còn để lại cặn là thori hydroxit và hydrua của thori vốn có lẫn trong kim loại. Dung dịch loãng các axit flohydric, nitric, sunfuric và axit photphoric đậm đặc tác dụng chậm với thori kim loại dạng kết khối. Axit nitric đậm đặc thụ động hoá thori kim loại.

10.3.3. Các hợp chất của thori

10.3.3.1. Các oxit và hydroxit

Sự oxi hoá thori luôn tạo thành thori đioxit ThO_2. Thori monooxit, ThO, chỉ có trong kim loại thori như là một tạp chất. Thori đioxit cũng được điều chế bằng cách nhiệt phân hydroxit hoặc các muối của thori như oxalat, nitrat, cacbonat...

Khác với ziriconi và hafni đioxit, ThO_2 hoà tan dễ dàng trong axit sunfuric, nó không tan trong kiềm.

Thori hydroxit, $Th(OH)_4$, kết tủa khi dung dịch các hợp chất của thori (IV) tác dụng với kiềm hoặc amoniac, là một bazơ và hoà tan trong axit. Nó cũng hoà tan tốt trong dung dịch cacbonat của kim loại kiềm và muối của các axit hữu cơ để tạo thành phức chất.

10.3.3.2. Các halogenua của thori

Người ta đã biết các halogenua sau đây của thori: ThF_4, $ThCl_4$, $ThBr_4$, ThI_4, ThI_3 và ThI_2. Các muối tetrahalogenua khan của thori có thể điều chế bằng tác dụng trực tiếp của thori kim

loại với halogen ở nhiệt độ khoảng 500°C, hoặc bằng phản ứng ở nhiệt độ cao giữa hydrua, cacbua hoặc dioxit của thori với halogen hoặc các tác nhân halogen hoá như halogenua hydro, CCl_4, $COCl_2$, PCl_5, $AlBr_3$.

Khi đun nóng thori với muối tetraiođua, ở 500°C sẽ xảy ra sự tạo thành ThI_4. Khi tiếp tục nâng nhiệt độ lên 550-600°C muối ThI_3 tự oxi hoá - khử thành ThI_2 và ThI_4. Ở nhiệt độ 600°C ThI_2 và ThI_3 tự biến đổi thành ThI_4 và thori kim loại.

10.3.3.3. Các hydrua của thori

Hydro phản ứng với thori ở 450 - 500°C tạo thành các hydrua ThH_2 và ThH_4 là những hợp chất có hoạt tính hoá học cao.

10.3.3.4. Các nitrua của thori

Thori phản ứng với nitơ ở 800°C tạo thành ThN, còn ở 1000°C tạo thành Th_2N_3.

10.3.3.5. Các sunfua của thori

Thori kết hợp với lưu huỳnh tạo thành nhiều sunfua và polysunfua: ThS, Th_2S_3, ThS_2, Th_7S_{12}. Thori disunfua hình thành khi hydrosunfua tác dụng với ThO_2.

10.3.3.6. Các cacbua của thori

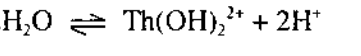
Thori tạo thành với cacbon hai cacbua: ThC và ThC_2. Các chất này có khả năng phản ứng mạnh và phân huỷ trong nước tạo thành hydrocacbon.

10.3.3.7. Các borua, photphua, silicua của thori

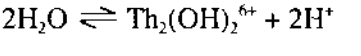
Thori phản ứng với bo, photpho, tạo thành nhiều hợp chất: ThB_4, ThB_6, ThP và Th_3P_4. Trong chân không, ở nhiệt độ 1000 - 1700°C thori kết hợp với silic tạo thành ThSi, $ThSi_2$, Th_3Si_2.

10.3.3.8. Ion thori trong dung dịch

Ion Th^{4+} tạo thành khi hoà tan thori hydroxit trong axit hoặc muối tan của thori trong nước, nó bắt đầu thuỷ phân ngay trong dung dịch axit ở pH = 3 và thuỷ phân mạnh ở các pH cao hơn theo các phương trình:



$$Th^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Th(OH)_2^{2+} + 2H^+$$



$$2Th^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Th_2(OH)_2^{6+} + 2H^+$$

Có những giả thuyết cho rằng trong sự thuỷ phân của Th^{4+} có hình thành những phức đa nhân có cấu tạo phức tạp.

Trong các dung dịch có pH > 3,5, vi lượng muối thori bị thuỷ phân tạo ra keo thori hydroxit.

Các muối nitrat, sunfat, clorua và perclorat của thori dễ tan trong nước, khi kết tinh thường ở dạng các tinh thể ngậm nước. Chẳng hạn thori nitrat kết tinh với 4,5 hoặc 6 phân tử nước, còn thori sunfat 4, 8 hoặc 9 phân tử nước.

Kim loại kiềm và amoni có thể tạo ra các muối kép với thori:

$$NaNO_3.Th(NO_3)_4.9H_2O,\ LiNO_3.Th(NO_3)_4.2H_2O,\ 2NH_4NO_3.Th(NO_3)_4,$$

$$2K_2SO_4.Th(SO_4)_2.2H_2O,\ 2(NH_4)_2C_2O_4.Th(C_2O_4)_2.4H_2O,\ (1\text{-}5)KF.ThF_4,\ KF.2ThF_4,\ KF.3ThF_4.$$

Nhiều loại muối của thori khó tan trong nước, chẳng hạn: tetraflorua $ThF_4.4H_2O$, hexaflorothoriat K_2ThF_6, thori iodat $Th(IO_3)_4$, thori oxicacbonat $ThO.CO_3.2H_2O$, thori oxalat $Th(C_2O_4)_2.6H_2O$, các photphat $Th_3(PO_4)_4$, $Th(HPO_4)_2.H_2O$, $Th(HPO_4)_2.H_3PO_4.H_2O$, $ThP_2O_6.2H_2O$ thori sunfit $Th(SO_3)_2.H_2O$, thori cromat $Th(CrO_4)_2.3H_2O$ và $Th(OH)_2.CrO_4.H_2O$, thori molipdat $Th(MoO_4)_2.4H_2O$, thori feroxianua $Th[Fe(CN)_6].4H_2O$...

Các thori photphat khó tan trong axit loãng, thori iodat không tan ngay cả trong axit mạnh, thường được dùng để tách thori ra khỏi đất hiếm, vì photphat và iodat của các đất hiếm tan trong axit.

Khi cho H_2O_2 vào dung dịch axit chứa ion thori sẽ xảy ra sự kết tủa thori peroxit rất ít tan trong nước giống như plutoni peroxit, được cho là có công thức Th_2O_7. Tuy nhiên, trong thực tế kết tủa chứa cả anion của gốc axit vô cơ và thành phần hoá học nó của phụ thuộc vào điều kiện kết tủa.

10.3.3.9. Phức chất của thori

Vì có bán kính ion nhỏ và điện tích lớn nên Th^{4+} có khả năng tạo phức mạnh. Với các anion gốc axit hoá trị (I) nó tạo thành các dạng ion phức sau đây: ThA^{3+}, ThA_2^{2+}, ThA_3^{+}, trong đó A là anion gốc axit hoá trị (I), chẳng hạn gốc axit flohydric, clohydric, nitric, percloric, perbromic, periodic, cloroaxetic, đi- và tricloroaxetic. Th^{4+} cũng tạo thành các ion phức tương tự với axit sunfuric và photphoric. Phức bền nhất là phức với gốc của axit yếu nhất.

Trong môi trường axit nitric, khi có mặt muối nitrat kim loại hoá trị (I), thori tạo thành các phức chất có công thức $Me^{I}[Th(NO_3)_5]$, còn với axit flohydric các phức chất $Me^{I}[ThF_5]$ và $Me_2^{I}[ThF_6]$. Thori cacbonat bazơ bị hoà tan khi dư tác nhân kết tủa (muối cacbonat) tạo thành $Me^{I}_6[Th(CO_3)_5]$. Thori oxalat tan trong oxalat của amoni và của kim loại kiềm tạo thành phức chất có công thức chung $Me^{I}_4Th(C_2O_4)_4$.

Thori cũng tạo thành phức chất với muối của nhiều axit hữu cơ, với aldehyt, xeton, amin, cupheron, 8-hydroxyquinolin, axetylaxeton, trifloroaxetylaxeton, thenoyltrifloaxeton, benzoylaxeton, đibenzoylmetan, đixeton, EDTA và nhiều tác nhân hữu cơ khác.

10.4. ỨNG DỤNG CỦA THORI

Thori được sử dụng để sản xuất nhiên liệu hạt nhân ^{233}U bằng cách chiếu nơtron. Khi trộn thori với ^{235}U, ^{233}U, và ^{239}U nó có thể dùng làm nhiên liệu hạt nhân. Ngoài lĩnh vực ứng dụng chủ yếu này, thori còn dùng để chế tạo anot cho ống phóng điện tử, làm vật liệu chịu lửa, vì ThO_2 rất bền nhiệt. ThO_2 cũng dùng để chế tạo một số chất xúc tác.

CHƯƠNG 11

CÁC NGUYÊN TỐ LÀ SẢN PHẨM PHÂN RÃ CỦA URANI VÀ THORI

11.1. PROTACTINI

11.1.1. Sự phát minh, các đồng vị và trạng thái tự nhiên của protactini

Trong nhiều tài liệu người ta cho rằng hai nhà bác học người Đức là O. Hahn và L. Meitner đã phát minh ra nguyên tố có nguyên tử số 91 và đặt tên là protactini (ký hiệu là Pa), có nghĩa là tiền tố của actini, vì nó là nguyên tố khi phân rã phóng xạ thì tạo ra actini. Cùng thời gian đó, độc lập với các tác giả trên, F. Soddy và J. Cranston cũng phát hiện nguyên tố số 91 của hệ thống tuần hoàn. Năm 1927, lần đầu tiên Grosse đã tách ra được một lượng đáng kể protactini để tiến hành các nghiên cứu về tính chất hoá học của nguyên tố này và xác định nguyên tử lượng của nó là 231.

Đồng vị sống dài nhất của protactini là ^{231}Pa có thời gian bán huỷ $t_{1/2}$ = 3,4.10^4 năm. Đồng vị được phát hiện sớm hơn là ^{234}Pa (UX_2), nó một đồng phân hạt nhân, nằm trong dãy phóng xạ của ^{238}U, thường được gọi là UZ.

Là đồng vị con của ^{235}U, protactini có mặt trong tất cả các loại quặng urani, hàm lượng cân bằng của nó trong quặng là 5.10^{-5} g/1 g ^{235}U, tức là cứ 1 g urani tự nhiên có chứa 3,5.10^{-7} g protactini. Một tấn quặng pitchblende giàu chỉ có khoảng 200 mg protactini, hầu như chỉ là đồng vị ^{231}Pa. Hàm lượng protactini trong vỏ Trái Đất là 10^{-10}%. Lượng đồng vị ^{234}Pa là không đáng kể và khi tách khỏi ^{235}U nó nhanh chóng phân rã.

Ngày nay người ta điều chế được một cách nhân tạo 12 đồng vị của protactini trong đó quan trọng nhất là ^{233}Pa. Đồng vị này khi phân rã β^- sẽ trở thành ^{233}U. Protactini 233, với thời gian bán huỷ $t_{1/2}$ = 27 ngày, thường được được dùng làm chất đánh dấu khi nghiên cứu tính chất của nguyên tố protactini.

11.1.2. Tính chất lý học quan trọng của protactini

Protactini là kim loại màu xám sáng, dẻo dễ uốn, có độ cứng giống như của urani. Dạng thù hình ở nhiệt độ thấp của nó, khác với các kim loại khác, có cấu trúc tetragonal, ở 1170°C nó chuyển sang dạng lập phương thể tâm. Khối lượng riêng của protactini, tính theo các dữ kiện

Rơntgen cấu trúc, là 15,37 g/cm^3. Protactini nóng chảy ở 1560°C và có điểm sôi, xác định một cách gần đúng, bằng 4280°C.

11.1.3. Tính chất hoá học của protactini

11.1.3.1. Cấu tạo electron, hoá trị và hoạt động hoá học của protactini

Protactini có cấu tạo electron lớp ngoài: $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^2 6s^2 6d^1 7s^2$. Với cấu tạo electron như vậy, protactini sẽ thể hiện hoá trị cao nhất +5 với sự tham gia của các electron *5f*, *6d* và *7s*. Số oxi hoá cao nhất này quan sát được trong các oxit cao nhất, hợp chất với halogen của protactini, và về phương diện hoá học nó giống với niobi và tantan. Các hợp chất của protactini kết tinh đồng hình với nhiều hợp chất của tantan.

Nhưng protactini, với cấu tạo electron nói trên, cũng tạo thành các hợp chất hoá trị (III) và (IV) làm cho nó giống như các nguyên tố actinit, đồng thời cũng có nhiều điểm tương tự với ziriconi, hafni và thori.

Khi đun nóng trong không khí protactini tác dụng chậm với oxi tạo thành nhiều oxit có thành phần khác nhau.

Ở 250 - 300°C protactini phản ứng với hydro tạo thành hydrua.

Khi nung nóng protactini phản ứng cả với iod tạo thành iodua.

Protactini bị hoà tan trong axit clohydric nhưng không tan trong axit flohydric.

11.1.3.2. Các oxit

Trong không khí, ở nhiệt độ phòng, trên bề mặt khối protactini phủ một lớp monooxit PaO. Khi đun nóng protactini trong không khí hoặc oxi, tuỳ theo điều kiện phản ứng, nhiều oxit được tạo thành có thành phần đi từ PaO_2 đến Pa_2O_5: $PaO_{2,17}$ - $PaO_{2,20}$; $PaO_{2,33}$ (Pa_6O_{14}); $PaO_{2,40}$ - $PaO_{2,42}$; $PaO_{2,42}$ - $PaO_{2,44}$.

Protactini pentaoxit được điều chế bằng cách nhiệt phân trong không khí protactini hydroxit ở 500°C hoặc protactini oxalat ở 600°C, hoặc bằng cách nung protactini dioxit ở 1100°C trong dòng oxi. Ở nhiệt độ thấp, sự oxi hoá dioxit thành pentaoxit xảy ra chậm, nhưng bắt đầu từ 800°C đã có sự phân huỷ một phần pentaoxit thành $PaO_{2,42}$ - $PaO_{2,44}$, vì thế sản phẩm Pa_2O_5 điều chế bằng cách nung PaO_2 thường lẫn các oxit khác. Protactini pentaoxit là một chất đa hình, người ta đã biết tới 6 dạng thù hình của hợp chất này.

Protactini dioxit được điều chế bằng cách khử protactini pentaoxit bằng hydro ở 1500°C. Nó bị oxi hoá trong không khí ngay từ 180°C để tạo thành các hợp chất có tỷ số (nguyên tử) O/Pa > 2. Protactini dioxit không tan trong các axit vô cơ, ngoại trừ H_2F_2.

11.1.3.3. Các hydroxit

Kết tuả protactini hydroxit, $Pa_2O_5.nH_2O$, hình thành khi dung dịch axit vô cơ chứa protactini hoá trị (V) tác dụng với kiềm hoặc amoniac, là một bazơ, nó bị hoà tan trong axit. Trong phân nhóm vanadi của bảng tuần hoàn, theo quy luật thông thường, đi từ trên xuống dưới tính bazơ của các hydroxit tăng lên.

Tuy nhiên, protactini hydroxit cũng thể hiện cả tính axit. Khi nung chảy Pa_2O_5 với oxit của kim loại kiềm, kiềm thổ, đất hiếm và một số kim loại khác, hình thành các muối có công thức chung như sau:

$Me^{I}Pa^{V}O_3$ (Na, K, Rb, Cs); $Me_3^{I}Pa^{V}O_4$ (Li); $Me_7^{I}Pa^{V}O_6$ (Li); $Me_3^{II}Pa^{V}O_{5,5}$ (Ba, Sr);

$Me^{III}Pa^{V}O_4$ (La, Y, Sc, In, Ru, Am, Cm, Cr, V, Fe, Rh, Ga).

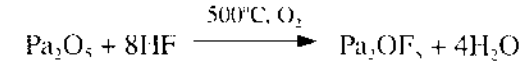
Protactini peroxit, $Pa_2O_9.3H_2O$, kết tủa khi dung dịch chứa ion Pa^{5+} trong axit sunfuric tác dụng với H_2O_2.

11.1.3.4. Các hợp chất với halogen

Protactini tạo thành nhiều hợp chất với halogen trong đó protactini thể hiện hoá trị (IV) hoặc (V): PaF_4, $PaCl_4$, $PaOBr_2$, $PaOI_2$, PaF_5, $PaCl_5$, $PaBr_5$, PaI_5, Pa_4F_{17}, Pa_2OF_8, Pa_2OCl_8, $PaOCl_3$, $Pa_2O_3Cl_4$, PaO_2Cl, $PaOBr_3$, PaO_2Br. Các hợp chất khan thường được điều chế bằng tác dụng của các tác nhân halogen hoá với protactini pentaoxit và protactini đioxit, các hợp chất ngậm nước có thể thu được từ phản ứng với dung dịch chứa ion Pa^{4+} hoặc Pa^{5+}.

Protactini tetraflorua khan được điều chế bằng phản ứng giữa PaO_2 với hỗn hợp HF + H_2 ở 500°C, còn $PaF_4.nH_2O$ kết tủa từ dung dịch chứa ion Pa^{4+} bằng HF.

Protactini pentaflorua khan là chất hút ẩm, tan tốt trong nước, điều chế bằng phản ứng:



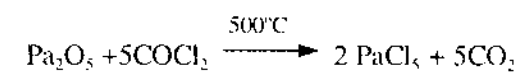
$$Pa_2O_5 + 8HF \xrightarrow{500^oC,\ O_2} Pa_2OF_5 + 4H_2O$$

Pa_2OF_5 được nhiệt phân ở 800°C để thu được PaF_5.

$PaF_5.2H_2O$ nhờ tác dụng của axit HF đậm đặc với Pa_2O_5 khi đun nóng, hoặc bằng cách cô bay hơi dung dịch chứa protactini hoá trị (V) và axit HF đậm đặc.

Protactini tetraclorua điều chế bằng cách khử $PaCl_5$ với hydro hoặc bằng phản ứng của hơi CCl_4 với protactini đioxit.

Protactini pentaclorua khan điều chế bằng phản ứng ở nhiệt độ cao của Pa_2O_5 với photgen hoặc cacbon tetraclorua:



$$Pa_2O_5 + 5COCl_2 \xrightarrow{500^oC} 2\ PaCl_5 + 5CO_2$$

$$Pa_2O_5 + 5CCl_4 \xrightarrow{300^oC} 4PaCl_5 + 5CO_2$$

11.1.3.5. Hợp chất với các phi kim khác

Protactini nitrua, PaN_2, có cấu trúc giống như UN_2, được tạo thành khi protactini pentaoxit phản ứng với amoniac ở 800°C.

Protactini cũng tạo ra hydrua PaH_3 có cấu trúc tương tự với UH_3.

Protactini cacbua, PaC, có thể điều chế bằng cách khử PaO_2 với cacbon ở 1290 - 1440°C.

11.1.3.6. Protactini trong dung dịch

Cho đến nay người ta không chứng minh được sự tồn tại của ion Pa^{3+} trong dung dịch.

Protactini hoá trị (IV) chỉ tồn tại dưới dạng ion Pa^{4+} trong các dung dịch loãng của axit clohydric hoặc axit percloric. Do khuynh hướng tạo phức mạnh, trong dung dịch các axit khác, nó nằm ở dạng các ion phức, chẳng hạn:

$$Pa^{4+} HSO_4^- \rightleftharpoons PaSO_4^{2+} + H^+ \quad K = 42$$

$$Pa^{4+} + 3HF \rightleftharpoons PaF_3^+ + 3H^+ \quad K = 5,35.10^4$$

Pa^{4+} cũng tạo phức với axit clohydric đặc, ở nồng độ axit 8M, nó tạo thành ion phức $PaCl_6^{2-}$.

Ion Pa^{4+} dễ bị oxi hoá thành protactini hoá trị (V). Nó bị thuỷ phân mạnh hơn các ion U^{4+}, Np^{4+} và Pu^{4+}, tuỳ theo pH có thể tạo thành $Pa(OH)_3^+$, $Pa(OH)_2^{2+}$ hoặc $Pa(OH)_4^+$, ở pH ≈ 5 tạo thành hydroxit.

Protactini (V) (ion Pa^{5+} có bán kính 0,90Å và điện tích dương rất lớn) phân cực mạnh các phân tử nước và ion OH^-, vì thế nó tồn tại trong dung dịch dưới dạng các ion thuỷ phân và polyme hoá. Ở các giá trị pH nhỏ hơn 4, protactini hoá trị (V) nằm trong dung dịch dưới dạng các ion thuỷ phân. Khi pH tăng lên, nó tạo thành dung dịch keo. Sự tạo keo thường bắt đầu ở pH = 5. Trong khoảng pH từ 3 đến 6, ở nồng độ vi lượng, protactini (V) tạo thành keo giả.

Trong dung dịch axit percloric, khi nồng độ axit trong khoảng 10^{-5} - 10^{-2} M, protactini (V) tồn tại dưới dạng $Pa(OH)_4^+$ hoặc $PaO(OH)_2^+$, ở nồng độ axit 1M dưới dạng $Pa(OH)_3^{2+}$ hoặc $PaO(OH)^{2+}$. Trong dung dịch $HClO_4$ tồn tại cân bằng thuỷ phân:

$$Pa(OH)_3^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Pa(OH)_4^+ + H^+.$$

Trong dung dịch các axit vô cơ khác, tồn tại các ion phức có dạng tổng quát $[Pa(OH)_nA_m]^{5-z(m+n)}$, trong đó z là điện tích của anion A^{z-}, chẳng hạn $[Pa(OH)_3NO_3]^+$, $[Pa(OH)_2F]^{2+}$, $[Pa(OH)_2(SO_4)_2]^-$.

Khi nồng độ anion trong dung dịch đủ lớn, các anion có thể thay thế dần các nhóm OH^- và tạo thành các phức dạng $[PaF_6]^-$, $[PaF_7]^{2-}$, $[PaF_8]^{3-}$, $[Pa(NO_3)_6]^-$ $[Pa(NO_3)_7]^{2-}$, $[PaOCl_6]^{2-}$, $[PaCl_6]^-$, $[PaCl_7]^{2-}$, $[PaCl_8]^{3-}$, $[PaO(SO_4)_3]^{3-}$.

Protactini (V) tạo với tributylphotphat, 8-hydroxiquinolin, axetylaxeton, cupheron, EDTA, TTA, asenazo-III các phức hữu cơ tan trong nhiều dung môi hữu cơ như benzen, clorofom, ete... Nó cũng tạo thành với các axit xitric và tactric những phức tan trong nước.

11.1.4. Tách và điều chế protactini

11.1.4.1. Tách và điều chế ^{231}Pa

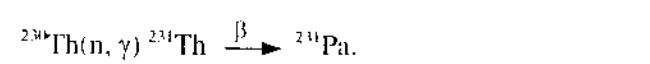
Đồng vị ^{231}Pa có mặt trong quặng urani, nhưng tách protactini từ các nguồn tự nhiên là rất phức tạp, vì quặng urani có hàm lượng protactini rất nhỏ. Nhiều phương pháp đã được đề nghị để tách protactini 231 ra từ bã thải của công nghệ sản xuất urani.

Trong phương pháp chiết, bã thải của công nghiệp sản xuất urani được hoà tan trong dung dịch HNO_3. Protactini trong dung dịch nitrat được chiết bằng tributylphotphat vào pha hữu cơ cùng nhiều nguyên tố khác, rồi được giải chiết bằng HF. Trong pha nước protactini nằm ở dạng muối florua tan, còn các tạp chất đi vào kết tủa. Dung dịch sau khi lọc rửa được cho thêm Al^{3+} để giữ F^- rồi chiết protactini (chủ yếu tách khỏi thori) vào pha hữu cơ bằng điizopropyl cacbinol.

Khi xử lý dung dịch hoà tách quặng urani bằng cacbonat (phương pháp cacbonat), kết tuả cacbonat, chứa một lượng đáng kể protactini, được hoà tan trong axit nitric. Các tạp chất đi vào dung dịch còn protactini nằm lại cùng với keo silic. Axit silixic được tách khỏi protactini bằng cách hoà tan trong dung dịch kiềm 40%. Bã rắn còn lại được xử lý bằng axit HNO_3 có chứa bột MnO_2, khi ấy protactini hoà tan trong HNO_3 sẽ tập trung trên bề mặt MnO_2. Protactini được hoà tan lại trong axit và tiếp tục được tinh chế bằng chiết hoặc trao đổi ion.

Ngoài hai phương pháp được trình bày tóm tắt ở trên, còn nhiều phương pháp khác đã được phát triển , cho phép tách ^{231}Pa từ phần thải của công nghệ sản xuất urani.

Đồng vị ^{231}Pa có thể điều chế nhân tạo bằng cách chiếu notron lên ion (^{230}Th) trong lò phản ứng hạt nhân:



$$^{230}Th(n, \gamma)\ ^{231}Th \xrightarrow{\beta} {}^{231}Pa.$$

Để thu được protactini, thori đã chiếu xạ được hoà tan trong axit sunfuric đậm đặc. Từ dung dịch sunfat, thori và protactini được kết tủa dạng hydroxit bằng amoniac. Sau khi hoà tan kết tủa hydroxit trong axit, protactini cùng các tạp chất chủ yếu như urani và sắt được tách khỏi thori bằng sắc ký hoặc trao đổi ion. Sự tách protactini ra khỏi U và Fe được thực hiện bằng kết tủa iodat hoặc hydroxit.

11.1.4.2. Tách và điều chế ^{233}Pa

Đồng vị ^{233}Pa điều chế bằng cách bắn phá thori tự nhiên, ^{232}Th, bằng chùm nơtron trong lò phản ứng hạt nhân theo phương trình:

$$^{232}Th(n, \gamma)\, ^{233}Th \xrightarrow{\beta} {}^{233}Pa.$$

Thori đã chiếu xạ được hoà tan trong hỗn hợp HNO_3 13M và H_2F_2 0,1M và được hấp phụ lên chất mang MnO_2. Khi lọc bằng màng lọc thuỷ tinh, 95% protactini nằm lại trên màng lọc cùng với chất mang MnO_2, nhưng khi rửa bã lọc, một phần MnO_2 và protactini bị hoà tan bởi hiệu ứng oxi hoá do bức xạ. MnO_2 mang protactini được hoà tan trong H_2SO_4 6M, sau đó MnO_2 được kết tủa trở lại. Protactini iodat được kết tủa từ dung dịch sẽ được nhiệt phân ở 800°C để chuyển thành Pa_2O_5.

11.1.5. Xác định protactini

Protactini được định lượng chủ yếu bằng các phương pháp phân tích phóng xạ, trọng lượng, so mầu, điện hoá và kích hoạt phóng xạ.

Trong phân tích phóng xạ ^{231}Pa, người ta đo bức xạ α hoặc γ của nó, còn để xác định đồng vị ^{233}Pa phải đo bức xạ β và γ. Khi xác định ^{231}Pa bằng phương pháp kích hoạt, người ta kích hoạt đồng vị này bằng chùm nơtron theo phản ứng $^{231}Pa(n, \gamma)^{232}Pa$, sau đó người ta xác định ^{232}U là đồng vị con nhận được khi ^{232}Pa phân rã phóng xạ.

Trong phân tích trọng lượng, người ta kết tủa định lượng protactini hydroxit, iodat, phenylarsonat, hoặc cupferonat rồi nhiệt phân ở các nhiệt độ thích hợp, nằm trong khoảng từ 600 - 1000°C.

Trong phương pháp trắc quang, protactini (V) trong dung dịch axit clohydric được xác định bằng cực đại hấp thụ ở 210 nm, trong dung dịch axit sunfuric (0,7 - 4M) ở 206 - 213 nm. Các cực đại hấp thụ của protactini (IV) khác rõ rệt với protactini (V) và nằm ở các dải 223 - 235, 255 - 265, và 275 - 290 nm. Phân tích trắc quang protactini có thể thuận lợi hơn khi sử dụng các thuốc thử asenazo-III (660 nm) và TTA (420 nm).

11.2. ACTINI

11.2.1. Sự phát minh actini - Các đồng vị và trạng thái tự nhiên của actini

Năm 1898, André Debierne, một cộng tác viên của M. Curi, phát hiện ra sự tồn tại của một nguyên tố phóng xạ mới trong quặng pitchblende. Do có khả năng phát ra các tia phóng xạ, nguyên tố mới này được đặt tên là actini (ký hiệu là Ac), theo tiếng Hy Lạp cổ có nghĩa là "tia". Vì nguyên tố này khó tách khỏi thori, Debierne cho rằng actini có tính chất giống thori. Độc lập

với Debierne, năm 1902 F. Giesel cũng nhận thấy rằng kết tủa các đất hiếm từ dung dịch hoà tách axit quặng urani, có chứa một nguyên tố có tính phóng xạ và đặt tên cho nguyên tố này là "emani". Về sau, sự do thời gian bán huỷ cho thấy rằng emani cũng chính là actini. Việc nghiên cứu các tính chất phóng xạ và tính chất hoá học của actini thì muộn hơn nhiều mới có các kết quả chắc chắn. Đến năm 1911, theo Soddy, người ta còn chưa biết gì nhiều về actini: "Dầu rằng nguyên tử lượng chưa biết, thời gian sống trung bình chưa biết, bức xạ chưa biết, đồng vị mẹ cũng chưa biết, nhưng có thể actini là sản phẩm phân rã của urani, ..., và về phương diện hoá học giống với lantan". Trong thời gian từ 1935 - 1939 người ta làm rõ dần bản chất các tia phóng xạ của actini, thực ra là của đồng vị ^{227}Ac có trong quặng urani, chẳng hạn năng lượng của tia β^- bằng 0,0455 MeV, hoạt tính phóng xạ α của nó 1,2%. Năm 1918, sau khi protactini được phát minh, actini 227 được xếp vào họ phóng xạ ^{235}U.

Năm 1908, O. Hahn tìm ra đồng vị ^{228}Ac, được ông gọi là mesothori-2 (ký hiệu là $MsTh_2$), là sản phẩm phân rã β^- của một đồng vị radi (mesothori-1) thuộc dãy phóng xạ thori. ^{228}Ac, vì thế, cũng thuộc họ thori ($4n$).

Ngoài hai đồng vị có trong tự nhiên, một thuộc họ urani, một thuộc họ thori, còn có 18 đồng vị tổng hợp nhân tạo có đời sống ngắn, trong đó đồng vị ^{225}Ac có chu kỳ bán huỷ dài nhất là 10 ngày, là sản phẩm phân rã trong dãy neptuni (^{237}Np).

Đồng vị ^{227}Ac là sản phẩm phân rã của ^{235}U, có mặt trong tất cả các loại quặng urani với nồng độ 10^{-10} g trong 1 g ^{235}U, tức là khoảng 0,15 mg trong 1 tấn pitchblende. Hàm lượng actini trong vỏ Trái Đất vào khoảng 2.10^{-15}% (tính theo nguyên tử gam). Đồng vị ^{228}Ac là thành viên của họ thori, có mặt trong quặng thori với hàm lượng 5.10^{-11} g trong 1 gam thori.

11.2.2. Tính chất lý học của actini

Actini là kim loại màu trắng bạc, nhìn bề ngoài giống với lantan, có hai dạng thù hình: dạng α ở nhiệt độ thấp có mạng tinh thể lập phương diện tâm (a = 5,011 Å) và dạng thù hình β ở nhiệt độ cao. Actini nóng chảy ở 1050°C, tức là cao hơn điểm nóng chảy của lantan 200°C, và sôi ở 3300°C.

11.2.3. Tính chất hoá học của actini

Actini nằm trong nhóm III của bảng tuần hoàn, là một đồng đẳng của lantan. Actini khởi đầu dãy actinit trong chu kỳ VII còn lantan khởi đầu dãy lantanit của chu kỳ VI, vì thế theo quy luật biến thiên tính chất trong nhóm III, tính kim loại của actini rõ rệt hơn của lantan và hydroxit của actini có tính bazơ mạnh hơn lantan hydroxit.

Các điện tử hoá trị của actini là $6d^17s^2$ nên actini sẽ chỉ thể hiện số oxi hoá +3.

Actini là nguyên tố hoạt động hoá học mạnh. Chính các tia phóng xạ của actini cũng kích thích các nguyên tử actini, làm tăng sự hoạt động hoá học của nó. Nó dễ bị oxi hoá trong không khí ẩm, nhưng lớp oxit che phủ bề mặt làm cho actini không bị ăn mòn tiếp tục.

11.2.4. Các hợp chất của actini

11.2.4.1. Oxit và hydroxit

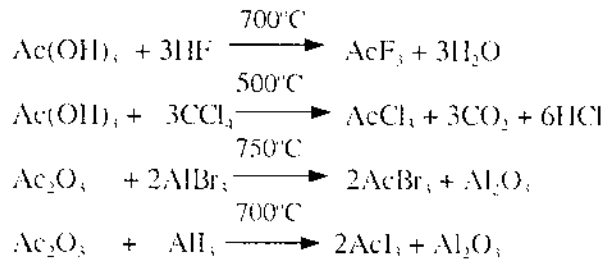
Oxit actini, Ac_2O_3, được tạo thành khi oxi hoá kim loại actini, nhưng thường được điều chế bằng cách nhiệt phân actini oxalat, nitrat hoặc hydroxit ở 1000 - 1100°C, trong không khí hoặc trong môi trường oxi. Nó đồng hình với các oxit của lantan (III), xeri (III) và praseodym (III).

Phản ứng của kiềm hoặc amoniac với dung dịch ion Ac^{3+} tạo ra một kết tủa giống như thạch trắng của hydroxit actini, $Ac(OH)_3$. Bazơ này tan trong dung dịch axit. $Ac(OH)_3$ tan trong nước nhiều hơn chút ít so với $La(OH)_3$.

11.2.4.2. Hợp chất với halogen

Các halogenua của actini có nhiều điểm giống với halogenua đất hiếm, nó có cùng cấu trúc với các hợp chất tương ứng của lantan, do sự giống nhau về bán kính ion và cấu tạo điện tử của lantan và actini.

Các halogenua của actini được điều chế bằng phản ứng của các tác nhân halogen hoá với actini oxit hoặc hydroxit:



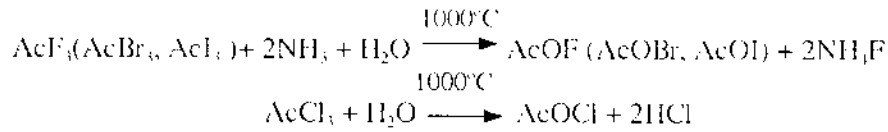
$$Ac(OH)_3 + 3HF \xrightarrow{700^\circ C} AcF_3 + 3H_2O$$

$$Ac(OH)_3 + 3CCl_4 \xrightarrow{500^\circ C} AcCl_3 + 3CO_2 + 6HCl$$

$$Ac_2O_3 + 2AlBr_3 \xrightarrow{750^\circ C} 2AcBr_3 + Al_2O_3$$

$$Ac_2O_3 + AlI_3 \xrightarrow{700^\circ C} 2AcI_3 + Al_2O_3$$

Các actini halogenua phản ứng với hơi nước hoặc hỗn hợp hơi nước và amoniac ở nhiệt độ cao tạo thành oxihalogenua:



$$AcF_3(AcBr_3, AcI_3) + 2NH_3 + H_2O \xrightarrow{1000^\circ C} AcOF\ (AcOBr, AcOI) + 2NH_4F$$

$$AcCl_3 + H_2O \xrightarrow{1000^\circ C} AcOCl + 2HCl$$

Sự thuỷ phân các actini halogenua tạo ra oxihalogenua chứ không phải là hydroxit như sự thuỷ phân halogenua của lantan. Nguyên nhân của sự khác biệt này là tính bazơ mạnh hơn của actini hydroxit.

11.2.4.3. Actini trong dung dịch

Trong môi trường axit (pH < 3) actini tồn tại ở dạng ion không màu trong dung dịch, ở pH > 3 tạo thành dung dịch keo. Vì Ac^{3+} không hấp thụ ánh sáng vùng nhìn thấy, nên tất cả các hợp chất của nó đều không màu.

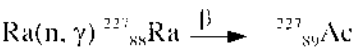
Ở nồng độ vi lượng, actini cộng kết với hydroxit của nhôm, sắt và ytri. Nó cũng cộng kết với bitmut photphat, chì sunfat, bari cromat, xeri iodat, kết tinh đồng hình với lantan sunfat. Sự cộng kết định lượng của actini xảy ra với lantan cacbonat, florosilicat và florua.

Các hợp chất khó tan của actini là florua, oxalat, cacbonat, photphat ($AcPO_4.0,5H_2O$) và florosilicat.

11.2.5. Điều chế actini

Như đã nói ở trên, trong tự nhiên actini có mặt trong quặng urani (^{227}Ac) và trong quặng thori (^{228}Ac). Khi thu actini từ các nguồn tự nhiên những vấn đề công nghệ cần quan tâm là tách actini (cùng những nguyên tố giống với nó như thori, lantanit) khỏi urani, tách actini khỏi thori và lantanit.

Khi điều chế nhân tạo ^{227}Ac bằng cách bắn phá radi bằng chùm nơtron trong lò phản ứng hạt nhân theo phương trình:



$$^{226}_{88}Ra(n, \gamma)\ ^{227}_{88}Ra \xrightarrow{\beta} \ ^{227}_{89}Ac$$

thì công việc chủ yếu là tách actini khỏi radi.

11.2.5.1. Tách actini, thori và lantanit khỏi urani

Khi hoà tách quặng urani bằng axit sunfuric, axit silixic, bari, radi nằm trong kết tủa. Dung dịch hoà tách thu được, chứa urani, thori, nhôm, sắt, chì, bitmut, poloni, cũng như actini và các lantanit, được cho tác dụng với H_2S để kết tủa chì, bitmut và poloni. Khi nước lọc của công đoạn này tác dụng với kiềm hoặc amoniac, hydroxit của các kim loại kết tủa. Cho kết tủa thu được tác dụng với axit flohydric để hoà tan urani và các kim loại khác, tách chúng ra khỏi kết tủa florua của thori, lantanit và actini. Kết tủa florua của thori, actini, và lantanit được chuyển thành sunfat, khử thành sunfua rồi hoà tan bằng axit clohydric thành dung dịch clorua và tiến hành tách actini khỏi đất hiếm và thori bằng các phương pháp trình bày dưới đây.

11.2.5.2. Tách actini khỏi thori và lantanit

Tách actini khỏi thori và đất hiếm là toàn bộ công việc của điều chế actini (đồng vị ^{228}Ac) từ quặng thori, cũng là công đoạn quan trọng trong điều chế actini từ quặng urani, thường được thực hiện bằng các phương pháp kết tinh phân đoạn, sắc ký và trao đổi ion.

Trong phương pháp kết tinh phân đoạn để tách actini khỏi các lantanit, người ta thường kết tinh muối nitrat kép của magie với các lantanit. Khi ấy actini tập trung ở phân đoạn neodym và samari. Nếu kết tinh phân đoạn muối nitrat kép của lantanit và amoni từ dung dịch axit nitric, actini tập trung ở phân đoạn ít tan nhất. Khi kết tinh phân đoạn oxalat của các lantanit, actini chủ yếu nằm lại trong nước cái. Khi dùng amoniac đã loại sạch cacbonat để kết tinh phân đoạn các hydroxit, actini nằm ở phân đoạn dễ tan hơn cả, vì actini hydroxit có độ tan lớn hơn hydroxit của các lantanit.

Actini có thể tách khỏi lantanit bằng sắc ký trên nhựa trao đổi cation dạng amoni với dung dịch rửa giải amoni xitrat. Khi sử dụng dung dịch rửa giải có nồng độ amoni xitrat 0,25M, lantan sẽ giải hấp trước ở pH = 3,09, còn actini ở pH = 3,76.

Trong dung dịch $LiNO_3$, các phức nitrat của lantanit và actini có thể phân chia nhờ nhựa trao đổi anion dạng nitrat. Khi rửa giải bằng dung dịch $LiNO_3$, thứ tự rửa giải các lantanit như sau: Yb, Tb, Eu, Sm, Pm, Nd, Pr, Ce, La. Actini xuất hiện trong khoảng giữa samari và neodym.

Actini tách khỏi thori bằng cách kết tủa thori peroxithydrat từ dung dịch axit clohydric loãng bằng H_2O_2, hoặc bằng cách kết tủa phân đoạn các hydroxit. Cũng có thể tách actini và thori từ dung dịch HCl 0,1N bằng sắc ký trên tác nhân trao đổi cation. Sự rửa giải thori được thực hiện nhờ dung dịch axit oxalic 7% ở 80°C, còn actini được rửa giải bằng dung dịch axit xitric 5% ở pH = 3 tại cùng nhiệt độ nói trên.

11.2.5.3. Tách actini khỏi radi

Khi điều chế actini nhờ bắn phá radi bằng chùm nơtron, việc tách actini ra khỏi radi dễ thực hiện hơn so với tách actini khỏi lantan và các lantanit.

Actini có thể tách ra khỏi radi bằng các phương pháp sau đây:

Dùng rượu etylic hoặc izopropylic để chiết nitrat actini ra khỏi hỗn hợp các nitrat của radi và actini, vì radi nitrat không tan trong các rượu kể trên;

Kết tủa radi bằng axit clohydric đặc, axit bromhydric và axit nitric;

Kết tủa radi cromat khi có mặt natri axetat;

Sắc ký trên chất trao đổi cation, rửa giải radi bằng dung dịch HCl 3N hoặc HNO_3 4N, rửa giải actini bằng dung dịch amoni xitrat 0,25M ở pH = 3 hoặc bằng dung dịch HNO_3 8N;

Tuy nhiên, phương pháp tốt nhất là chiết actini bằng dung dịch 0,25M của TTA trong benzen ở pH = 6, trong điều kiện ấy, radi không bị chiết.

11.2.6. Phân tích actini

Để xác định actini bằng phương pháp đo phóng xạ, người ta phải sử dụng các sản phẩm phân rã (các đồng vị con) của nó, vì các tia phóng xạ của bản thân actini quá mềm. Phép xác định bị ảnh hưởng bởi radi và ioni, vì khi phân rã các hạt nhân này cũng cho các đồng vị con giống như trường hợp actini. Cần mất ít nhất là 10 ngày để tích luỹ các đồng vị con và 4 tháng để cân bằng được xác lập. Để tiến hành đo đạc, tốt nhất là dùng dầu đo actini - $MsTh_2$. Các đồng vị con có thể sử dụng là:

AcK, dễ tách khỏi actini sau khi kết tủa actini florua, hydroxit hoặc cacbonat;

^{219}Rn đo được bằng buồng ion hoá;

RdAc (tức là ^{227}Th), tách khỏi actini theo phương pháp đã trình bày ở trên;

AcB (tức là ^{211}Pb), kết tủa ở dạng PbS với chất mang là chì.

11.3. RAĐI

11.3. 1. Sự phát minh radi - Các đồng vị - Radi trong tự nhiên

Radi được M. Curi tìm ra năm 1898, chỉ vài tháng sau khi tìm được poloni. Sau khi Becquerel phát minh tính phóng xạ của urani (1896), P. và M. Curi nhận thấy rằng cường độ phóng xạ của các hợp chất của urani tỷ lệ thuận với hàm lượng urani trong hợp chất. Thế mà cường độ phóng xạ của quặng pitchblende (chứa urani chủ yếu ở dạng U_3O_8) đôi khi lại cao hơn của U_3O_8 tinh khiết được điều chế từ urani kim loại. M. Curi ngờ rằng trong quặng còn chứa một nguyên tố chưa biết khác, có tính phóng xạ mạnh hơn urani. Khi xử lý hoá học một lượng lớn quặng pitchblende, vợ chồng Curi tách ra được một nguyên tố mới có nguyên tử số bằng 88, có tính phóng xạ mạnh hơn nhiều so với urani, và vì thế được đặt tên là radi (nguyên văn Radium, ký hiệu hoá học Ra, là phần đầu của từ radioactive có nghĩa là hoạt động phóng xạ).

Những năm sau, người ta thấy rằng Ra, nguyên tố được ông bà Curi tìm ra, là sản phẩm của những biến đổi trong họ phóng xạ ^{238}U. Tiếp sau các đồng vị khác của radi ^{228}Ra ($MsTh_1$), ^{224}Ra (ThX) được tìm thấy trong họ thori, còn đồng vị ^{223}Ra (AcX) trong họ actinourani.

O. Hahn và K. Donal đã không thành công trong tìm kiếm một đồng vị bền của radi. Cho đến nay người ta khẳng định rằng radi là một nguyên tố phóng xạ. Ngoài các đồng vị có trong tự nhiên như đã kể trên, radi còn có 9 đồng vị khác điều chế được một cách nhân tạo.

Là thành viên của họ phóng xạ ^{238}U, đồng vị ^{226}Ra có mặt trong tất cả các loại quặng urani. Quặng urani cũng chứa cả đồng vị AcX (^{223}Ra). Các quặng thori chứa hai đồng vị của radi là ThX (^{224}Ra) và $MsTh_1$ (^{228}Ra). Vì trong quặng urani thường có mặt thori nên đồng vị ^{226}Ra

thường lẫn thêm $MsTh_1$. Trong quặng urani ở trạng thái cân bằng, cứ 1 g urani có chứa $3,4.10^{-7}$ g ^{226}Ra. Tuy nhiên, nhiều loại quặng urani không phải là quặng cân bằng. Do sự rửa trôi radi khỏi quặng urani, radi xuất hiện ở trạng thái hoà tan trong nước và tạo thành các loại quặng thứ cấp, chẳng hạn loại sét đen, trong đó radi nằm trong thành phần các muối chì $PbCl_2.Pb_3(PO_4)_2$. Hàm lượng tổng cộng của radi trong vỏ Trái Đất bằng $1,8.10^7$ tấn, còn trong nước biển là 2.10^4 tấn.

11.3.2. Tính chất lý học của radi

Radi là kim loại màu trắng bạc, khối lượng riêng 5 g/cm^3, có điểm nóng chảy 960°C và điểm sôi 1140°C, dễ bay hơi hơn bari. Đồng vị sống lâu nhất của radi là ^{226}Ra phát xạ α với thời gian bán huỷ 1590 năm. Do phân rã phóng xạ, 1 g radi (tính cả phần sản phẩm phân rã) phát ra nhiệt lượng 132, 26 cal/h. Radi phát huỳnh quang trong bóng tối.

11.3.3. Tính chất hoá học của radi

Radi là nguyên tố hoá học thuộc phân nhóm chính thứ hai, phân nhóm kim loại kiềm thổ, của bảng hệ thống tuần hoàn. Nằm ở chu kỳ VII, điện tử các lớp ngoài của radi có cấu hình: $5s^25p^65d^{10}6s^26p^67s^2$. Với cấu hình electron này, radi giống như các kim loại kiềm thổ khác chỉ có một bậc oxi hoá +2.

Các tính chất hoá học của radi rất giống bari, nhưng radi hoạt động hoá học mạnh hơn. Radi bị oxi hoá dễ dàng trong không khí tạo thành RaO. Radi phản ứng với nước tạo thành radi hydroxit, một bazơ kém tan so với $Ba(OH)_2$.

Radi cũng tác dụng trực tiếp với các phi kim khác, kể cả các phi kim kém hoạt động hoá học như nitơ để tạo thành nitrua Ra_3N_2. Tuy nhiên, các halogenua khan của radi lại thường được điều chế một cách thuận tiện bằng phản ứng của halogenua hydro hoặc của các tác nhân halogen hoá khác, chẳng hạn CCl_4, với các muối khác của radi ở nhiệt độ cao khoảng 600°C. Khi kết tinh từ dung dịch, các halogenua của radi tạo thành các tinh thể ngậm nước như $RaCl_2.6H_2O$, $RaCl_2.2H_2O$, $RaBr_2.6H_2O$, $RaBr_2.2H_2O$. Radi sunfua thường được điều chế bằng cách khử radi sunfat nhờ hydrua hoặc cacbua canxi.

Hầu hết các muối của radi đều đồng hình với các muối tương ứng của bari:

$BaCl_2$ - $RaCl_2$	$BaSO_4$- $RaSO_4$
$BaBr_2$ - $RaBr_2$	$BaCO_3$- $RaCO_3$
$Ba(NO_3)_2$- $Ra(NO_3)_2$	$BaCrO_4$ - $RaCrO_4$

Radi tạo thành phức chất với các axit xitric, lactic, tactaric. Với axit etylendiamin-tetraaxetic nó tạo thành các muối phức hoà tan.

11.3.4. Điều chế rađi

Quy trình tách rađi từ quặng urani (pitchblende) đã được M. Curi đưa ra đầu tiên. Trong quy trình này, sự hoà tách quặng urani được thực hiện bằng axit sunfuric với sự có mặt muối bari. Khi ấy, urani, sắt và nhiều nguyên tố khác như actini, poloni, thori và một phần protactini đi vào dung dịch, nhưng rađi, bari, chì kết tủa dạng sunfat, ở lại trong bã rắn cùng với axit silixic và một phần protactini. Bã rắn chứa rađi được rửa bằng dung dịch natri clorua nóng để hoà tan chì, rồi đun nóng chảy với natri cacbonat, hoặc đun nóng với một lượng đủ dư dung dịch xôđa (15 mol xôđa cho 1 mol $BaSO_4$). Khi ấy protactini cùng với tantal đi vào dung dịch ở dạng $Na_3Ta(Pa)O_4$, bari cùng với rađi chuyển sang dạng muối cacbonat và ở lại trong pha rắn cùng với axit silixic. Người ta hoà tan cacbonat bằng axit clohydric để chuyển bari và rađi sang dạng muối clorua và dùng kết tinh phân đoạn để tách riêng $BaCl_2$ và $RaCl_2$.

Sự tách bari và rađi có thể thực hiện dựa vào sự khác nhau về độ tan của cromat rađi và bari. $RaCrO_4$ kết tủa trước thường lẫn bari như một tạp chất. Muối $RaCO_3$ bị nhiệt phân nhanh hơn $BaCO_3$ khi nung ở 400 - 800°C. Khi điện phân dung dịch chứa các muối của rađi và bari bằng catot thuỷ ngân, rađi được làm giàu trên catot. Trong thạch trắng, ion Ra^{2+} di cư nhanh hơn ion Ba^{2+}. Những sự khác nhau ấy đều được sử dụng để tách rađi ra khỏi bari.

Rađi có thể tách khỏi các sản phẩm phân rã của nó bằng sắc ký giấy với hỗn hợp chứa 80% axeton, 10% HCl và 10% HNO_3 1N. Rađi sẽ xuất hiện trước chì, bitmut và poloni, Cũng có thể tách rađi khỏi các đồng vị con bằng kết tủa PbS hoặc $Pb(OH)_2$. Các kết tủa này kéo theo cả poloni và bitmut.

Người ta cũng tạo phức bền của chì, poloni và bitmut với complexon III rồi kết tủa $RaSO_4$ với $(NH_4)_2SO_4$. Rađi sunfat hoà tan trong EDTA. Khi axit hoá dung dịch này bằng axit axetic rồi đun sôi, rađi sunfat kết tủa trở lại ở dạng các tinh thể thô to.

Đồng vị ^{228}Ra ($MsTh_1$) có thể điều chế từ muối thori hoặc quặng thori đã được lưu giữ lâu ngày, thường có lẫn ^{224}Ra (ThX). Khi nguyên liệu đầu là monazit, quặng được phân huỷ bằng cách đun nóng lâu với axit sunfuric có mặt bari clorua. Nếu xuất phát từ muối thori, người ta đưa bari clorua vào dung dịch. Trong cả hai trường hợp bari sunfat kết tủa và cộng kết rađi sunfat. Kết tủa bari và rađi sunfat cùng với axit silixic (khi đi từ quặng) sau khi lọc, được xử lý bằng axit flohydric để loại axit silixic. Hỗn hợp bari và rađi sunfat được tiếp tục xử lý giống như trong công nghệ tách rađi khỏi bã thải của quặng urani. Để thu được riêng đồng vị ^{228}Ra, người ta lưu giữ muối rađi cho đến khi đồng vị ^{224}Ra phân rã hết. Thời gian bán huỷ của đồng vị này là 24 ngày.

Đồng vị ^{224}Ra được điều chế từ thori phóng xạ (^{228}Th), sau khi được tích luỹ do phân rã α của ^{228}Th. Nó cũng được tách khỏi thori bằng kết tủa sunfat với chất mang bari. Muốn thu

được ^{224}Ra không lẫn chất mang, người ta tách nó khỏi đồng vị mẹ bằng phương pháp chiết hoặc sắc ký. Trong tách sắc ký, thori được liên kết với oxalat hoặc lactat tạo thành anion phức, bị hấp phụ trên vật liệu trao đổi anion hoặc trên ziriconi hypophotphat, còn ThX được rửa giải bằng dung dịch HCl.

ThX cũng có thể điều chế từ RdTh bằng cách kết tủa sắt III hydroxit từ dung dịch bằng amoniac để cộng kết RdTh, để lại ThX trong dung dịch. Các muối amoni được tách ra khỏi ThX bằng cách đốt nóng (để nhiệt phân các muối này).

Đồng vị ^{223}Ra (AcX) cũng điều chế một cách tương tự từ ^{227}Th (RaAc).

11.3.5. Xác định rađi

Một lượng cân được của rađi thường được xác định bằng cách đo bức xạ γ và so sánh với một mẫu rađi chuẩn. Những lượng rađi nhỏ có thể phân tích bằng cách đo bức xạ α với sự hỗ trợ của một máy phân giải, hoặc một cách trực tiếp bằng cách đo các bức xạ α và β, sau khi tách rađi khỏi các sản phẩm phân rã như poloni, rađon..., cũng như khỏi các đồng vị con của chính nó.

Người ta cũng dùng rộng rãi phương pháp xác định lượng rađon cân bằng. Trong phương pháp này, mẫu hoặc mẫu quặng được nung chảy với một lượng lớn gấp 10 lần hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3 (tỷ lệ xút/xôđa = 5/2) cho đến khi nhận được một chất nóng chảy trong suốt. Để loại axit silixic và gốc sunfat, khối nóng chảy được rửa bằng dung dịch 1% natri cacbonat, rồi rửa cacbonat dư bằng dung dịch axit clohyđric 5%. Sự tinh chế được thực hiện bằng cách kết tủa $BaSO_4$, chuyển kết tủa sunfat thành $BaCO_3$ và cuối cùng thành dung dịch $BaCl_2$.

Khi trong mẫu có đất hiếm, titan, tantal và niobi, quặng được nấu chảy với lượng gấp mười lần của $KHSO_4$. Sau đó đất hiếm được hoà tách bằng nước, titan được rửa bằng axit sunfuric ở một pH xác định. Phần bã rắn còn lại được đun chảy lần nữa với $KHSO_4$. Để loại niobi và tantal, chất chảy được xử lý bằng dung dịch bão hoà đun nóng của amoni oxalat, rồi được đun chảy với hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3 để chuyển sunfat thành cacbonat. Cacbonat được hoà tan trong HCl để thu được dung dịch muối clorua của rađi và bari, axit silixic nằm lại trong kết tủa.

Dung dịch muối clorua được dùng để xác định rađi bằng cách đo radon. Trước hết radon được loại sạch khỏi dung dịch đo bằng cách thổi không khí qua dung dịch. Sau đó dung dịch được gắn kín vào một thiết bị đo khí. Xác định chính xác thời gian từ lúc bắt đầu gắn kín dung dịch với thiết bị đo khí và thể tích khí radon được tạo thành trong thời gian ấy, lượng rađi có trong mẫu được xác định bằng phương trình vi phân mô tả tốc độ tích luỹ ^{222}Rn từ ^{226}Ra:

$$dq/dt = m\Delta - \lambda q \qquad (11.1)$$

trong đó: m - khối lượng ^{226}Ra tính ra gam;

Δ - khối lượng radon hình thành trong 1 s từ 1 g ^{226}Ra;

λ - hằng số phân rã phóng xạ tạo ra ^{222}Rn;

q - lượng ^{222}Rn trong dung dịch sau thời gian t.

Tích phân phương trình (11.1) với điều kiện đầu $t = 0$, $q = q_0$, ta thu được:

$$q = q_0 e^{-\lambda t} + m\Delta (1 - e^{-\lambda t})/\lambda \qquad (11.2)$$

Nếu lúc đầu dung dịch không chứa radon, $q_0 = 0$ và:

$$q = (m\Delta/\lambda)(1 - e^{-\lambda t}) \qquad (11.3)$$

Tới t = 30 ngày số hạng thực tế có thể xem là bằng 0 và:

$$q_\infty = m\Delta/\lambda \qquad (11.4).$$

Do đó (11.3) có thể viết dưới dạng:

$$q = q_\infty (1 - e^{-\lambda t}) \qquad (11.5)$$

Vì 1 curi của ^{222}Rn bằng khối lượng của nó nằm cân bằng với 1 g của ^{226}Ra, ta có:

$$q_\infty = m$$

và do đó:

$$m = q/(1 - e^{-\lambda t}) \qquad (11.6).$$

Công thức (11.6) liên hệ giữa lượng radi tính ra gam với lượng ^{222}Rn tính ra curi tại mỗi thời điểm.

Nếu lượng radon tích luỹ trong máy sục khí được xác định qua dòng ion hoá, thì giả định rằng 1 curi của ^{222}Rn cùng với các sản phẩm phân rã của nó cho một dòng bão hoà bằng $6{,}21.10^{-6}$ đơn vị tĩnh điện. Như thế từ xác định dòng bão hoà có thể tính được lượng radon tích luỹ được trong khoảng thời gian t và suy ra lượng radi có trong mẫu.

Phương pháp so sánh với mẫu chuẩn đơn giản và nhanh hơn. Trong phương pháp này người ta đo đồng thời hoạt độ phóng xạ của lượng radon được tích luỹ trong thời gian t từ dung dịch phải phân tích và dung dịch chuẩn của radi.

11.3.6. Ứng dụng của radi

Radi được dùng trong điều trị các khối u ác tính. Thực ra tác dụng điều trị do radon đảm nhiệm, vì các đồng vị con cháu của nó bức xạ γ, như thế radi chỉ đóng vai trò nguồn cung cấp radon.

Trước đây radi được sử dụng để phát hiện các vết nứt trong vật đúc hoặc trong các mối hàn, để loại bỏ các điện tích. Ngày nay các nguyên tố phóng xạ nhân tạo, với nhiều điểm ưu việt, đã thay thế radi trong các ứng dụng này.

Radi hỗn hợp với kẽm sunfua dùng trong chế tạo các chất phát lân quang. Radi hỗn hợp với berili cũng dùng để chế tạo các nguồn phát nơtron.

11.4. FRANXI (FR)

11.4.1. Sự phát minh franxi - Các đồng vị và trạng thái tự nhiên của franxi

Năm 1939, nhà nữ bác học người Pháp tên là M. Perey đã phát hiện ra nguyên tố có số thứ tự 87, khi tách được nguyên tố này từ các sản phẩm phân rã của actini, và đặt tên là Franxi để ghi danh nước Pháp, tổ quốc của bà.

Ngoài đồng vị có đời sống dài nhất ^{223}Fr ($t_{1/2}$ = 22 phút), còn có 17 đồng vị khác của franxi có đời sống ngắn, thường điều chế nhân tạo, chủ yếu bằng phản ứng toé (spallation reaction) khi bắn phá trực tiếp hạt nhân thori bằng các hạt α năng lượng cao. Các đồng vị ngắn ngày của franxi cũng hình thành trong sự phân rã α các đồng vị của actini.

Franxi có mặt trong quặng urani với hàm lượng vô cùng nhỏ, $7,7.10^{14}$ nguyên tử ^{235}U, tức là 3.10^{18} nguyên tử urani tự nhiên mới có một nguyên tử franxi. Theo các tính toán, tổng khối lượng franxi có trong vỏ Trái Đất (tính đến chiều sâu 1,6 km) là 24,5 g.

11.4.2. Tính chất của franxi

11.4.2.1. Tính chất lý học

Franxi có khối lượng riêng 2,48 g/cm^3, nóng chảy ở 8,0°C và sôi ở 620°C. Các đồng vị của franxi có thời gian sống ngắn, hoạt độ phóng xạ riêng của nó lên tới 45 000 curi/mg.

11.4.2.2. Tính chất hoá học

Franxi nằm trong chu kỳ VII và phân nhóm chính thứ I, nhóm kim loại kiềm, của hệ thống tuần hoàn, có cấu hình electron các lớp ngoài như sau: $5s^25p^65d^{10}6s^26p^67s^1$. Franxi chỉ thể hiện số oxi hoá +1. Các tính chất hoá học của franxi chỉ được nghiên cứu với các dung dịch siêu loãng có chứa nguyên tố này, vì đồng vị sống dài nhất của franxi, ^{223}Fr (^{223}AcK), cũng chỉ có thời gian bán huỷ 22 phút.

Nhiều hợp chất của franxi đồng hình với các hợp chất tương ứng của cesi, vì thế thường người ta kết tinh các hợp chất của cesi để cộng kết các vi lượng franxi. Kết tủa cesi perclorat từ dung dịch rượu trong nước cộng kết 60% vi lượng franxi perclorat ($FrClO_4$), còn trong trường hợp cesi picrat chỉ có 50% franxi cộng kết. Khi kết tủa hexacloroplatinat của cesi và rubiđi từ

dung dịch rượu - nước, Fr_2PtCl_6 cộng kết một cách định lượng, trong khi liti và natri hoàn toàn không cộng kết. Từ dung dịch axit axetic, franxi pentaclorobitmutat ($Fr_2BiCl_5.2,5H_2O$), hexaclorrostannat Fr_2SnCl_6, hoặc cobannitrit $Fr_2Na[Co(NO_2)_6]$ bị cộng kết hoàn toàn khi kết tủa các phức tương ứng của cesi. Sự cộng kết 90% franxi xảy ra khi kết tủa cesi cloroantimonat, cesi silicomolipđat, hoặc cesi photphorotungstat.

Franxi cũng bị cộng kết hoàn toàn và chọn lọc ở dạng $FrSiO_2.12WO_3.nH_2O$ từ dung dịch axit clohyđric đặc, khi axit silicotungstic tự do kết tủa.

Franxi clorua bắt đầu thăng hoa trong không khí ở nhiệt độ 225°C và ở 110°C trong chân không. Ở khoảng nhiệt độ 100 - 150°C trong chân không, nó thăng hoa nhanh và hoàn toàn, còn ở nhiệt độ cao hơn quá trình thăng hoa hoàn tất trong vòng 1 phút. Có thể dựa vào đặc điểm này để tách franxi khỏi đồng vị của rađi AcX, nhưng các đồng vị của chì và tali, AcB và AcC", cũng bay hơi một phần cùng với franxi.

11.4.3. Điều chế franxi

Đồng vị ^{223}Fr (AcK) hình thành do sự phân rã α của ^{227}Ac. Đồng vị này có thể thu được khi tách khỏi các sản phẩm phân rã khác của ^{227}Ac, các đồng vị của thori, rađi, poloni, bitmut, chì, và tali. Sự tách franxi khỏi các nguyên tố này được tiến hành bằng kết tinh phân đoạn, chiết, sắc ký hoặc kết hợp các phương pháp này. Để tách franxi từ các dung dịch, một giải pháp kỹ thuật hay được sử dụng là cộng kết franxi với chất mang cesi.

Khi các đồng vị của franxi được điều chế bằng phản ứng toé bắn phá thori bằng chùm proton năng lượng cao, bia thori được hoà tan trong axit clohyđric đặc, sau đó franxi cộng kết với axit silicotungstic và tách khỏi dung dịch. Kết tủa, sau khi lọc rửa, được hoà tan trở lại trong nước rồi hấp phụ trên chất trao đổi cation. Franxi được rửa giải bằng axit clohyđric.

Các đồng vị của franxi cũng có thể điều chế bằng phản ứng toé khi bắn phá urani 238 bằng chùm proton năng lượng cao theo phản ứng $^{238}U(p,6p21n)^{212}Fr$, bia được hoà tan trong hỗn hợp axit nitric và hydroperoxit và franxi cộng kết với chất mang cesi.

11.5. RAĐON

11.5.1. Sự phát minh rađon - Các đồng vị và trạng thái tự nhiên của rađon

Quá trình phát minh rađon diễn ra trong thời gian dài với sự đóng góp công sức của nhiều nhà khoa học. Ngay từ năm 1899, M. Curi đã nhận thấy rằng không khí đã tiếp xúc với rađi trở thành dẫn điện. Năm 1890, E. Rutherford phát hiện ra rằng thori phát ra một loại khí có tính phóng xạ và đặt tên cho hiện tượng này là sự xạ khí. Sự xạ khí cũng được F. E. Dorn tìm thấy ở rađi. Những nghiên cứu về tính chất hoá học chất xạ khí từ rađi do W. Ramsay, E.

Rutherford, F. Soddy và các nhà khoa học khác tiến hành đã chỉ ra rằng nguyên tố này giống các khí trơ về mặt hoá học, vì vậy E. Rutherford, và F. Soddy đã xếp nó vào nhóm khí trơ.

Khi nghiên cứu các họ phóng xạ urani, actinourani và thori, người ta thấy rằng các đồng vị của radi như ^{226}Ra, ^{224}Ra (ThX) và ^{223}Ra (AcX) khi phân rã α đều chuyển thành một đồng vị của nguyên tố có số thứ tự 86. Các đồng vị con được đặt tên theo đồng vị mẹ, chẳng hạn sự phân rã α của ^{226}Ra tạo thành radon (^{222}Rn), ThX (^{224}Ra) tạo thành thoron (^{220}Rn) và AcX (^{223}Ra) tạo thành actinon (^{219}Rn). Nguyên tố có số thứ tự 86 được gọi là nguyên tố radon theo tên của đồng vị tự nhiên sống dài nhất ($t_{1/2}$ = 3825 ngày).

Ngoài các đồng vị tự nhiên kể trên, radon còn có 14 đồng vị ngắn ngày được điều chế nhân tạo. F. W. Aston đã cho tới 400 tấn không khí đi chậm qua than hoạt tính nhưng không tìm được một đồng vị bền nào của radon. Vì thế radon được coi là một nguyên tố phóng xạ, tức là một nguyên tố mà tất cả các đồng vị đều là đồng vị phóng xạ.

Vì urani, thori và radi có mặt rộng rãi trong tự nhiên, nên radon cũng có trong đất đá và khí quyển. Tổng khối lượng radon có trong lớp vỏ Trái Đất (chiều dày 1,6 km) được ước tính vào khoảng 115 tấn. Trong không khí ở vùng đất liền, hàm lượng radon trung bình là 7.10^{-16} g/m^3 (10^{-10} curi/m^3), trên mặt biển 2.10^{-17} g/m^3 ($2,6.10^{-12}$ curi/m^3). Vì radon có nguyên tử lượng lớn hơn nhiều so với phân tử lượng của oxi và nitơ, nên hàm lượng radon trong không khí giảm rất mạnh theo độ cao:

Độ cao (m)	0,01	1	10	100	1000	7000
Hàm lượng ^{222}Rn (% tổng lượng ^{222}Rn)	100	95	87	69	38	7

Độ cao (m)	0	5	10	25	50	100
Hàm lượng thoron ^{220}Rn (% tổng lượng ^{220}Rn)	100	70	50	29	5	0,1

11.5.2. Tính chất lý học của radon

Sự xác định phân tử lượng của radon bằng phương pháp cân (222,4) hoặc bằng phương pháp phóng lưu (effusion) cho thấy rằng radon là khí đơn nguyên tử. Khí radon không màu hoá lỏng thành một chất lỏng không màu phát lân quang, sôi ở -61,8°C, đông đặc ở -71°C. Radon ở thể rắn có màu xanh da trời sáng.

Radon hoà tan tương đối ít trong nước, nhìn chung tan nhiều hơn trong các dung môi hữu cơ, tan tốt trong các hydrocacbon, đặc biệt là trong các axit béo độ tan của nó tăng lên theo chiều tăng nguyên tử lượng của axit. Radon tan rất nhiều trong cacbon sunfua. Bảng 11.1 ghi độ

tan của radon trong nước và một số dung môi, biểu diễn qua tỷ số giữa nồng độ radon trong pha lỏng và nồng độ radon trong pha khí.

Bảng 11.1. Độ tan của radon trong một số chất lỏng.

Dung môi	Nồng độ radon trong pha lỏng/Nồng độ radon trong pha khí		
	18°C	0°C	-18°C
Nước	0,285	0,52	
Rượu etylic	6,17	8,28	10,4
Axeton	6,3	7,99	10,8
Benzen	12,82		
Hexan	16,56	23,4	35,4
Cacbon disunfua	23,14	33,4	50,3

Radon bị hấp phụ mạnh trên than hoạt tính và silicagel, và người ta lợi dụng tính chất này để tách nó khỏi CO_2 , nước và các tạp chất khác. Nhiệt hấp phụ của radon trên than là 7510 cal/mol, trên silicagel 6800 cal/mol là những trị số khá lớn. Sự giải hấp của radon khỏi than diễn ra ở 350°C.

11.5.3. Tính chất hoá học

Radon là một khí trơ, cấu tạo điện tử các lớp ngoài của nó $5s^25p^65d^{10}6s^26p^6$ với lớp ngoài cùng có 8 electron quyết định tính "trơ" về hoá học của nguyên tố này. Radon không thay đổi khi đun nóng mạnh hoặc làm lạnh sâu trong không khí, không kết hợp với oxi ngay khi phóng tia lửa điện, không bị oxi hoá khi có mặt các tác nhân hoặc xúc tác oxi hoá mạnh như chì cromat hoặc bột platin ở nhiệt độ nóng đỏ.

Giống như các khí trơ khác, radon cũng tạo thành các florua. Khi hỗn hợp radon và xenon tác dụng với khí flo, RnF_4 được tạo thành sẽ đồng kết tinh với XeF_4. Khi nâng nhiệt độ lên 100°C, XeF_4 bay hơi để lại RnF_4. Florua của radon bay hơi ở 250°C và bị khử ở 500°C bằng hydro tạo thành radon tự do.

11.5.4. Tách và tinh chế radon

Radon thu được nhờ tích luỹ sản phẩm phân rã của radi. Khi điều chế radon người ta không dùng các hợp chất của radi ở trạng thái rắn vì chỉ một phần radon tạo thành thoát ra ở trạng thái khí. Khi dùng dung dịch chứa hợp chất của radi, radon được tạo thành sẽ được định kỳ tách ra bằng cách đặt dung dịch vào một thiết bị chân không chuyên dụng. Việc để radon nằm lâu trên dung dịch chứa radi làm radon bị nhiễm bẩn bởi các sản phẩm phân huỷ phóng xạ của nước (oxi, hydro, hơi nước), hơi của axit đã dùng để hoà tan radi, heli, sản phẩm phân rã phóng

xạ của radi và radon, hơi của các hợp chất hữu cơ hình thành do tác động của các hạt α lên mỡ chân không được sử dụng.

Hydro và oxi được loại bỏ dễ dàng khi cho radon đi qua bột đồng và oxit đồng nung nóng.

Các chất hữu cơ bị oxi hoá khi cho radon đi qua chì đicromat, cacbon đioxit, hơi axit được hấp thụ bằng KOH, hơi nước bằng P_2O_5. Khi radon được làm lạnh và hoá rắn bởi oxi lỏng, hydro và heli còn sót lại sẽ được bơm ra ngoài. Heli và các khí trơ có thể tách khỏi hydro bằng hấp phụ trên than hoạt tính rồi giải hấp ở 350°C. Tất cả những công đoạn trên nên được tiến hành với các thiết bị bán tự động được chế tạo đặc biệt, vì radon khi đi vào cơ thể con người trở nên rất nguy hiểm. Khi phân rã phóng xạ nó tạo ra các đồng vị phóng xạ dài ngày như RaD và poloni. Hàm lượng cho phép của radon trong không khí là 10^{-19} curi/*l*.

11.5.5. Ứng dụng của radon

Radon được sử dụng để chế tạo các bồn tắm radon nhân tạo dùng cho điều trị bệnh thấp khớp, bệnh viêm rễ thần kinh và một số bệnh khác. Khi hỗn hợp với berili, radon tạo thành nguồn nơtron (thường gọi là nguồn nơtron radon - berili). Radon thường được dùng làm khí phóng xạ để phát hiện các chỗ rò rỉ của các đường ống và đo tốc độ dòng khí... Ngoài ra, radon còn được dùng trong nghiên cứu các biến đổi của pha rắn. Trong các nghiên cứu này, tốc độ thoát radon từ mẫu rắn có chứa các đồng vị của radi là một dấu hiệu chỉ thị trạng thái của vật thể rắn và những thay đổi của nó do những biến đổi hoá - lý xảy ra khi nung nóng.

11.5.6. Phân tích radon

Radon được xác định bằng đo chùm α trong buồng ion hoá hoặc bằng cách đo hoạt độ γ của các sản phẩm phân rã của nó.

11.6. POLONI

11.6.1. Sự phát minh, các đồng vị và trạng thái tự nhiên của poloni

Năm 1898 M. Curi đã tách được một nguyên tố phóng xạ mới từ quặng pitchblende, khi bà tìm hiểu xem chất nào gây ra tính phóng xạ của phân đoạn được kết tủa nhờ chất mang bitmut sunfua, và đặt tên là poloni để ghi nhớ tổ quốc Ba Lan của mình.

Về sau, Rutherford đã xác định được liên quan giữa đồng vị ^{210}Po, mà M. Curi tìm ra, với urani và xếp poloni 210 vào họ phóng xạ của ^{238}U. Trong các họ phóng xạ của ^{238}U, ^{235}U và ^{232}Th còn có 6 đồng vị ngắn ngày khác của poloni: RaC' (^{214}Po), AcC' (^{211}Po), ThC' (^{212}Po), RaA (^{218}Po), AcA (^{215}Po) ThA (^{216}Po). Người ta còn tổng hợp nhân tạo được 20 đồng vị khác và 2

đồng phân hạt nhân của poloni. Có thời gian sống dài nhất là hai đồng vị nhân tạo, ^{208}Po ($t_{1/2}$ = 2,93 năm), ^{209}Po ($t_{1/2}$ = 103 năm) và đồng vị tự nhiên ^{210}Po ($t_{1/2}$ = 138 ngày). Hai đồng vị nhân tạo có đời sống dài không thể tổng hợp được với khối lượng lớn, còn đồng vị tự nhiên ^{210}Po không những tách được từ quặng tự nhiên mà còn tổng hợp nhân tạo được nên vẫn là đồng vị chủ yếu xác định nguyyên tử lượng của nguyên tố poloni.

Trong tự nhiên, poloni có mặt trong quặng urani, một gam urani nằm cân bằng với $7,6.10^{-11}$ g poloni, tức là có 0,064 mg poloni trong 1 tấn tinh quặng pitchblende (U_3O_8). 1 gam rađi nằm cân bằng với $2,24.10^{-4}$ gam poloni. Người ta không tìm thấy poloni trong quặng bitmut và telu, mặc dù các nguyên tố này khá giống poloni. Hàm lượng poloni trong vỏ Trái Đất là 2.10^{-15}%.

11.6.2. Tính chất lý học của poloni

Poloni là kim loại mềm, trắng bạc, với ánh xanh hơi vàng, có khối lượng riêng 9,32 g/cm^3, nóng chảy ở 254°C và sôi ở 1162°C, tạo thành hai dạng tinh thể, dạng lập phương đơn giản (α) ở nhiệt độ thấp và dạng mặt thoi (β) ở nhiệt độ cao. Nhiệt độ chuyển pha là 36°C, nhưng do năng lượng của bức xạ α, ngay ở nhiệt độ phòng poloni đã tồn tại ở dạng thù hình β. Sự chuyển sang dạng α chỉ xảy ra khi làm lạnh sâu.

11.6.3. Tính chất hoá học của poloni

11.6.3.1. Cấu tạo điện tử và hoá trị

Poloni nằm ở nhóm VI của bảng tuần hoàn. Cấu hình electron được mô tả bằng sơ đồ $5s^25p^65d^{10}6s^26p^4$ cho thấy nó có thể có các trạng thái oxi hoá -2, +2, +4, +6 và cả +3, nhưng trạng thái oxi hoá bền nhất của nó là +4.

11.6.3.2. Phản ứng của kim loại poloni

Về phương diện hoá học poloni giống với telu, nguyên tố có vị trí tương đương với nó trong hệ thống tuần hoàn. Mặt khác nó cũng có điểm tương tự với bitmut, nguyên tố nằm ở bên trái nó.

Poloni bị oxi hoá bởi oxi ở 250°C tạo thành đioxit, phản ứng với axit dễ dàng hơn telu, chứng tỏ rằng nó có tính kim loại mạnh hơn. Nó phản ứng mãnh liệt với HNO_3 đậm đặc và chậm hơn với HNO_3 loãng, hoà tan trong axit clohyđric loãng tạo thành $PoCl_2$, rồi hợp chất này chuyển hoá thành $PoCl_4$ dưới tác dụng của các tia α. Poloni hoà tan mạnh trong hỗn hợp axit clohyđric và axit flohyđric. Nó tác dụng với axit sunfuric loãng tạo thành $Po(SO_4)_2$, nhưng phản ứng với các dung dịch đậm đặc của axit sunfuric, selenic tạo thành các hợp chất không bền $PoSO_3$ và $PoSeO_3$.

11.6.3.3. Các hợp chất của poloni

Các oxit và hydroxit

Poloni tạo thành ba oxit: PoO, PoO_2 và PoO_3. Monooxit được tạo thành do sự tự phân huỷ của $PoSO_3$ và $PoSeO_3$, các sản phẩm không bền của phản ứng giữa poloni kim loại với dung dịch đậm đặc của các axit sunfuric, selenic. Đioxit thu được khi oxi hoá poloni bằng oxi ở 250°C, có hai dạng thù hình, dạng tứ diện (tetragonal) màu đỏ và dạng lập phương mặt tâm màu vàng, trong không khí thăng hoa ở 885°C, nhưng trong chân không ngay ở 500°C đã bị phân huỷ tạo thành poloni tự do. PoO_3 thu được khi khử trên anot một vi lượng ion poloni từ dung dịch axit.

Tương ứng với poloni monooxit là một hydroxit bazơ $Po(OH)_2$, kết tủa khi dung dịch chứa ion Po^{2+} tác dụng với kiềm hoặc amoni. Hydroxit của poloni hoá trị IV, $PoO_2.2H_2O$, lưỡng tính.

Các halogenua của poloni

Poloni tetraflorua tạo thành khi hoà tan poloni trong axit flohydric. Khi khử dung dịch này bằng SO_2 thu được dung dịch poloni diflorua. Người ta không quan sát được sự tạo thành triflorua và hexaflorua của poloni.

Poloni tetraflorua tạo thành khi hoà tan poloni trong axit clohydric, khi clo hoặc các tác nhân clo hoá như CCl_4, $SOCl_2$, PCl_5 tác dụng với poloni hoặc poloni đioxit. $PoCl_4$ kết tinh thành các tinh thể màu vàng nhạt, nóng chảy và sôi ở 300 và 390°C, hoà tan trong nước và nhiều dung môi hữu cơ, với TBP nó tạo thành phức solvat $PoCl_4.2TBP$. Trong nước $PoCl_4$ bị thuỷ phân dễ dàng. Trong dung dịch axit clohydric nó tạo thành axit phức H_2PoCl_6. Muối của axit này đồng hình với các muối tương ứng của axit H_2TeCl_6.

Poloni điclorua thu được khi phân huỷ $PoCl_4$ ở 200°C trong chân không, hoặc khử $PoCl_4$ ở 150 - 200°C bằng các tác nhân khử như hydro, hydro sunfua, CO. Khi khử sâu hơn, có thể thu được poloni kim loại.

Với iot và brom poloni cũng tạo thành các đibromua, tetrabroomua, điiođua, tetraiođua.

Poloni hydrua

Giống như sự hình thành bitmut hydrua, phản ứng của dung dịch poloni trong axit clohydric với kẽm kim loại tạo thành PoH_2. Hợp chất này của poloni kém bền hơn so với BiH_3. Nó hoá lỏng ở 37°C và bị thuỷ phân trong không khí ẩm.

Polonua kim loại

Poloni phản ứng với chì và thuỷ ngân ở 325 - 350°C tạo thành các polonua của chì,

PbPo, và thuỷ ngân, HgPo. Các polonua của kẽm (ZnPo), platin ($PtPo_2$) và niken (NiPo) hình thành khi ngưng tụ hơi của các kim loại này trong chân không. Người ta nhận được cả các polonua bạc, đồng, berili, canxi, nhưng poloni không phản ứng với titan, vàng, sắt và nhôm.

Poloni nitrua

Poloni không phản ứng với nitơ. Poloni nitrua, Po_3N_4, được điều chế bằng cách phân huỷ nhiệt amoni hexabromopolonit ở 200°C. Hợp chất này có màu vàng, phân huỷ dễ dàng kèm theo sự nổ.

Poloni sunfua

Poloni sunfua kết tủa khi hydro sunfua phản ứng với dung dịch ion Po^{2+} trong axit clohydric. Nó không tan trong amoni sunfua và phân huỷ khi đun nóng trong chân không, tạo thành poloni tự do.

11.6.3.4. Ion poloni trong dung dịch

Po^{VI}. Có các bằng chứng thực nghiệm gián tiếp và trực tiếp chứng tỏ rằng có sự tồn tại ion PoO_4^{2-} trong dung dịch, ở đó poloni có số oxi hoá +6.

Po^{IV}. Trong dung dịch, poloni (IV) có thể tồn tại dưới các dạng ion:, PoO_3^{2-}, Po^{4+} và các dạng thuỷ phân của các ion này.

Trong dung dịch kiềm poloni (IV) tồn tại ở dạng ion PoO_3^{2-}. Hydroxit H_2PoO_3 lưỡng tính nhưng có tính bazơ mạnh hơn H_2TeO_3. Khi axit hoá dần dần dung dịch chứa PoO_3^{2} sẽ xảy ra quá trình chuyển hoá dần thành Po^{4+}:

$$PoO_2.H_2O \xrightarrow{H^+} Po(OH)_3^+ \xrightarrow{H^+} PoO_2^+ \xrightarrow{H^+} Po^{4+}$$

Khi kiềm hoá dần dần dung dịch axit chứa vi lượng poloni (IV), ở pH = 2,5 có thể quan sát được sự tạo thành keo giả. Ở pH = 7, khi nồng độ có mặt đủ để đạt được tích số tan của $Po(OH)_4$ (vào cỡ 10^{-37}-10^{-38}) sẽ hình thành kết tủa $Po(OH)_4$. Ở các pH cao hơn nó tồn tại ở dạng keo hydroxit tích điện âm và trong môi trường kiềm mạnh pH > 12 tạo thành PoO_3^{2-}.

Po^{II}. Khi hoà tan chậm poloni kim loại trong axit clohydric người ta thu được dung dịch Po^{2+}. Ion này cũng hình thành khi khử Po^{4+} trong dung dịch axit clohydric bằng tác nhân H_2S. Nếu khi tiến hành phản ứng khử, trong dung dịch có mặt Bi^{3+}, thì kết tủa Bi_2S_3 sẽ gây ra sự cộng kết poloni và tách nó ra khỏi dung dịch.

11.6.3.5. Điều chế poloni

Poloni được điều chế bằng 4 phương pháp chủ yếu:

- Từ sản phẩm phân rã của radon;

- Từ dung dịch các muối radi;

- Từ quặng urani hoặc từ dung dịch thải sau khi đã thu urani;

- Bắn phá bitmut bằng chùm nơtron.

1) Thu poloni từ sản phẩm phân rã của radon

Dung dịch hỗn hợp HNO_3 và HCl dùng để rửa thành ống chứa radon dài ngày được cô đặc, hoà tan lại, cộng kết poloni bằng kết tủa sunfua chì và bitmut. Các sunfua được hoà tan trong hỗn hợp HNO_3 và HCl, pha loãng dung dịch và kết tủa chọn lọc poloni bằng bạc kim loại. Kết tủa được hoà tan trong axit HNO_3 nóng và tách bạc bằng kết tủa bạc clorua. Dung dịch chứa poloni được cô bay hơi, hoà tan lại trong HCl 0,5N rồi điện phân với các điện cực platin để thu poloni. Poloni có thể kết tủa trên cả hai điện cực, kim loại poloni trên catot còn poloni oxit trên anot. Ở mật độ dòng $4.10^{-6}A/cm^2$ chỉ có poloni kết tủa, nhưng ở 10^{-5} A/cm^2 đồng vị RaE của bitmut bắt đầu kết tủa, tới $10^{-4}A/cm^2$ thì cả đồng vị RaD của chì cũng kết tủa.

Poloni cũng có thể tách khỏi dung dịch bằng phương pháp hoá học như cho tác dụng với niken. RaE cùng kết tủa với poloni được tách ra bằng cách làm thăng hoa.

2) Tách poloni từ dung dịch muối radi cũng được tiến hành bằng phương pháp điện hoá như mô tả ở trên.

3) Để thu được poloni từ quặng urani, quặng được nung chảy với xôđa rồi hoà tan chất chảy trong nước để đưa poloni cùng nhiều nguyên tố khác vào dung dịch dưới dạng muối của các axit tương ứng. Dung dịch được axit hoá bằng axit clohydric, dùng H_2S để kết tủa sunfua poloni, bitmut, thuỷ ngân, asen, antimon, tali và chì... Kết tủa được rửa bằng amoni sunfua hoặc polysunfua để loại các sunfua thiếc, asen và antimon, rồi hoà tan trong axit nitric. Khi trung hoà và pha loãng dung dịch thu được, bitmut kết tủa ở dạng muối bazơ khó tan $Bi(OH)(NO_3)_2$ và kéo theo poloni cùng một phần các tạp chất như chì, tali. Kết tủa này được hoà tan trong axit nitric rồi dùng bạc để kết tủa poloni. Các công đoạn tiếp theo diễn ra như đã mô tả ở phương pháp (1).

4) Sự bắn phá bitmut bằng nơtron tạo ra đồng vị phóng xạ ^{210}Bi, đồng vị này phân rã β- tạo thành ^{210}Po.

Poloni được tách khỏi bitmut nhờ cộng kết với telu.

Poloni cũng có thể tách khỏi bitmut bằng các phương pháp chiết. Có nhiều quy trình chiết thường được sử dụng:

- Sản phẩm chiếu xạ được hoà tan trong axit clohydric, trung hoà đến pH = 7 ÷ 9 rồi chiết bằng TBP (phức được chiết $PoCl_4.2TBP$);

- Sản phẩm chiếu xạ được hoà tan trong axit clohydric hoặc axit nitric rồi chiết bằng dithizon, $S(NH\text{-}NHC_6H_5)_2$, (phức được chiết $PoODz_2$, Dz ký hiệu dithizon);

- Sản phẩm chiếu xạ được hoà tan trong axit clohydric rồi chiết các phức axit bằng rượu hoặc xeton;

- Sản phẩm chiếu xạ được hoà tan trong axit clohydric rồi chiết bằng dung dịch TTA trong benzen ở pH = 0 ÷ 2;

- Sản phẩm chiếu xạ được hoà tan trong axit nitric rồi chiết phức dạng $Po(NO_3)_6^{2-}$ bằng hexon. Trong trường hợp này phức $Po(OH)_2(NO_3)_4^{2-}$ không bị chiết.

Sự tách poloni khỏi bitmut cũng có thể thực hiện bằng sắc ký trao đổi ion. Khi sản phẩm chiếu xạ được hoà tan trong axit clohydric, có thể sử dụng nhựa trao đổi cation Dowex-50, rửa giải bitmut bằng HNO_3 2M, poloni bằng HCl 2M. Sự tách poloni khỏi selen, telu cũng thực hiện bằng nhựa trao đổi cation và rửa giải poloni bằng axit HNO_3 1M, selen bằng HCl 6M, telu bằng HCl 2M.

Khi dùng nhựa wofatit, sản phẩm chiếu xạ được hoà tan trong axit nitric (1:1), rửa giải bitmut bằng HCl đậm đặc, poloni bằng HNO_3 (1:1).

11.6.4. Ứng dụng của poloni

Đồng vị ^{210}Po phân rã α với thời gian bán huỷ 138 ngày, nó được dùng làm nguồn phát α, hoặc để chế tạo nguồn phát nơtron poloni - berili.

CHƯƠNG 12

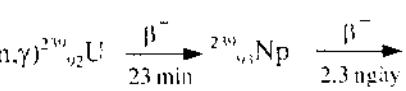
CÁC NGUYÊN TỐ SAU URANI

Các nguyên tố hoá học đứng sau urani trong bảng tuần hoàn, tức là các nguyên tố có số thứ tự lớn hơn 92 được gọi là các nguyên tố sau urani. Các nguyên tố sau urani được điều chế nhân tạo bằng phản ứng hạt nhân. Trong quặng urani, 1 gam urani có chứa $1,8.10^{-14}$ gam neptuni, $0,4.10^{-12}$ - 15.10^{-12} gam plutoni.

12.1. NEPTUNI

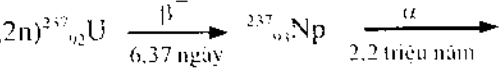
12.1.1. Sự phát minh, các đồng vị và trạng thái tự nhiên của neptuni

Nguyên tố sau urani đầu tiên được tìm thấy bởi E. M. McMillan và P. H. Abelson năm 1940 có số thứ tự 93. Hai nhà bác học này thấy rằng khi chiếu xạ nơtron một lát urani mỏng, chỉ còn lại trong mẫu hai sản phẩm có tính phóng xạ với thời gian bán huỷ 2,3 ngày và 23 phút, những sản phẩm phân rã khác bắn ra khỏi mẫu do hiệu ứng lùi. Họ cũng chỉ ra rằng đồng vị phóng xạ có thời gian bán huỷ 23 phút là ^{239}U, còn đồng vị có thời gian bán huỷ 2,3 ngày thuộc về một nguyên tố mới. Nguyên tố này khác với các đất hiếm ở chỗ có cả số oxi hoá cao nhất +7, không cộng kết với lantan florua và có tính chất giống urani. Nguyên tố mới này được đặt tên là neptuni (ký hiệu hoá học là Np) theo tên của hành tinh Neptune là hành tinh nằm ngay phía ngoài hành tinh Uranus. Đồng vị có thời gian bán huỷ 2,3 ngày $^{239}_{93}Np$ được tạo thành do phản ứng hạt nhân sau đây:



$$^{238}_{92}U(n,\gamma)^{239}_{92}U \xrightarrow[23\ min]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,3\ ngày]{\beta^-} \qquad (12.1)$$

Năm 1942 người ta đã điều chế được đồng vị sống dài nhất của neptuni $^{237}_{93}Np$ ($t_{1/2}$ = $2,2.10^6$ năm) bằng phản ứng:



$$^{238}_{92}U(n,2n)^{237}_{92}U \xrightarrow[6,37\ ngày]{\beta^-} {}^{237}_{93}Np \xrightarrow[2,2\ triệu\ năm]{\alpha} \qquad (12.2)$$

Hiện nay người ta biết 15 đồng vị của neptuni.

Họ phóng xạ với số khối $4n + 1$ không có mặt trong tự nhiên. Đồng vị sống dài nhất của nguyên tố neptuni là ^{237}Np cũng có thời gian bán huỷ quá ngắn so với tuổi của Trái Đất, nên đã

phân rã hết từ lâu. Tuy nhiên, các phản ứng hạt nhân (12.1) và (12.2) liên tục diễn ra trong quặng urani, liên tục tạo ra ^{239}Np và ^{237}Np . Nhưng hàm lượng neptuni trong quặng urani rất nhỏ, chỉ là $1,8.10^{-12}$% của urani.

12.1.2. Tính chất vật lý của neptuni

Neptuni là kim loại sáng bạc, tương đối mềm giống như urani, dẻo, nóng chảy ở 640°C, có ba dạng thù hình (allotropic modification): Dạng α có mạng tinh thể trực thoi, bền ở nhiệt độ phòng, ở 278°C chuyển thành β-neptuni có mạng tứ diện (tetragonal) và chuyển sang γ- neptuni với mạng lập phương thể tâm ở 570°C. Khối lượng riêng của các dạng thù hình α, β, γ, tính theo các dữ kiện Rơntgen cấu trúc, lần lượt là: 20,45, 19,36 và 18,00 g/cm^3.

12.1.3. Tính chất hoá học của neptuni

12.1.3.1. Cấu tạo điện tử, trạng thái hoá trị và đặc tính hoá học của kim loại neptuni

Neptuni có cấu hình electron $5s^25p^65d^{10}5f^46s^26p^66d^17s^2$. Các electron 7*s*, 6*d* và 5*f* đều có thể tham gia vào liên kết hoá học vì thế nó thể hiện các bậc oxi hoá +2, +3, +4, +5, +6 và cả +7. Về mặt này nó khá giống với urani.

Người ta biết không nhiều về tính chất hoá học của neptuni.

Neptuni bền trong không khí nhưng là một kim loại hoạt động hoá học, ngay ở 50°C nó đã kết hợp với hydro và phản ứng với các halogen, hoà tan tốt trong axit clohydric 1M, nhưng khi vắng mặt các tác nhân oxi hoá thì sau khi bị hoà tan lại tạo thành kết tủa có màu đen.

12.1.3.2. Các hợp chất của neptuni

Các oxit

Hai oxit được biết rõ của neptuni là NpO_2 và Np_3O_8. Bên cạnh đó, khi tiến hành phản ứng giữa neptuni và hydro để điều chế neptuni hydrua, trong sản phẩm phát hiện được NpO. Khác với urani, neptuni oxit với số oxi hoá cao nhất của nó (+7) không điều chế được. Khi nhiệt phân muối của các oxiaxit trong không khí chỉ thu được NpO_2. Neptuni đioxit thu được khi nhiệt phân hydroxit hoặc peroxit, tan trong các axit đậm đặc, nhưng nếu khi nhiệt phân được giữ lâu ở nhiệt độ cao, khả năng phản ứng của nó giảm đi và chỉ tan trong axit đặc khi có mặt chất oxi hoá. Khi dung dịch các hợp chất chứa neptuni (IV) tác dụng với kiềm, người ta thu được $Np(OH)_4$ là bazơ tương ứng của neptuni đioxit. Np_3O_8, thu được khi nhiệt phân amoni đineptunat ở 275 - 425°C, có cấu trúc giống với U_3O_8, dễ hoà tan trong axit nitric, khi nung nóng đến 600°C nó chuyển thành NpO_2. Các hydroxit của neptuni (V) và (VI), $NpO_2(OH)$ và $NpO_2(OH)_2$, lưỡng tính. Dung dịch chứa neptuni (IV) tác dụng với H_2O_2 tạo thành neptuni peroxit, $NpO_4.2H_2O$.

Các halogenua

Neptuni tạo thành các halogenua sau đây:

NpF_3 NpF_4 NpF_6

$NpCl_3$ $NpCl_4$ $NpCl_5$

$NpBr_3$ $NpBr_4$

NpI_3

Các hợp chất khác

Neptuni kim loại phản ứng với hydro ở 50°C tạo thành hydrua Np_4H_{15}, với graphit ở 2660 - 2800°C tạo thành cacbua NpC_2, với photpho đỏ ở 750°C tạo thành photphua NpP. Ở 1500°C, neptuni triclorua tác dụng với silic tạo thành silixua, $NpSi_2$. Phản ứng của neptuni hydrua với amoniac ở 800°C tạo ra neptuni nitrua.

12.1.3.3. Neptuni trong dung dịch

Trong dung dịch neptuni tồn tại ở dạng các ion tương ứng với tất cả các số oxi hoá từ 5 đến 7: Np^{3+}, Np^{4+}, NpO_2^+, NpO_2^{2+}, NpO_5^{3-}, trong đó NpO_2^+ là bền nhất. So với các ion tương ứng của urani, các ion hoá trị thấp của neptuni bền hơn, còn ion hoá trị cao nhất kém bền hơn. Các ion bị hydrat hoá.

Ion neptuni (III), Np^{3+}, không bền trong dung dịch và nhanh chóng bị oxi hoá trong không khí, trước tiên thành Np^{4+}, rồi thành NpO_2^+. Np^{3+} phản ứng với axit tạo thành Np^{4+} và giải phóng hydro.

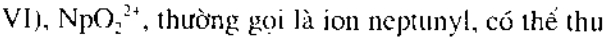
Np^{4+} tương đối bền trong dung dịch, được tạo thành khi oxi hoá Np^{3+} hoặc khử Np (V) và (VI) bằng I^- trong dung dịch HCl 5M, bằng SO_2 hoặc hydrazin trong dung dịch H_2SO_4 1M, bằng các tác nhân khử khác như Fe^{2+}, Sn^{2+}, axit oxalic, hydroxylamin... Dung dịch Np^{4+} bị oxi hoá chậm trong không khí, bị oxi hoá nhanh hơn trong HNO_3 1M tạo thành hỗn hợp neptuni (V) và (VI), còn với các chất oxi hoá mạnh hơn chỉ tạo thành neptuni (VI).

Dung dịch Np^{4+} phản ứng với kiềm tạo thành kết tủa của bazơ $Np(OH)_4$, tác dụng với H_2O_2 cho kết tủa peroxit $NpO_4.2H_2O$. Các sunfat, nitrat, clorua và perclorat của neptuni (IV) hoà tan tốt trong nước, các oxalat, hydrophotphat, iodat, phenylasonat và các phức với florua ít tan hơn. Neptuni (IV) tạo phức với florua, sunfat, photphat, oxalat, axetat và nhiều ion khác. Những phức này bền hơn các phức tương ứng của urani. Np^{4+} cũng tạo phức với TBP và EDTA.

Ion NpO_2^+, thường gọi là ion neptunoin, là ion bền nhất của neptuni trong dung dịch, được điều chế bằng cách khử neptuni (VI) với nitrit, hydrazin, Sn^{2+}, H_2O_2, axit clohydric nóng,

bằng cách hoà tan Np_3O_8 trong axit, hoặc bằng cách oxi hoá Np^{3+}.

Ion NpO_2^+ bền trong axit clohydric và nitric, nhưng trong dung dịch H_2SO_4 1M bị biến đổi theo phương trình:



$$NpO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons Np^{4+} + NpO_2^{2+} + 2H_2O$$

$NpO_2(OH).xH_2O$, kết tủa khi dung dịch NpO_2^+ tác dụng với kiềm hoặc amoniac, là một hydroxit lưỡng tính, tạo thành những muối tan trong nước như $NpO_2ClO_4.xH_2O$, $NpO_2NO_3.xH_2O$ và $(NpO_2)_2SO_4.xH_2O$, ít tan như kali-, hoặc xezi neptunoin tricacbonat. Neptunoinoxalat không tan trong nước, nhưng tan khi có dư oxalat do tạo phức.

Neptuni (V) tạo phức với natri axetat, $Na[NpO_2(CH_3COO)_2]$, với anion của các axit oxalic, lactic, glycolic, xitric, EDTA, tactaric..., nhưng chỉ tạo phức không bền với clorua.

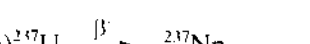
Ion neptuni (VI), NpO_2^{2+}, thường gọi là ion neptunyl, có thể thu được bằng cách oxi hoá các trạng thái hoá trị thấp hơn của neptuni với các tác nhân oxi hoá mạnh (Ce^{4+}, Ag^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, MnO_4^-, HClO...), hoặc với các tác nhân oxi hoá yếu hơn (IO_3^-, BrO_3^-) khi đun nóng. Trong dung dịch axit clohydric nó bị khử chậm bởi ion Cl^-.

Hydroxit tương ứng của neptuni (VI), $NpO_2(OH)_2$, cũng giống như hydroxit của urani (VI), là một hợp chất lưỡng tính. Nó tạo thành hai loại muối: neptunyl (thể hiện tính bazơ) và neptunat hoặc polyneptunat (thể hiện tính axit). Nhiều muối chứa ion neptunyl dễ tan như các clorua, clorat, nitrat và sunfat neptunyl; muối kép natri-neptuni triaxetat, $NaNpO_2(CH_3COO)_3$, có độ tan nhỏ hơn. Muối amonidineptunat ít tan.

Ion neptuni (VII), NpO_2^{2+}, thu được bằng cách oxi hoá neptuni (VI) với các tác nhân oxi hoá mạnh (ozon, $K_2S_2O_8$, hypoclorit...) chỉ trong môi trường kiềm.

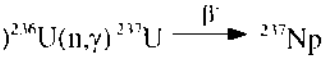
12.1.4. Điều chế neptuni

Một khối lượng có thể cân đo được của neptuni 237 hình thành trong lò phản ứng do phản ứng hạt nhân:



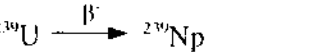
$$^{238}U(n, 2n)^{237}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{237}Np \qquad (12.3)$$

Lượng ^{237}Np bằng 0,1% lượng plutoni 239 sinh ra trong lò phản ứng. Ngoài ra, trong các lò phản ứng với thông lượng nơtron lớn còn có sự tích tụ neptuni 237 do phản ứng:



$$^{235}U(n, \gamma)^{236}U(n,\gamma)^{237}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{237}Np \qquad (12.4).$$

Không chỉ có các phản ứng (12.3) và (12.4), sự bắn phá urani bằng chùm nơtron còn sinh ra cả ^{239}Np:



$$^{238}U(n,\gamma)^{239}U \xrightarrow{\beta^-} {}^{239}Np \qquad (12.5).$$

Khi chiếu xạ thời gian ngắn, lượng ^{237}Np hình thành ít, nhưng lượng ^{239}Np thu được khi chiếu xạ 1 g urani trong 24 h với thông lượng nơtron 10^{13} nơtron/(cm^2.s) đã vào khoảng 0,1 curi.

Có thể dùng các phản ứng oxi hoá khử chuyển urani, neptuni, plutoni về các trạng thái hoá trị khác nhau, ở đó chúng dễ dàng tách khỏi nhau và khỏi các sản phẩm phân hạch khác nhờ kết tinh phân đoạn, chiết và trao đổi ion.

12.1.4.1. Phương pháp kết tinh phân đoạn

Sự tách neptuni khỏi urani chiếu xạ có thể thực hiện bằng cách cộng kết neptuni (VI) với natri-uranyltriaxetat, hoặc cộng kết neptuni (IV) với lantan florua, với ziriconi photphat, với phenylasonat hoặc với muối sunfat kép kali-lantan.

Phương pháp axetat-sunfat bao gồm các công đoạn oxi hoá neptuni đến số oxi hoá (VI) bằng permanganat, tách khỏi các sản phẩm phân hạch bằng cộng kết với natri-uranyltriaxetat, khử về neptuni (IV) rồi cộng kết với $K_3La(SO_4)_3$ bằng cách bão hoà dung dịch với lantan nitrat và kali sunfat.

Phương pháp florua, urani đã chiếu xạ được hoà tan trong axit nitric, khử dung dịch bằng SO_2 để chuyển neptuni và plutoni về Np (IV) và Pu (III), urani nằm lại ở trạng thái hoá trị (VI), rồi cộng kết neptuni và plutoni với chất mang lantan florua. Kết tủa florua, còn chứa một lượng đáng kể các sản phẩm phân hạch của urani, được xử lý bằng kiềm đặc, hoà tan các hydroxit bằng axit sunfuric, oxi hoá neptuni thành Np (VI) và tách nó khỏi lantan và plutoni bằng cách kết tủa florua.

Trong phương pháp ziriconi photphat, plutoni được khử bằng hydrazin xuống hoá trị (III), rồi người ta đưa ziriconi vào dung dịch để cộng kết neptuni với ziriconi photphat, còn plutoni nằm lại trong dung dịch.

12.1.4.2. Các phương pháp chiết

Neptuni (VI) được chiết cùng với urani bằng các tác nhân TBP, TTA, metyl izobutyl xeton, đietyl ete, đibutylhydroxitetraetylenglycol. Ba tác nhân đầu cũng chiết được cả neptuni (IV). Neptuni (IV) thường được chiết bằng amin. Từ dung dịch HNO_3 0,2M, khi có mặt $Ca(NO_3)_2$, neptuni (IV) được chiết bởi đietyl ete. Các chất tạo phức như F^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} ảnh hưởng đến sự chiết. Neptuni (V) có thể chiết được bằng 1-nitrozo-2-naphtol và TTA.

Để tách neptuni, plutoni khỏi các đất hiếm, neptuni và plutoni được oxi hoá bằng dung dịch $KBrO_3$ nóng thành neptuni (VI) và plutoni (VI) rồi chiết với metylizobutyl xeton, khi có mặt các chất muối kết canxi hoặc nhôm nitrat. Sau khi giải chiết bằng dung dịch natri nitrit, neptuni và plutoni được kết tủa hydroxit, rồi hoà tan lại trong axit. Sau khi khử plutoni xuống

hoá trị (III) bằng ferosunfamat, neptuni được tách khỏi plutoni nhờ chiết với metylizobutyl xeton có chứa tributylamin. Để tinh chế neptuni, người ta lặp lại nhiều lần các công đoạn trên.

Cũng có thể tách neptuni và plutoni bằng cách khử plutoni về hoá trị (III) với hydroxylamin trong dung dịch axit clohydric, rồi chiết neptuni bằng TTA trong toluen. Sự giải chiết tiến hành với HNO_3 10M.

12.1.4.3. Các phương pháp trao đổi ion

Neptuni (IV) và plutoni (III) trong dung dịch axit clohydric cũng có thể tách khỏi nhau bằng sắc ký trên *nhựa trao đổi anion*, vì plutoni (III) không bị hấp phụ trên nhựa trao đổi anion. Sự khử plutoni về hoá trị (III) có thể tiến hành trong dung dịch axit clohydric hoặc trực tiếp trên cột nhờ ion I^-. Neptuni được rửa ra khỏi cột bằng axit clohydric.

Sắc ký trên nhựa trao đổi anion cũng cho phép tách neptuni (IV) khỏi thori và urani, vì thori không bị hấp phụ trên nhựa trao đổi anion, còn urani chỉ bị hấp phụ khi axit clohydric rất đậm đặc.

Khi urani đã bị chiếu xạ trong lò được hoà tan trong axit nitric, các ion của U (VI), Np (VI), Np (IV) và Pu (IV) đi vào dung dịch. Cho dung dịch này đi qua cột *trao đổi cation*, trên cột Np (VI) bị khử thành Np (V), ion này (NpO_2^+) được rửa ra khỏi cột bằng axit nitric cùng với nhiều sản phẩm phân hạch khác (Ru, Te, I...). Các ion UO_2^{2+} và Pu^{4+} liên kết chặt chẽ hơn với nhựa trao đổi cation. Neptuni được tách khỏi các sản phẩm phân hạch bằng phương pháp chiết.

12.1.4.4. Phương pháp dựa vào sự bay hơi các hợp chất

Neptuni và plutoni có thể tách khỏi nhau bằng cách clo hoá ở 650°C với tác nhân CCl_4, khi ấy $NpCl_4$ hoá hơi còn plutoni clorua ở lại trong pha rắn.

12.1.5. Xác định neptuni

Một lượng cân được của neptuni ở trạng thái hoá trị (V) và (VI) được xác định bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử thuộc nhóm asenazo. Một lượng nhỏ ^{237}Np được xác định bằng cách đo hoạt độ α.

12.2. PLUTONI

12.2.1. Sự phát minh, các đồng vị và trạng thái tự nhiên của plutoni

Sau khi E. McMillan và P. Abelson phát hiện được đồng vị ^{239}Np, một nguồn phát β^- vào năm 1940, rõ ràng là sản phẩm phân rã β^- của đồng vị này phải là nguyên tố có nguyên tử số 94. Tuy nhiên, vì thời gian bán huỷ của ^{239}Np quá dài, những cố gắng đầu tiên nhằm nhận dạng nguyên tố này đã thất bại. Ngay sau đó, cũng vào năm 1940, G. Seaborg, E. McMillan, J.

Kennedy và A. Wahl đã điều chế được một lượng đáng kể đồng vị có số khối 238 của nguyên tố có số thứ tự 94 bằng cách bắn phá urani bằng chùm đơteri trong máy xyclotron 60 inch ở Beckeley theo phản ứng:

$$_{92}^{238}U(d, 2n)_{93}^{238}Np \xrightarrow[2,1\text{ngày}]{\beta} {}_{94}^{238}Pu \xrightarrow[92\text{năm}]{\beta^-}$$

Vì nguyên tố này đứng ngay sau neptuni trong bảng hệ thống tuần hoàn, nó được đặt tên là plutoni (ký hiệu hoá học là Pu), theo tên của hành tinh Pluto, một hành tinh liền với hành tinh Neptune trong hệ Mặt Trời.

Năm 1941, cũng chính các nhà khoa học nói trên đã tổng hợp ^{239}Np trong máy xyclotron và phân lập được từ bia bị bắn phá đồng vị ^{239}Pu, một đồng vị con của ^{239}Np. Người ta cũng thấy rằng ^{239}Pu có khả năng khởi đầu một phản ứng phân hạch dây chuyền, vì thế nó cũng là một nguồn năng lượng hạt nhân. Điều đó làm cho plutoni nhanh chóng trở thành nguyên tố phóng xạ nhân tạo quan trọng nhất của bảng hệ thống tuần hoàn, và các tính chất hoá học của plutoni được nghiên cứu kỹ lưỡng hơn nhiều so với các nguyên tố mà nhân loại đã biết từ lâu.

Ngày nay người ta tổng hợp được 18 đồng vị của plutoni, trong đó đồng vị ^{239}Pu được điều chế với số lượng lớn trong lò phản ứng hạt nhân theo phản ứng:

$$_{92}^{238}U(n, \gamma)_{92}^{239}U \xrightarrow[23\text{min}]{\beta^-} {}_{93}^{239}Np \xrightarrow[2,3\text{ngày}]{\beta} {}_{94}^{239}Pu \xrightarrow[24000\text{năm}]{\beta}$$

Các đồng vị có số khối thấp hơn 239 hình thành khi urani bị chiếu xạ trong xyclotron hoặc do sự phân rã của các nguyên tố nặng hơn. Những đồng vị nặng hơn ^{239}Pu được điều chế từ ^{239}Pu khi hạt nhân của đồng vị này bắt thêm một số nơtron trong các lò phản ứng có mật độ nơtron cao:

$$^{239}Pu(n, \gamma)\,^{240}Pu(n, \gamma)\,^{241}Pu...$$

Các đồng vị này đều có ứng dụng trong thực tiễn. Đồng vị ^{240}Pu có khả năng tự phân hạch với thời gian bán huỷ 10^{11} năm. Đồng vị ^{241}Pu cũng có thể tự phân hạch trong dòng nơtron nhiệt. Nhưng do tiết diện bắt nơtron nhiệt để chuyển thành ^{241}Pu lớn, nó không thể hiện khuynh hướng phân hạch dây chuyền. Các đồng vị có thời gian sống dài như ^{242}Pu ($t_{1/2} = 3,8.10^5$ năm), ^{244}Pu ($t_{1/2} = 7,6.10^7$ năm) có hoạt độ phóng xạ thấp, vì thế thường dùng để nghiên cứu các tính chất hoá học của plutoni ở nồng độ tương đối cao. Đồng vị ^{242}Pu được điều chế bằng sự bắt K*) của ^{242}Am.

Đồng vị ^{239}Pu có thể hình thành trong tự nhiên trong quặng urani do phản ứng của các

*) Hạt nhân bắt một electron thuộc lớp K, khi ấy điện tích hạt nhân giảm một đơn vị.

nơtron xuất hiện trong tự nhiên với urani 238. Các nơtron này xuất hiện do sự tự phân hạch của urani, hoặc do các hạt α mà urani 238 phát ra tác dụng với các hạt nhân khác có trong quặng urani. Các phép phân tích cho thấy rằng trong quặng urani plutoni có hàm lượng 0,4 đến 15.10^{-12} so với urani. Đó là hàm lượng vết trong tự nhiên của đồng vị sống dài ^{244}Pu.

12.2.2. Tính chất lý học của plutoni

Vẻ bề ngoài của plutoni khá giống urani và neptuni, nhưng có áp suất hơi bão hoà lớn hơn nhiều, ở 1540°C gấp 300 lần áp suất hơi bão hoà của urani. Vì thế plutoni có thể tách khỏi urani nóng chảy bằng cách chưng cất. Điểm sôi của plutoni là 3785°C. Nó có nhiều dạng thù hình với các tính chất lý học được ghi trong bảng 12.1.

Bảng 12.1. Các dạng thù hình của plutoni và một số tính chất lý học của chúng.

Dạng thù hình	Nhiệt độ bền, °C	Dạng tinh thể	Tham số mạng, Å			Khối lượng riêng, g/cm³
			a	b	c	
α	Đến 119	đơn tà	6,1835	4,8244	10,973	19,816(25°C
β	119-204	chưa biết	-	-	-	17,77(150°C
γ	204-311	trực thoi	3,1603	5,7624	10,141	17,19(210°C
δ	311-458	lập phương	4,6370	-	-	15,92(320°C
η	458-480	tứ diện	3,327	-	4,482	15,99(465°C
ε	480-638	lập phương	3,638	-	-	16,48(500°C

12.2.3. Cấu tạo điện tử và tính chất hoá học của plutoni

Cấu tạo các lớp electron bên ngoài của plutoni có thể biểu diễn bằng sơ đồ $5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$ hoặc có thể là $5f^5 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$. Với cấu hình electron như vậy, nó có thể tạo thành các hợp chất với các số oxi hoá từ +2 đến +7.

Giống như urani và neptuni, plutoni là một kim loại hoạt động hoá học, bị oxi hoá trong không khí dễ dàng hơn urani. Ở dạng bột mịn nó tự bốc cháy ở 300°C không cần khơi mào từ bên ngoài.

Plutoni phản ứng với halogen hoặc halogenua hydro tạo thành các halogenua của plutoni, với hydro tạo thành hydrua, với cacbon tạo thành cacbua, với nitơ ở 250°C tạo thành nitrua. Plutoni cũng phản ứng với amoniac tạo thành nitrua, khử CO_2 đến CO hoặc C và đồng thời tạo thành cacbua.

Plutoni tạo thành các hợp chất giữa các kim loại với nhiều kim loại như bạc, berili, thuỷ ngân, nhôm, indi, thiếc, chì, thori, đồng, ziriconi, bitmut, mangan, sắt coban, niken, osmi... Những hợp chất này giống với các hợp chất tương ứng của urani.

Plutoni phản ứng dễ dàng với axit clohyđric, axit photphoric 85%, axit cloroaxetic đậm đặc. Axit sunfuric loãng hoà tan plutoni chậm, còn axit sunfuric đặc và axit nitric thụ động hoá plutoni làm nó không bị hoà tan. Plutoni kim loại không phản ứng với kiềm.

12.2.4. Các hợp chất của plutoni

12.2.4.1. Các oxit của plutoni

Plutoni tạo thành các oxit PuO, Pu_2O_3, PuO_2 và một pha có thành phần thay đổi từ Pu_2O_3 đến Pu_4O_7.

Plutoni monooxit, PuO, không điều chế được ở dạng nguyên chất. Nó được tạo thành khi khử các florua của plutoni trong không khí bằng hơi bari ở 1250°C, hoặc hình thành ở dạng phim mỏng trên bề mặt, khi plutoni kim loại bị oxi hoá trong không khí. Lớp monooxit mỏng này có tác dụng bảo vệ không cho kim loại bị ăn mòn sâu hơn. Trong không khí ẩm lại hình thành màng PuO_2 không đặc khít trên bề mặt kim loại.

Plutoni đioxit hình thành khi nhiệt phân trong không khí bất kỳ hợp chất chứa oxi nào của plutoni, plutoni (IV) hyđroxit, plutoni (IV) hoặc plutoni (IV) nitrat, plutoni (IV) sunfat... Khi nhiệt phân đioxit trong chân không thu được Pu_2O_3 và cả pha có thành phần thay đổi từ Pu_2O_3 đến Pu_4O_7. Plutoni đioxit điều chế ở nhiệt độ thấp hoà tan dễ dàng trong axit sunfuric đặc và axit nitric. Khi được điều chế bằng cách nhiệt phân ở nhiệt độ cao nó trở nên trơ, khó hoà tan hơn. Để hoà tan loại oxit này cần sử dụng axit nitric đậm đặc với sự có mặt axit flohyđric, hoặc phải đun chảy với kiềm.

Các hợp chất hoá trị (VI) của plutoni kém bền hơn so với các hợp chất cùng hoá trị của urani. Ngày nay oxit hoá trị (VI) của plutoni vẫn chưa điều chế được.

Plutoni cũng kết tủa peroxit khi dung dịch muối plutoni tác dụng với dung dịch 10% hydroperoxit.

12.2.4.2. Các halogenua

Plutoni tạo thành các halogenua sau đây:

PuF_3, PuF_4 - PuF_6;

$PuCl_3$;

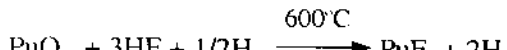
$PuBr_3$;

PuI_3.

Các halogenua của plutoni hoá trị cao ít bền hơn các hợp chất tương ứng của neptuni. Plutoni pentaflorua không điều chế được, còn tetraclorua không bền ngay ở nhiệt độ phòng.

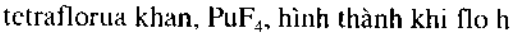
Các florua

Plutoni triflorua khan, PuF_3, tạo thành khi flo hoá plutoni đioxit bằng HF trong môi trường khử theo phương trình phản ứng:



$$PuO_2 + 3HF + 1/2H_2 \xrightarrow{600^oC} PuF_3 + 2H_2O$$

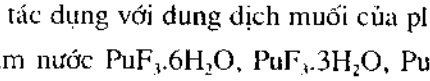
Plutoni tetraflorua khan, PuF_4, hình thành khi flo hoá trong môi trường oxi hoá:



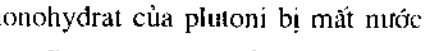
$$PuO_2 + 4HF + \xrightarrow{600^oC} PuF_4 + 2H_2O$$

Ở các nhiệt độ cho tới 150°C, phản ứng của PuO_2 với HF tạo ra $Pu(OH)F_2$ hoặc $Pu(OH)_2F$, rồi ở nhiệt độ cao hơn các hợp chất này chuyển hoá thành PuF_3 trong môi trường khử hoặc PuF_4 trong môi trường oxi hoá. PuF_3, PuF_4 và các hydrat của chúng đều khó tan trong nước.

Axit flohydric tác dụng với dung dịch muối của plutoni (III) hoặc plutoni (IV) tạo thành kết tủa các florua ngậm nước $PuF_3.6H_2O$, $PuF_3.3H_2O$, $PuF_3.H_2O$, $PuF_4.2,5H_2O$, $PuF_4.2H_2O$, và $PuF_4.H_2O$. Triflorua monohydrat của plutoni bị mất nước ở 200 - 300°C tạo thành muối khan, nhưng các hydrat của tetraflorua bị phân huỷ khi đun nóng, tạo thành triflorua:

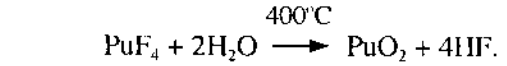


$$PuF_4.2H_2O \rightleftharpoons PuO_2 + 4HF$$



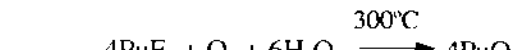
$$3PuF_4 + PuO_2 \rightleftharpoons 4PuF_3 + O_2.$$

PuF_4 bị thuỷ phân ở nhiệt độ cao trong hơi nước tạo thành PuO_2:



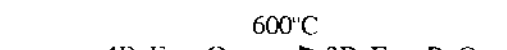
$$PuF_4 + 2H_2O \xrightarrow{400^oC} PuO_2 + 4HF.$$

PuF_3 cũng bị thuỷ phân ở nhiệt độ cao trong hơi nước, khi có mặt oxi tạo thành PuO_2:



$$4PuF_3 + O_2 + 6H_2O \xrightarrow{300^oC} 4PuO_2 + 12HF$$

Khi đốt nóng đến 600°C triflorua chuyển hoá thành tetraflorua:



$$4PuF_3 + O_2 \xrightarrow{600^oC} 3PuF_4 + PuO_2.$$

Plutoni hexaflorua, PuF_6, có điểm sôi 62,3°C và điểm ba 50,8°C, dễ bay hơi hơn UF_6, là hợp chất bền, tuy còn kém bền hơn NpF_6. Tại điểm nóng chảy, 50,75°C, áp suất hơi của nó 511 mmHg.

Plutoni hexaflorua được điều chế bằng phản ứng của flo với plutoni tetraflorua, triflorua hoặc đioxit ở 750°C, nhiệt độ cao hơn nhiệt độ cần thiết để điều chế UF_6. Để tránh sự phân huỷ nhiệt của UF_6, tạo thành sau phản ứng flo hoá, hợp chất này được tách khỏi khu vực phản ứng và làm lạnh để ngưng tụ. Khác với UF_6 và NpF_6, plutoni hexaflorua phân huỷ tạo ra PuF_4 và F_2 mà không qua một sản phẩm trung gian nào khác. Plutoni hexaflorua rắn bị phân huỷ do chính sự chiếu xạ α của nó để tạo thành các florua có số oxi hoá thấp hơn. Plutoni hexaflorua là một tác

nhân flo hoá mạnh hơn UF_6, ngay BrF_3 cũng bị nó chuyển hoá thành BrF_5.

Plutoni hexaflorua bị thuỷ phân tạo thành PuO_2F_2.

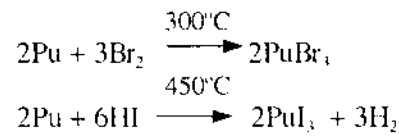
Các clorua

Các tác nhân clo hoá như CCl_4, PCl_5, $SnCl_2$ tác dụng với plutoni đioxit ở nhiệt độ cao (400 - 700°C) tạo thành $PuCl_3$ khan, một hợp chất dễ hoá hơi, bị thăng hoa ngay ở nhiệt độ phòng. Plutoni triclorua khan cũng tạo thành khi khí clorua hyđro phản ứng với plutoni (III) oxalat hoặc với plutoni (III) hyđrua ở 400°C, khi clo phản ứng với plutoni kim loại, hoặc khi làm bay hơi dung dịch plutoni triclorua rồi làm khô tiếp tục trong dòng khí HCl.

Plutoni triclorua bị thuỷ phân tạo thành PuOCl.

Khi kết tinh từ dung dịch (trong môi trường axit HCl), plutoni triclorua hyđrat hoá chứa 1, 3 hoặc 6 phân tử nước.

Plutoni tribromua và plutoni triiođua cũng điều chế bằng các phương pháp giống như plutoni triclorua:



$$2Pu + 3Br_2 \xrightarrow{300^\circ C} 2PuBr_3$$

$$2Pu + 6HI \xrightarrow{450^\circ C} 2PuI_3 + 3H_2$$

Phản ứng của hyđro iođua với plutoni đioxit hoặc với $Pu(OH)_3$ trong môi trường khử dẫn đến sự tạo thành PuOI.

Các hợp chất $PuCl_3$, $PuBr_3$ và PuI_3 đều dễ hoà tan trong nước.

Plutoni tetraclorua, tetrabromua và tetraiođua không điều chế được, vì chúng không bền ngay ở nhiệt độ phòng.

Một số muối halogenua kép cũng được nghiên cứu, chẳng hạn Cs_2PuCl_6.

12.2.4.3. Hợp chất với các phi kim khác

Các hyđrua

Plutoni phản ứng với hyđro ở 150 - 200°C tạo thành một hỗn hợp đồng thể của PuH_2 và PuH_3, mà thành phần tỷ lượng trung bình biểu diễn bằng công thức $PuH_{2,7}$. Sự biến thiên thành phần từ PuH_2 đến $PuH_{2,7}$ là liên tục. PuH_3 kém bền hơn PuH_2. Các hợp chất tương ứng của đơteri thì không bền. Plutoni hyđrua, $PuH_{2,7}$, bền trong không khí, tác dụng chậm với nước và axit, bị biến đổi thành nitrua dưới tác dụng của nitơ ở 230°C, thành cacbua khi nung nóng đến 800°C trong CO_2, phản ứng với các halogen tạo thành các halogenua hoá trị thấp.

Các cacbua

Plutoni tạo ra hai cacbua có công thức: PuC và Pu_2C_3.

Các silicua

Phản ứng ở nhiệt độ cao của plutoni triflorua với silic đơn chất tạo ra hàng loạt hợp chất silicua: PuSi, $PuSi_2$, Pu_2Si_3. Plutoni đisilicua, $PuSi_2$, cũng được điều chế bằng phản ứng của plutoni triclorua với silixua canxi ở 1550°C.

Các nitrua, photphua và asenua

Khi đun nóng, nitơ phản ứng chậm với plutoni kim loại, nhanh hơn với plutoni cacbua tạo thành nitrua có công thức PuN. Hợp chất này cũng thu được khi amoniac tác dụng với plutoni kim loại ở 800°C, với plutoni hydrua hoặc plutoni triclorua ở 600 và 905°C. Plutoni nitrua hoà tan dễ dàng trong axit clohydric và sunfuric tạo thành muối của plutoni (III) và muối amoni, bị thuỷ phân trong nước nóng và cả do tác dụng của không khí ẩm nóng.

Người ta cũng điều chế được plutoni photphua, PuP, và plutoni asenua, PuAs.

Các sunfua

Các sunfua của plutoni không điều chế được bằng cách kết tủa trong dung dịch với hydro sunfua. Phản ứng của khí H_2S với plutoni đioxit, tuỳ theo nhiệt độ, có thể tạo thành Pu_2S_3 hoặc một pha đồng thể có thành phần thay đổi từ Pu_2S_3 đến Pu_3S_4. Ở 1340°C phản ứng tạo thành Pu_2S_3. Hợp chất này cũng hình thành khi plutoni triclorua phản ứng với H_2S ở 900°C.

Khi khử plutoni triclorua bằng hơi bari trong nồi bari sunfua có thể thu được PuS.

12.2.5. Plutoni trong dung dung dịch

Trong các dung dịch nước, plutoni tồn tại ở dạng các ion sau đây: Pu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^+, PuO_2^{2+}, PuO_5^{3-}, tương ứng với các số oxi hoá +3, +4, +5, +6 và +7. Hiện tượng lạ thường cho đến nay chưa từng được biết đến trong hoá học là, ngoại trừ ion PuO_5^{3-}, tất cả các ion khác đều đồng thời tồn tại cân bằng với nhau trong dung dịch. Giống như các ion của urani, các ion của plutoni bị thủy phân trong dung dịch và tạo phức.

12.2.5.1. Ion plutoni (III)

Ion Pu^{3+}thu được khi hoà tan plutoni triclorua trong nước, khi khử plutoni (IV) trong dung dịch với hydroquinon, HI, hydrazin, hoặc khử Pu (VI) ở 90 - 95°C trong dung dịch 5 - 7% HNO_3 bằng SO_2, hydroxylamin, kẽm kim loại, Sn^{2+}, Ti^{3+}, V^{3+}.

Dung dịch của Pu^{3+} bị oxi hoá chậm bởi oxi ngay ở các nhiệt độ cao, nhưng nhanh hơn trong môi trường axit. Sự oxi hoá Pu^{3+} thành Pu^{4+} có thể tiến hành với H_2O_2 ở pH = 5, với BrO_3^-

trong môi trường axit, với MnO_4^- ở nhiệt độ phòng, với Ce^{4+} hoặc $Cr_2O_7^{2-}$ trong môi trường axit clohydric.

Khi tác nhân oxi hoá là clo trong môi trường HCl 0,5N, hoặc Ce^{4+} hay $Cr_2O_7^{2-}$ trong môi trường axit percloric, Pu^{3+} bị oxi hoá thành plutoni hoá trị (VI). Dưới tác dụng bức xạ của chính mình, plutoni hoá trị (III) bị oxi hoá một cách đáng kể thành hoá trị (IV).

Pu^{3+} có khả năng thuỷ phân mạnh hơn Np^{3+} và U^{3+}:

$$Pu^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)^{2+} + H_3O^+$$

Tương ứng với bán kính của các ion, hằng số thuỷ phân của Pu^{3+}, theo phản ứng trên, nằm giữa các giá trị tương ứng của Ce^{3+} và Pr^{3+}. Phản ứng của các kiềm với dung dịch Pu^{3+} làm kết tủa bazơ $Pu(OH)_3.xH_2O$.

Phản ứng của dung dịch Pu^{3+} với các tác nhân chứa các anion tương ứng cho kết tủa các muối ít tan: $Pu(IO_3)_3$, $PuPO_4.0,5H_2O$, $Pu_2(C_2O_4)_3.9H_2O$, $Pu[Fe(CN)_6].9H_2O$.

Plutoni sunfat, $Pu_2(SO_4)_3.7H_2O$, và các muối sunfat kép có công thức chung $Me^IPu(SO_4)_2.xH_2O$ (n = 5 khi Me^I là kali, n = 4 đối với liti, natri, cesi, rubidi và amoni) hoặc $Me^I_5Pu(SO_4)_4$ (Me^I là kali hoặc tali) đều tan một phần trong nước. Axit flohydric làm kết tủa từ dung dịch Pu^{3+} muối florua ngậm nước, còn khi có mặt muối của kim loại kiềm lại tạo thành các muối kép tan một ít (chẳng hạn $NaPuF_4$).

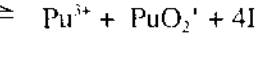
12.2.5.2. Ion plutoni (IV)

Ion Pu^{4+} bền trong dung dịch và trong không khí nhưng luôn nằm trong cân bằng của phản ứng chuyển hoá thành Pu^{3+} và PuO_2^{2+}:

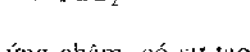
$$3Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4H^+$$

Tốc độ và hằng số cân bằng của phản ứng này đều tăng mạnh khi tăng nhiệt độ.

Trong dung dịch axit clohydric và axit percloric, tốc độ phản ứng tự oxi hoá khử của Pu^{4+} tỷ lệ thuận với luỹ thừa bậc 2 của nồng độ Pu^{4+} ($[Pu^{4+}]^2$) và tỷ lệ nghịch với $[H^+]^3$. Trong dung dịch axit clohydric phản ứng diễn ra theo các sơ đồ sau đây:



$$Pu^{4+} + Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pu^{3+} + PuO_2^{+} + 4H^+ \quad \text{(chậm)}$$



$$Pu^{4+} + PuO_2^{+} \rightleftharpoons Pu^{3+} + PuO_2^{2+} \quad \text{(nhanh)}$$

Trong phản ứng thứ nhất, phản ứng chậm, có sự tạo thành liên kết kim loại - oxi, còn trong phản ứng thứ hai, phản ứng nhanh, chỉ có sự trao đổi electron.

Trong axit percloric phản ứng tự oxi hoá - khử có thể diễn ra theo sơ đồ sau:

$$Pu^{4+} + H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)^{3+} + H^+$$

$$Pu(OH)^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)_2^{2+} + H^+$$

Tiếp theo là phản ứng chậm quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình:

$$Pu(OH)^{3+} + Pu(OH)_2^{2+} \rightleftharpoons Pu^{3+} + PuO_2^+ + H^+ + H_2O$$

Cuối cùng:

$$Pu^{4+} + PuO_2^+ \rightleftharpoons Pu^{3+} + PuO_2^{2+}$$

Trong dung dịch axit clohydric và axit percloric có nồng độ lớn hơn 1M không hình thành plutoni (V).

Ion Pu^{4+} có thể điều chế bằng cách oxi hoá Pu^{3+}, hoặc khử plutoni ở các trạng thái hoá trị cao với hydroxylamin, axit nitơrơ, thuỷ ngân (I), sắt (II), SO_2 trong HNO_3 5%, hoặc với các axit iothydric, foocmic và oxalic.

Ion Pu^{4+} thuỷ phân mạnh, mạnh hơn nhiều so với Pu^{3+}, vì bán kính nhỏ hơn và điện tích lớn hơn, nhưng yếu hơn Zr^{4+}, Hf^{4+} và xấp xỉ Ce^{4+}. Khả năng thuỷ phân ion hoá trị (IV) của một số nguyên tố phóng xạ quen thuộc thay đổi theo thứ tự sau đây:

$$Pu^{4+} > Np^{4+} > U^{4+} > Th^{4+}$$

Trong các dung dịch có pH > 1, sự thuỷ phân diễn ra theo phương trình sau:

$$Pu^{4+} + H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)^{3+} + H^+$$

Trong nước nặng bền thuỷ phân hơn trong nước thường. Sự thuỷ phân của Pu^{4+} không dừng lại ở $Pu(OH)^{3+}$, mà còn tiếp diễn với sự tạo thành các tiểu phân keo có kích thước lớn và cuối cùng dẫn đến sự tạo thành kết tủa $Pu(OH)_4$. Sự kết tuả hydroxit diễn ra ngay ở pH = 2. Các trạng thái chuyển tiếp giữa $Pu(OH)_3^+$ và $Pu(OH)_4$ chứa các polyme có các cầu nối oxi và hydroxyl, nhưng khác với thori, các phản ứng trong trường hợp plutoni là không thuận nghịch. Các polyme tạo thành keo và bị hấp phụ mạnh trên thuỷ tinh, silic đioxit và giấy. Quá trình phân giải polyme thành monome trong axit diễn ra với tốc độ chậm tạo thành ion Pu^{4+} bị hydrat hoá .

Trong môi trường axit, ion Pu^{4+} tác dụng với các tác nhân tương ứng tạo thành kết tủa của các muối có độ tan nhỏ sau đây: $Pu(IO_3)_4$, $Pu(C_2O_4)_2.6H_2O$, $BiPuH(C_2O_4)_4.9H_2O$, $Pu(HPO_4)_2.xH_2O$, và $PuF_4.nH_2O$. Hydroxit của plutoni (IV) là một bazơ, kết tủa khi Pu^{4+} tác dụng với kiềm ở dạng $Pu(OH)_4.xH_2O$. Hydroperoxit tác dụng với Pu^{4+} trong môi trường axit tạo thành kết tủa plutoni peroxit, $PuO_4.xH_2O$.

$Pu(SO_4)_2.4H_2O$, $Pu(NO_3)_4.8H_2O$ và $Pu(NO_3)_4.12H_2O$ là những muối dễ tan của plutoni (IV). Ion Pu^{4+} còn tạo thành một số muối sunfat kép ít bền có công thức chung $Me^I_4Pu(SO_4)_4.nH_2O$ (Me^I = K, Rb, NH_4; n = 1,2), hoặc $K_6Pu(SO_4)_5.(2\text{-}4)H_2O$. Những muối kép

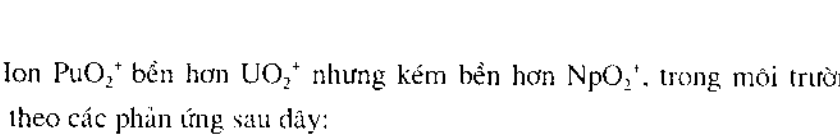
này chỉ tồn tại khi có mặt dư thừa muối của kim loại kiềm tương ứng. Trong các dung dịch đặc của muối nitrat kim loại kiềm, Pu^{4+} cũng tạo thành các muối nitrat kép có công thức chung $Me^{I}_2Pu(NO_3)_6$, mà khi nồng độ axit nitric lên tới 3M chuyển thành dạng $H_2Pu(NO_3)_6$.

12.2.5.3. Ion plutoni (V)

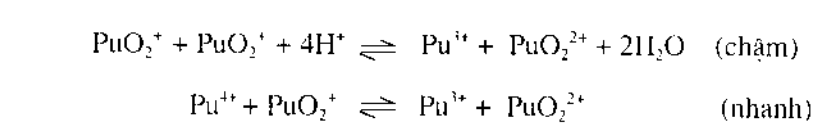
Ion plutoni (V), PuO_2^+, thường gọi là ion plutonoyl, có thể thu được trong dung dịch khi khử plutoni (VI) bằng natri iodua hoặc SO_2 ở pH = 2, hoặc bằng phương pháp điện hoá. Dung dịch natri nitrit trong môi trường 20% uranyl nitrat và HNO_3 0,2M cũng khử được plutoni (VI) về PuO_2^+.

Sự khử PuO_2^+ thành Pu^{4+} được tiến hành với hydroxylamin hydroclorua hoặc bằng axit nitơrơ.

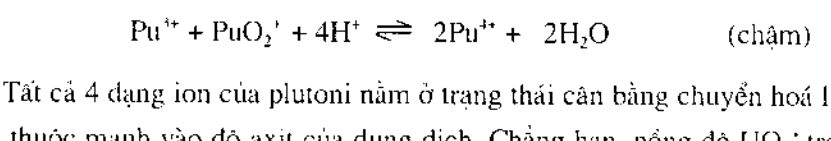
Ion PuO_2^+ bền hơn UO_2^+ nhưng kém bền hơn NpO_2^+, trong môi trường axit nhẹ nó tự biến đổi theo các phản ứng sau đây:



$$PuO_2^+ + PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons Pu^{4+} + PuO_2^{2+} + 2H_2O \quad \text{(chậm)}$$



$$Pu^{4+} + PuO_2^+ \rightleftharpoons Pu^{3+} + PuO_2^{2+} \quad \text{(nhanh)}$$



$$Pu^{3+} + PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons 2Pu^{4+} + 2H_2O \quad \text{(chậm)}$$

Tất cả 4 dạng ion của plutoni nằm ở trạng thái cân bằng chuyển hoá lẫn nhau. Cân bằng này phụ thuộc mạnh vào độ axit của dung dịch. Chẳng hạn, nồng độ UO_2^+ trong dung dịch axit $HClO_4$ 1M là 5%, nhưng trong dung dịch axit $HClO_4$ 0,01M lên tới 60%. Tốc độ của các phản ứng tự biến đổi nói trên trong dung dịch axit clohyđric và axit nitric là chậm, nhưng được gia tốc đáng kể bởi các axit phức.

Ion PuO_2^+ tạo ra một số muối kép không tan: $KPuO_2CO_3$ (kali plutonoyl cacbonat) và $NH_4PuO_2CO_3$ (amoni plutonoyl cacbonat).

Ion PuO_2^+ bị thuỷ phân nhẹ, ở pH = 3,6 hydroxit lưỡng tính $PuO_2(OH)_2$ kết tủa. Khi tác dụng với kiềm hoặc amoni, dạng axit của hydroxit này tạo thành muối có công thức chung $Me^{I}_2Pu_2O_6$ (plutonit), ở đó Me = NH_4, Na.

12.2.5.4. Ion plutoni (VI)

Ion plutoni (VI), PuO_2^{2+}, thường gọi là ion plutonyl, có thể thu được bằng cách oxi hoá mãnh liệt plutoni ở các trạng thái hoá trị thấp hơn với các tác nhân axit nitric nóng, dung dịch kali đicromat hoặc permanganat nóng, axit percloric đặc nóng, amoni persunfat, Ce^{4+}, H_5IO_6, $NaBiO_3$ và các chất oxi hoá mạnh khác.

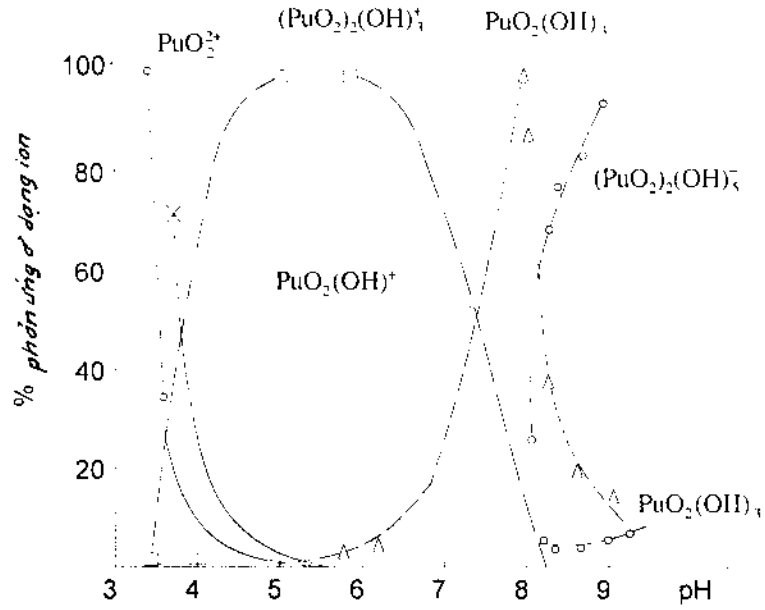
Ion plutoni (VI) bền trong dung dịch nước, nhưng cũng tham gia các chuyển hoá cân bằng sang các dạng ion khác như đã mô tả ở trên.

Trong dung dịch axit percloric, plutoni (VI) tự khử do tác động các bức xạ của chính mình.

Ở pH = 5 sự thuỷ phân ion plutonyl bắt đầu và tới pH = 6,9 sẽ hình thành plutonyl hydroxit lưỡng tính, $PuO_2(OH)_2$. Khi thay đổi pH, trong dung dịch hình thành nhiều dạng ion thuỷ phân và ion phức có thành phần và nồng độ khác nhau được mô tả trên hình 12.1. Vì plutonyl hydroxit lưỡng tính nó phản ứng với các axit tạo thành các muối plutonyl, với kiềm tạo thành các muối plutonat và polyplutonat.

Plutonyl nitrat ($PuO_2(NO_3)_2$), plutonyl clorua, (PuO_2Cl_2), plutonyl perclorat ($PuO_2(ClO_4)_2$) là các muối tan tốt trong nước. Plutonyl florua (PuO_2F_2), natri plutonyl axetat ($NaPuO_2(CH_3CO_2)_2$), plutonyl iodat ($PuO_2(IO_3)_2$) là các muối khó tan. Các muối nói trên có thể điều chế bằng phản ứng của các tác nhân thích hợp với dung dịch chứa ion plutonyl.

Phản ứng của kiềm hoặc amoni với dung dịch plutoni (VI) tạo thành các muối plutonat và polyplutonat: $Na_2Pu_2O_7$, $(NH_4)_2Pu_2O_7$, $BaPu_4O_8$.



Hình 12.1. Sự biến thiên hàm lượng các dạng ion của plutoni khi pH thay đổi.

12.2.5.5. Ion plutoni (VII)

Ion plutoni (VII), PuO_5^{3-}, tạo thành khi cho dung dịch kiềm của ion plutoni (VI) tác dụng với các tác nhân oxi hoá rất mạnh như ozon, kali persunfat, bromat, clorat...). Ion này ít bền ngay cả trong môi trường kiềm và bị khử bởi nước tạo thành plutoni (VI). PuO_5^{3-} có thể kết tủa từ dung dịch dưới dạng các muối $Ba_2(PuO_5)_2.nH_2O$ và $Sr_2(PuO_5)_2.nH_2O$. Khác với neptuni (VII), người ta không thấy các dạng hydrat của ion PuO_5^{3-}.

Bảng 12.2. Các phản ứng oxi hoá - khử quan trọng của plutoni.

Phản ứng oxi hoá - khử	Tác nhân	Thành phần dung dịch	Nhiệt độ, °C	Đặc điểm động học
Pu (III)→Pu (IV)	BrO_3^-	Axit loãng	phòng	rất nhanh
$\varphi^0_{Pu(IV)/Pu(III)}$ = - 9818 V	Ce^{4+}	1,5M HCl	phòng	rất nhanh
	Cl_2	0,5M HCl	phòng	chậm
	$Cr_2O_7^{2-}$	Axit loãng	phòng	rất nhanh
	IO_3^-	Axit loãng	phòng	rất nhanh
	MnO_4^-	Axit loãng	phòng	rất nhanh
	O_2	0,5M HCl	97	chậm
Pu (IV)→Pu (III)	Hydroquinon	HNO_3 loãng	phòng	nhanh
	H_2, Pt	0,5-4M HCl	phòng	nhanh
	I^-	0,4M HCl	phòng	rất nhanh
	NH_4OH	0,5M HNO_3	phòng	nhanh
	Zn	0,5M HCl	phòng	nhanh
	SO_2	0,5M HNO_3	phòng	rất nhanh
Pu (IV)→Pu (VI)	$NaBiO_3$	5M HNO_3	phòng	nhanh
	BrO_3^-	1M HNO_3	85	nhanh
	Ce^{4+}	0,5M HNO_3	phòng	nhanh
	HClO	pH=4,5-8,2	80	nhanh
	H_5IO_6	0,22M HNO_3	phòng	nhanh
	MnO_4^-	1M HNO_3	25	chậm
	O_3	Có xúc tác	0	chậm
	Ag^{2+}	1,1M HNO_3	25	nhanh
	$Cr_2O_7^{2-}$	0,05M $HClO_4$	25	nhanh
Pu (V)→Pu (IV)	HNO_2	-	phòng	chậm
	NH_4OH	0,5M HCl	phòng	chậm
Pu (VI)→Pu (V)	I^-	pH=2	25	tức thời
	SO_2	pH=2	25	nhanh
	HCOOH	HNO_3	Đốt nóng	chậm
	$C_2O_4^{2-}$	0,02M $H_2C_2O_4$	75	chậm
	I-	3M HNO_3	-	nhanh
	Fe^{2+}	HCl	phòng	nhanh

12.2.5.6. Tóm tắt về các phản ứng oxi hoá - khử của các ion plutoni

Đặc điểm nổi bật trong các biến đổi oxi hoá - khử của các ion plutoni là các giá trị thế oxi hoá - khử rất gần nhau của quá trình chuyển hoá từ một dạng ion này sang dạng khác. Vì thế, sự chuyển hoá qua lại giữa các dạng ion khác nhau của plutoni là khá dễ dàng. Đó là nguyên nhân của sự đồng tồn tại cân bằng bốn trạng thái oxi hoá khác nhau của plutoni trong dung dịch.

Các phản ứng oxi hoá - khử quan trọng của plutoni được tóm tắt trong bảng 12.2.

Cần nói thêm rằng tài liệu về các phản ứng oxi hoá - khử của plutoni không luôn luôn nhất quán, trong nhiều trường hợp còn trái ngược nhau. Những bất đồng ấy thường được giải thích bằng tính phức tạp của các quá trình tự oxi hoá - khử và sự đồng tồn tại cân bằng của tất cả các dạng ion trong dung dịch.

12.2.6. Sự tạo phức của plutoni

12.2.6.1. Phức của Pu^{3+}

Ion Pu^{3+} có khả năng tạo phức vì bán kính nhỏ và điện tích lớn của nó, nhưng khuynh hướng tạo phức của nó không nổi bật bằng Pu^{4+} và PuO_2^{2+}. Sự tạo phức của Pu^{3+} với Cl^- chỉ xảy ra trong dung dịch HCl đặc, và cũng chỉ dẫn đến sự hình thành ion phức $PuCl^{2+}$. Khả năng tạo phức của các anion giảm dần theo thứ tự sau: $CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > ClO^{4-}$, tức là giảm đi khi tính axit tăng lên, tăng lên khi điện tích anion tăng. Hằng số cân bằng một số phản ứng tạo phức quan trọng của Pu^{3+} được ghi trong bảng 12.3.

Bảng 12.3. Hằng số cân bằng một số phản ứng tạo phức của Pu^{3+}

Phản ứng tạo phức	*K*	Phản ứng tạo phức	*K*
$Pu^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons PuCl^{2+}$	1,1	$Pu^{3+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Pu(C_2O_4)_2^-$	$2,0.10^9$
$Pu^{3+} + NO_3 \rightleftharpoons PuNO_3^{2+}$	5,9	$Pu^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Pu(C_2O_4)_3^{3-}$	$4,5.10^{10}$
$Pu^{3+} + 2NO_3^- \rightleftharpoons Pu(NO_3)_2^+$	14,3	$Pu^{3+} + 4C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Pu(C_2O_4)_4^{5-}$	$4,2.10^{11}$
$Pu^{3+} + 3NO_3^- \rightleftharpoons Pu(NO_3)_3$	14,4	$Pu^{3+} + 4HC_2O_4^- \rightleftharpoons Pu(HC_2O_4)_4^-$	$6,3.10^{12}$
$Pu^{3+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PuSO_4^+$	10		
$Pu^{3+} + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons Pu(SO_4)_2^-$	50	$Pu^{3+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons PuEDTA^-$	$1,0.10^{21}$

12.2.6.2. Phức của Pu^{4+}

Ion Pu^{4+} tạo phức rất mạnh. Trong các dung dịch chứa ion florua, sunfua và cacbonat, dung dịch axit photphoric, các dung dịch HCl và HNO_3 có nồng độ từ 6M trở lên, nó tồn tại chủ yếu dưới dạng các ion phức tích điện âm kiểu $Pu(NO_3)_5^-$, $Pu(NO_3)_6^{2-}$. Trong dung dịch axit nitric có nồng độ thấp hơn 4,6M, phức nitrat của Pu^{4+} có công thức $Pu(NO_3)^{3+}$.

Ngay ở dung dịch axit sunfuric loãng Pu^{4+} đã tồn tại dưới dạng $PuSO_4^{2+}$, còn ở các nồng độ axit cao hơn nó chuyển thành $Pu(SO_4)_2^-$. Các phức sunfat của Pu^{4+} có công thức chung $[Pu(SO_4)_n.H_2O_{8-n}]^{(4-2n)}$.

Các anion oxalat và octophotphat tạo thành phức có thành phần chung $Pu(C_2O_4)_n^{4-2n}$ và $Pu(HPO_4)_n^{4-2n}$, trong đó n = 1, 2, 3, 4, 5.

Khả năng tạo phức của các anion hoá trị I và hoá trị II với Pu^{4+} giảm dần theo thứ tự sau đây: $F^- > NO_3^- > ClO_4^-$ và $CO_3^{2-} > SO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-}$.

Người ta cũng thu được cả những ion phức peroxit, có thành phần biểu diễn bởi một trong các công thức sau đây:

$[Pu\text{-}O\text{-}O\text{-}Pu(OH)]^{5+}$ hoặc $[HOPu\text{-}O\text{-}O\text{-}PuOH]^{4+}$.

Pu^{4+} cũng tạo phức với nhiều phối tử hữu cơ như axetylaxeton, trifloroaxetylaxeton, cupheron, 8-hydroxyquinolin (oxin), α-nitroso-β-naphton, TTA, TBP, complexon III, asenazo, các axit xitric, axetic, oxalic, lactic, phenylasonic, metylbenzoic, antranilic và sucxinic ...

Hằng số cân bằng của các phản ứng tạo phức quan trọng của Pu^{4+} được thống kê trong bảng 12.4.

Bảng 12.4. Hằng số cân bằng của các phản ứng tạo phức quan trọng của Pu^{4+}

Phản ứng tạo phức	**Hằng số cân bằng *K***
$Pu^{4+} + Cl^- \rightleftharpoons PuCl^{3+}$	1,38
$Pu^{4+} + NO_3^- \rightleftharpoons Pu(NO_3)^{3+}$	4,7
$Pu(NO_3)^{3+} + NO_3^- \rightleftharpoons Pu(NO_3)_2^{2+}$	0,96
$Pu(NO_3)_2^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons Pu(NO_3)_3^+$	0,33
$Pu^{4+} + HF \rightleftharpoons PuF^{3+} + H^+$	$1,7.10^4$
$Pu^{4+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PuSO_4^{2+}$	$4,6.10^3$
$Pu^{4+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons Pu(CO_3)^{2+}$	$9,1.10^{46}$
$Pu^{4+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Pu(C_2O_4)^{2+}$	$3,6.10^8$
$Pu^{4+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Pu(C_2O_4)_2$	$8,3.10^{16}$
$Pu^{4+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Pu(C_2O_4)_3^{2-}$	$2,5.10^{23}$
$Pu^{4+} + 4C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Pu(C_2O_4)_4^{4-}$	3.10^{27}
$Pu^{4+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons PuEDTA$	$1,58.10^{24}$
$Pu^{4+} + AcAc^- \rightleftharpoons Pu(AcAc)^{3+}$	$3,16.10^{10}$
$Pu(AcAc)^{3+} + AcAc^- \rightleftharpoons Pu(AcAc)_2^{2+}$	$1,58.10^9$
$Pu(AcAc)_2^{2+} + AcAc^- \rightleftharpoons Pu(AcAc)_3^+$	$2,51.10^8$
$Pu(AcAc)_3^+ + AcAc^- \rightleftharpoons Pu(AcAc)_4$	1.10^6

*AcAc ký hiệu axetylaxeton.

12.2.6.3. Phức của PuO_2^+ và PuO_2^{2+}

Ion plutonoyl, PuO_2^+, ít khả năng tạo phức hơn các ion khác của plutoni. Tuy thế nó cũng tạo thành phức chất với EDTA, với một vài anion gốc axit như oxalat và cacbonat.

Ion plutonyl, PuO_2^{2+}, tạo thành phức $K_4[PuO_2(CO_3)_3]$ trong môi trường cacbonat, các phức $Me^I[PuO_2F_3]$, $Me^I_2[PuO_2F_4]$ và $Me^I_2[(PuO_2)_3F_8]$. Nó cũng tạo phức với 8-hydroxyquinolin, dietyldithiocacbamat và axit tactaric.

Hằng số cân bằng các phản ứng tạo phức của PuO_2^+ và PuO_2^{2+} được thống kê trong bảng 12.5.

Bảng 12.5. Hằng số cân bằng các phản ứng tạo phức của PuO_2^+ và PuO_2^{2+}

Phản ứng tạo phức	K
$PuO_2^+ + Cl^- \rightleftharpoons PuO_2Cl$	0,67
$PuO_2^+ + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons PuO_2(C_2O_4)^-$	$3,3.10^4$
$PuO_2^+ + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons PuO_2(C_2O_4)_2^{3-}$	$2,4.10^7$
$PuO_2^+ + EDTA^{4-} \rightleftharpoons PuO_2(EDTA)^{3-}$	$1,5.10^{10}$
$PuO_2^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons PuO_2(NO_3)^+$	72
$PuO_2(NO_3)^+ + NO_3^- \rightleftharpoons PuO_2(NO_3)_2$	36
$PuO_2^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons PuO_2Cl^+$	1,25
$PuO_2^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons PuO_2Cl_2$	0,35
$PuO_2^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons PuO_2(EDTA)^{2-}$	$1,75.10^{16}$
$PuO_2^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons PuO_2(C_2O_4)$	$4,3.10^6$
$PuO_2^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons PuO_2(C_2O_4)_2^{2-}$	3.10^{11}
$PuO_2^{2+} + CH_3COO^- \rightleftharpoons PuO_2(CH_3COO)^+$	$1,9.10^3$
$PuO_2^{2+} + 2CH_3COO^- \rightleftharpoons PuO_2(CH_3COO)_2$	2.10^6
$PuO_2^{2+} + 3CH_3COO^- \rightleftharpoons PuO_2(CH_3COO)_3^-$	$2,3.10^7$
$PuO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} \rightleftharpoons PuO_2(CO_3)_2^{2-}$	1.10^{15}

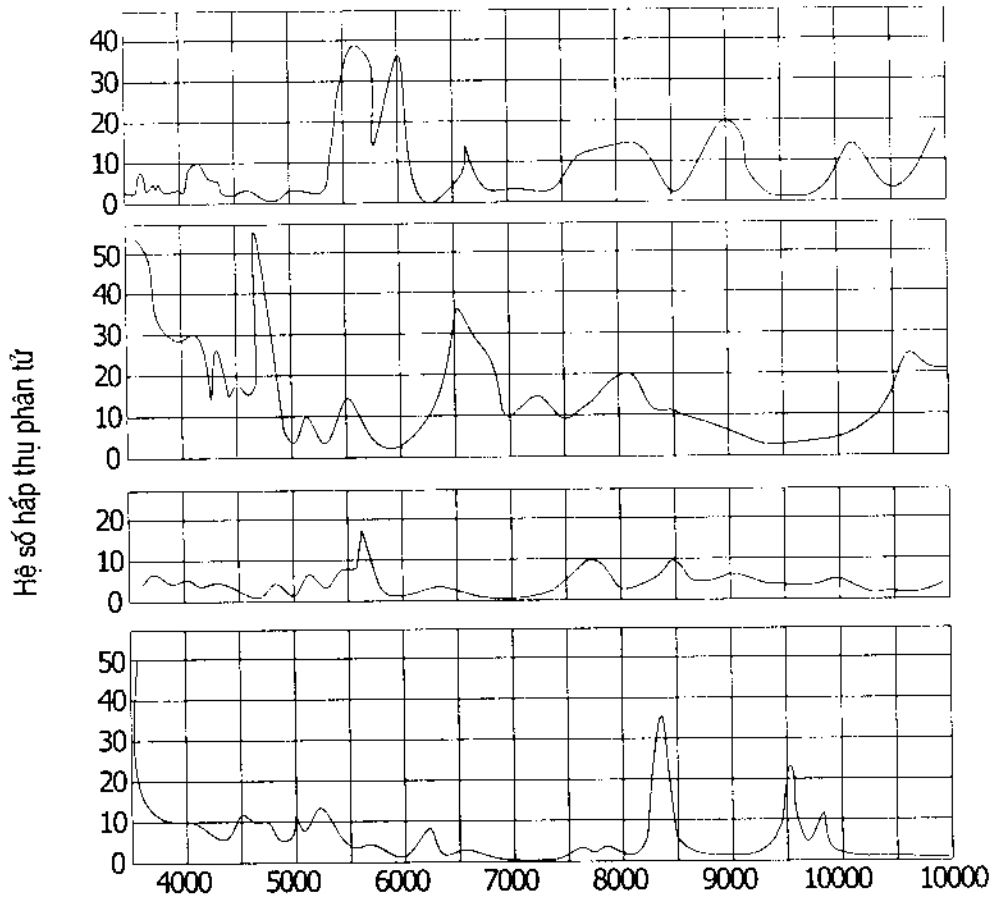
12.2.7. Điều chế plutoni

Đồng vị ^{239}Pu hình thành trong lò phản ứng hạt nhân dùng nhiên liệu urani, cùng với neptuni và một lượng lớn các sản phẩm phân hạch của urani như các đồng vị của các nguyên tố ruteni, ziriconi, niobi, stronti, ytri, cesi, bari, krypton, và các lantanit. Mục tiêu căn bản của xử lý nhiên liệu đã cháy của lò phản ứng hạt nhân là tách plutoni, thu hồi urani dùng để tái chế nhiên liệu và tập trung các sản phẩm phân hạch, thường là các đồng vị dài ngày, có hoạt độ phóng xạ cao, để chôn thải vĩnh viễn. Sự tách plutoni khỏi urani dựa trên nguyên tắc oxi hoá urani lên hoá

trị (VI) và khử plutoni về các bậc oxi hoá thấp hơn để tiến hành phân chia chúng. Còn plutoni lại tách khỏi các sản phẩm phân hạch sau khi oxi hoá lên hoá trị (VI). Các phương pháp tách plutoni sẽ được trình bày chi tiết trong chương 13, mục xử lý nhiên liệu hạt nhân đã cháy.

12.2.8. Xác định plutoni

Để định lượng plutoni có thể sử dụng các phương pháp đo phóng xạ, chuẩn độ, điện hoá và trắc quang. Trên cơ sở phổ hấp thụ đặc trưng của từng dạng ion plutoni (hình 12.2.), phương pháp trắc quang cho phép xác định ion plutoni trong dung dịch ở các trạng thái hoá trị khác nhau.



Hình 12.2. Phổ hấp thụ của các ion plutoni hydrat hoá.

12.2.9. Ứng dụng của plutoni

Đồng vị ^{239}Pu được dùng làm nhiên liệu trong lò phản ứng hạt nhân, để chế tạo bom nguyên tử và bom nhiệt hạch.

CHƯƠNG 13

CÁC TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC ACTINIT

13.1. ĐẠI CƯƠNG VỀ CÁC ACTINIT

Nhóm các nguyên tố thuộc chu kỳ 7 của bảng hệ thống tuần hoàn, có số thứ tự từ 89 (actini) đến 103 (lorenxi), được gọi là các nguyên tố actinit, giống như cách gọi các lantanit ở chu kỳ 6. Cấu hình electron của các nguyên tử actinit ở trạng thái khí, được xác định bằng thực nghiệm hoặc dự đoán dựa vào quy luật biến thiên tính chất rút ra từ sự so sánh với các lantanit, được trình bày trong bảng 13.1.

Bảng 13.1. Cấu hình electron của các nguyên tử actinit và lantanit ở trạng thái khí

Các actinit			Các lantanit		
Nguyên tố	Số thứ tự	Cấu hình electron*	Nguyên tố	Số thứ tự	Cấu hình electron**
Ac	89	$6d^17s^2$	La	57	$5d^16s^2$
Th	90	$6d^27s^2$	Ce	58	$4f^15d^16s^2$
Pa	91	$5f^26d^17s^2$	Pr	59	$4f^36s^2$
U	92	$5f^36d^17s^2$	Nd	60	$4f^46s^2$
Np	93	$5f^46d^17s^2$	Pm	61	$4f^56s^2$
Pu	94	$5f^56d^17s^2$	Sm	62	$4f^66s^2$
Am	95	$5f^66d^17s^2$	Eu	63	$4f^76s^2$
Cm	96	$5f^76d^17s^2$	Gd	64	$4f^75d^16s^2$
Bk	97	$5f^86d^17s^2$ hoặc $5f^97s^2$	Tb	65	$4f^96s^2$
Cf	98	$5f^{10}7s^2$	Dy	66	$4f^{10}6s^2$
Es	99	$5f^{11}7s^2$	Ho	67	$4f^{11}6s^2$
Fm	100	$5f^{12}7s^2$	Er	68	$4f^{12}6s^2$
Md	101	$5f^{13}7s^2$	Tm	69	$4f^{13}6s^2$
No	102	$5f^{14}7s^2$	Yb	70	$4f^{14}6s^2$
Lr	103	$5f^{14}6d^17s^2$	Lu	71	$4f^{14}5d^16s^2$

* Thêm vào cấu hình electron của radon (nguyên tố có số thứ tự 86)
** Thêm vào cấu hình electron của xenon (nguyên tố có số thứ tự 54).

Nhìn vào bảng 13.1 có thể thấy rằng, trong dãy actinit số electron của lớp *5f* tăng dần lên. Giữa mức *5f* và *6d* chênh lệch năng lượng nhỏ hơn giữa mức *4f* và *5d*. Ngoài ra, so với lớp

4*f*, các electron 5*f* bị che chắn mạnh hơn bởi các electron lớp bên trong. Đó là nguyên nhân của hiện tượng electron lớp 5*f* của actinit tham gia vào liên kết hoá học nhiều hơn các electron 4*f* của lantanit. Năng lượng chuyển electron giữa các trạng thái 5*f* và 6*d* ở một số actinit như thori, protactini, và phần nào ở urani và neptuni, nằm giữa năng lượng của các liên kết hoá học, vì thế cấu hình electron của các nguyên tố này có thể thay đổi khi đi từ một hợp chất hoá học này sang một hợp chất khác, từ trạng thái hoá trị này sang trạng thái hoá trị khác.

13.2. SỐ OXI HOÁ CỦA CÁC ACTINIT

Trạng thái hoá trị chủ yếu của các lantanit là +3. Do liên kết yếu của các electron 5*f*, các actinit biểu lộ nhiều trạng thái oxi hoá (bảng 13.2.). Số oxi hoá +3 không còn đặc trưng cho thori và protactini, kém bền ở urani và neptuni và chuyển sang trạng thái oxi hoá +4 ở plutoni. Bắt đầu từ amerixi trạng thái hoá trị +3 trở thành bền nhất. Trong dãy actinit, số oxi hoá bền nhất tăng từ actinit (+3) đến urani (+6) rồi giảm dần đến +3 ở amerixi và các nguyên tố tiếp theo. Các actinit từ amerixi đến lorenxi thể hiện cả số oxi hoá +2. Sự oxi hoá các actinit lên các trạng thái oxi hoá cao nhất diễn ra dễ dàng hơn so với các lantanit.

Bảng 13.2. So sánh các trạng thái oxi hoá của actinit và lantanit

Các actinit			**Các lantanit**		
Nguyên tố	Số thứ tự	Các trạng thái oxi hoá *	Nguyên tố	Số thứ tự	Các trạng thái oxi hoá *
Ac	89	**3**	La	57	**3**
Th	90	(3), **4**	Ce	58	**3**, 4
Pa	91	4, 5	Pr	59	**3**, (4), 5
U	92	3, **4**,5, **6**	Nd	60	**3**, 4
Np	93	3, 4, **5**, 6, 7	Pm	61	**3**
Pu	94	3, **4**, 5, 6, 7	Sm	62	2, **3**
Am	95	2, **3**, (4), 5, 6	Eu	63	2, **3**
Cm	96	**3**, 4	Gd	64	**3**
Bk	97	**3**, 4	Tb	65	**3**, (4)
Cf	98	2, **3**, 4	Dy	66	**3**, 4
Es	99	2, **3**	Ho	67	**3**
Fm	100	2, **3**	Er	68	**3**
Md	101	2,**3**	Tm	69	**3**
No	102	2, **3**	Yb	70	2, **3**
Lr	103	**3**	Lu	71	**3**

* Các số oxi hoá bền nhất được in đậm.

13.3. MÀU CỦA CÁC ION ACTINIT TRONG DUNG DỊCH

Các dạng ion actinit trong dung dịch và màu của chúng được thống kê trong bảng 13.3.

Bảng 13.3. Màu của các ion actinit trong dung dịch

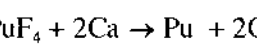
Nguyên tố	Me^{3+}	Me^{4+}	MeO_2^{+}	MeO_2^{2+}
Actini	Không màu	-	-	-
Thori	-	Không màu	-	-
Protactini	-	Không màu	Không màu	-
Urani	Nâu đỏ	Xanh lá cây	-	Vàng
Neptuni	Xanh đến đỏ tía	Xanh hơi vàng	Xanh lá cây	Hồng
Plutoni	Xanh đến tím	Da cam	Đỏ tía	Vàng - da cam
Amerixi	Hồng	Hồng*	Vàng	Vàng tối
Curi	Không màu	Vàng nhạt*	-	-

* Nằm trong phức floro.

Một số actinit không được đề cập đến trong bảng 13.3, vì chỉ điều chế được với khối lượng quá nhỏ, không đủ để tạo thành các dung dịch có nồng độ cần thiết.

13.4. TÍNH CHẤT CỦA CÁC KIM LOẠI ACTINIT

Giống như các lantanit, các actinit là các kim loại âm điện rất hoạt động hoá học. Bề mặt sáng bạc của kim loại bị oxi hoá rất nhanh trong không khí. Dưới dạng bột mịn, các kim loại actinit tự bốc cháy. Để hoàn nguyên các kim loại actinit từ các hợp chất phải sử dụng các chất khử rất mạnh. Chẳng hạn bằng cách khử halogenua actinit bằng canxi hoặc bari ở khoảng 1200°C, điện phân muối halogenua nóng chảy hoặc bằng phương pháp Van Arkel (kết tủa trên dây đốt nóng). Thường dùng hơn cả là phương pháp khử muối florua khó tan bằng canxi hoặc bari:



$$PuF_4 + 2Ca \rightarrow Pu + 2CaF_2$$

Sự khử bằng canxi được tiến hành trong kỹ thuật để thu urani và plutoni. Vì các kim loại được hoàn nguyên có khối lượng riêng lớn hơn rất nhiều so với kim loại dùng làm chất khử, nên phần kim loại actinit bị tạo thành hỗn hợp kim loại là tương đối nhỏ.

Tính chất của các kim loại actinit được tóm tắt trong bảng 13.4. Điều nổi bật ở đây là nhiệt độ nóng chảy rất cao của thori và protactini, khối lượng riêng rất lớn và sự tồn tại nhiều dạng thù hình của urani, neptuni và plutoni. Tinh thể của các dạng thù hình bền ở nhiệt độ phòng có tính đối xứng thấp và bất đẳng hướng. Kim loại plutoni là một ngoại lệ. Nó kết tinh ngay ở nhiệt độ phòng ở dạng đơn tà (monoklin). Sự bất thường ấy được quy cho ảnh hưởng của các electron *f*. Từ amerixi trở đi, tính chất của các nguyên tố trở lại quy luật thông thường, giống các lantanit.

Bảng 13.4. Tính chất các kim loại actinit

Nguyên tố	Nhiệt độ nóng chảy (°C)	Dạng thù hình	Cấu trúc tinh thể	Khối lượng riêng (g/cm³)
Ac	1100 ± 50		Lập phương diện tâm	
Th	1750	α (tới 1400°C) β (1400 - 1750°C)	Lập phương diện tâm Lập phương khối tâm	11,72 (25°C) -
Pa	1873		Tứ diện	15,37
U	1132	α (tới 668°C) β (668 - 774°C) γ (774 - 1132°C)	Trực giao Tứ diện Lập phương khối tâm	19,04 (25°C) 18,11 (720°C) 18,06 (805°C)
Np	637	α (tới 280°C) β (280 - 577°C) γ (577 - 637°C)	Trực giao Tứ diện Lập phương	20,45 (25°C) 19,36 (313°C) 18,00 (600°C)
Pu	639,5	α (tới 122°C) β (122 - 203°C) γ (203 - 317°C) δ (317 - 453°C) δ' (453 - 477°C) ε (477 - 640°C)	Đơn tà Đơn tà khối tâm Trực giao Lập phương diện tâm Tứ diện Lập phương khối tâm	19,74 (25°C) 17,77 (150°C) 17,19 (210°C) 15,92 (320°C) 15,99 (465°C) 16,48 (500°C)
Am	995	α (tới ≈280°C)	Lục giác	13,67 (20°C)
Cm	1340	α (tới ≈150°C) β (> 150°C)	Lục giác Lập phương diện tâm	13,51 (25°C) 12,66 (150°C)
Bk	986	α β	Lục giác Lập phương diện tâm	14,78 (25°C) 13,25 (25°C)
Cf	900	Tới 600°C 600 - 725°C > 725°C	Lục giác Lập phương diện tâm Lập phương diện tâm	15,1 13,7 8,7

13.5. CÁC HỢP CHẤT CỦA ACTINIT

Các hợp chất hoá trị III của actinit giống các hợp chất cùng loại của lantanit. Thori không bền vững ở trạng thái hoá trị III. Các hợp chất hoá trị III của urani, neptuni và plutoni cũng ít bền trong dung dịch nước. Urani (III) phản ứng với nước giải phóng hydro, Np (III) và Pu (III) không tác dụng với nước, nhưng dung dịch nước của chúng bị oxi hoá dễ dàng trong không khí.

Ở trạng thái hoá trị IV, các actinit, đặc biệt là thori rất giống Ce (IV) và Zr (IV). Urani (IV) và neptuni (IV) bền trong dung dịch nước nhưng bị oxi hoá chậm bởi không khí tạo thành UO_2^{2+} và NpO_2^{+}. Plutoni (IV) chỉ bền trong axit đặc hoặc khi có mặt chất tạo phức. Ở các nồng

độ axit thấp, Pu (IV) tự oxi hoá-khử thành Pu (III) và Pu (VI). Dung dịch Am (IV) và Cm (IV) chỉ được biết ở dạng các phức florua. Bk (IV) bền, nhưng giống như Ce (IV), có thể bị khử thành Bk (III). Tất cả các actinit hoá trị IV đều tạo thành các muối iođat và asenat khó tan. Tính bazơ của các hydroxit actinit hoá trị IV giảm dần theo thứ tự sau đây:

$$Th^{4+} > U^{4+} \approx Pu^{4+} > Ce^{4+} > Zr^{4+}$$

Actinit hoá trị IV thuỷ phân và tạo phức mạnh. Khả năng thuỷ phân và tạo phức của các bậc oxi hoá khác nhau của actinit thay đổi theo thứ tự:

$$M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^{+}$$

Ái lực tạo phức của các anion đối với actinit hoá trị IV giảm dần theo các dãy sau đây:

$$F^- > NO_3^- > Cl^- > ClO_4^-,$$

hoặc:

$$CO_3^{2-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-}.$$

Ở bậc oxi hoá (V), dung dịch nước của protactini rất khác với urani, neptuni, plutoni và amerixi. Pa (V) bị thuỷ phân mạnh, chỉ bền trong môi trường axit rất mạnh, chẳng hạn axit HCl 8M, hoặc khi có mặt những tác nhân tạo phức mạnh, như ion florua. Urani và các nguyên tố sau nó lại tạo thành các ion dạng MO_2^+, chứa liên kết mạnh giữa kim loại và oxi. Sự khác biệt ấy liên quan đến sự khác nhau của số electron *5f* trong nguyên tử protactini và urani. Trong dung dịch, khi có cân bằng chuyển hoá giữa U (IV) và U (VI) luôn luôn tồn tại một lượng nhỏ U (V). Neptuni (V) dưới dạng NpO_2^+ khá bền trong dung dịch nước, còn PuO_2^+ và AmO_2^+ tự oxi hoá - khử dễ dàng để chuyển sang trạng thái hoá trị IV và VI.

Trạng thái hoá trị VI là điển hình hơn cả đối với urani và xuất hiện cả ở neptuni, plutoni và amerixi. Trong dung dịch chúng tạo thành các ion MO_2^{2+}. Các ion này không phải là các sản phẩm thuỷ phân, chúng bền vững ngay cả ở các dung dịch axit mạnh. Các nguyên tử oxi liên kết rất chặt chẽ với nguyên tử kim loại. Độ dài liên kết của một trong hai liên kết oxi - kim loại chứng tỏ rằng có một liên kết đôi giữa kim loại với oxi. Ngoài hai nguyên tử oxi, xung quanh nguyên tử kim loại có thể có mặt 4 đến 6 phối tử khác.

Do tác dụng của các tác nhân oxi hoá mạnh, neptuni và plutoni có thể chuyển sang trạng thái có số oxi hoá +7.

Các kim loại actinit phản ứng với hydro, ở khoảng 300°C, tạo thành các hydrua kim loại có thành phần MH_2 hoặc MH_3. Hydrua của urani phân huỷ ở nhiệt độ cao hơn, tái tạo lại hydro, vì thế người ta thường dùng phản ứng hydro hoá urani để lưu giữ triti.

Các florua và clorua actinit được thống kê trong các bảng 13.5 và 13.6. Sự tạo thành các halogenua phản ánh khá đầy đủ các trạng thái hoá trị của actinit, được nêu trong bảng 13.2.

Bảng 13.5. Các florua của actinit

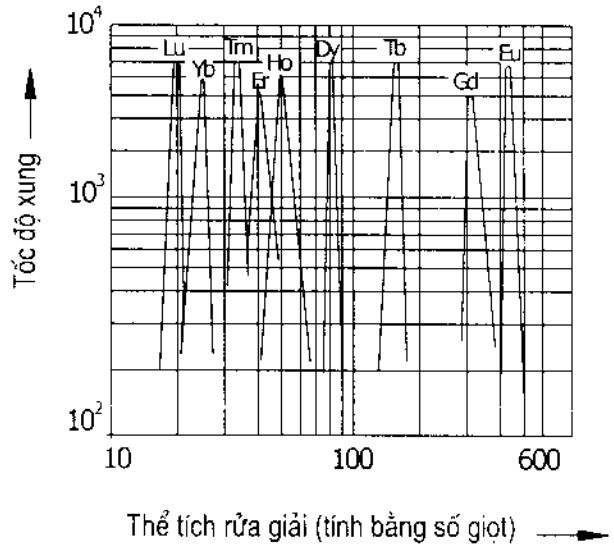
Nguyên tố	Bậc oxi hoá III	Bậc oxi hoá IV	Bậc oxi hoá V	Bậc oxi hoá VI
Ac	AcF_3 trắng	-	-	-
Th	-	ThF_4 trắng	-	-
Pa	-	PaF_4 nâu đỏ	PaF_5 trắng	-
U	UF_3 đen	UF_4 xanh lá	UF_5 gần trắng	UF_6 trắng
Np	NpF_3 đỏ tía	NpF_4 xanh lá	NpF_5 đỏ	NpF_6 da cam
Pu	PuF_3 tím xanh	PuF_4 nâu	-	PuF_6 nâu đỏ
Am	AmF_3 hồng	AmF_4 nâu vàng	-	-
Cm	CmF_3 trắng	CmF_4	-	-
Bk	BkF_3 xanh vàng	BkF_4		
Cf		CfF_4		

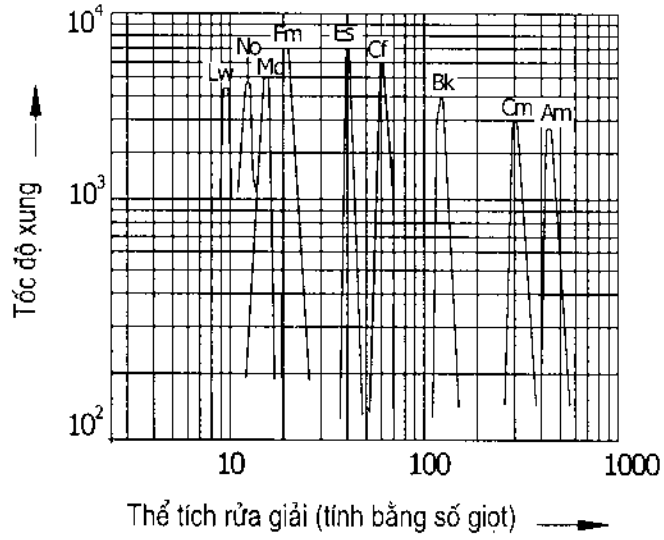
Bảng 13.6. Các clorua của actinit

Nguyên tố	Bậc oxi hoá III	Bậc oxi hoá IV	Bậc oxi hoá V	Bậc oxi hoá VI
Ac	$AcCl_3$ trắng	-	-	-
Th	-	$ThCl_4$ trắng	-	-
Pa	-	$PaCl_4$ xanh vàng	$PaCl_5$ vàng xanh	-
U	UCl_3 đỏ	UCl_4 xanh lá	UCl_5 nâu đỏ	UCl_6 xanh tối
Np	$NpCl_3$ xanh lá	$NpCl_4$ nâu đỏ	-	-
Pu	$PuCl_3$ xanh lá	-	-	-
Am	$AmCl_3$ hồng	-	-	-
Cm	$CmCl_3$ trắng		-	-
Bk	$BkCl_3$ xanh lá			
Cf	$CfCl_3$ xanh lá			
Es	$EsCl_3$			

Về các oxit actinit, điều đặc biệt là sự tạo thành các hợp chất không tỷ lượng, tức là những pha đồng thể ở đó tỷ số O/U thay đổi trong một khoảng nhất định. Khi ấy tỷ số O/U của oxit phụ thuộc vào áp suất riêng phần của oxi trong pha khí, chẳng hạn tồn tại $UO_{2\pm x}$, trong đó x thay đổi trong khoảng $0 < x < 0,25$.

Sự tạo phức với các cấu tử hữu cơ đóng vai trò quan trọng trong kỹ thuật tách các nguyên tố bằng chiết hoặc trao đổi ion. Để chuẩn bị mẫu phân tích hoặc điều chế mẫu thí nghiệm, người ta thường tách các actinit bằng trao đổi ion, chẳng hạn trên nhựa Dowex-50 chứa các nhóm chức axit mạnh với tác nhân tạo phức và rửa giải là một α-hydroxi axit. Thứ tự được rửa giải phụ thuộc vào hằng số bền của phức chất (hình 13.1).





Hình 13.1. Sự phân chia các actinit trên cột trao đổi ion (Dowex-50) ở 87°C với tác nhân rửa giải là axit α-hydroxiizobutyric

CHƯƠNG 14

KHẢ NĂNG MỞ RỘNG BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN VÀ TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ ĐỨNG SAU CÁC NGUYÊN TỐ ACTINIT

14.1. KHẢ NĂNG MỞ RỘNG BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN

Để dễ theo dõi, trước tiên xin được nhắc lại một số khái niệm:

- "Các nguyên tố actinit" là các nguyên tố có số thứ tự từ 89 (Ac) đến 103 (Lr).

- "Các nguyên tố sau urani", chỉ các nguyên tố đứng sau urani trong bảng tuần hoàn, tức là các nguyên tố có số thứ tự $Z > 92$.

- "Các nguyên tố sau actinit" là các nguyên tố có số thứ tự $Z > 103$.

- Các nguyên tố có $Z \geq 112$ gọi là "các nguyên tố siêu nặng".

- Các nguyên tố siêu nặng có $Z > 121$ được gọi là các "siêu actinit"

Một câu hỏi luôn được đặt ra là sau các nguyên tố actinit còn có thể tìm thấy bao nhiêu nguyên tố khác nữa, nói khác đi là hệ thống tuần hoàn có thể mở rộng đến đâu?

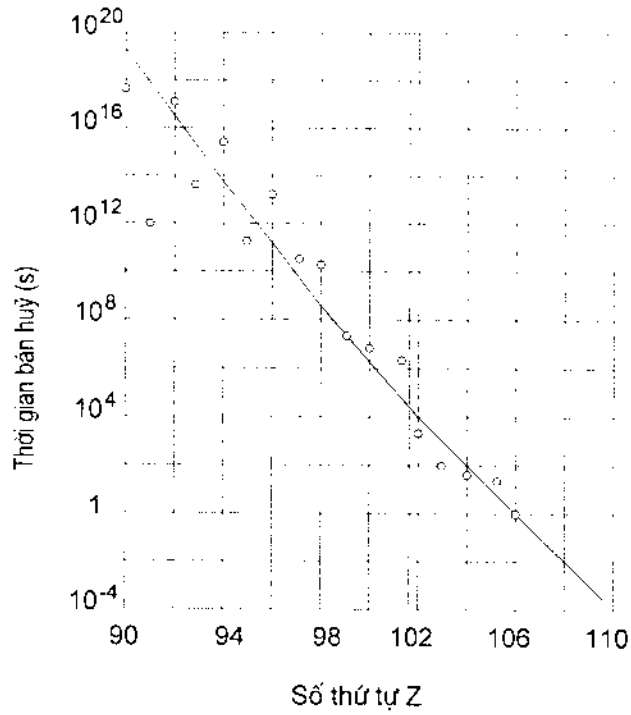
Để ước đoán giới hạn của sự mở rộng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học, cần phải xem xét mọi khía cạnh lý thuyết và thực nghiệm liên quan đến tính bền của các hạt nhân siêu nặng.

14.1.1. Sự ngoại suy đồ thị phụ thuộc thời gian bán huỷ vào số thứ tự

Người ta xây dựng đồ thị sự phụ thuộc thời gian bán huỷ của các nguyên tố (có số thứ tự $Z > 90$) vào số thứ tự của nguyên tố (hình 14.1).

Cho đến các nguyên tố có $Z = 100$, thời gian bán huỷ của được xác định qua phân rã α hoặc β, còn đối với các nguyên tố có $Z > 100$ chủ yếu qua sự phân hạch..

Bằng cách ngoại suy đồ thị của hình 14.1 có thể ước đoán các giá trị thời gian bán huỷ của các nguyên tố có số thứ tự $Z > 106$, tuy rằng câu hỏi là người ta được phép ngoại suy đến đâu thì vẫn còn bỏ ngỏ. Nhờ ngoại suy như vậy có thể chờ đợi rằng thời gian bán huỷ của nguyên tố 110 sẽ chỉ còn 10^{-4} giây.



Hình 14.1. Sự thay đổi thời gian bán huỷ của các nguyên tố có số thứ tự từ 90 đến 106 và sự ngoại suy các giá trị thời gian bán huỷ đến nguyên tố có số thứ tự 110

14.1.2. Vai trò của lớp vỏ proton hoặc nơtron khép kín

Các tính toán lý thuyết cho thấy rằng quy luật mô tả bởi đồ thị của hình 14.1 chỉ đúng cho đến khi nào chưa xuất hiện lớp proton khép kín hoặc lớp nơtron khép kín (các số kỳ diệu) làm tăng độ bền vững của các hạt nhân. Các hạt nhân có:

$$Z = 114, 164;$$

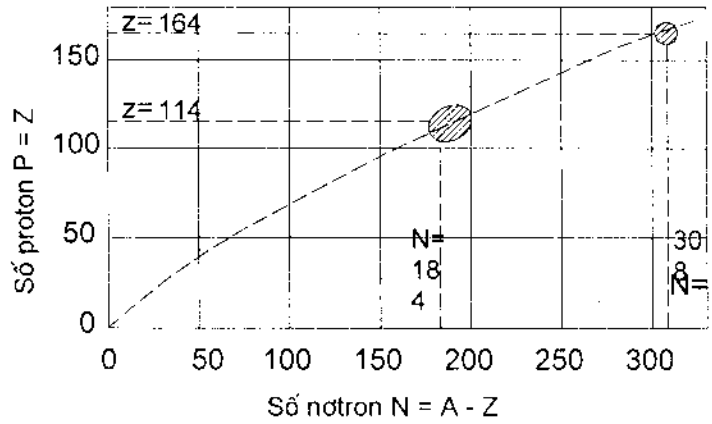
$$N = 184, 308.$$

sẽ có các lớp vỏ khép kín. Đặc biệt đáng quan tâm là hạt nhân $^{298}114$ với $Z = 114$ và $N = 184$. Hạt nhân này có dạng cầu và phải là đặc biệt bền. Ngoài sự nhất trí rộng rãi của các nhà nghiên cứu về tính bền của nguyên tố 114, những tính toán khác về các hiệu ứng lớp vỏ còn dự báo về tính bền của hạt nhân có $Z = 120$ và $N = 228$. Có công trình lại kể đến hiệu ứng lớp vỏ ở $Z = 120$, $N = 168$ và $N = 240$.

Trên đồ thị tương quan giữa số proton và số nơtron trong hạt nhân, vùng được chờ đợi xuất hiện các hạt nhân có tính bền tương đối cao (do hiệu ứng lớp vỏ) có $Z = 114$, $N = 184$ và $Z = 164$, $N = 308$ được biểu thị bởi các "đảo" nhỏ (hình 14.2).

Tuy nhiên, tất cả các hiệu ứng lớp vỏ đều trở thành mờ nhạt ở năng lượng kích thích cao

vào cỡ 50 MeV, nghĩa là ở các năng lượng kích thích vào cỡ như vậy tác dụng tính bền của các lớp vỏ proton cũng như nơtron khép kín sẽ mất đi. Điều đó là rất quan trọng đối với việc tạo ra các nguyên tố siêu nặng.



Hình 14.2. "Đảo tính bền tương đối cao" được chờ đợi trên cơ sở các lớp vỏ proton và nơtron khép kín (các số kỳ diệu).

14.1.3. Mức chính xác trong các ước tính về tính bền của các nguyên tố siêu nặng

Vì sự có mặt đồng thời nhiều hiệu ứng đối nghịch nhau, những dự đoán về tính bền của các nguyên tố siêu nặng có độ chính xác rất thấp. Để đánh giá độ bền của một nguyên tố, tất cả mọi dạng phân rã có thể nghĩ đến như sự phân hạch, phân rã α, phân rã β đều phải được xem xét. Ngưỡng năng lượng của phân hạch được ước tính theo phương pháp Strutinsky. Đối với các hạt nhân siêu nặng với lớp vỏ proton hoặc nơtron khép kín (đảo tính bền cao trong hình 14.2), ngưỡng phân hạch vào khoảng 10 đến 13 MeV. Sai số của sự ước lượng này vào cỡ 2 đến 3 MeV, dẫn đến sai số cỡ một thừa số 10^{10} trong ước tính thời gian bán huỷ. Sự tính toán thời gian bán huỷ phân hạch của nguyên tố $^{298}114$ cho giá trị $\approx 10^{19}$ năm, những tính toán trước đây cho kết quả $\approx 10^{16}$ năm, phép ngoại suy thô sơ cho giá trị chỉ ≈ 100 năm, có những tính toán lại cho rằng phải $\leq 10^{-4}$ năm. Những kết quả xa nhau đến như vậy cho thấy rõ mức chắc chắn rất thấp của các ước tính thời gian bán huỷ của sự phân hạch. Sự ước tính thời gian bán huỷ của phân rã α và phân rã β ít phức tạp hơn, vì các thời gian bán huỷ này phụ thuộc vào năng lượng phân rã ΔE, mà đại lượng này có thể biểu diễn qua số khối của hạt nhân nhờ những hàm số đơn giản. Đối với hạt nhân $^{298}114$ các giá trị tính được về thời gian bán huỷ của phân rã α là 790 năm với sai số vào cỡ một thừa số $10^{\pm 3}$ (hoặc $10^{\pm 5}$). Cho cùng hạt nhân này, những tính toán khác lại đưa ra các giá trị thời gian bán huỷ của phân rã α là từ 10^3 đến 10^5 năm, hoặc tới 10^7 năm, hoặc chỉ $\leq 0{,}4$ năm (sai số vào cỡ một thừa số 10^{+4}). Thời gian bán huỷ của phân rã β đối với hạt nhân

$^{298}114$ được cho là vào cỡ 10^4 giây với sai số cũng vào cỡ một thừa số $10^{\pm 3}$. Thời gian bán huỷ chung của một hạt nhân, về căn bản, được quyết định bởi thời gian bán huỷ của dạng phân rã có thời gian bán huỷ ngắn nhất. Dựa vào thời gian bán huỷ của các dạng biến đổi hạt nhân (phân hạch, phân rã α và phân rã β) người ta đưa ra giá trị ước lượng ≥ 10^5 năm cho thời gian bán huỷ của một vài hạt nhân nằm lân cận xung quanh hạt nhân $^{298}114$ trong "đảo của tính bền cao". Các hạt nhân chẵn - lẻ hoặc lẻ - chẵn có thời gian bán huỷ phân hạch và phân rã α lớn hơn chút ít, nhưng thời gian bán huỷ phân rã β nhỏ hơn, so với các hạt nhân chẵn- chẵn. Tính đến các yếu tố ấy, trong "đảo của tính bền cao", hạt nhân $^{294}110$ có thể là bền nhất với thời gian bán huỷ khoảng 10^9 năm.

14.1.4. Một số khó khăn trong tổng hợp các hạt nhân siêu nặng

Để thắng lực đẩy Coulomb, các ion nặng đưa vào phản ứng hạt nhân cần phải có một năng lượng tối thiểu. Một phần hoặc toàn bộ năng lượng này sẽ chuyển thành năng lượng kích thích của các hạt nhân kết hợp.

Do có năng lượng kích thích cao và khối lượng lớn, các hạt nhân kết hợp tạo thành từ các ion nặng dễ bị phân hạch .

Tác dụng ổn định được chờ đợi của lớp vỏ khép kín mất đi ngay ở các năng lượng kích thích vừa phải.

Do độ cong của đường cong tính bền β (xem đồ thị đường tính bền β, hình 2.9), trong phản ứng hạt nhân của các ion nặng luôn xuất hiện các sản phẩm nghèo nơtron. Vì khó phân hạch, những sản phẩm này dễ phân rã β^+, bắt electron hoặc phân rã α theo hướng chuyển về đường tính bền β, nhờ thế đi vào "đảo của tính bền tương đối cao".

Một điểm đặc biệt của các phản ứng ion nặng là, trong phần lớn trường hợp, các xung quay cao được chuyển hoá, thường từ 50 đến 100 h/2π, qua đó xác suất phân hạch tăng lên rất mạnh, vì phân hạch là dạng phân rã hiệu quả nhất để thoát biến các giá trị xung quay cao. Ở các xung quay đủ cao, ngưỡng năng lượng của phân hạch có thể hoàn toàn biến mất.

Sự tìm kiếm các nguyên tố siêu nặng gắn với sự phát triển các máy gia tốc các ion nặng, hiện có ở Dubna (Nga), Berkeley (Mỹ), Orsay (Pháp) và Darmstadt (Đức).

14.1.5. Các dạng phản ứng có thể sử dụng trong tổng hợp các nguyên tố siêu nặng

Để tạo ra các nguyên tố siêu nặng, nhiều con đường đã được đề cập.

14.1.5.1. Phản ứng của các ion nặng

Phản ứng của các ion nặng được xem là con đường nhiều triển vọng nhất để tổng hợp các nguyên tố siêu nặng, có thể chia thành các dạng phản ứng sau đây:

- Các phản ứng "nhiệt hạch - phân hạch", ở đó hạt nhân dùng làm đạn và hạt nhân dùng làm bia "tan chảy" vào nhau và hạt nhân kết hợp được hình thành sẽ lập tức phân hạch để tạo thành hạt nhân siêu nặng và một mảnh khác.

- Các phản ứng "nhiệt hạch - bay hơi", ở đó hạt nhân kết hợp được hình thành sẽ giải toả năng lượng kích thích của nó bằng cách bốc hơi nơtron. Dĩ nhiên, trong trường hợp này xác suất phân hạch cũng rất lớn.

- Các phản ứng nối tiếp, ở đó nhiều nucleon kết hợp nối tiếp nhau tạo thành hạt nhân siêu nặng.

Các dạng phản ứng nói trên đều được tiếp cận bằng thực nghiệm.

Với các phản ứng "nhiệt hạch - phân hạch", người ta dùng làm bia các hạt nhân nặng như hạt nhân ^{238}U và dùng đạn là hạt nhân nhẹ hơn như xenon ($^{238}U + {}^{136}Xe$). Người ta cũng dùng đạn là hạt nhân ^{238}U và chờ đợi sự diễn ra phản ứng sau đây:

$$^{238}U + {}^{238}U \rightarrow ({}^{476}184) \rightarrow {}^{298}114 + {}^{178}Yb \qquad (14.1)$$

Việc dùng đạn là ^{48}Ca có nhiều ưu điểm, vì hạt nhân này có hai số kỳ diệu, nên năng lượng kích thích truyền cho hạt nhân được tạo thành là nhỏ. ^{48}Ca có độ dư thừa nơtron cao, làm cho hạt nhân hình thành khi bắn bằng đạn ^{48}Ca có thể nằm gần hơn với số kỳ diệu $N = 184$. Ngoài ra, hạt nhân ^{48}Ca tương đối nhỏ, nên xác suất xảy ra sự "tan chảy" vào nhau của đạn và bia là lớn. Dưới đây là một số phản ứng điển hình dùng đạn ^{48}Ca:

$^{238}U + {}^{48}Ca$

$^{244}Pu + {}^{48}Ca$

$^{248}Cm + {}^{48}Ca$

Người ta cũng dùng làm đạn cả các ion nặng như Ni, Cu, Zn, Ga hoặc Ge, chẳng hạn trong phản ứng:

$$^{232}Th + {}^{76}Ge \rightarrow ({}^{308}122)^* \rightarrow {}^{304}122 + 4n \qquad (14.2)$$

Phản ứng (14.2) được đề nghị với hy vọng rằng hạt nhân của nguyên tố 122 không bị phân hạch sẽ phân rã α để biến đổi thành hạt nhân nguyên tố 110, hoặc bắt electron để trở thành hạt nhân của nguyên tố 111.

14.1.5.2. Các phản ứng khác dùng để tổng hợp các nguyên tố siêu nặng

Ngoài các phản ứng ion nặng, những con đường khác để tổng hợp các hạt nhân siêu nặng cũng được thảo luận.

Một trong các khả năng là sự bắt nơtron nhiều lần, nếu bằng cách nào đó đi qua được các hạt nhân chẵn - chẵn dễ phân hạch. Trong sản phẩm của các vụ nổ nhiệt hạt nhân, người ta

phát hiện được các nguyên tố Es ($Z = 99$) và Fm ($Z = 100$), nhưng không thấy các nguyên tố nặng hơn. Sở dĩ không thu được các nguyên tố nặng hơn là vì các hạt nhân chẵn - chẵn ^{258}Fm có thời gian bán huỷ quá ngắn. Vì thế đã nảy sinh ý tưởng là tạo ra hai vụ nổ nhiệt hạch cách nhau chừng 10 ms. Khi ấy, lượng Es và Fm cỡ mg được tạo ra từ vụ nổ thứ nhất, sau vài phân rã β, trong vụ nổ thứ hai sẽ bắt các nơtron, tham gia vào các phản ứng (n, γ) để chuyển thành hạt nhân nặng hơn.

Một ý tưởng khác là gây ra các phản ứng ion nặng nhờ các proton năng lượng cao. Trong phương án này, người ta cho rằng, khi bắn phá bia hạt nhân nặng bằng các proton có năng lượng khoảng 28 GeV, có thể tạo thành các hạt nhân lùi hoặc các mảnh giàu nơtron có năng lượng lớn đến mức có thể "tan chảy" với các hạt nhân khác để tạo thành hạt nhân siêu nặng. Đáng tiếc là những thực nghiệm theo hướng này lại chưa có kết quả.

14.1.6. Giới hạn của bảng tuần hoàn

Một câu hỏi thường được đặt ra là có thể có nguyên tố với số thứ tự cao nhất là bao nhiêu?

Tương tác Coulomb giữa hạt nhân và lớp vỏ electron tăng lên theo sự tăng điện tích hạt nhân. Vượt qua một giá trị nhất định của điện tích hạt nhân, được phỏng đoán là $Z \approx 137$, các electron sẽ bắt đầu rơi vào hạt nhân. Kết quả của diễn biến này là sự sinh cặp. Tuy nhiên, sự sinh cặp và phát xạ pozitron ở những giá trị cao của điện tích hạt nhân Z, cho đến nay vẫn còn chưa sáng tỏ.

14.1.7. Các nguyên tố siêu nặng trong tự nhiên

Vấn đề khả năng tồn tại các nguyên tố siêu nặng trong tự nhiên đã được nghiên cứu một cách rất cặn kẽ. Nếu các nguyên tố siêu nặng đã từng tồn tại khi hình thành Trái Đất, nó phải có thời gian bán huỷ tương đối dài và ngày nay phải còn tìm thấy với khối lượng đo được. Các nguyên tố siêu nặng hình thành do các tia vũ trụ hoặc từ các thiên thạch rơi vào Trái Đất có thể không có thời gian bán huỷ dài. Sự tổng hợp các nguyên tố nặng trong tự nhiên liên quan với hai quá trình đã trình bày ở trên: phản ứng giữa các ion nặng và liên tiếp bắt nơtron. Những quá trình ấy có thể diễn ra trên các ngôi sao mới, trong những vụ nổ các đạng vật chất mật độ rất cao...

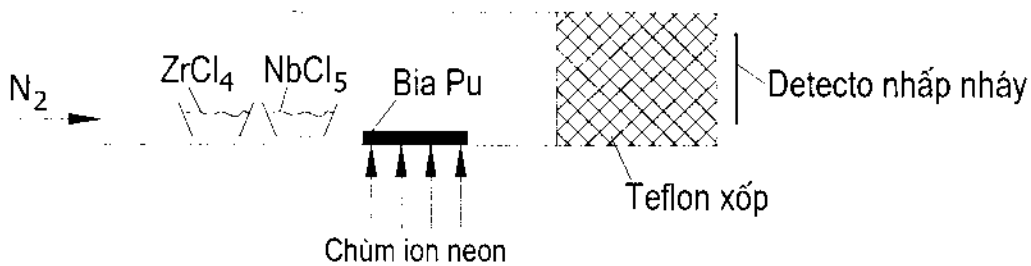
Với sự áp dụng các phương pháp và thiết bị phân tích hiện đại, cho đến nay người ta vẫn chưa tìm thấy dấu vết của các nguyên tố siêu nặng trong tự nhiên.

14.2. TÍNH CHẤT CHUNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ SAU ACTINIT

14.2.1. Một số điểm đặc biệt trong phương pháp thực nghiệm nghiên cứu tính chất hoá học của các nguyên tố sau actinit

Khối lượng các nguyên tố sau actinit thu được để nghiên cứu là cực kỳ nhỏ. Bằng các phản ứng hạt nhân xảy ra khi bắn phá hạt nhân bằng chùm nơtron, chùm α hoặc bằng các ion nặng, trong mỗi thí nghiệm thường chỉ thu được từ một đến mười nguyên tử. Để các dữ kiện thực nghiệm đạt được một độ tin cậy nhất định nhờ xử lý thống kê các số liệu, các nghiên cứu phải lặp lại nhiều lần. Thêm vào đó, thời gian sống quá ngắn không cho phép tích luỹ được một lượng lớn nguyên tử của các nguyên tố sau actinit. Chu kỳ bán huỷ cực ngắn của các nguyên tố sau actinit đòi hỏi phải thực hiện các thí nghiệm đặc biệt nhanh, cho phép nhận được thông tin về tính chất hoá học đôi khi với sự có mặt của chỉ một nguyên tử. Chiết, trao đổi ion và sắc ký khí là những phương pháp thực nghiệm thích hợp nhất. Còn cho mục đích phân tích, các phương pháp phổ α và đếm vết phân hạch thường được sử dụng.

Các nhóm nghiên cứu ở Dubna (Nga) lẫn ở Berkeley (Mỹ) đều tiến hành công việc nghiên cứu tính chất hoá học của các nguyên tố sau actinit. Nguyên tố 104, nguyên tố sau actinit đầu tiên, vì trong bảng tuần hoàn là một đồng đẳng của ziriconi và hafni, cần phải tạo thành clorua tương đối dễ bay hơi. Để chứng minh điều đó, Zvara ở Dubna đã tiến hành một thí nghiệm pha khí theo sơ đồ mô tả ở hình 14.3.



Hình 14.3. Sơ đồ thí nghiệm dùng để nghiên cứu tính chất hoá học của nguyên tố 104 ($ZrCl_4$ và $NbCl_5$ đóng vai trò tác nhân clo hoá).

Trong thí nghiệm của Zvara, ^{242}Pu được bắn phá bằng hạt nhân ^{22}Ne để tạo thành các hạt nhân nguyên tố 104 do các phản ứng:

$$^{242}Pu(^{22}Ne, 5n)^{259}104$$

và $$^{242}Pu(^{22}Ne, 4n)^{260}104.$$

(Các đồng vị $^{259}104$ và $^{259}104$ có thời gian bán huỷ (tự phân hạch) $t_{1/2}(sf)$ = 4,5 s và 0,1 s).

Các đồng vị của nguyên tố 104 bị clo hoá bởi hơi hỗn hợp $ZrCl_4$ và $NbCl_5$ trong dòng nitơ và được phát hiện bằng một detecto nhấp nháy. Bằng thí nghiệm này người ta chứng minh được rằng nguyên tố 104 tạo thành các clorua dễ bay hơi hơn nhiều so với các lantanit và nguyên tố 103, và lần đầu tiên xác định được tính chất hoá học của một nguyên tố sau actinit. Sau đó, cũng nhằm mục đích này, ở Beckeley người ta lợi dụng thời gian bán huỷ dài hơn của đồng vị $^{261}104$ để tách đồng vị này bằng trao đổi cation và chứng minh rằng nguyên tố 104 xử sự giống Zr và Hf, trong khi clorua của các actinit ở trạng thái hoá trị III không thể bay hơi trong các điều kiện như vậy.

Theo các báo cáo từ Dubna, các thí nghiệm sắc ký khí chứng tỏ rằng clorua của nguyên tố 105 ở trạng thái hoá trị (V) có khả năng bay hơi nằm giữa các hợp chất tương tự của niobi và hafni. Các kết quả nghiên cứu có được cho đến nay đặt ra câu hỏi rằng nguyên tố 105 giống tantan hay vanadi hơn.

Xuất phát từ vị trí của nó trong bảng tuần hoàn, nguyên tố 106 có lẽ phải giống như vonfram và trạng thái hoá trị (VI) của nó phải là bền.

14.2.2. Những cơ sở lý thuyết của dự đoán tính chất các nguyên tố sau actinit

Việc dự đoán tính chất hoá học của các nguyên tố đòi hỏi một số cơ sở lý thuyết nhất định. Vì các lời giải gần đúng phương trình Schrodinger cho liên kết hoá học dẫn đến những kết quả quá thiếu chính xác, nên thuyết VB, và cả chu trình Born-Haber với các biến dạng của nó, thường được sử dụng. Trong một chừng mực nhất định, sự suy luận trên cơ sở các quy luật biến thiên tính chất trong hệ thống tuần hoàn cũng là hữu ích.

Trên cơ sở hệ thống tuần hoàn, nhờ các tính toán cơ học lượng tử có thể tiên đoán được tính chất vật lý và hoá học của các nguyên tố chưa được tìm thấy bằng thực nghiệm. Trong các tính toán ấy, người ta tập trung sự chú ý vào các "đảo tính bền tương đối cao" (xem hình 14.2). Bằng phương pháp Hartree - Fock tương đối tính người ta tính được những trạng thái năng lượng của các electron và cấu hình electron của các nguyên tố sau actinit, thậm chí cả năng lượng của các trạng thái kích thích, năng lượng ion hoá và bán kính nguyên tử. Một số kết quả tính toán về các nguyên tố 104 - 120 được trình bày trong bảng 14.1. Một trong những kết quả tính toán quan trọng nhất là việc chia các trạng thái $7p$ thành hai phân lớp, phân lớp $p_{1/2}$ với hai electron và phân lớp $p_{3/2}$ với bốn electron.

14.2.3. Hệ thống tuần hoàn mở rộng và sơ lược về dự đoán tính chất của các nguyên tố sau actinit

Hình 14.4 giới thiệu hình ảnh của hệ thống tuần hoàn mở rộng, bao gồm cả *các nguyên tố sau actinit*, tức là các nguyên tố có $Z \geq 104$.

Các nguyên tố sau actinit nặng hơn, khoảng từ số 112 về sau, gọi là các *nguyên tố siêu nặng*, được chờ đợi là có tính bền cao hơn do lớp vỏ proton hoặc nơtron khép kín.

Các nguyên tố có số thứ tự $Z > 121$ bắt đầu có sự điền các electron vào phân lớp *g* được gọi là các siêu actinit.

Ia																	VIIIa
$_{1}H$	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	$_{2}He$
$_{3}Li$	$_{4}Be$											$_{5}B$	$_{6}C$	$_{7}N$	$_{8}O$	$_{9}F$	$_{10}Ne$
$_{11}Na$	$_{12}Mg$	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb	$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$	$_{18}Ar$
$_{19}K$	$_{20}Ca$	$_{21}Sc$	$_{22}Ti$	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}C0$	$_{28}Ni$	$_{29}Cu$	$_{30}Zn$	$_{31}Ga$	$_{32}Ge$	$_{33}As$	$_{34}Se$	$_{35}Br$	$_{36}Kr$
$_{37}Rb$	$_{38}Sr$	$_{39}Y$	$_{40}Zr$	$_{41}Nb$	$_{42}Mo$	$_{43}Tc$	$_{44}Ru$	$_{45}Rh$	$_{46}Pd$	$_{47}Ag$	$_{48}Cd$	$_{49}In$	$_{50}Sn$	$_{51}Sb$	$_{52}Te$	$_{53}I$	$_{54}Xe$
$_{55}Cs$	$_{56}Ba$	$_{57}La$	$_{72}Hf$	$_{73}Ta$	$_{74}W$	$_{75}Re$	$_{76}Os$	$_{77}Ir$	$_{78}Pt$	$_{79}Au$	$_{80}Hg$	$_{81}Tl$	$_{82}Pb$	$_{83}Bi$	$_{84}Po$	$_{85}At$	$_{86}Rn$
$_{87}Fr$	$_{88}Ra$	$_{89}Ac$	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
119	120	121	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168

Lantanit

$_{57}La$	$_{58}Ce$	$_{59}Pr$	$_{60}Nd$	$_{61}Pm$	$_{62}Sm$	$_{63}Eu$	$_{64}Gd$	$_{65}Tb$	$_{66}Dy$	$_{67}Ho$	$_{68}Er$	$_{69}Tm$	$_{70}Ib$	$_{71}Lu$

Actinit

$_{89}Ac$	$_{90}Th$	$_{91}Pa$	$_{92}U$	$_{93}Np$	$_{94}Pu$	$_{95}Am$	$_{96}Cm$	$_{97}Bk$	$_{98}Cf$	$_{99}Es$	$_{100}Fm$	$_{101}Md$	$_{102}Lo$	$_{103}Lr$

Siêu actinit

121	122	123	124	125	126	127	128	129	.....	149	150	151	152	153

Hình 14.4. Hệ thống tuần hoàn mở rộng.

Các nguyên tố có số thứ tự từ $Z = 104$ đến $Z = 112$ là các nguyên tố chuyển tiếp ($6d^2 7s^2$ đến $6d^{10} 7s^2$). Các nguyên tố từ $Z = 104$ đến $Z = 112$ được dự đoán có các bậc oxi hoá cao do bán kính ion lớn và năng lượng ion hoá nhỏ. Những nguyên tố còn lại của dãy này có lẽ kém hoạt động hoá học hơn và thể hiện các bậc oxi hoá cao hơn so với các nguyên tố nằm cùng phân nhóm của chúng thuộc các chu kỳ trước. Nguyên tố 118 chắc hẳn phải là một khí trơ, nhưng vì có năng lượng ion hoá thấp, nên dễ dàng tạo thành các hợp chất của khí trơ, ở đó nguyên tố này thể hiện các số oxi hoá (IV) và (VI). Ảnh hưởng của sự phân chia các trạng thái $7p$ thành phân lớp $7p_{1/2}$ chắc sẽ thể hiện trong những bậc oxi hoá của các nguyên tố 115 - 117. Với sự tăng số thứ tự, chênh lệch năng lượng giữa các trạng thái $p_{1/2}$ và $p_{3/2}$ tăng dần lên, đến mức là chỉ các electron $p_{1/2}$ mới còn là electron hoá trị.

Các tính toán cho phép tiên đoán các đặc trưng quang phổ Rơntgen của các nguyên tố siêu nặng. Điện tích lớn của hạt nhân không ảnh hưởng đến các vạch K, ảnh hưởng nhỏ lên các vạch L, nhưng ảnh hưởng mạnh lên các vạch M đến nỗi các vạch này không còn thích hợp cho việc xác định các nguyên tố.

Người ta dự đoán rằng trong dung dịch các ion với các số oxi hoá sau đây sẽ là bền: 104 (IV), 105 (V), 106 (VI), 107 (VII), 108 (VIII), 109 (VI), 110 (VI), và cho rằng nguyên tố 106 và các nguyên tố tiếp sau sẽ tạo thành các anion oxo (các anion có chứa các nguyên tử oxi trong thành phần).

Bảng 14.1. Dự đoán tính chất của các nguyên tố 104 - 120

Nguyên tố	Số khối	Electron các lớp ngoài	Các bậc oxi hoá chủ yếu	Thế ion hoá (eV)	Bán kính nguyên tử ở trạng thái kim loại (10^{-8}cm)	Khối lượng riêng (g/cm^3)
104	278	$6d^2 7s^2$	IV	5,1	1,66	17,0
105	281	$6d^3 7s^2$	V	6,2	1,53	21,6
106	283	$6d^4 7s^2$	VI, IV	7,1	1,47	23,2
107	286	$6d^5 7s^2$	VII, VI, V	6,5	1,45	27,2
108	289	$6d^6 7s^2$	VIII, VI, IV	7,4	1,43	28,6
109	292	$6d^7 7s^2$	VI, IV	8,2	1,44	28,2
110	295	$6d^8 7s^2$	IV, VI	9,4	1,46	27,4
111	298	$6d^9 7s^2$	III, V	10,3	1,52	24,4
112	301	$6d^{10} 7s^2$	II, IV	11,1	1,60	16,8
113	304	$7s^2 7p^1$	I	7,5	1,69	14,7
114	307	$7s^2 7p^2$	II	8,5	1,76	15,1
115	310	$7s^2 7p^3$	III, I	5,9	1,78	14,7
116	313	$7s^2 7p^4$	II, IV	6,8	1,77	13,6
117	316	$7s^2 7p^5$	I, III, -I	8,2	-	-
118	319	$7s^2 7p^6$	0, IV	9,0	-	-
119	322	$8s^1$	I	4,1	2,6	4,6
120	325	$8s^1$	II	5,3	2,0	7,2

Nguyên tố 111 được cho là có số oxi hoá +3 bền, nhưng cũng có khả năng tạo thành ion 111^-.

Nguyên tố 112 (tạm gọi là eka thuỷ ngân), do hiệu ứng tương đối tính trên cấu hình $7s^2$, phải kém hoạt động hoá học hơn nhiều so với thuỷ ngân. Các oxit, clorua, bromua có lẽ sẽ không bền, còn trạng thái đơn chất của nguyên tố này ở nhiệt độ phòng chắc phải là một khí hoặc một chất lỏng dễ bay hơi, vì lực tương tác giữa các nguyên tử là rất yếu. Các liên kết bền có thể chờ đợi là florua $112F_2$ hoặc các ion phức trong dung dịch $112Cl_4^{2-}$ và $112Br_4^{2-}$.

Về mặt hoá học, nguyên tố 113 được chờ đợi sẽ nằm giữa Tl và Ag. Muối clorua hoá trị 1 của nguyên tố này 113Cl tan trong NaCl và NH_3. Ngoài ra, oxit của nó khó tan trong nước nhưng tan trong amoniac.

Bảng 14.2. Cấu hình electron lớp ngoài của các nguyên tố 121 - 168

Nguyên tố	Cấu hình electron các lớp ngoài							Nguyên tố	Cấu hình electron các lớp ngoài							
	5g	*6f*	*7s*	*7p*	*7d*	*8s*	*8p*		*6f*	*7s*	*7p*	*7d*	*8s*	*8p*	*9s*	*9p*
121			2	6		2	1	145	3	2	6	2	2	2		
122			2	6	1	2	1	146	4	2	6	2	2	2		
123		1	2	6	1	2	1	147	5	2	6	2	2	2		
124		3	2	6		2	1	148	6	2	6	2	2	2		
125	1	3	2	6		2	1	149	6	2	6	3	2	2		
126	2	2	2	6	1	2	1	150	6	2	6	4	2	2		
127	3	2	2	6		2	2	151	8	2	6	3	2	2		
128	4	2	2	6		2	2	152	9	2	6	3	2	2		
129	5	2	2	6		2	2	153	11	2	6	2	2	2		
130	6	2	2	6		2	2	154	12	2	6	2	2	2		
131	7	2	2	6		2	2	155	13	2	6	2	2	2		
132	8	2	2	6		2	2	156	14	2	6	2	2	2		
133	8	3	2	6		2	2	157	14	2	6	3	2	2		
134	8	4	2	6		2	2	158	14	2	6	4	2	2		
135	9	4	2	6		2	2	159	14	2	6	4	2	2	1	
136	10	4	2	6		2	2	160	14	2	6	5	2	2	1	
137	11	3	2	6	1	2	2	161	14	2	6	6	2	2	1	
138	12	3	2	6	1	2	2	162	14	2	6	8	2	2		
139	13	2	2	6	2	2	2	163	14	2	6	9	2	2		
140	14	3	2	6	1	2	2	164	14	2	6	10	2	2		
141	15	2	2	6	2	2	2	165	14	2	6	10	2	2	1	
142	16	2	2	6	2	2	2	166	14	2	6	10	2	2	2	
143	17	2	2	6	2	2	2	167	14	2	6	10	2	2	2	1
144	18	1	2	6	3	2	2	168	14	2	6	10	2	2	2	2

Nguyên tố 114, có phân lớp $7p^2_{1/2}$ đã đầy, ở trạng thái đơn chất chắc sẽ là chất khí hoặc chất lỏng dễ bay hơi. Các halogenua của nó như $114F_2$, $114Cl_2$ và có thể cả $114Br_2$ sẽ là hợp chất bền. Khả năng tồn tại ở dạng khí hoặc chất lỏng dễ bay hơi của 112 và 114 có ý nghĩa quan trọng trong việc phân lập và xác định các nguyên tố này.

Hoá học của các nguyên tố 115, 116 và 117 là vấn đề rất đáng quan tâm, vì ở các nguyên tố này, sau khi phân lớp $7p_{1/2}^2$ được điền đầy, có sự sắp xếp các electron vào phân lớp $7p_{3/2}$. Từ cấu hình electron như vậy, có thể chờ đợi rằng bậc oxi hoá bền của 115 là (I), của 116 là (II) và của 117 là (III). Ion 115^+ sẽ giống với Tl^+. Nguyên tố 117 (eka-astat), ngoài số oxi hoá

(II) sẽ còn thể hiện cả số oxi hoá (-I). Nguyên tố 118 là một khí trơ nhưng hoạt động hoá học hơn xenon và tương đối dễ tạo thành các liên kết khí trơ với các nguyên tố âm điện. Nguyên tố 119 sẽ là kim loại kiềm đầu tiên, ngoài hoá trị (+I), có thể có cả hoá trị (+II), vì các electron của lớp electron thứ 7 cũng có khả năng tham gia vào liên kết hoá học.

Trong dãy các siêu actinit diễn ra sự điền electron vào các phân lớp 6*f* và 5*g* (xem bảng 14.2). Trong các tài liệu người ta cũng đưa ra cả những dự đoán về tính chất hoá học của các nguyên tố siêu nặng, tức là các nguyên tố có Z > 120. Đặc điểm nổi bật của các nguyên tố này là sự điền các electron vào phân nhóm 6*f* và 5*g*.

Sự dự đoán tính chất hoá học của các nguyên tố sau actinit có ý nghĩa quan trọng trong việc tìm cách phân lập và xác định các nguyên tố này. Vì thế, trong việc tìm kiếm các nguyên tố mới và xác định giới hạn của sự mở rộng hệ thống tuần hoàn, vai trò của các nhà hoá học là rất quan trọng.

CHƯƠNG 15

TƯƠNG TÁC CỦA CÁC TIA BỨC XẠ VỚI VẬT CHẤT

15.1. Ý NGHĨA CỦA VIỆC NGHIÊN CỨU TƯƠNG TÁC CỦA CÁC TIA BỨC XẠ VỚI VẬT CHẤT

Như đã trình bày ở các chương trước đây, tia phóng xạ có thể là chùm các hạt mang điện như tia α, chùm proton, tia β^- và β^+, có thể là chùm các hạt không tích điện như nơtron hoặc là chùm photon của tia γ. Tuỳ theo bản chất và năng lượng của mình, tương tác của các tia phóng xạ với vật chất có những đặc trưng khác nhau.

Dựa trên cơ sở tương tác của bức xạ với vật chất người ta đưa ra các phương pháp ghi đo bức xạ với các loại detecto khác nhau.

Tương tác của bức xạ với vật chất đã tạo ra nhiều lĩnh vực ứng dụng khác nhau của bức xạ hạt nhân, trong đó có các ứng dụng trong hoá học, đối tượng nghiên cứu của hoá bức xạ.

Tương tác của các bức xạ với vật chất cũng đòi hỏi thực hiện các biện pháp bảo vệ phóng xạ thích hợp nhằm đảm bảo an toàn cho con người.

15.2. ĐẠI CƯƠNG VỀ TƯƠNG TÁC CỦA TIA BỨC XẠ VỚI VẬT CHẤT

Các hạt tích điện có năng lượng cao hoặc các photon (hạt α, proton, electron, pozitron,) làm ion hoá chất khí, chất lỏng, chất rắn và mất một phần năng lượng của mình trong quá trình này:

$$M \longrightarrow M^+ + e^- \qquad (15.1)$$

Tất cả các loại bức xạ có khả năng gây ra phản ứng (15.1) đều gọi là bức xạ ion hoá. Trong phương trình (15.1) ký hiệu $\longrightarrow$ dùng để chỉ phản ứng diễn ra dưới tác dụng của bức xạ ion hoá. Ngoài sự ion hoá còn diễn ra quá trình hoạt hoá các phân tử:

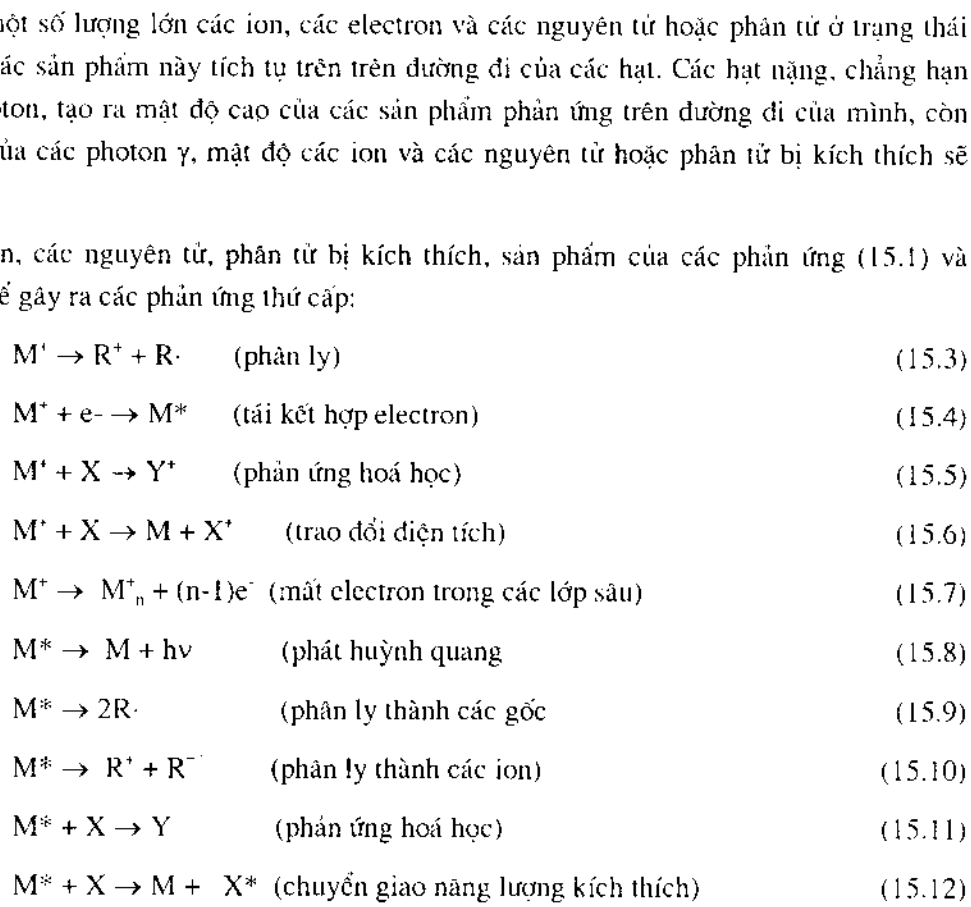
$$M \longrightarrow M^* \qquad (15.2)$$

trong đó M* là các phân tử bị hoạt hoá.

Các phản ứng hoá học do bức xạ ion hoá gây ra trong chất rắn, chất lỏng, chất khí là đối tượng của Hoá bức xạ, nhưng các phản ứng do ánh sáng nhìn thấy hoặc tia tử ngoại gây ra lại thuộc về quang hoá học. Một số vấn đề mở đầu về Hoá bức xạ sẽ được trình bày trong chương 17 (tập 2 của giáo trình này).

Tuỳ thuộc vào bản chất của nguyên tử hoặc phân tử, năng lượng tối thiểu cần thiết để ion hoá hoặc kích hoạt phân tử hoặc nguyên tử thường vào cỡ một vài eV. Các photon của ánh sáng nhìn thấy có năng lượng nằm trong vùng từ 1 eV (λ = 1240 nm) đến 10 eV (λ = 124 nm). Khi năng lượng của các photon này đủ lớn, chẳng hạn ở tia tử ngoại, nó có thể tương tác với phân tử hoặc nguyên tử và mất năng lượng trong một quá trình ion hoá. Nhưng các bức xạ hạt nhân, các hạt có năng lượng cao hoặc photon, có năng lượng trong khoảng từ 0,1 đến 10 MeV có thể tạo ra một số lượng lớn các ion, các electron và các nguyên tử hoặc phân tử ở trạng thái kích thích và các sản phẩm này tích tụ trên trên đường đi của các hạt. Các hạt nặng, chẳng hạn hạt α hoặc proton, tạo ra mật độ cao của các sản phẩm phản ứng trên đường đi của mình, còn trên quỹ đạo của các photon γ, mật độ các ion và các nguyên tử hoặc phân tử bị kích thích sẽ thấp.

Các ion, các nguyên tử, phân tử bị kích thích, sản phẩm của các phản ứng (15.1) và (15.2) lại có thể gây ra các phản ứng thứ cấp:



$M^+ \rightarrow R^+ + R\cdot$ (phân ly) (15.3)

$M^+ + e^- \rightarrow M^*$ (tái kết hợp electron) (15.4)

$M^+ + X \rightarrow Y^+$ (phản ứng hoá học) (15.5)

$M^+ + X \rightarrow M + X^+$ (trao đổi điện tích) (15.6)

$M^+ \rightarrow M^+_n + (n-1)e^-$ (mất electron trong các lớp sâu) (15.7)

$M^* \rightarrow M + h\nu$ (phát huỳnh quang (15.8)

$M^* \rightarrow 2R\cdot$ (phân ly thành các gốc (15.9)

$M^* \rightarrow R^+ + R^-$ (phân ly thành các ion) (15.10)

$M^* + X \rightarrow Y$ (phản ứng hoá học) (15.11)

$M^* + X \rightarrow M + X^*$ (chuyển giao năng lượng kích thích) (15.12)

Nhiều phản ứng thứ cấp diễn ra rất nhanh, chỉ trong vòng 10^{-10} đến 10^{-7} giây. Các phản ứng (15.4), (15.8), (15.9) là tương đối phổ biến, còn sự tái kết hợp với electron thường chỉ xảy ra trong dung dịch và trong chất rắn.

Nồng độ của các sản phẩm trên đường đi của tia phóng xạ tỷ lệ thuận với độ giảm năng lượng của hạt trên một đơn vị đường đi trên quỹ đạo của nó. Đại lượng này được gọi là độ giảm năng lượng tuyến tính, viết tắt theo tiếng Anh là LET (Linear Energy Transfer). Chẳng hạn, trong nước, hạt α với năng lượng 1 MeV có LET bằng 190 eV/nm, còn electron cũng với năng lượng 1 MeV có LET chỉ bằng 0,2 eV/nm, vì thế mật độ sản phẩm của các phản ứng trên quỹ đạo của hạt α cao hơn gần 10^3 lần. Trong không khí, khi sinh ra một cặp ion (một ion dương và một electron), hạt α mất đi một năng lượng 35,1 eV, còn hạt β mất 34 eV, trong khi năng lượng

ion hoá của N_2 chỉ bằng 15,6 eV, của O_2 bằng 12,1 eV, nghĩa là có gần một nửa năng lượng tia phóng xạ mất đi đã dành cho việc tạo ra các phân tử bị kích thích theo phản ứng (15.2).

Khi các hạt, đặc biệt là hạt α và proton, có năng lượng đủ lớn, chúng cũng có thể gây ra các phản ứng hạt nhân. Nhưng các hạt α phát ra từ các hạt nhân trong phân rã phóng xạ thường chỉ có năng lượng nhỏ, không đủ cho các biến đổi hạt nhân. Còn các electron sẽ bị hãm lại khi đi vào trường lực của hạt nhân nguyên tử và mất đi một phần năng lượng thông qua phát xạ photon (tia hãm). Khi electron có năng lượng cao, tia hãm có thể là tia X hoặc tia γ.

15.3. TƯƠNG TÁC CỦA TIA α VỚI VẬT CHẤT

15.3.1. Đặc điểm tương tác của tia α với vật chất

15.3.1.1. Sự ion hoá

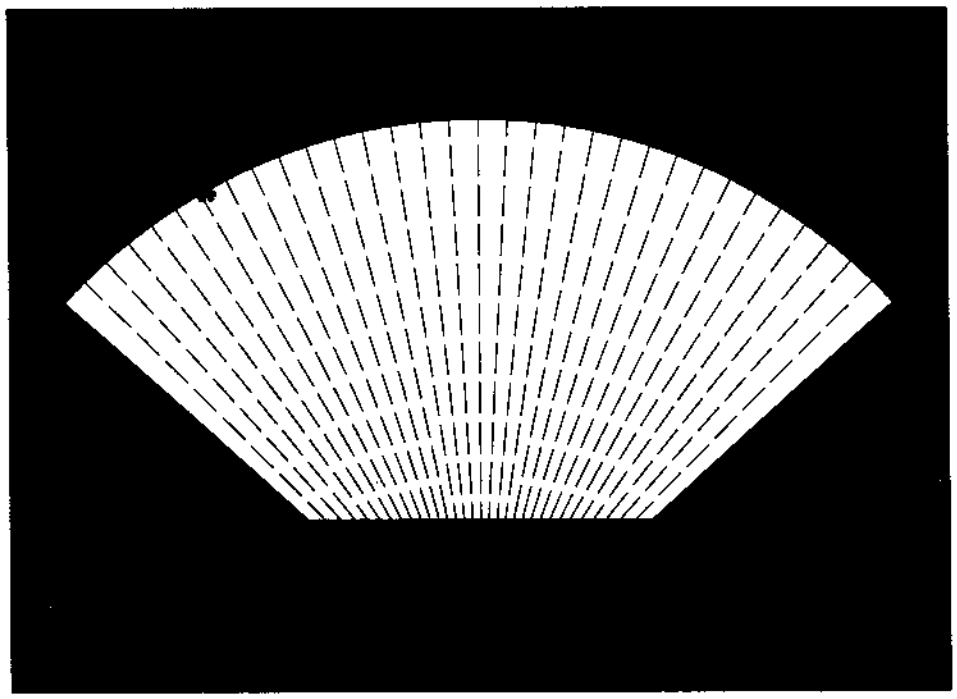
Tia α dễ bị hấp thụ, nghĩa là nó tương tác rất mạnh với vật chất. Một tờ giấy, lá nhôm có độ dày 0,04 mm hoặc một vài cm không khí cũng đủ để hấp thụ hoàn toàn tia α. Đường đi rất ngắn của chùm α trong chất khí có thể thấy được nhờ các buồng sương (xem hình 15.1). Quỹ đạo của các hạt ít bị ảnh hưởng bởi các va chạm với vỏ electron. Hiếm hoi mới có sự va chạm của hạt α với các hạt nhân nguyên tử. Trong những va chạm ấy, hạt α bị lệch hướng hoặc xẩy ra phản ứng hạt nhân.

Giống như tất cả các hạt tích điện có năng lượng cao khác (proton, electron, pozitron), tia α làm ion hoá chất khí, chất lỏng, chất rắn theo phản ứng (15.1) hoặc kích hoạt các nguyên tử hoặc phân tử theo phản ứng (15.2) và mất một phần năng lượng của mình trong các quá trình này.

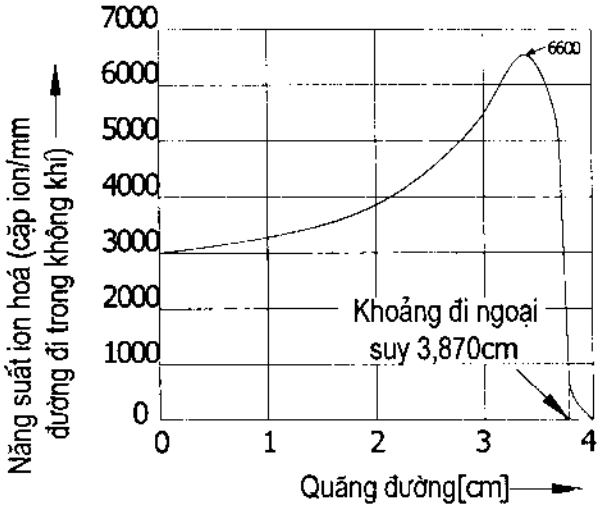
15.3.1.2. Năng suất ion hoá

Do các quá trình ion hoá, các hạt α mất năng lượng trên đường đi của mình, giảm dần tốc độ theo sự tăng khoảng cách từ nguồn phát. Khi tốc độ giảm, thời gian tiếp xúc của hạt α với các phân tử của môi trường tăng dần lên, khả năng ion hoá tăng lên . Để đánh giá mức độ tương tác của chùm α với vật chất người ta đưa ra đại lượng *năng suất ion hoá*, được xác định bằng số cặp ion được hình thành trên một milimét đường đi của chùm α. *Năng suất ion hoá* tăng lên khi tốc độ của hạt α giảm đi, tức là khi tăng khoảng cách từ nguồn, trong không khí nó có giá trị ban đầu vào cỡ 3000 và giá trị cuối khoảng 7000. Biến thiên *năng suất ion hoá* theo độ dài đường đi của chùm α do ^{210}Po (RaF) phát ra được biểu diễn trên đồ thị của hình 15.2. Từ hình 15.2 có thể thấy rõ quy luật đã mô tả ở trên. Khi tốc độ của các hạt α giảm dần đi (tức là khi khoảng cách từ nguồn tăng dần), *năng suất ion hoá* tăng mạnh cho tới một cực đại rồi đột ngột giảm xuống tới 0, khi các hạt α đã mất hết năng lượng. Trong mọi quá trình ion hoá đều có sự hình thành một ion dương và một electron (một cặp ion). Tính trung bình, sự hình thành một cặp ion trong không khí tiêu tốn 35 eV (trong các khí khác năng lượng tiêu tốn cho một cặp ion cũng xấp xỉ

như vậy). Như thế một hạt α có năng lượng ban đầu 3,5 MeV có thể tạo ra tổng cộng 10^5 cặp ion trên toàn bộ đường đi của mình. Cuối cùng, từ mỗi hạt α hình thành một nguyên tử khí trơ He.



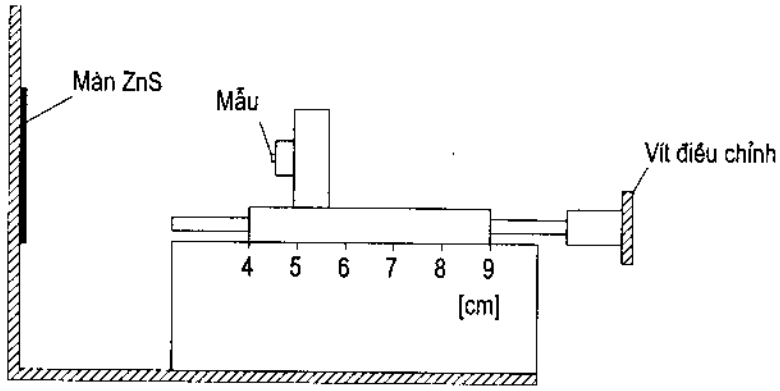
Hình 15.1. Các tia α trong buồng sương (theo K. Philipp, Naturwissenschaften **14** (1926) 1203).



Hình 15.2. Sự biến thiên *năng suất ion hoá* theo độ dài đường đi của tia α (do ^{210}Po phát ra) trong không khí (theo E. Rutherford, J. Chadwick và C. D. Elle, Radiations from Radioactive Substances, Cambridge Uni. Press, London 1930; G. Stetter & W. Jentschke, Physik. Z. **36** (1935) 441).

15.3.1.3. Khoảng đi của hạt α

Quãng đường mà hạt α đi được trong một môi trường nào đó gọi là khoảng đi của hạt α. Nhìn chung, trong một môi trường nhất định, khoảng đi của các hạt α phát ra từ các hạt nhân của cùng một đồng vị phóng xạ là xấp xỉ nhau, như thấy được trên hình 15.1. Nhưng các va chạm trên đường đi cũng tạo ra những biến động nhỏ. Để xác định khoảng đi của các hạt α trong không khí, người ta có thể sử dụng một dụng cụ tương đối đơn giản được mô tả trên hình 15.3. Theo phương pháp này, màn ZnS phát sáng khi có hạt α đập vào. Người ta thấy rằng, sự tăng khoảng cách từ nguồn phát α đến màn ZnS cho tới một giá trị nhất định cường độ phát quang của màn ZnS hầu như không thay đổi, nhưng khi vượt qua giá trị này độ phát quang giảm nhanh tới 0. Khi dùng nguồn α là ^{210}Po, các kết quả đo khoảng đi của hạt α được mô tả bởi đồ thị của hình 15.4.



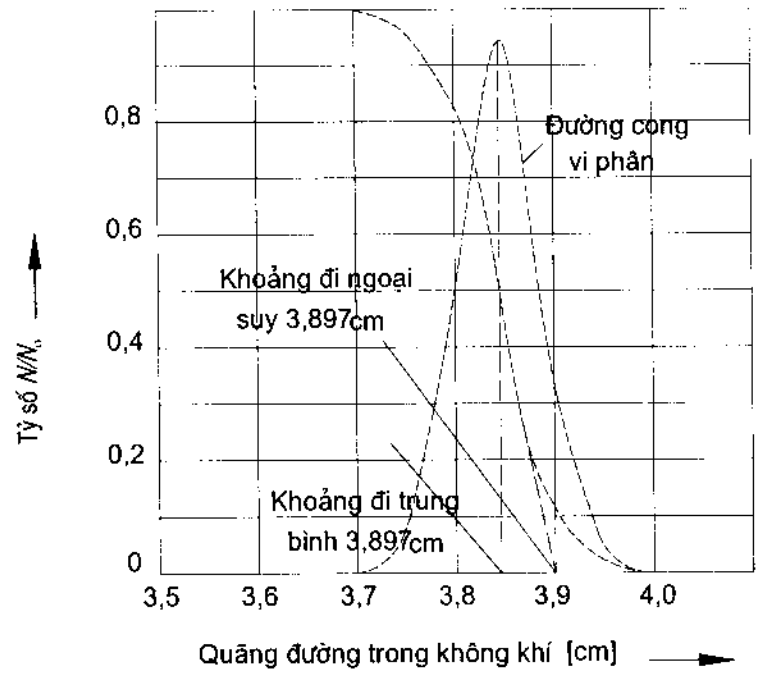
Hình 15.3. Sơ đồ thiết bị đo khoảng đi của hạt α.

Trên đồ thị của hình 15.4, tỷ số N/N_0 (giữa số hạt α đi tới màn ZnS, N, so với tổng số hạt α phát ra từ ng[illegible] N_0,) được đặt trên trục tung. Nếu sự va chạm của tất cả các hạt α với các phân tử không khí hoàn toàn giống nhau, khoảng đi của các hạt sẽ hoàn toàn bằng nhau và khi khoảng cách từ nguồn đến màn ZnS lớn hơn khoảng đi, tỷ số N/N_0 phải lập tức bằng 0. Trong thực tế, N/N_0 giảm đi theo một đường cong. Đường cong này phản ánh sự thay đổi thống kê số va chạm của các hạt α với các phân tử không khí. Để xác định chính xác khoảng đi của các hạt α, người ta có thể ngoại suy hoặc vi phân hoá đường cong trên hình 15.4. Trong phương pháp ngoại suy, người ta kéo dài phần gần tuyến tính của đường cong (xem hình 15.4), giao điểm của nó với trục hoành cho giá trị của khoảng đi, thường được gọi là khoảng đi ngoại suy. Trong phương pháp vi phân người ta vẽ đường cong tốc độ biến thiên của tỷ số N/N_0 theo khoảng cách, tức là của hàm số:

$$d(N/N_0)/dx = f_1(x) \qquad (15.13)$$

trong đó x là khoảng cách từ nguồn đến màn ZnS.

Toạ độ của cực đại trên đường cong vi phân, cũng chính là toạ độ điểm uốn của đường cong $N/N_0 = f_2(x)$, cho biết giá trị của khoảng đi, thường được gọi là khoảng đi trung bình.



Hình 15.4. Biến thiên tỷ số N/N_0 (giữa số hạt α đi tới màn ZnS và tổng số hạt phát ra từ nguồn) khi thay đổi khoảng cách từ nguồn (^{210}Po), trong môi trường không khí.

Các khoảng đi nói trên có đơn vị là cm. Đôi khi người ta còn dùng tích số của khoảng đi tính ra cm với khối lượng riêng của môi trường vật chất và cũng gọi đại lượng này là khoảng đi nhưng có đơn vị là g/cm^2. Nếu gọi D là khối lượng riêng, R là khoảng đi tính ra cm thì:

$$D.R = 1 \text{ g/cm}^2 \text{ khi } R = 1/D,$$

nghĩa là khoảng đi 1 g/cm^2 trong vật chất có khối lượng riêng D tương ứng với quãng đường đi R bằng độ dày của lớp vật chất được tạo thành khi rải 1g chất trên diện tích 1 cm^2.

15.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến khoảng đi của hạt α

15.3.2.1. Ảnh hưởng của môi trường vật chất

Khoảng đi của hạt α phát ra từ nguồn ^{214}Po trong các môi trường vật chất khác nhau được ghi trong bảng 15.1.

Bảng 15.1. Khoảng đi của hạt α từ nguồn ^{214}Po trong các chất khác nhau

Loại môi trường vật chất	Quãng đi ngoại suy *R* (cm)	Khối lượng riêng của môi trường vật chất *D* (g/cm^3)	Quãng đi biểu diễn qua tích số *D.R* (g/cm^2)
Không khí	6,95	0,001226	8,5
Mica	0,0036	2,8	10,1
Liti	0,01291	0,534	6,9
Nhôm	0,00406	2,702	11,0
Kẽm	0,00228	7,14	16,3
Sắt	0,00187	7,86	14,7
Đồng	0,00183	8,92	16,3
Bạc	0,00192	10,50	20,2
Vàng	0,00140	19,32	27,0
Chì	0,00241	11,34	27,3

Từ bảng 15.1. có thể nhận xét rằng, khoảng đi tính theo đơn vị g/cm^2 của tia α trong các chất có thành phần và cấu tạo rất khác nhau, như không khí và mica, cũng chỉ khác nhau rất ít. Còn trong các kim loại thì khoảng đi này tăng lên rõ rệt theo chiều tăng của nguyên tử số.

15.3.2.2. Quan hệ giữa khoảng đi và năng lượng của tia α

Để đánh giá đặc tính hấp phụ của các chất đối với tia α, người ta sử dụng đại lượng công suất hãm, được định nghĩa là phần năng lượng mà hạt α mất đi trên một đơn vị chiều dài quãng đường nó đi trong một môi trường vật chất nào đó:

$$B(E) = -(dE/dx) \qquad (15.14)$$

trong đó $B(E)$ là công suất hãm, E là năng lượng, x là quãng đường đi được của hạt α.

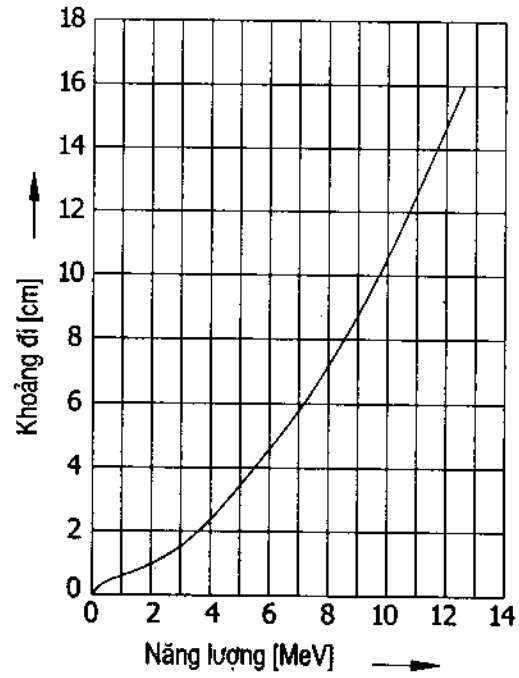
Khi biết công suất hãm, tức là biết độ hao năng lượng trên một đơn vị chiều dài đường đi và năng lượng trung bình để tạo thành một cặp ion, có thể tính được năng suất ion hoá.

Cũng như năng suất ion hoá, công suất hãm phụ thuộc vào năng lượng của hạt α. Trong một môi trường vật chất, khoảng đi của hạt α phụ thuộc vào năng lượng ban đầu của nó. Hình 15.5 mô tả sự phụ thuộc của quãng đi của hạt α (tính ra cm) trong không khí vào năng lượng ban đầu . Đồ thị của hình 15.5 thường được dùng để xác định năng lượng ban đầu của hạt α.

Phần lớn hạt α có quãng đi trong không khí từ 3 đến 7 cm. Đối với những hạt α có khoảng đi nằm trong vùng đó, tương quan giữa khoảng đi và năng lượng ban đầu tuân theo gần đúng phương trình kinh nghiệm:

$$R\,(\text{cm}) = 0{,}318\,E^{3/2} \qquad (15.15)$$

trong đó năng lượng E tính ra MeV.



Hình 15.5. Sự phụ thuộc của khoảng đi của tia α trong không khí vào năng lượng ban đầu của nó (theo W. P. Jesse, J. Sadanskis, Physic. Rev. **78** (1950) 1).

15.4. TƯƠNG TÁC CỦA TIA β VỚI VẬT CHẤT

15.4.1. Phổ năng lượng của tia β

Điều khác biệt của tia β so với các tia α và γ là năng lượng của các bức xạ electron và pozitron có phổ liên tục thay đổi từ 0 đến một giá trị E_{max}. Khi bức xạ tia β, các hạt nhân đầu và cuối ở các trạng thái năng lượng hoàn toàn xác định. Như thế, lẽ ra năng lượng của các electron phải bằng hiệu năng lượng của các trạng thái này. Nhưng các tính toán và các phép đo năng lượng toàn phần của các electron (chẳng hạn phương pháp hấp thụ toàn bộ tia β bằng nhiệt lượng kế) chứng tỏ rằng giá trị E_{max} chính là hiệu năng lượng của các hạt nhân đầu và cuối, còn năng lượng toàn phần của các electron chỉ bằng một giá trị năng lượng trung bình $\overline{E}$, mà giá trị này chỉ vào khoảng một phần ba E_{max}. Điều đó dường như không phù hợp với định luật bảo toàn năng lượng. Mâu thuẫn trên được khắc phục nhờ thuyết nơtrino về phân rã β do Fermi đưa ra năm 1934, trên cơ sở ý tưởng của Wolfgang Pauli cho rằng khi phân rã β có sự phát ra đồng thời các electron và các nơtrino (đúng ra là các phản nơtrino), ký hiệu là ν, là hạt không mang điện, có khối lượng nghỉ rất nhỏ thường được xem bằng 0 ($m_\nu < 10^{-3} m_e$), không có trường điện từ, có spin (1/2)($h/2\pi$), tuân theo thống kê Fermi - Dirac. Năng lượng phân rã ΔE của phân rã β,

tính theo độ hụt khối nhờ phương trình Einstein ($\Delta E = \Delta m.c^2$), bằng tổng của năng lượng của nơtrino E_ν và năng lượng của electron E_e :

$$\Delta E = E_\nu + E_e \tag{15.16}$$

Sự thay đổi năng lượng của nơtrino làm cho năng lượng của electron thay đổi và chỉ đạt được giá trị $E_{max} = \Delta E$ khi $E_\nu = 0$, còn năng lượng trung bình của electron chỉ vào khoảng 1/3 giá trị năng lượng cực đại.

Trong sự bắt electron, năng lượng phân rã ΔE bằng tổng các năng lượng của phản nơtrino E_ν, năng lượng của electron E_e và năng lượng lùi của hạt nhân E_K:

$$\Delta E = E_\nu + E_e + E_K \tag{15.17}$$

Năng lượng lùi của hạt nhân trong trường hợp này rất nhỏ, có thể bỏ qua, năng lượng của electron cũng nhỏ so với ΔE, mà nói chung vào cỡ 1 MeV, vì thế cũng được bỏ qua và (15.17) trở thành:

$$\Delta E \approx E_\nu \tag{15.18}$$

Phương trình (15.18) cho thấy rằng, trong sự bắt electron, năng lượng phát ra chuyển hầu như toàn bộ thành năng lượng của nơtrino.

15.4.2. Tương tác của bức xạ β với vật chất

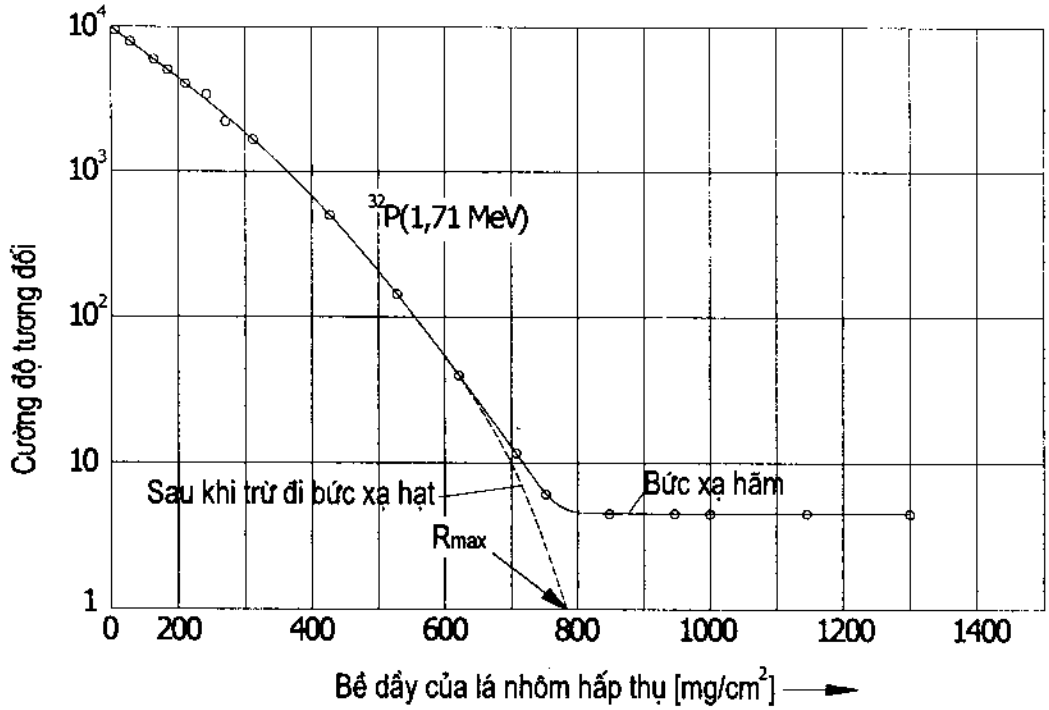
15.4.2.1. Phổ năng lượng và khoảng đi

Tương tác của tia β với vật chất yếu hơn nhiều so với tia α. Trong khi hạt α với năng lượng ban đầu 3 MeV có khoảng đi trong không khí vào quãng 1,7 cm và tạo ra trên mỗi mm đường đi của mình vài nghìn cặp ion, nhưng một hạt β với cùng năng lượng vượt qua được khoảng cách chừng 10 m trong không khí và chỉ tạo ra độ 4 cặp ion trên mỗi mm. Ngoài ra, các electron bị lệch hướng rõ rệt khi va chạm với các electron của các nguyên tử trong môi trường vật chất, vì thế, khác với hạt α nặng, hạt β có quỹ đạo ziczăc.

Để bảo vệ phóng xạ, che chắn chùm β, người ta dùng các vật liệu có nguyên tử số thấp, chẳng hạn kính hữu cơ hoặc tấm nhôm có bề dầy chừng 1 cm.

Hình 15.6 cho biết sự thay đổi cường độ tương đối của chùm β phát ra từ ^{32}P sau khi đi qua những lá nhôm có bề dày thay đổi. Trong mục 15.3 chúng ta đã biết rằng các hạt α phát ra từ cùng một loại hạt nhân nguyên tử có cùng năng lượng. Khi chiều dày của lớp vật chất tăng lên nhưng chưa vượt quá khoảng đi của chùm α, tất cả các hạt α đều xuyên qua lớp vật chất và cường độ của chùm α không thay đổi. Vượt qua khoảng đi, cường độ chùm α giảm đột ngột tới 0. Trong khi đó, đường cong trên hình 15.6 cho thấy rằng cường độ chùm β giảm dần liên tục khi bề dầy của lớp vật chất mà nó đi qua tăng dần lên, nó phản ảnh phân bố năng lượng liên tục và sự tán xạ của bức xạ β trong môi trường hấp thụ. Ở cuối đường cong hấp thụ, người ta quan

sát được một bức xạ hãm có cường độ hầu như không đổi (tia X). Khi kéo dài (ngoại suy) đường cong hấp thụ, giao điểm của nó với trục hoành là khoảng đi cực đại R_{max} của các hạt β. Trong thực tế, sự ngoại suy thường được thực hiện bằng cách vẽ đường cong của cường độ tương đối trừ đi cường độ tia hãm và kéo dài đường này cho tới $10^{-4}I_0$ (xem hình 15.6).



Hình 15.6. Sự hấp thụ tia β của ^{32}P trên nhôm

Đường cong hấp thụ của các tia β^- và β^+ rất giống nhau. Mặc dù không có các biểu thức thu được từ lý thuyết đủ chính xác cho sự phụ thuộc giữa khoảng đi cực đại R_{max} và năng lượng cực đại E_{max}, người ta có thể sử dụng đường cong thực nghiệm về tương quan giữa khoảng đi cực đại R_{max} với năng lượng cực đại E_{max} để xác định giá trị E_{max} của bức xạ β khi biết khoảng đi cực đại của nó.

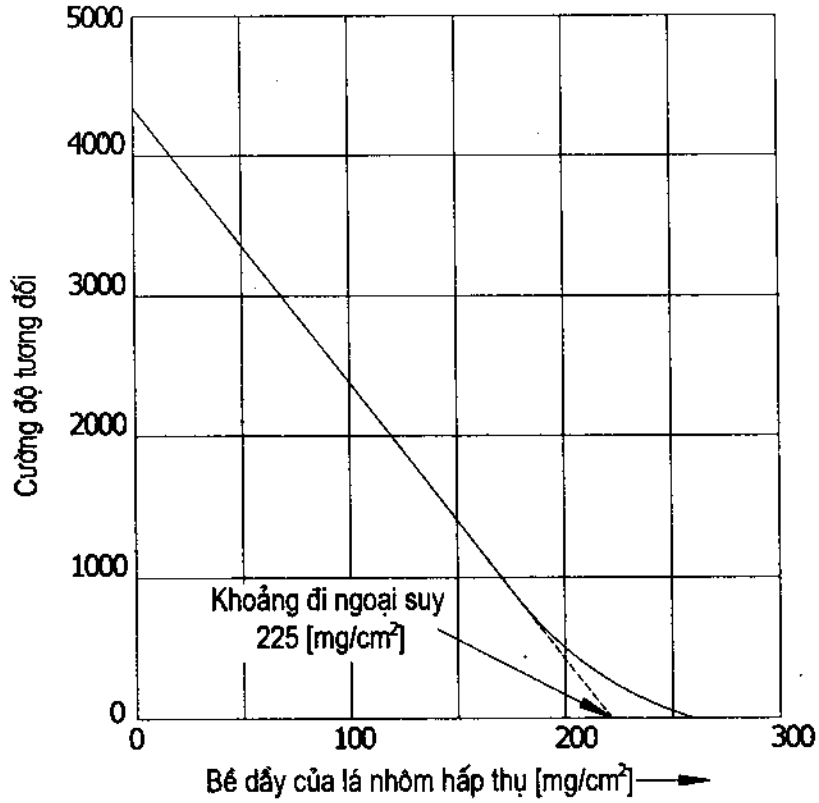
Đối với các electron biến hoán*, đường cong hấp thụ này có dạng gần tuyến tính khi

---

* *Các hạt nhân là sản phẩm của sự phân rã phóng xạ có thể ở trạng thái kích thích. Sự chuyển từ trạng thái kích thích sang trạng thái bình thường, ngoài cách bức xạ lượng tử γ còn có thể xảy ra theo hai cách khác:

- Hạt nhân truyền năng lượng kích thích cho một trong các electron của lớp vỏ và chuyển sang trạng thái bình thường mà không bức xạ tia γ. Quá trình này gọi là sự biến hoán trong, electron thoát ra do quá trình này gọi là electron biến hoán trong. Các electron biến hoán trong có phổ năng lượng gián đoạn, tạo thành các chùm đơn năng nằm trong phổ liên tục của phân rã β.
- Nếu năng lượng kích thích lớn hơn 1,022 MeV, sự chuyển về trạng thái bình thường có thể kèm theo sự bức xạ cặp electron – pozitron.

năng lượng của các electron này lớn hơn 0,2 MeV (xem hình 15.7). Ở các năng lượng nhỏ hơn 0,2 MeV, đường hấp thụ tách khỏi dạng đường thẳng. Để nhận được giá trị khoảng đi hiệu dụng của các electron biến hoán, phần tuyến tính của đường hấp thụ được ngoại suy tới cường độ $I = 0$.



Hình 15.7. Sự hấp thụ các electron biến hoán của ^{137m}Ba

15.4.2.2. Các dạng tương tác của tia β với vật chất

Các tia β tương tác với vật chất theo ba con đường khác nhau như dưới đây:

a) Tương tác với các electron gây ra sự kích thích các electron lớp vỏ và sự ion hoá

Tham số quan trọng của tương tác này là mật độ electron trong chất hấp thụ, tức là số electron trong một đơn vị khối lượng tính bằng tỷ số Z/A. Bảng 15.2 cho biết khoảng đi tính ra mg/cm^2 của một vài chùm β có năng lượng E_{max} khác nhau trong các môi trường vật chất khác nhau.

Từ bảng 15.2 dễ thấy rằng khoảng đi cực đại tính ra mg/cm^2 phụ thuộc rõ rệt vào E_{max}, khoảng cách cực đại càng lớn khi E_{max} càng lớn và giảm đi khi mật độ electron (Z/A) tăng lên.

b) Tương tác với các hạt nhân nguyên tử

Tương tác này tăng lên khi các bức xạ β có năng lượng cao. Trong điện trường của hạt nhân, các electron có năng lượng cao sẽ bức xạ các tia X có phân bố năng lượng liên tục (tia hãm) và mất dần năng lượng của mình. Tỷ số giữa năng lượng mất đi do bức xạ tia hãm và năng lượng mất đi do ion hoá có thể tính gần đúng theo công thức:

$$E_{(\text{bức xạ hãm})}/E_{(\text{ion hoá})} = E_{max}.Z/800 \qquad (15.19)$$

trong đó E_{max} là năng lượng cực đại của bức xạ β tính ra MeV, Z là nguyên tử số (điện tích hạt nhân) của kim loại dùng làm chất hấp thụ.

Bảng 15.2. Khoảng đi cực đại của các hạt β với các năng lượng cực đại khác nhau, trong các môi trường vật chất khác nhau

Năng lượng cực đại (MeV)	**Môi trường vật chất**	***Z/A***	**Khoảng đi cực đại (mg/cm^2)**
0,156 (^{14}C)	Nước Nhôm	8/18 = 0,44 13/27 = 0,48	34 28
1,71 (^{32}P)	Nước Nhôm	0,44 0,48	810 800
1,0	Nhôm Vàng	0,48 79/197 = 0,40	400 500

c) Tán xạ ngược

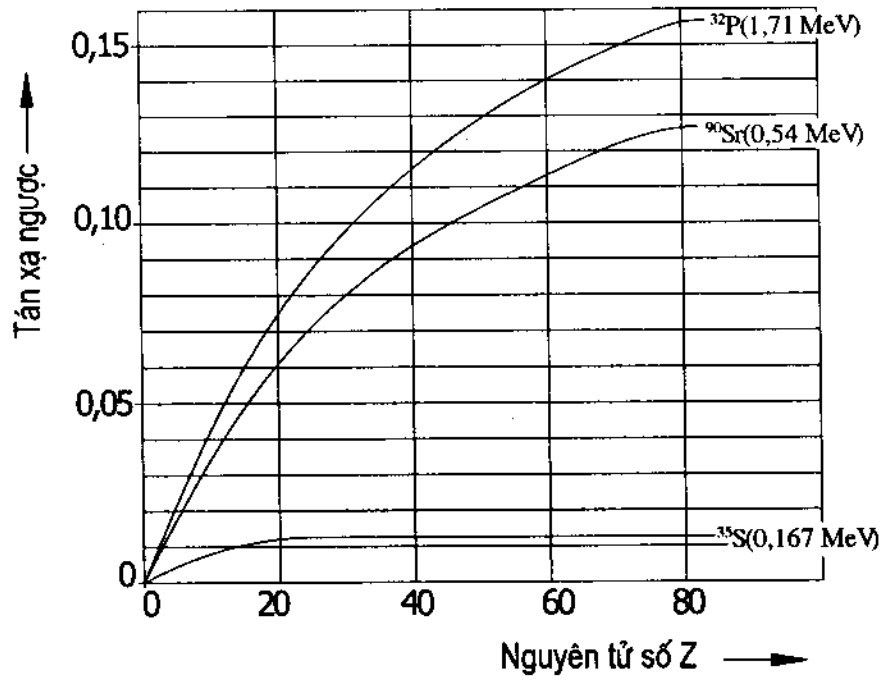
Sự tán xạ ngược của chùm β phụ thuộc vào năng lượng cực đại E_{max} của các hạt β và nguyên tử số của chất hấp thụ. Phần tán xạ ngược càng lớn khi năng lượng cực đại E_{max} của chùm β càng cao và nguyên tử số của chất hấp thụ càng lớn (xem hình 15.8).

Trong tương tác của bức xạ β^+ với vật chất xảy ra hiện tượng đáng lưu ý là, các pozitron sau khi mất năng lượng động học của mình sẽ phản ứng với electron để sinh ra lượng tử γ có năng lượng 0,511 MeV chuyển động theo hướng ngược lại (bức xạ huỷ). Người ta có thể dựa vào bức xạ huỷ để phát hiện các bức xạ β^+.

Năng lượng cực đại của bức xạ β^+ có thể xác định bằng cách vẽ các đường cong hấp thụ rồi ngoại suy như hình 15.6 để xác định khoảng đi cực đại. Sau đó dựa vào giản đồ tương quan giữa khoảng đi cực đại với năng lượng cực đại mà rút ra giá trị E_{max}. Vì sự xác định khoảng đi cực đại (bằng cách ngoại suy) thường không có độ chính xác cao, sự xác định E_{max} bằng phương pháp này chứa đựng sai số một vài phần trăm.

Các giá trị chính xác hơn của E_{max} thu được bằng từ phổ ký. Vì các hạt β có khối lượng rất nhỏ, tỷ số điện tích/khối lượng (e/m) có giá trị rất lớn, khi ghi từ phổ của chùm hạt β người ta làm việc với các cường độ từ trường nhỏ hơn rất nhiều so với trường hợp các hạt α. Với khối

lượng rất nhỏ, khi có cùng năng lượng, tốc độ của các hạt β lớn hơn nhiều so với hạt α. Vì thế với chùm β cần phải thực hiện sự hiệu chỉnh theo thuyết tương đối.



Hình 15.8. Tương quan giữa nguyên tử số của chất hấp phụ với xác suất tán xạ ngược của các tia β có năng lượng cực đại E_{max} khác nhau.

15.4.3. Bức xạ Trerenkov

Khi các hạt tích điện đi qua môi trường trong suốt, như nước hoặc thuỷ tinh, với vận tốc lớn hơn vận tốc ánh sáng trong môi trường này, tức là khi có điều kiện:

$$v \geq c/n \qquad (15.19)$$

trong đó c là vận tốc ánh sáng trong chân không, n là chỉ số khúc xạ của môi trường mà ánh sáng đi qua, v là vận tốc của hạt mang điện, người ta quan sát được bức xạ Trerenkov.

Đối với tia β, hệ thức (15.19) được thoả mãn ngay ở các năng lượng tương đối thấp. Bức xạ Trerenkov có màu xanh da trời đậm.

15.5. BỨC XẠ γ

15.5.1. Đại cương về tia γ và tia X

Tia γ và tia X có tính chất tương tự nhau, nhưng khác nhau ở chỗ : Tia X phát ra từ lớp vỏ electron của nguyên tử, khi electron chuyển từ trạng thái có năng lượng cao xuống trạng thái

có năng lượng thấp hơn (các tia X điển hình), hoặc khi electron bị hãm lại trong trường hạt nhân (tia hãm); còn tia γ phát ra từ hạt nhân nguyên tử, khi các hạt nhân chuyển từ trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản. Năng lượng của tia X trong khoảng từ 100 eV đến 100 keV, tức là có bước sóng từ 10 nm đến 10 pm. Năng lượng của tia γ khoảng từ 10 keV đến 10^4 MeV, tương ứng với các bước sóng 0,1 nm đến 10^{-7} nm. Như vậy có sự xen phủ giữa các khoảng năng lượng của tia X và tia γ. Các electron có năng lượng lớn hơn 10 MeV khi tương tác với trường hạt nhân của các nguyên tử có nguyên tử số lớn có thể phát ra các tia hãm "cứng", thường cũng gọi là bức xạ γ, vì nó có năng lượng rất lớn. Tuy nhiên, khác với tia γ phát ra từ hạt nhân, các tia hãm có phân bố năng lượng liên tục.

15.5.2. Tương tác của tia γ với vật chất

Tương tác của tia X và tia γ với vật chất, về căn bản khác với các tia α và β. Trong khi các hạt α và β mất năng lượng trong một chuỗi các va chạm liên tiếp, thì các lượng tử γ mất năng lượng của mình hầu như chỉ trong một tương tác. Vì không mang điện, chùm γ tương tác yếu với vật chất. Sự hấp thụ tia γ tuân theo định luật hàm mũ:

$$I = I_o.e^{-\mu d} \qquad (15.19),$$

trong đó I, I_o là cường độ bức xạ trước và sau hấp thụ, μ là hệ số hấp thụ (đúng ra gọi là hệ số hấp thụ dài, thường có đơn vị cm^{-1}), d là bề dầy của lớp vật chất hấp thụ (đo bằng cm). Phương trình (15.19) chỉ thật chính xác với các tia γ đơn sắc, các chùm γ hẹp và các lớp chất hấp phụ có bề dầy nhỏ.

Tương quan giữa năng lượng của bức xạ γ và sự hấp phụ của nó được đặc trưng bởi độ dầy hấp thụ một nửa $d_{1/2}$, tức là bề dầy của lớp hấp thụ làm cho cường độ tia γ giảm đi một nửa. Từ (15.19) dễ dàng rút ra:

$$d_{1/2} = \ln 2/\mu \qquad (15.20)$$

Bên cạnh hệ số hấp thụ tuyến tính, người ta cũng thường sử dụng hệ số hấp thụ khối lượng μ/D tính ra cm^2/g (D là khối lượng riêng của chất hấp thụ);

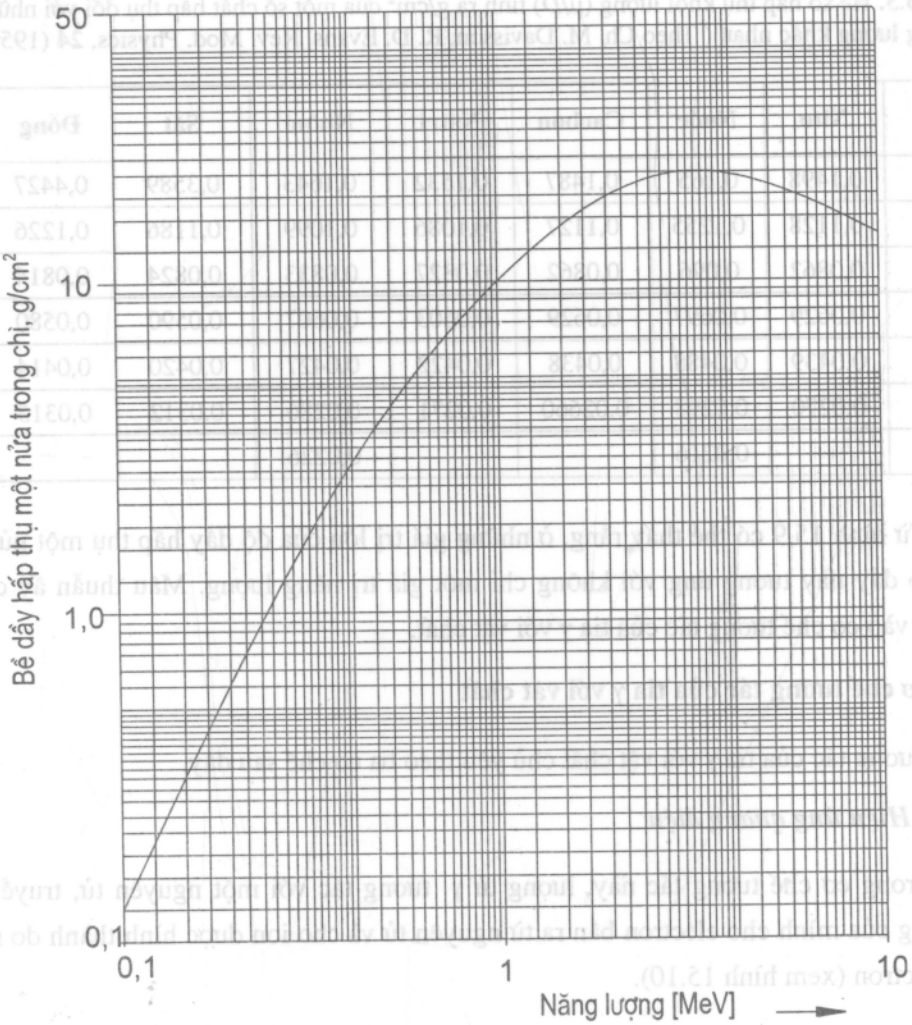
$$I = I_o.\ e^{-\mu d/D} \qquad (15.21)$$

Trong phương trình (15.21), d được tính ra g/cm^2 .

Do quy luật hàm mũ, cường độ bức xạ I sẽ không bao giờ giảm tới 0. Sau lớp hấp thụ có chiều dầy $7d_{1/2}$, cường độ bức xạ còn lại 1%, sau $10d_{1/2}$ còn lại cỡ một phần nghìn. Để bảo vệ phóng xạ, cần nhớ rằng cường độ của chùm γ có năng lượng 1 MeV sẽ còn lại 1% khi đi qua 5 cm chì hoặc 25 cm bê tông.

15.5.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp thụ tia γ

Cũng giống như sự hấp thụ các tia α và β, sự hấp thụ bức xạ γ phụ thuộc vào khối lượng riêng của chất hấp thụ và năng lượng của chùm γ. Bảng 15.3 thống kê các hệ số hấp thụ khối lượng (μ/D) của một vài chất hấp thụ đối với những tia γ có năng lượng khác nhau.



Hình 15.9. Tương quan giữa độ dầy hấp thụ một nửa của chì (tính ra g/cm^2) với năng lượng chùm γ (theo Ch. M. Davisson, R. D. Evans, Rev. Mod. Physics, **24** (1952) 79).

Những giá trị tương đối nhỏ của hệ số hấp thụ ghi trong bảng 15.3 cho thấy khả năng đâm xuyên rất lớn của tia γ. Người ta đưa ra một so sánh dễ nhớ như sau: Để hấp thụ hoàn toàn tia α có năng lượng ban đầu 1 MeV chỉ cần một tờ giấy, chùm β với cùng năng lượng ban đầu như vậy bị hấp thụ định lượng bởi một cuốn sách dăm trăm trang, nhưng để giảm cường độ của

chùm γ có năng lượng 1 MeV tới 10^{-6} cường độ ban đầu, chứ không phải là hấp thụ hoàn toàn, cần có một bộ bách khoa toàn thư 24 tập!

Độ dầy hấp thụ một nửa của một môi trường vật chất nào đó là hàm số của năng lượng chùm γ và vì thế có thể sử dụng đồ thị tương quan giữa hai đại lượng này để xác định năng lượng của chùm γ (hình 15.9).

Bảng 16.3. Hệ số hấp thụ khối lượng (μ/D) tính ra g/cm^2 của một số chất hấp thụ đối với những tia γ có năng lượng khác nhau (Theo Ch. M. Davisson, R. D. Evans, Rev. Mod. Physics, **24** (1952) 79).

E_γ (MeV)	Nitơ	Nước	Cacbon	Natri	Nhôm	Sắt	Đồng	Chì
0,1022	0,1498	0,165	0,1487	0,1532	0,1643	0,3589	0,4427	5,30
0,2554	0,1128	0,1255	0,1127	0,1086	0,1099	0,1186	0,1226	0,558
0,5108	0,0862	0,096	0,0862	0,0827	0,0833	0,0824	0,0814	0,149
1,022	0,0629	0,0697	0,0629	0,0603	0,0607	0,0590	0,0580	0,0682
2,043	0,0439	0,0488	0,0438	0,0422	0,0427	0,0420	0,0414	0,442
5,108	0,0270	0,0298	0,02660	0,0271	0,0286	0,0312	0,0315	0,434
10,22	-	0,0216			0,0226			0,0537

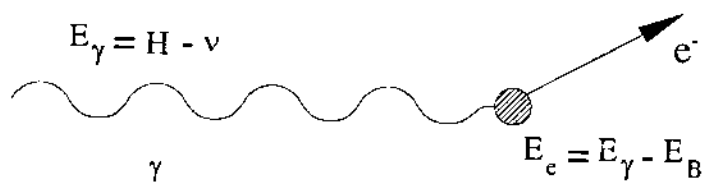
Từ hình 15.9 có thể thấy rằng, ở những giá trị lớn của độ dầy hấp thụ một nửa, mỗi giá trị của độ dầy này tương ứng với không chỉ một giá trị năng lượng. Mâu thuẫn ấy có thể giải thích dựa vào cơ chế tương tác của tia γ với vật chất.

15.5.4. Cơ chế tương tác của tia γ với vật chất

Tương tác của tia γ với vật chất chủ yếu theo ba cơ chế sau đây.

15.5.4.1. Hiệu ứng quang điện

Trong cơ chế tương tác này, lượng tử γ tương tác với một nguyên tử, truyền toàn bộ năng lượng của mình cho electron bắn ra từ nguyên tử và cho ion được hình thành do nguyên tử bị mất electron (xem hình 15.10).



Hình 15.10. Hiệu ứng quang điện.

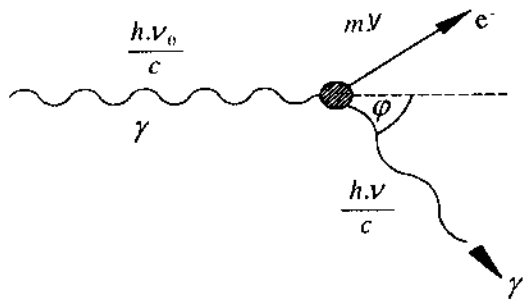
Electron phát ra từ nguyên tử do tác dụng của lượng tử γ, thường gọi là electron quang điện. Vì có khối lượng rất nhỏ, electron quang điện nhận được hầu như toàn bộ năng lượng E_γ của lượng tử γ, và năng lượng mà nó mang theo khi thoát ra từ nguyên tử E_e được tính theo công thức:

$$E_e = E_\gamma - E_B \tag{15.22}$$

trong đó E_B là năng lượng liên kết của electron với nguyên tử. Năng lượng liên kết này thường rất nhỏ so với năng lượng của lượng tử γ.

15.5.4.2. Hiệu ứng Compton

Trong trường hợp tương tác này, lượng tử γ chỉ truyền một phần năng lượng cho electron của nguyên tử. Khi ấy, theo định luật bảo toàn xung lượng, lượng tử γ thay đổi tần số và hướng (xem hình 15.11).



Hình 15.11. Hiệu ứng Compton.

Dựa vào định luật bảo toàn xung lượng, có kể đến sự bổ chính theo thuyết tương đối vì tốc độ rất lớn của các electron, dễ dàng rút ra các biểu thức tính năng lượng của tia γ tán xạ (E) và năng lượng động học của electron thoát ra trong tương tác E_e:

$$E = E_0/(1 + qE_0) \tag{15.23}$$

và $$E_e = qE_0/(1 + qE_0) \tag{15.24}$$

với $$q = (1 - \cos\varphi)/m_0c^2 \tag{15.25}$$

trong đó φ là góc tán xạ của tia γ (xem hình 15.11), m_0 là khối lượng tĩnh của electron, E_0 là năng lượng của tia γ lúc đầu, c là vận tốc ánh sáng trong chân không.

15.5.4.3. Sự sinh cặp

Trong điện trường của một hạt nhân nguyên tử, từ một lượng tử γ có thể sinh ra một electron và một pozitron, khi năng lượng của lượng tử γ bằng hoặc lớn hơn năng lượng tương đương với khối lượng nghỉ của electron (m) và pozitron tính theo phương trình Einstein:

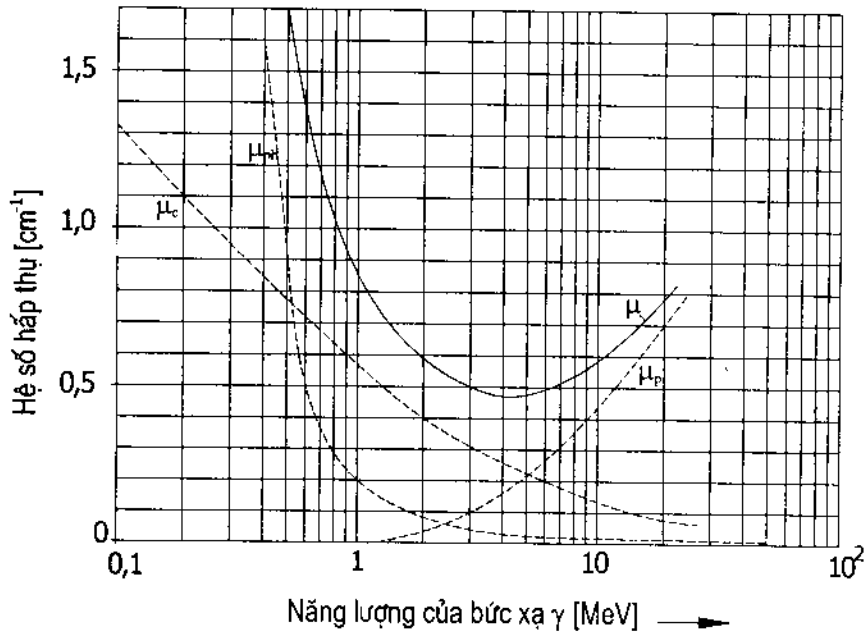
$$E \geq 2mc^2 = 1{,}02 \text{ MeV} \tag{15.26}$$

Sự sinh cặp có thể xem là quá trình ngược của bức xạ huỷ đã trình bày trong mục 15.4. Vượt qua 1,02 MeV, xác suất sinh cặp tăng nhanh theo sự tăng năng lượng bức xạ γ. Ở những năng lượng cao hơn 10 MeV, sự sinh cặp đóng vai trò chủ yếu trong cơ chế hấp thụ tia γ. Ngoài ra xác suất sinh cặp cũng tỷ lệ thuận với luỹ thừa bậc hai của điện tích hạt nhân chất hấp thụ.

Từ những mô tả ở trên, hệ số hấp thụ μ đối với bức xạ γ có thể biểu diễn dưới dạng tổng của các hệ số hấp thụ do hiệu ứng quang điện μ_{ph}, hệ số hấp thụ do hiệu ứng Compton μ_c và hệ số hấp thụ do sự sinh cặp μ_p:

$$\mu = \mu_{ph} + \mu_c + \mu_p \qquad (15.27)$$

Hình 15.12 cho thấy sự thay đổi hệ số hấp thụ toàn phần μ và các hệ số hấp thụ μ_{ph}, μ_c, μ_p của chì khi năng lượng của bức xạ γ thay đổi. Các hệ số hấp thụ μ_{ph} và μ_c giảm đi theo sự tăng năng lượng bức xạ γ làm cho hệ số hấp thụ toàn phần giảm đi. Ở những năng lượng cao của chùm γ, sự tăng nhanh hệ số hấp thụ do sinh cặp làm cho hệ số hấp thụ toàn phần tăng lên.



Hình 15.12. Sự thay đổi các hệ số hấp thụ của chì theo năng lượng của bức xạ γ (theo Ch. M. Davisson, R. D. Evans, Rev. Mod. Physics, **24** (1952) 79).

Hình 15.13 trình bày các đường cong diễn tả sự thay đổi hệ số hấp thụ toàn phần của một số kim loại khi năng lượng của bức xạ γ thay đổi. Từ hình 15.13 có thể thấy rõ ảnh hưởng mạnh của số thứ tự nguyên tố lên các đặc tính hấp phụ của các chất đối với bức xạ γ. Đường biến thiên hệ số hấp thụ toàn phần đối với tia γ của các nguyên tố có số thứ tự nhỏ không có cực tiểu,

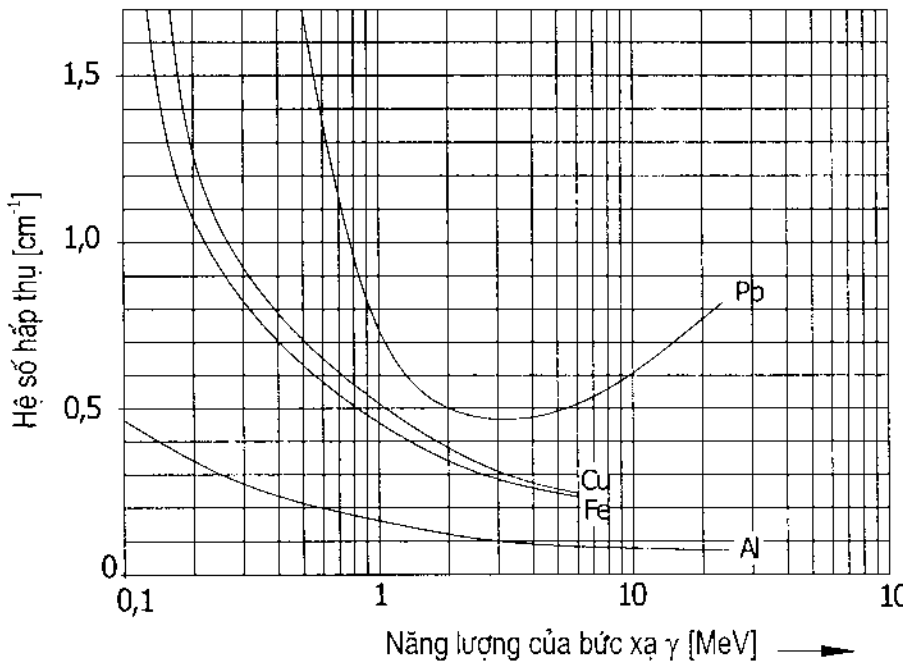
chứng tỏ rằng ở những nguyên tố này sự sinh cặp đóng vai trò không lớn như ở những nguyên tố nặng.

Ngoài các quá trình hấp thụ kể trên, còn có một số cơ chế hấp thụ khác có vai trò thứ yếu hơn:

Ở các năng lượng thấp của chùm γ, người ta quan sát được sự tán xạ phù hợp trên các nguyên tử của chất hấp thụ, giống như trong trường hợp tia X.

Các tia γ có năng lượng cao có thể gây ra phản ứng hạt nhân (các phản ứng quang hạt nhân).

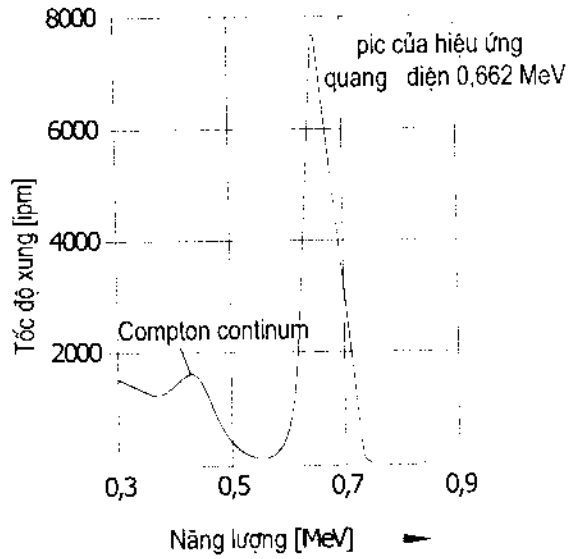
Tán xạ Thomson và Compton xảy ra ở các hạt nhân với mức độ nhỏ.



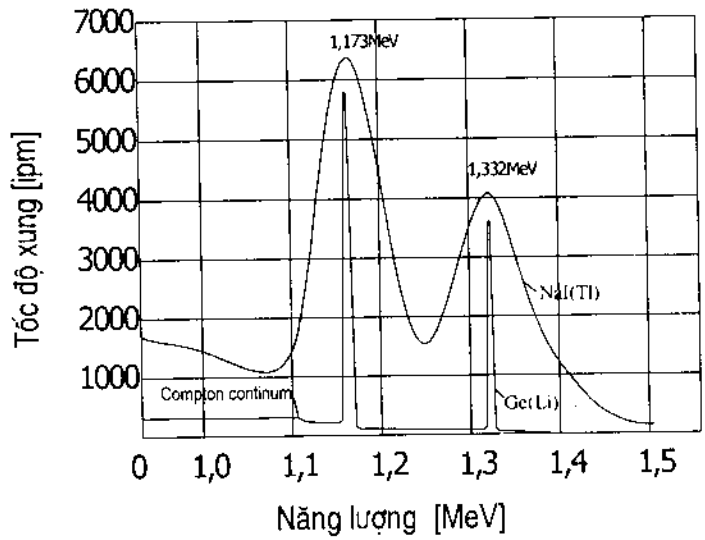
Hình 15.13. Sự thay đổi hệ số hấp thụ toàn phần của một số kim loại khi năng lượng của bức xạ γ thay đổi (theo Ch. M. Davisson, R. D. Evans, Rev. Mod. Physics. **24** (1952) 79).

15.5.5. Xác định năng lượng tia γ

Việc xác định năng lượng của tia γ có thể thực hiện bằng cách trước hết vẽ đồ thị biến thiên cường độ tia γ khi đi qua lớp chất hấp phụ có bề dày thay đổi. Đồ thị này thường gọi là đường hấp thụ. Chất hấp thụ thường được sử dụng là chì. Từ đường hấp thụ người ta xác định bề dầy hấp thụ một nửa, rồi dựa vào đồ thị của hình 16.11 mà xác định năng lượng của tia γ. Tuy nhiên phương pháp này chỉ cho phép thu được các giá trị với sai số tới khoảng 10%.



Hình 15.14. Phổ γ của ^{137}Cs (chụp bằng detecto tinh thể NaI, tia γ phát ra do sự biến đổi đồng phân của hạt nhân có đời sống ngắn ^{137m}Ba ($t_{1/2}$ = 2,55 phút) sinh ra từ ^{137}Cs.



Hình 15.15. Phổ γ của ^{60}Co (chụp bằng detecto tinh thể NaI và detecto bán dẫn Ge (Li)).

Phương pháp thường được sử dụng là phổ kế γ với detecto bán dẫn (hoặc đôi khi cả detecto nhấp nháy). So với phổ kế một kênh, phổ kế đa kênh nhiều ưu điểm, nó cho ngay lập tức toàn bộ phổ, phân bố trên một số kênh nhất định. Bằng cách so sánh với tia γ có năng lượng đã biết dùng làm chuẩn, có thể thu được giá trị năng lượng của bức xạ γ với sai số chỉ khoảng 1%. Hình 15.14 cho một ví dụ về phổ γ của ^{137}Cs. Đặc trưng của phổ γ là cực đại hấp thụ liên quan với hiệu ứng quang điện (photopeak), bởi vì chỉ ở hiệu ứng quang điện tia γ mới mất toàn bộ năng lượng của mình trong một tương tác. Liên quan với hiệu ứng Compton cũng quan sát được

đái Compton ở các năng lượng thấp. Ở ^{137}Cs chỉ quan sát được một cực đại hấp thụ, còn ở ^{60}Co có hai cực đại (hình 16.15), điều đó chứng tỏ rằng tia γ của ^{137}Cs là đơn năng (E = 0,66 MeV) còn ^{60}Co phát ra những chùm γ có năng lượng khác nhau (1,17 và 1,33 MeV). Hình 15.15 giới thiệu phổ γ của ^{60}Co ghi bằng hai loại detecto (detecto tinh thể NaI và detecto bán dẫn Ge (Li)). Có thể thấy rằng các detecto bán dẫn có độ phân giải cao hơn nhiều. Điều đó có ý nghĩa quan trọng khi các mức năng lượng của tia γ nằm gần nhau.

Phương pháp rất chính xác để xác định năng lượng bức xạ γ là phương pháp quang phổ tinh thể hay quang phổ mạng, ở đó các tia γ khúc xạ trên mạng tinh thể giống như trong trường hợp tia X.

15.6. TƯƠNG TÁC CỦA BỨC XẠ NƠTRON VỚI VẬT CHẤT

15.6.1. Phân loại nơtron theo năng lượng

Nơtron thoát ra trong quá trình tự phân hạch của các hạt nhân nặng, nó đóng vai trò quan trọng trong các phản ứng hạt nhân, đặc biệt là trong sự phân hạch.

Năng lượng của nơtron quyết định vai trò của các dạng tương tác của nó với vật chất, vì thế, tuỳ theo mức năng lượng, người ta phân chia nơtron thành các dạng sau đây:

0 - 0,1 eV: Nơtron nhiệt (năng lượng của chúng so sánh được với năng lượng chuyển động nhiệt của các phân tử khí ở nhiệt độ thường);

0,1 - 100 eV: Nơtron chậm;

0,1 - 100 keV: Nơtron có năng lượng trung bình;

0,1 - 10 MeV: Nơtron nhanh.

Điều đáng lưu ý là các cực đại hấp thụ trong tương tác của nơtron với vật chất quan sát được ở các nơtron với năng lượng nằm trong khoảng 1 eV đến 1 keV. Các nơtron có năng lượng nằm trong khoảng 1 eV đến 1 keV, vì thế, được gọi là nơtron cộng hưởng.

15.6.2. Tương tác của bức xạ nơtron với vật chất

Nơtron không mang điện nên tương tác rất yếu với electron, vì thế sự ion hoá trực tiếp do tác động của nơtron có thể bỏ qua. Tương tác của nơtron với vật chất giới hạn chủ yếu ở các tương tác với hạt nhân, bao gồm các va chạm đàn hồi, va chạm không đàn hồi với hạt nhân và các phản ứng hạt nhân. Trong các va chạm đàn hồi, tổng năng lượng động học của hệ không thay đổi. Trong va chạm không đàn hồi một phần năng lượng động học chuyển thành năng lượng kích thích của hạt nhân.

Khác với proton, đơtơron, hạt α và các hạt tích điện khác, nơtron không chịu lực đẩy Coulomb của hạt nhân. Các nơtron có năng lượng thấp (nơtron chậm và nơtron nhiệt) bị hấp thụ rất mạnh bởi một số lớn hạt nhân, gây ra các phản ứng hạt nhân. Các chất hấp thụ nơtron mạnh điển hình là B, Cd, Sm, Eu, Gd và Dy.

Các nơtron nhanh mất năng lượng chủ yếu trong các va chạm đàn hồi và không đàn hồi. Năng lượng mà nơtron truyền cho hạt nhân khác trong mỗi va chạm đàn hồi phụ thuộc vào góc va chạm và có giá trị cực đại trong va chạm xuyên tâm là $4AE_0/(A - 1)^2$, trong đó E_0 là năng lượng của nơtron trước khi va chạm, A là nguyên tử lượng của hạt nhân dùng làm bia. Các chất có chứa các nguyên tử hydro như nước, parafin là môi trường có hiệu quả nhất để làm giảm bớt năng lượng của nơtron nhanh. Khoảng 20 va chạm với các proton đủ để làm một nơtron nhanh có năng lượng 1 MeV trở thành nơtron nhiệt. Một lớp parafin chiều dầy 20 cm cũng có tác dụng tương tự. Graphit cũng thường được dùng làm chất làm chậm. 120 va chạm với các hạt nhân cacbon có hiệu quả tương đương 20 va chạm với các hạt nhân hydro. Sau khi mất phần lớn năng lượng của mình, nơtron bị hạt nhân hấp thụ và xảy ra phản ứng hạt nhân. Bản thân các nơtron nhanh cũng có thể gây ra phản ứng hạt nhân nhưng với xác suất rất nhỏ.

Sự phát hiện các chùm nơtron dựa trên các quá trình ion hoá do các sản phẩm của tương tác nơtron với vật chất sinh ra.

15.7. CÁC HẠT SƠ CẤP CÓ ĐỜI SỐNG NGẮN TRONG CÁC NGUYÊN TỬ VÀ PHÂN TỬ

Trong mục 8.3 chúng ta đã đề cập đến các hạt sơ cấp có đời sống ngắn như pozitron, muon, pion, kaon hoặc các hạt xicma (sigma) có thể dẫn đến sự tạo thành các nguyên tử hoặc phân tử lạ (exotic atoms and molekules). Một proton trong nguyên tử hydro có thể bị thay thế bởi một hạt sơ cấp tích điện dương như pozitron hoặc muon tạo thành những nguyên tử lạ có cấu tạo tương tự nguyên tử hydro. Nguyên tử lạ có đời sống ngắn bao gồm một pozitron và một electron gọi là pozitroni ($e^+ e^-$), ký hiệu là Ps. Nguyên tử bao gồm một electron và một mezon μ^+, gọi là muoni (μ^+e^-).

15.7.1. Pozitroni

Nguyên tử pozitroni ($e^+e^- = Ps$) có dạng ít nhiều tương tự với nguyên tử hydro, có thể được coi là nguyên tử nhẹ nhất, ở đó e^+ và e^- quay xung quanh một trọng tâm chung. Các nguyên tử pozitroni được hình thành khi pozitron bị hấp thụ bởi vật chất. Chẳng hạn, khoảng 30% các hạt pozitron bị hấp thụ bởi argon (Ar) sẽ tạo thành các nguyên tử pozitroni:

$$e^+ + Ar \rightarrow Ps + Ar^+ \qquad (15.28)$$

Như đã nói ở mục 8.3, pozitroni có hai dạng: octhopozitroni (*o*-Ps), cũng gọi là triplet pozitroni, ở đó spin của electron và pozitron là song song, và parapozitroni (*p*-Ps), còn gọi là singlet pozitroni, ở đó spin của electron và pozitron đối song. Ba phần tư pozitroni thuộc dạng octhopozitron, có đời sống trung bình $1,4.10^{-7}$ s, sau đó bị huỷ. Một phần tư là parapozitroni có đời sống trung bình $1,25.10^{-10}$ s. Hằng số phân rã của triplet pozitroni là 8.10^{9} s^{-1}, còn dạng singlet là $7,2.10^{6}$ s^{-1}. Khi tương tác với vật chất thời gian sống của pozitroni bị thay đổi mạnh. Các gốc chứa electron chưa ghép đôi, chẳng hạn $NO^{\cdot}$ gây ra sự chuyển hoá *o*-Ps thành *p*-Ps có đời sống ngắn hơn nhiều.

Trong tương tác với nhiều chất hoá học, Ps phản ứng tương tự như hyđro (xem mục 8.3).

15.7.2. Muoni

Các nguyên tử muoni (μ^+e^-), hình thành khi các muon tích điện dương bị hấp thụ bởi vật chất, có nhiều điểm giống với các nguyên tử pozitroni.

Ngược lại, các nguyên tử muonic ($p^+\mu^-$), hình thành khi các muon tích điện âm bị hấp thụ bởi vật chất. Trong các nguyên tử này, các muon thay thế cho các electron trong lớp vỏ nguyên tử. Vì khối lượng của các muon âm lớn hơn nhiều so với electron, tương tác của chúng với hạt nhân mạnh hơn nhiều so với tương tác của electron với hạt nhân. Vì thế, các muon được dùng làm phương tiện để nghiên cứu các tính chất của hạt nhân.

Người ta còn dự đoán là, trong ion của các phân tử muonic, phản ứng giữa các hạt nhân là thuận lợi vì khoảng cách giữa các hạt nhân rất nhỏ, tức là dễ xảy ra các phản ứng tổng hợp nhiệt hạt nhân. Như vậy, có khả năng tiến hành các phản ứng tổng hợp hạt nhân ở các nhiệt độ tương đối thấp, vào khoảng 10^{3}K, gọi là các phản ứng tổng hợp lạnh, trong khi phản ứng tổng hợp hạt nhân nóng diễn ra ở 10^{8}K (xem mục 8.3).

CHƯƠNG 16

ĐO PHÓNG XẠ

16.1. HOẠT ĐỘ PHÓNG XẠ VÀ TỐC ĐỘ ĐẾM

Hoạt độ phóng xạ (tốc độ phân rã) A là đặc trưng cơ bản của các chất phóng xạ và được đo bằng các thiết bị khác nhau. Những thiết bị đo phóng xạ được thiết kế nhằm mục đích đếm được số phân rã phóng xạ đã xảy ra trong một đơn vị thời gian. Nhưng những giá trị tốc độ đếm mà các thiết bị này đưa ra I' không chỉ phụ thuộc vào hoạt độ phóng xạ A, mà còn vào cả hệ số đếm toàn phần η của thiết bị và tốc độ đếm phông I_0:

$$I' = I + I_0 = \eta A + I_0 \qquad (16.1)$$

Thường thường, tốc độ đếm được đo bằng số đếm trong một phút (counters per minute, viết tắt là cpm).

$I = I' - I_0$ là tốc độ đếm trừ phông cần phải đo được của chất phóng xạ. I_0 là tốc độ đếm nhận được khi không có mặt mẫu đo. Nó có nguồn gốc là các bức xạ của môi trường, bao gồm các vật liệu quanh máy đo và các tia vũ trụ. Khi mẫu đo có hoạt độ phóng xạ thấp, tốc độ đếm phông I_0 có thể là phần đáng kể trong I'. Để đảm bảo độ chính xác của phép đo, cần có những biện pháp đặc biệt để giảm phông.

Hệ số đếm toàn phần η phụ thuộc vào các tính chất của tia phóng xạ và phương pháp đo.

Với hệ số đếm toàn phần η không đổi, tốc độ đếm trừ phông ($I = I' - I_0$) tỷ lệ thuận với hoạt độ phóng xạ và việc biết tốc độ đếm này là hoàn toàn đủ cho một số mục đích nhất định như xác định chu kỳ bán huỷ, ứng dụng hạt nhân phóng xạ để đánh dấu hoặc đo hoạt độ tương đối.

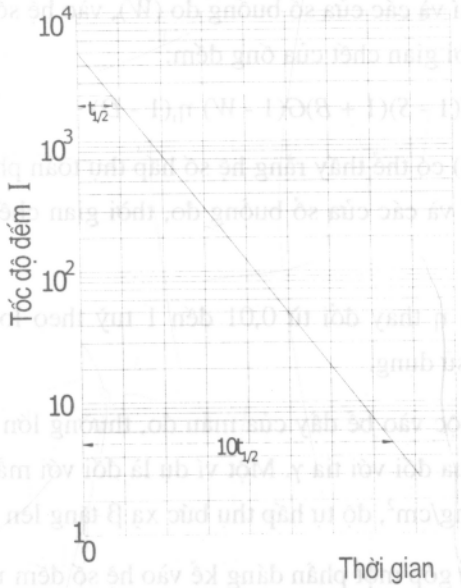
Hình 16.1 trình bày sự phụ thuộc thời gian (t) của logarit hoạt độ tương đối, thường gọi là đường phân rã phóng xạ và được sử dụng để xác định thời gian bán huỷ.

Tốc độ đếm I của mẫu chứa một vài phông chất phóng xạ là tổng tốc độ đếm của các chất phóng xạ riêng rẽ:

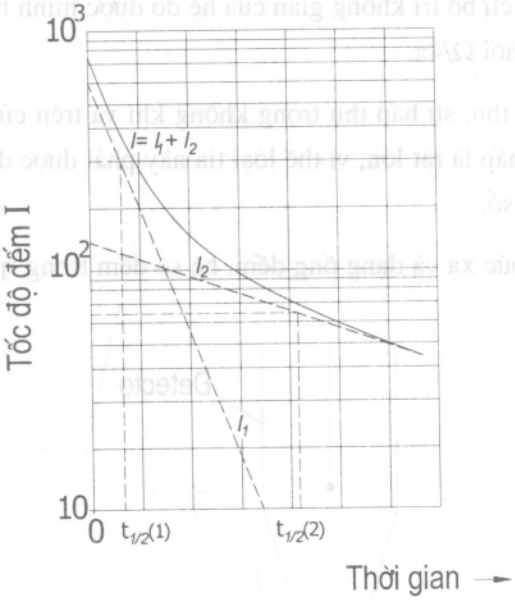
$$I = I_1 + I_2 + ... = \eta_1 A_1 + \eta_2 A_2 + ... \qquad (16.2)$$

Nếu số chất phóng xạ khác nhau có trong mẫu là không nhiều, có thể dựng được đường phân rã của một tạp chất chưa biết trong hỗn hợp, bằng cách lấy đường phân rã toàn phần của mẫu trừ đi các đường phân rã của những chất còn lại đã được biết trong hỗn hợp, nhờ thế có thể

xác định được thời gian bán huỷ của tạp chất và nhận ra tạp chất này.



Hình 16.1. Đường biến thiên tốc độ đếm theo thời gian (dùng để xác định thời gian bán huỷ).



Hình 16.2. Đường biến thiên tốc độ đếm theo thời gian của một hỗn hợp hai chất phóng xạ.

Sự phân tích các đường phân rã có ý nghĩa thực tế quan trọng trong nghiên cứu độ tinh khiết của các chất phóng xạ. Hình 16.2 giới thiệu ví dụ về hỗn hợp chứa hai chất phóng xạ.

Hệ số đếm toàn phần η trong phương trình (16.1) phụ thuộc vào tần số *H* của dạng phân rã được đo trong mối liên quan với hoạt độ phóng xạ, vào độ tự hấp thụ (*S*) của tia phóng xạ bởi

chính mẫu đo, vào mức độ tán xạ ngược (B), vào cách bố trí mẫu so với đầu đo (G), vào sự hấp thụ tia phóng xạ của không khí và các cửa sổ buồng đo (W), vào hệ số đếm trong η_i của ống đếm và vào số hiệu chỉnh D cho thời gian chết của ống đếm:

$$\eta = H(1 - S)(1 + B)G(1 - W)\,\eta_i(1 - D) \qquad (16.3)$$

Từ phương trình (16.3) có thể thấy rằng hệ số hấp thụ toàn phần giảm khi tăng độ tự hấp thụ, sự hấp thụ của không khí và các cửa sổ buồng đo, thời gian chết của ống đếm, nhưng tăng lên khi tăng độ tán xạ ngược.

Hệ số đếm toàn phần η thay đổi từ 0,01 đến 1 tuỳ theo loại bức xạ, năng lượng của chúng và dạng ống đếm được sử dụng.

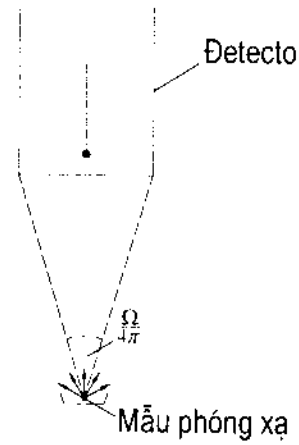
Độ tự hấp thụ phụ thuộc vào bề dầy của mẫu đo, thường lớn đối với tia α và tia β năng lượng thấp, nhưng có thể bỏ qua đối với tia γ. Một ví dụ là đối với mẫu $CaCO_3$ chứa ^{45}Ca, khi độ dầy của mẫu tăng lên đến 50 mg/cm^2, độ tự hấp thụ bức xạ β tăng lên tới giá trị $S \approx 0,78$.

Sự tán xạ ngược có thể góp một phần đáng kể vào hệ số đếm η khi đo bức xạ β, nếu mẫu được đặt trong các vật liệu có nguyên tử số Z lớn.

Ảnh hưởng của cách bố trí không gian của hệ đo được minh hoạ trên hình 16.3, ở đó chỉ số G được cho bằng góc khối $\Omega/4\pi$.

Giống như tự hấp thụ, sự hấp thụ trong không khí và trên cửa sổ của ống đếm (W) đối với các tia β năng lượng thấp là rất lớn, vì thế loại tia này phải được đo trong các máy đo có cửa sổ nhỏ hoặc không có cửa sổ.

Tuỳ theo loại tia bức xạ và dạng ống đếm, hệ số đếm trong η_i thay đổi rất nhiều từ 0,01 đến 1,0.



Hình 16.3. Ảnh hưởng của cách bố trí không gian của hệ đo (chỉ số G được cho bằng góc khối $\Omega/4\pi$).

Thời gian chết của một ống đếm là thời gian hồi phục cần thiết của nó, trong khoảng thời gian ấy các biến cố sẽ không được ghi lại. Các ống đếm Geiger - Mueller có thời gian chết tương đối dài vào cỡ 100 - 500 μs. Số các biến cố không được đếm được tính bằng công thức:

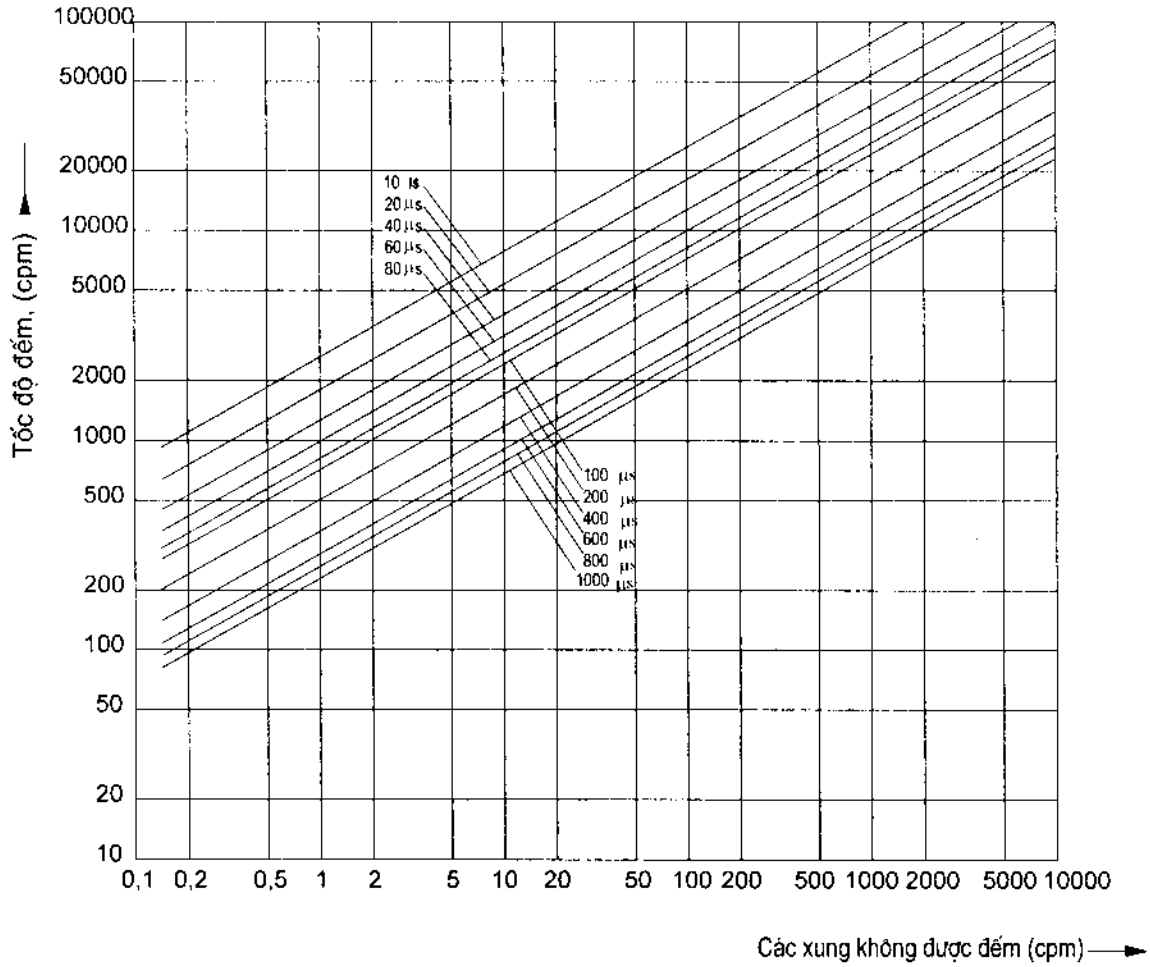
$$I - I^* = I^{*2}t/(1 - I^*t) \qquad (16.4)$$

trong đó: t - thời gian chết;

I - tốc độ đếm đúng nếu thời gian chết t = 0;

I^* - tốc độ đếm đo được.

Từ biểu thức (16.4) có thể thấy rằng số các biến cố không được đếm tăng lên khi thời gian chết và tốc độ đếm đo được tăng lên. Quy luật ấy được minh hoạ trên hình 16.4.



Hình 16.4. Sự phụ thuộc của số xung không được đếm vào thời gian chết và tốc độ đếm ghi được.

16.2. CÁC LOẠI ĐETECTO

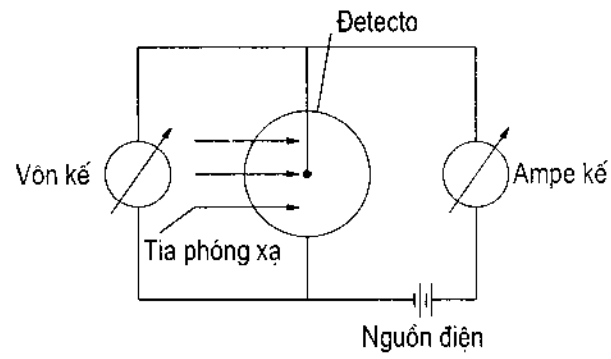
Bộ phận chính của thiết bị đo phóng xạ là một detecto (đầu đo). Các detecto hoạt động dựa trên sự ion hoá hoặc kích hoạt các phân tử chất khí hoặc chất rắn do tác động của các tia phóng xạ. Có thể chia các detecto thành ba loại chính:

- Detecto chứa khí;
- Detecto nhấp nháy;
- Detecto bán dẫn.

16.2.1. Các detecto chứa khí

16.2.1.1. Nguyên lý hoạt động của các detecto chứa khí

Các detecto chứa khí đã được sử dụng ngay từ giai đoạn phát triển đầu tiên của hoá phóng xạ, hoạt động dựa trên tác dụng ion hoá các chất khí của tia phóng xạ, vì thế cũng thường được gọi là các detecto ion hoá. Bức xạ ion hoá đi qua chất khí làm xuất hiện những vệt của các cặp ion (ion dương và electron tự do). Trong điện trường các ion dương và các electron chuyển động theo các hướng ngược với nhau. Chuyển động của các electron và các ion dương tạo thành dòng điện có thể đo được. Hình 16.5 là sơ đồ nguyên tắc của thiết bị đo phóng xạ với detecto ion hoá chứa khí. Thường detecto được chế tạo ở dạng ống trụ mà thành ống đóng vai trò catot còn một dây dẫn đặt ở tâm, chạy dài theo trục hình trụ đóng vai trò anot. Khoảng cách giữa anot và catot cỡ một vài cm. Các electron mất khoảng vài μs để tới được anot, còn các ion dương chuyển động chậm phải mất một vài ms mới tới catot.



Hình 16.5. Sơ đồ hệ đo sử dụng detecto ion hoá nạp khí.

Tổng số các cặp ion đi tới các điện cực và do đó chiều cao của xung quan sát được trong mạch đo phụ thuộc vào cường độ điện trường, tức là vào điện thế đặt lên các điện cực của detecto. Hình 16.6 mô tả sự phụ thuộc chiều cao của xung vào cường độ điện trường. Ở những cường độ điện trường thấp, các electron có thể tái kết hợp với các ion dương (vùng tái kết hợp

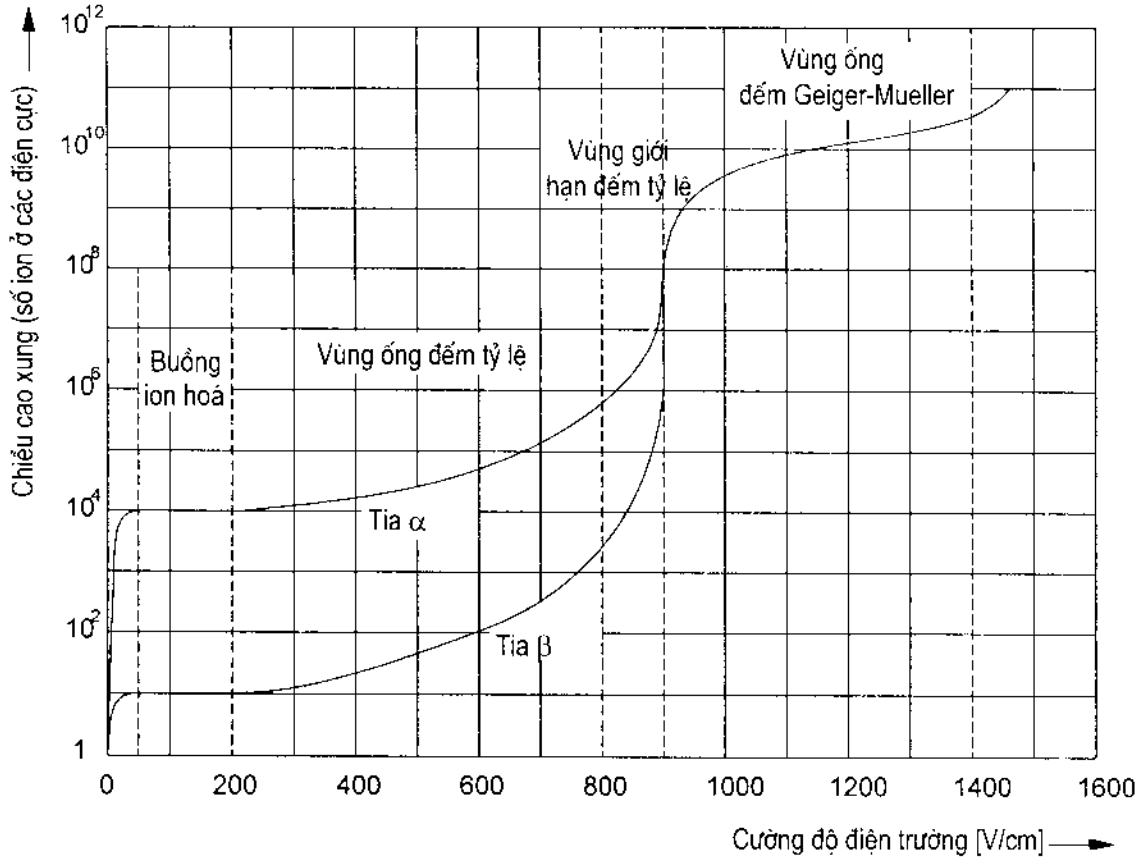
một phần). Khi tăng điện thế, tất cả electron đều đến được điện cực và người ta quan sát được giá trị điện thế bão hoà, đây chính là vùng làm việc của buồng ion hoá. Vì các hạt α có năng suất ion hoá cao hơn nhiều so với hạt β, chiều cao xung do hạt α gây ra trong buồng ion hoá cao hơn nhiều so với hạt β.

Mỗi hạt α mất năng lượng khi đi qua buồng ion hoá và tạo ra $N = E_\alpha/E_1$ ion, trong đó E_α là năng lượng của hạt α, còn E_1 là năng lượng tiêu tốn cho sự hình thành một cặp ion. Trong không khí E_1 = 3,5 eV. Như thế một hạt α có năng lượng E_α = 3,5 MeV sẽ tạo ra 105 cặp ion, tương đương với một xung điện 10 - 14 A.s, có thể đo được nhờ các máy khuếch đại mạnh. Ngược lại, xung điện do hạt β gây ra nhỏ hơn 10^3 lần so với hạt α và rất khó đo được.

Tuy nhiên, ở những cường độ điện trường lớn, trên đường đi về điện cực các electron có thể được gia tốc và có năng lượng lớn đến mức có thể tạo ra các electron thứ cấp, khi va chạm với các phân tử khí. Hiện tượng này làm tăng chiều cao của xung (xem hình 16.6) và được gọi là sự khuếch đại khí. Nhờ sự khuếch đại này, chiều cao xung tăng khi cường độ điện trường tăng , trong một khoảng thay đổi rộng của cường độ điện trường, thường được gọi là khoảng làm việc của ống đếm tỷ lệ. Một dây dẫn có đường kính nhỏ, khoảng 50 μm được sử dụng để thu được cường độ điện trường cao như vậy. Trong khoảng cường độ điện trường này, chiều cao xung tăng lên một thừa số bằng tỷ số giữa số electron thứ cấp và số electron sơ cấp. Tỷ số này phụ thuộc vào cường độ điện trường và thay đổi trong khoảng 10^4 - 10^5. Vì các hạt α có năng suất ion hoá lớn hơn nhiều so với hạt β, ở cùng một hệ số tỷ lệ, chiều cao xung của hạt α lớn hơn nhiều, nên tia α có thể đo được khi đồng thời có mặt tia β. Bức xạ α được đo ở các điện thế thấp (cường độ điện trường nhỏ) còn bức xạ β được đo ở các điện thế cao. Chiều cao xung đo được với các ống đếm tỷ lệ thường vào cỡ mV.

Khi tiếp tục tăng cường độ điện trường vượt qua vùng đếm tỷ lệ (xem hình 16.6), số electron đi về catot không phụ thuộc vào số cặp ion sơ cấp sinh ra do tác dụng của tia phóng xạ. Đó là vùng làm việc của ống đếm Geiger - Mueller. Tại vùng cường độ điện trường cao này, các cặp ion, dù do loại bức xạ nào gây ra, đều có năng lượng đủ cao để gây ra hàng loạt sự ion hoá thứ cấp, tạo ra sự tăng lên như thác lũ của số cặp ion, mà kết quả là chiều cao xung tăng lên đến cỡ một vài von, có thể đo được không cần qua khuếch đại. Khi cường độ điện trường tăng thêm nữa, sự phóng điện tiếp tục xảy ra không liên quan với ảnh hưởng của tia phóng xạ.

Do sự tồn tại của ba vùng làm việc của các detecto chứa khí tương ứng với ba khoảng cường độ điện trường khác nhau, người ta chế tạo ba loại detecto chứa khí khác nhau: buồng ion hoá, ống đếm tỷ lệ và ống đếm Geiger - Mueller.



Hình 16.6. Sự phụ thuộc chiều cao xung vào cường độ điện trường

16.2.1.2. Buồng ion hoá

Các buồng ion hoá được chế tạo theo nhiều dạng khác nhau, chẳng hạn buồng ion dạng lưới, buồng vòng chắn, buồng dòng ion hoặc buồng ion tích phân. Thường thường các điện cực là hai tấm kim loại đặt song song trong buồng kín chứa không khí hoặc khí hiếm. Vì phải đo các xung có chiều cao nhỏ, độ cách điện cao giữa hai điện cực có vai trò đặc biệt quan trọng. Các buồng ion hoá thường dùng để đo các nguồn α, các khí phóng xạ như rađon và các mảnh phân hạch. Nó cũng được dùng để chuẩn các nguồn phóng xạ, kiểm soát và đo liều trong bảo vệ phóng xạ.

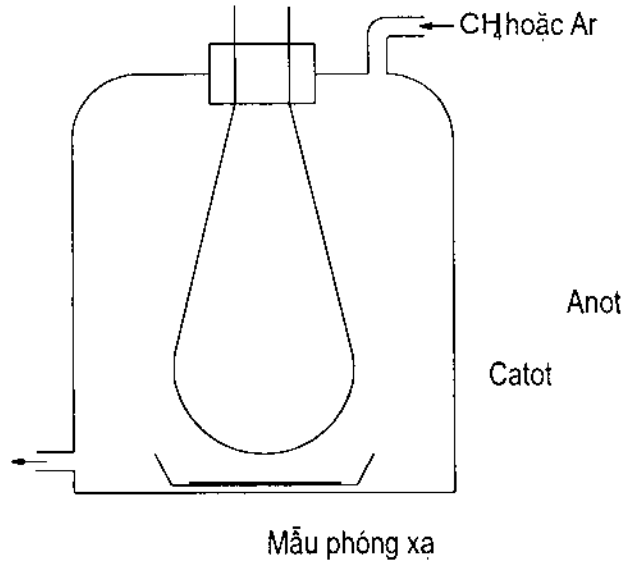
16.2.1.3. Các ống đếm tỷ lệ

Về nguyên tắc, các ống đếm tỷ lệ là một ống hình trụ gắn kín đóng vai trò catot, bên trong có một sợi dây nhỏ làm anot và một cửa sổ hẹp, nhưng trong thực tế thường được chế tạo ở dạng ống đếm dòng, có sơ đồ cấu tạo như trên hình 16.7. Trong loại ống đếm này, người ta thổi qua ống một dòng khí, đôi khi được gọi là khí đếm, thường là khí metan hoặc hỗn hợp metan với

argon và đưa mẫu đo vào trong ống đếm. Điện thế giữa hai điện cực thay đổi trong khoảng từ 2 đến 4 kV, tuỳ theo bản chất và áp suất của khí đếm.

Các ống đếm dòng không có cửa sổ rất thích hợp với việc đo các tia α và đo tia β năng lượng thấp.

Người ta cũng chế tạo các ống đếm dòng có chỉ số *G* (liên quan đến cách bố trí không gian của mẫu so với đầu đo) cao và xác định, chẳng hạn các ống đếm dòng có góc khối 2π và 4π, mà mặt cắt của chúng được mô tả trên hình 16.8. Ống đếm dòng 2π ghi được một nửa tổng các tia phóng xạ, trong khi ống đếm 4π ghi được toàn bộ các tia phóng xạ phát ra từ mẫu đo, nhờ cấu tạo có hai dây anot đặt ở hai phía của mẫu.

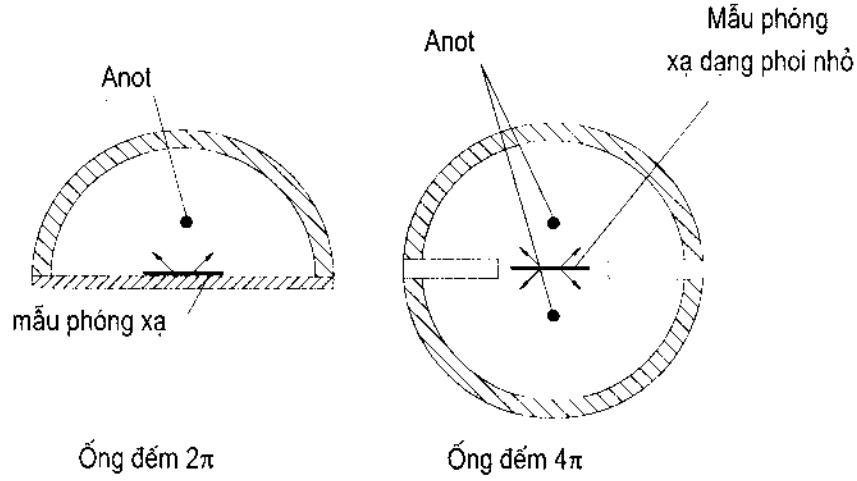


Hình 16.7. Sơ đồ hoạt động của ống đếm dòng.

Ống đếm 4π thường dùng để đo hoạt độ tuyệt đối *A* của chất phóng xạ, vì với ống đếm này, hệ số đếm toàn phần η trong phương trình (16.3) có thể đạt được giá trị η = 1,0.

Các ống đếm tỷ lệ có thời gian chết chỉ vài μs, nên có thể đo được các tốc độ đếm cao với thất thoát không đáng kể.

Các ống đếm tỷ lệ có hệ số đếm trong η, đối với tia γ nhỏ, chỉ vào cỡ 1%, nên không thích hợp cho việc đo bức xạ γ. Tuy nhiên, các ống đếm tỷ lệ được thiết kế đặc biệt và làm việc ở áp suất khí cao cũng được dùng để đo phổ tia X và tia γ có năng lượng thấp.



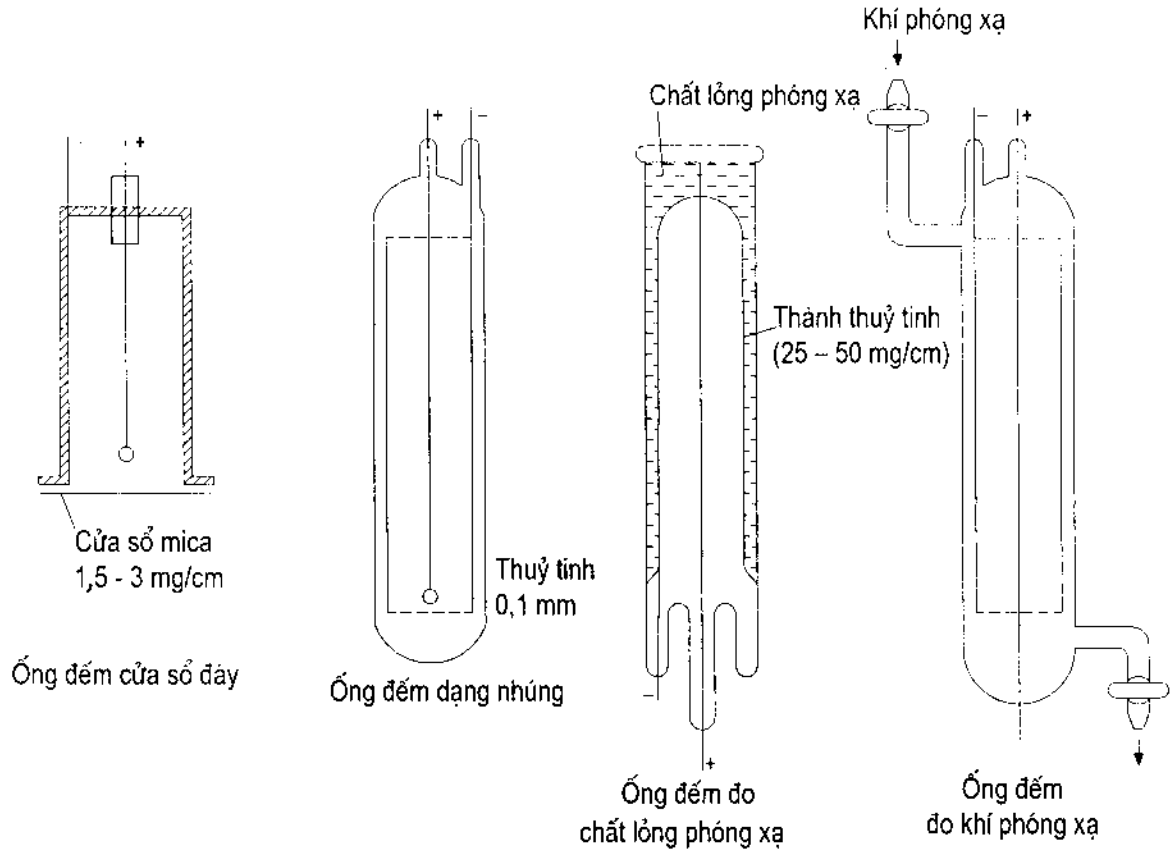
Hình 16.8. Sơ đồ mặt cắt của các ống đếm 2π và 4π.

16.2.1.4. Ống đếm Geiger - Mueller

Ống đếm Geiger - Mueller làm việc ở các điện thế tương đối cao, tới vài kV. Sự lan truyền như thác lũ của quá trình ion hoá không chỉ dẫn đến sự tạo thành một lượng khổng lồ các cặp ion thứ cấp mà còn gây ra cả những hiệu ứng quang điện theo cơ chế sau đây: Vì các ion dương chuyển động chậm hơn nhiều so với các electron, sự trung hoà các electron tại sợi dây anot gây ra sự bức xạ các photon, các photon này lại tác dụng với chất khí gây ra sự bức xạ các photoelectron. Các photoelectron này lại châm ngòi cho một dòng thác mới. Quá trình cứ tiếp diễn cho tới khi lớp ion dương nằm gần sát bề mặt sợi anot bao bọc kín anot, làm giảm cường độ điện trường đến mức các biến cố tiếp theo không còn đếm được nữa. Để châm ngòi cho một đợt "thác" mới, phải chờ khoảng 100 - 500 μs, là thời gian đủ để các ion dương di chuyển tới bề mặt catot. Khoảng thời gian trên là thời gian chết của ống đếm, nó chính là thời gian cần thiết để quá trình ion hoá dạng "thác" hồi phục trở lại. Vì thế, khi sử dụng ống đếm Geiger - Mueller cần phải tìm cách giảm thiểu ảnh hưởng bất lợi của các ion dương.

Thông thường, để làm quá trình ion hoá dạng "thác" dừng lại, người ta đưa thêm vào khí chính trong ống một chất khí gọi là khí dập tắt, chẳng hạn hơi của các phân tử đa nguyên tử như etanol, ete, etyl fomiat, metan, hơi bromua hoặc clorua... Vì các hợp chất này có năng lượng ion hoá thấp, các ion dương dễ dàng nhường điện tích cho các phân tử của các hợp chất đó. Các phân tử nhận được điện tích dương lại dễ dàng bị mất năng lượng do các quá trình phân ly hoặc tiền phân ly. Các clorua và bromua hữu cơ có khả năng hấp thụ mạnh cả các bức xạ photon rồi bị

phân ly, tái kết hợp và chuyển về trạng thái cơ bản qua một chuỗi các trạng thái kích thích có năng lượng thấp (xem chương 17).



Hình 16.9. Một số dạng ống đếm Geiger – Mueller.

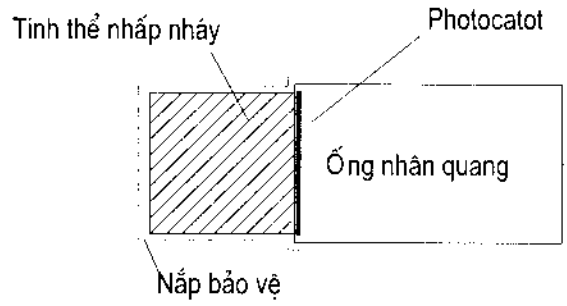
Như đã nói ở trên, thời gian chết của ống đếm Geiger - Mueller thay đổi trong khoảng 100 - 500 μs, và do đó số biến cố không được đếm là tương đối lớn khi tốc độ đếm là lớn (ở các mẫu có hoạt độ phóng xạ cao, xem hình 16.4). Các khí dập tắt hữu cơ được nạp dần sau khoảng 108- 109 lần đếm.

Ưu điểm căn bản của ống đếm Geiger - Mueller là ở chỗ nó khá đơn giản và không cần có bộ phận khuếch đại tín hiệu. Các ống đếm chứa khí dập tắt halogen có thời gian sử dụng lâu hơn, có thời gian chết ngắn hơn và có điện thế làm việc thấp hơn. Các ống đếm Geiger - Mueller có cửa sổ, vì thế không thích hợp cho việc đo các tia α và các tia β năng lượng thấp. Các bức xạ γ có thể đo được với hệ số đếm trong nhỏ vào cỡ 1%.

Hình 16.9 giới thiệu một số dạng ống đếm Geiger - Mueller. Loại ống đếm một đầu là cửa sổ, có cửa sổ mica từ 1,5 đến 3 mg/cm^2, là một dụng cụ rất đơn giản, được sử dụng nhiều nhất. Ống đếm nhúng và ống đếm có cốc thuỷ tinh bao ngoài dùng để đo các chất phóng xạ dạng lỏng, ống đếm khí dùng để đo độ phóng xạ của các chất khí.

16.2.2. Các detecto nhấp nháy

Những bộ phận chính của một ống đếm nhấp nháy được phác hoạ trong sơ đồ của hình 16.10.



Hình 16.10. Sơ đồ cấu tạo của một detecto nhấp nháy.

Khác với detecto ion hoá, hoạt động dựa vào tác dụng ion hoá các chất của tia phóng xạ, detecto nhấp nháy hoạt động dựa trên sự chuyển các phân tử sang trạng thái kích thích khi nhận được năng lượng của chùm phóng xạ.

Nguyên lý hoạt động của một detecto nhấp nháy có thể tóm tắt như sau: Khi chiếu các chùm phóng xạ vào một số tinh thể trong suốt hoặc các chất lỏng (gọi là các chất nhấp nháy), các chất này hấp thụ các tia phóng xạ, chuyển sang trạng thái kích thích, rồi khi chuyển trở lại trạng thái cơ bản thì phát ra các photon. Các photon này tác dụng lên photocatot (catot quang điện) của ống nhân quang (photomultiplier) làm xuất hiện các electron. Nhờ một điện kế nhân, dòng electron được nhân lên thành các xung có chiều cao vài mV. Một số chất nhấp nháy rắn và lỏng và tính chất của chúng được liệt kê trong bảng 16.1.

Các ống đếm nhấp nháy đầu tiên được sử dụng để đo tia γ và tia β năng lượng thấp. Khi đo tia γ người ta dùng các tinh thể nhấp nháy dầy, có khối lượng riêng lớn nhằm hấp thụ tối đa tia γ. Các tinh thể NaI hoặc CsI có tạp chất hoạt hoá là một lượng nhỏ Tl rất phù hợp với yêu cầu đó. Với kích thước 2,5 - 5 cm nó có hệ số đếm trong η, từ 15 - 30%, cao hơn nhiều so với hệ số đếm trong đạt được đối với tia γ với các ống đếm chứa khí. Các tinh thể được gia công tốt có góc khối gần 4π.

Bảng 16.1. Tính chất của một số chất nhấp nháy rắn và lỏng.

Chất nhấp nháy	Khối lượng riêng (g/cm^3)	λ_{max} (nm)	Chiều cao tương đối của xung	Thời gian bán huỷ của trạng thái kích thích (μs)	Thích hợp cho loại bức xạ
Tinh thể vô cơ					
Tinh thể NaI(Tl)	3,67	410	210	0.175	Tia γ
Tinh thể CsI(Tl)	4,51	500	55	0,770	Tia γ
ZnS(Ag)	4,09	450	100	7	Tia α
Tinh thể hữu cơ					
Antraxen	1,25	440	100	0,022	Tia β
trans-Stilben	1,16	410	60	0,004	Tia β
p-Terphenyl	1,23	400	40	0,004	Tia β
Các chất lỏng					
p-Terphenyl (5 g) trong 1 *l* toluen		355	35	0.0015	Tiaβ năng lượng thấp
2,5-Diphenyloxazol (3 g) trong 1 *l* toluen		382	40	0.0021	Tia β năng lượng thấp

Để đo tia β năng lượng thấp hoặc các nguồn tia X hoặc γ yếu, người ta thay các tinh thể bằng chất lỏng và hoà tan mẫu trong chất lỏng này. Khi ấy, sự tự hấp thụ của mẫu, sự hấp thụ trong không khí và của các cửa sổ cũng như tán xạ ngược đều được loại bỏ.

Để chuẩn bị các chất lỏng nhấp nháy, người ta hoà tan chất nhấp nháy sơ cấp, và khi cần thiết cả chất nhấp nháy thứ cấp, vào một dung môi thích hợp rồi đưa vào đó dung dịch chứa mẫu phóng xạ. Việc sử dụng chất nhấp nháy thứ cấp là cần thiết khi chất nhấp nháy sơ cấp (chẳng hạn 2,5-Diphenyloxazol) phát ra các photon có độ dài sóng quá ngắn so với ống nhân quang. Trong trường hợp ấy, chất nhấp nháy thứ cấp (chẳng hạn *p*-bis[2-(5-phenyloxazolyl)]benzen) chuyển độ dài sóng về các giá trị dài hơn, phù hợp với ống nhân quang. Người ta thường dùng các chất hữu cơ làm dung môi như toluen, benzen, *p*-xylen hoặc dioxan. Nếu mẫu được đưa vào dưới dạng dung dịch nước, cần chọn loại dung môi có thể hoà tan được nước. Tuy vậy, mẫu đo cũng có thể được đưa vào dưới dạng nhũ tương, dung dịch keo, đôi khi cả dưới dạng các mảnh giấy có tẩm mẫu phóng xạ.

Các chất lạ được đưa vào hệ đo, chẳng hạn nước trong dung dịch hoà tan mẫu, thường làm giảm cường độ sáng phát ra tức là giảm hiệu quả đếm, có thể thay đổi dạng phổ, gây ra hiệu ứng dập tắt (quenching effect). Vì thế lượng chất lạ đưa vào hệ chỉ nằm trong giới hạn được phép.

Bình đựng mẫu hoặc bình chuẩn cần phải trong suốt đối với bước sóng được sử dụng trong ống đếm nhấp nháy, đồng thời không bị dung môi ăn mòn. Người ta hay đưa bình đựng mẫu vào giữa hai ống đếm để thu được hiệu quả đếm cao hơn. Sử dụng cách bố trí như vậy, tiếng

ồn nhiệt (thermal noise) của ống nhân quang có thể được giảm đến cực tiểu nhờ một sơ đồ đối trùng phùng: nguồn chủ yếu gây ra tiếng ồn nhiệt là các electron nhiệt được phát ra một cách bừa bãi và được ghi lại chỉ bởi một ống nhân quang, trong khi các phân rã phóng xạ được đếm bằng cả hai ống nhân quang.

Lợi thế căn bản của đếm nhấp nháy lỏng là hiệu quả đếm tương đối cao, tới 90 - 100% số phân rã.

Các tinh thể hữu cơ như antraxen có thể dùng trong ống đếm nhấp nháy để đo các tia β năng lượng trung bình và cao, nhưng không tỏ ra có ưu điểm gì nổi bật so với các loại detecto khác.

16.2.3. Các detecto bán dẫn

Các detecto bán dẫn cũng hoạt động dựa trên tác dụng ion hoá vật chất của các tia phóng xạ, giống như các detecto chứa khí. Vì thế để phân biệt với các detecto chứa khí, đôi khi người ta gọi detecto bán dẫn là detecto rắn, nhưng nó khác với các loại detecto rắn khác (như detecto nhấp nháy rắn, detecto vết rắn) ở bản chất bán dẫn của mình. Các detecto bán dẫn được ứng dụng rất rộng rãi trong những thập kỷ gần đây, đặc biệt là trong đo phổ tia X và tia γ và xác định các hạt sinh ra trong các phản ứng hạt nhân. Cũng như ở buồng ion hoá hoặc ống đếm tỷ lệ, tia phóng xạ đo được qua số các điện tích xuất hiện giữa hai điện cực trên detecto do tác động của các tia phóng xạ. Trong chất bán dẫn, các điện tích như vậy là các electron tự do và các lỗ hổng. Tia phóng xạ làm cho một số lượng nhất định electron chuyển từ vùng hoá trị sang vùng dẫn, để lại một số tương đương các lỗ hổng. Số lượng các cặp electron - lỗ hổng phụ thuộc vào năng lượng mà tia phóng xạ truyền cho chất bán dẫn. Khi năng lượng của các electron đủ lớn, chúng có thể làm xuất hiện các cặp electron - lỗ hổng mới. Quá trình này xảy ra trong thời gian 1 - 10 ps. Dưới tác dụng của điện trường, các electron và lỗ hổng di chuyển về các điện cực tạo thành các xung điện có thể đo được.

Cũng giống như ở detecto chứa khí đã mô tả ở đoạn trên, ở đó ngoài sự ion hoá, còn có một phần năng lượng của tia phóng xạ dành cho sự kích hoạt hoặc phân ly các phân tử, trong trường hợp detecto bán dẫn cũng chỉ một phần năng lượng của chùm phóng xạ được dùng cho sự sản sinh các cặp electron - lỗ hổng, còn phần khác cho sự kích hoạt các dao động của mạng tinh thể. Các vật liệu thường dùng nhất làm detecto đo bức xạ hạt nhân là Si và Ge. Ở nhiệt độ phòng, độ chênh lệch năng lượng giữa vùng hoá trị và vùng dẫn của Si là 1,09 eV, của Ge là 0,79 eV, trong khi năng lượng tổng cộng cần có cho cả sự tạo thành cặp electron - lỗ hổng lẫn kích hoạt mạng tinh thể lên tới 3,6 eV ở Si và 2,8 eV ở Ge.

Tuy nhiên, nếu so với năng lượng cần có để tạo thành một cặp ion trong detecto khí (≈35 eV) thì những giá trị năng lượng nêu trên vẫn là rất thấp và vì thế số lượng các điện tích

xuất hiện trong chất bán dẫn lớn hơn nhiều so với trong detecto chứa khí. Hệ quả tất yếu là, ở detecto bán dẫn, biến thiên thống kê của chiều cao xung là nhỏ và độ phân giải năng lượng sẽ lớn. Chính vì vậy, detecto bán dẫn rất thích hợp cho việc xác định năng lượng của mọi loại tia phóng xạ và của các hạt mang điện sinh ra trong các phản ứng hạt nhân. Bên cạnh độ phân giải năng lượng cao, độ phân giải thời gian cao của các detecto bán dẫn là một ưu điểm nữa. Nó phụ thuộc vào kích thước và tính chất của mỗi detecto bán dẫn riêng biệt và thay đổi trong khoảng 0,1 ns - 1 μs.

Nếu so sánh với các detecto chứa khí, mật độ vật chất (khối lượng riêng) trong detecto bán dẫn lớn hơn khoảng 10^3 lần so với trong detecto chứa khí, vì thế các hạt tích điện có năng lượng cao có thể mất hoàn toàn năng lượng của mình trong một detecto có kích thước tương đối nhỏ. Chỉ các tia γ có năng suất ion hoá nhỏ, nên khi đo loại tia này cần sử dụng các tinh thể bán dẫn tương đối lớn. Vì lý do đó mà mặc dầu Si và Ge đều có độ phân giải năng lượng cao, các tinh thể Ge, có khối lượng riêng 5,33 g/cm^3, gấp hơn hai lần so với Si (2,33 g/cm^3) thích hợp hơn cho việc đo tia γ. Hệ số hấp thụ tuyến tính đối với chùm γ 100 keV của Ge lớn hơn của Si khoảng 40 lần. Người ta cũng nghiên cứu ứng dụng các chất bán dẫn có nguyên tử số còn lớn hơn nữa (do đó có khối lượng riêng lớn hơn) như CdTe và HgI_2 để làm detecto bán dẫn. Tuy nhiên những loại detecto này còn chưa được sử dụng rộng rãi.

Bằng cách sử dụng các detecto bán dẫn có chiều dầy rất nhỏ, có thể xác định được tốc độ suy giảm năng lượng của bức xạ theo chiều dầy của detecto bán dẫn, $-dE/dx$. Như thế, bằng cách bố trí hai detecto bán dẫn liên tiếp với nhau, một rất mỏng, một dầy, có thể dễ dàng phân biệt được các loại hạt tích điện khác nhau.

Khi ứng dụng các detecto bán dẫn có hai vấn đề đã được nghiên cứu kỹ lưỡng, đó là ảnh hưởng của nhiệt độ và ảnh hưởng của các tạp chất hoặc các khiếm khuyết mạng tinh thể lên các đặc trưng dẫn điện của chất bán dẫn.

Trong trường hợp lý tưởng, tức là nếu chất bán dẫn hoàn toàn sạch và là các tinh thể hoàn hảo, ở các nhiệt độ thấp, vùng hoá trị bị chiếm toàn bộ còn vùng dẫn hoàn toàn trống, tinh thể không chứa các phần tử mang điện và có độ dẫn điện rất nhỏ. Nhưng trong thực tế luôn có một lượng nhỏ các tạp chất. Một nguyên tử của nguyên tố thuộc phân nhóm chính V, chẳng hạn photpho, asen hoặc antimon, trong mạng tinh thể của Si hoặc Ge hoá trị IV sẽ đóng vai trò tác nhân cho electron (donor), vì nó có dư một electron. Mức năng lượng của các electron do các tác nhân cho electron này mang lại nằm rất gần vùng dẫn. Các electron này chỉ cần nhận được một năng lượng nhiệt nhỏ cũng đủ để chuyển sang vùng dẫn. Do điện tích âm của các electron dư này, chất bán dẫn loại này gọi là chất bán dẫn n. Nếu trong tinh thể Si hoặc Ge có lẫn nguyên tử của các nguyên tố thuộc phân nhóm chính III, chẳng hạn B, Al, Ga hoặc In, các nguyên tử tạp chất sẽ đóng vai trò chất nhận electron (acceptor) và tạo ra các lỗ hổng mang điện dương, vì thế

chất bán dẫn khi ấy là chất bán dẫn *p*. Mức năng lượng mà các chất nhận electron mang lại nằm cao hơn vùng hoá trị và khi nhận một năng lượng nhiệt có thể chuyển sang vùng dẫn. Sự có mặt các phần tử tích điện trong chất bán dẫn tạo ra một độ dẫn điện nhất định phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ của chất bán dẫn, thường gọi là độ dẫn điện nhiễu. Khi tính độ dẫn điện nhiễu của Si hoặc Ge với một số giả thiết giới hạn, như nồng độ phần mol của tạp chất bằng 10^{-10}, tức là trong một tinh thể có tiết diện 1 cm^2 có chiều dầy 1 cm sẽ chứa vào khoảng 10^{13} nguyên tử tạp chất cho electron và tất cả các electron dư do sự có mặt của tạp chất đều nằm ở vùng dẫn, người ta thu được có giá trị vào cỡ 3.10^{-5} siemen.m^{-1}. Các khiếm khuyết tinh thể của chất bán dẫn cũng làm xuất hiện các hạt mang điện, giống như các tạp chất. Vì chênh lệch năng lượng giữa vùng dẫn với mức năng lượng của các nguyên tử cho và nhận electron là rất nhỏ (0,01 - 0,1 eV), sự giảm nhiệt độ bằng cách đặt detecto trong nitơ lỏng chỉ làm giảm không nhiều độ dẫn điện nhiễu.

Bên cạnh độ dẫn điện nhiễu gây ra bởi các nguyên tử lạ hoặc các khiếm khuyết tinh thể, chất bán dẫn cũng có độ dẫn điện riêng của mình. Vì khoảng cách năng lượng giữa vùng hoá trị và vùng dẫn, chỉ vào cỡ 1 eV, là nhỏ nên một năng lượng nhiệt tương đối nhỏ cũng đủ chuyển electron (hoặc một lỗ hổng) từ vùng hoá trị sang vùng dẫn. Độ dẫn điện này tăng mạnh khi tăng nhiệt độ, vì thế cũng được gọi là độ dẫn điện nhiệt và ảnh hưởng của hiệu ứng này được gọi là sự nhiễu nhiệt. Ở nhiệt độ phòng, độ dẫn nhiệt của Si vào khoảng 4.10^{-4} S/m, của Ge vào khoảng 1.10^{-2} S/m. Để giảm sự nhiễu nhiệt, các detecto bán dẫn phải làm việc ở nhiệt độ thấp, thường trong nitơ lỏng. Điều này đặc biệt quan trọng đối với detecto Ge, vì, ở nhiệt độ phòng, khoảng cách năng lượng giữa vùng hoá trị và vùng dẫn của nó (0,79 eV) thấp hơn của Si (1,09 eV). Còn ở nhiệt độ của nitơ lỏng, ảnh hưởng của độ dẫn điện nhiệt có thể bỏ qua so với ảnh hưởng của các tạp chất.

Tinh thể Ge có độ tinh khiết cao, chỉ chứa 1 nguyên tử tạp chất trong 10^{10} nguyên tử Ge, rất thích hợp cho việc đo tia γ. Nó có độ nhậy cao và độ phân giải năng lượng tuyệt vời tới từ 0,2 đến 0,5 keV ở các năng lượng tương ứng từ 10 - 100 keV. Các detecto này làm việc trong nitơ lỏng để tránh sự nhiễu nhiệt, ở đó tinh thể bán dẫn được đặt trong một buồng lạnh chân không. Tia phóng xạ chiếu lên tinh thể, làm xuất hiện các cặp electron- lỗ hổng. Các phần mang điện này đi về các điện cực trong vòng phần triệu giây. Điện tích chuyển qua tinh thể tỷ lệ thuận với năng lượng bị hấp thụ.

Có nhiều dạng hình học của các tinh thể Ge được sử dụng trong detecto bán dẫn, như dạng phẳng, dạng đồng trục và dạng giếng.

Ảnh hưởng của các tạp chất (độ dẫn điện nhiễu) có thể hạn chế bằng cách bù trừ các điện tích dư hoặc tạo ra một hàng rào *p* - *n*. Hàng rào *p* - *n* thường được tạo ra bằng cách tạo ra

ranh giới giữa hai vùng của một chất bán dẫn, một là dạng *n*, một dạng *p*, tạo thành một lớp điôt *p - n*. Khi hình thành lớp tiếp xúc như vậy, các điện tích sẽ khuếch tán từ vùng có mật độ cao sang vùng có mật độ thấp hơn, electron từ miền của dạng *n* sang *p*, các lỗ hổng thì ngược lại. Khi khuếch tán sang miền của dạng *p*, các electron kết hợp với các lỗ hổng, kết quả là hình thành một lớp nghèo các phần mang điện, vì thế có điện trở rất lớn lên tới khoảng $10^{10}\ \Omega$. Lớp nghèo điện tích này giống như một lớp cách điện nhưng có một tính chất quan trọng là các hạt mang điện xuất hiện trong lớp này do tác dụng của các tia phóng xạ rất dễ dàng chuyển đi. Vì thế lớp nghèo điện tích là vùng nhạy cảm nhất của detecto bán dẫn. Cùng với việc xuất hiện một lớp nghèo điện tích, sự khuếch tán electron từ miền bán dẫn loại *n* sang loại *p* và của lỗ hổng theo chiều ngược lại làm cho phía bán dẫn loại *p* trở thành vùng dư thừa điện tích âm, còn phía bán dẫn loại *n* dư thừa điện tích dương, tức là hình thành một lớp điện kép tương tự như lớp điện kép đã nghiên cứu trong điện hoá học, xuất hiện trên bề mặt tiếp xúc giữa kim loại với dung dịch chất điện giải. Lớp điện kép cùng với lớp nghèo điện tích được gọi là lớp tiếp xúc, thường được ký hiệu là lớp *i*. Dưới tác dụng của điện trường sẽ xuất hiện dòng electron từ miền bán dẫn loại *p* sang loại *n*, lỗ hổng từ *n* sang *p*, tức là ngược với dòng khuếch tán. Trong khi tốc độ dòng khuếch tán giảm dần do độ chênh lệch nồng độ của các điện tích giảm dần đi và do cản trở của điện trường được hình thành, thì tốc độ quá trình chuyển các điện tích theo chiều ngược lại (do tác dụng của điện trường) mạnh dần lên trong lớp kép. Khi tốc độ hai dòng chuyển dời của các điện tích bằng nhau, hệ đạt đến cân bằng, ở đó điện trường trong miền tích điện và chiều rộng của miền nghèo điện tích không thay đổi nữa. Để phá vỡ cân bằng, nhằm mục đích mở rộng miền nghèo điện tích, người ta đặt vào tinh thể bán dẫn *n-i-p* một điện trường ngoài ngược với điện trường trong lớp kép. Khi ấy, do điện trường của lớp kép giảm đi, sự khuếch tán lại tiếp tục.

Các detecto bán dẫn có vùng nghèo điện tích, tức là các detecto *p-i-n*, được chế tạo bằng phương pháp khuếch tán có điều khiển, phương pháp cấy ion hoặc bằng cách tạo ra các rào chắn bề mặt.

Nhờ khuếch tán nhiệt có thể đưa một nồng độ nhỏ P hoặc As (nguyên tố thuộc phân nhóm chính V) vào tinh thể Si hoặc Ge để tạo thành các vùng bán dẫn loại *n*, hay đưa một nồng độ nhỏ B hoặc Ga (nguyên tố thuộc phân nhóm chính III) vào Si hoặc Ge để tạo thành các vùng bán dẫn loại *p*. Chẳng hạn người ta dùng một phiến Si loại bán dẫn *p* làm nền, còn một mặt của nó tạo ra một lớp mỏng bán dẫn Si loại *n* có bề dầy 0,1 đến 1 μm bằng cách đưa vào một lượng nhỏ photpho. Bằng cách đặt vào hai mặt của phiến Si một điện thế điều khiển (ngược với điện thế của lớp tiếp xúc) với điện trường lên tới 10^3 V/cm có thể tạo ra được lớp nghèo điện tích mà bề dầy của nó phụ thuộc vào độ lớn của điện trường này.

Sự cấy ion được thực hiện bằng cách bắn phá một phía bề mặt của chất bán dẫn bằng các ion đã được gia tốc cho đạt được năng lượng vài trăm keV. Các ion có cùng năng lượng sẽ xâm

nhập vào chất bán dẫn tới một độ sâu xác định, kiểm soát được một cách khá chính xác. Ưu điểm cơ bản của loại detecto loại này là tính bền cao.

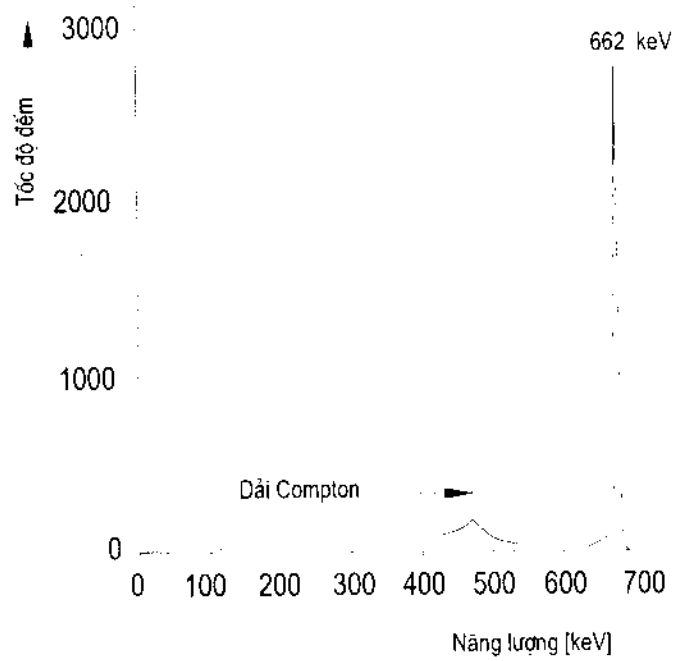
Các detecto với rào chắn bề mặt được chế tạo từ bán dẫn Si loại *n*. Một mặt của tấm bán dẫn được ăn mòn rồi phơi ra không khí để tạo thành một lớp oxit sau đó phủ thêm một lớp vàng mỏng để dẫn điện. Bằng phương pháp này có thể tạo ra một lớp bán dẫn loại *p* có độ dầy nhỏ hơn 1 μm. Rào chắn bề mặt cũng có thể tạo ra bằng cách bay hơi Al để tạo ra lớp phủ trên bề mặt Si. Bằng cách này, lớp nghèo điện tích có thể lên tới 1 mm. Các detecto với rào chắn bề mặt chủ yếu được dùng để đo phổ các hạt tích điện và các phổ α và β. Độ phân giải năng lượng tối ưu cho bức xạ α và β đạt được với các detecto mỏng, có bề mặt nhỏ. Chẳng hạn với bề mặt detecto từ 1 đến 4 cm^2, độ phân giải năng lượng đối với bức xạ α và β vào khoảng 10 đến 30 keV.

Để thu được hiệu quả đếm cao đối với tia γ và tia X, cần có những lớp nghèo hạt tích điện có bề dầy tương đối lớn. Những detecto như vậy được chế tạo bằng cách nạp (thường gọi là "thả trôi") Li vào tinh thể Ge hoặc Si. Các nguyên tử Li, sau khi đóng vai trò tác nhân cho electron để tạo thành vùng bán dẫn loại *n*, trở thành ion Li^+ có độ linh động rất cao, có thể di chuyển ("trôi") từ khe hở này đến khe hở khác trong mạng tinh thể. Vì khối lượng riêng lớn của Ge, detecto Ge (Li) dùng cho tia γ, còn detecto Si (Li) cho tia X.

Trong quá trình "thả trôi" Li, một lượng dư Li được khuếch tán vào các tinh thể bán dẫn loại *p* của Si hoặc Ge, tạo ra một vùng bán dẫn loại *n* có bề dầy từ 0,01 đến 1 mm. Dưới tác dụng của điện trường điều dẫn ngược (với điện trường của lớp tiếp xúc *p* - *n*) và sự tăng nhiệt độ, các ion Li^+ bị đẩy vào vùng bán dẫn loại *p* và bù vào các tác nhân electron (lỗ hổng) đã khuếch tán qua lớp tiếp xúc sang phía bán dẫn loại *n*. Như đã nói ở trên, khi ấy hình thành 3 lớp, lớp bán dẫn loại *n*, lớp bán dẫn loại *p* và lớp tiếp xúc *i* giữa hai lớp này. Lớp tiếp xúc *i* này có thể mở rộng đến bề dầy 15 - 20 mm và có độ nhạy rất cao. Do độ linh động cao của Li trong mạng tinh thể của Ge ngay ở nhiệt độ phòng, các detecto Ge (Li) phải thường xuyên đặt trong nitơ lỏng.

Hình 16.11 trình bày dạng phổ γ điển hình ghi được với detecto bán dẫn Ge (Li). Vì tia γ tương tác với vật chất theo những cơ chế khác nhau (xem chương 15), phổ γ bao gồm một số thành phần, trong đó *pic* quang điện và dải Compton rộng bao giờ cũng xuất hiện. *Pic* quang điện thường được dùng để nhận dạng chùm γ, vì nó cho biết năng lượng đầy đủ của chùm tia này. Dải Compton trông như một gò nhỏ ở vùng năng lượng thấp hơn pic quang điện. Ở những năng lượng trên 1,02 MeV người ta quan sát được thêm những thành phần khác, như các pozitron hình thành trong sự sinh cặp rồi, nói chung, bị huỷ trong detecto. Nhưng tuỳ theo kích thước của detecto, có khi một hoặc cả hai photon huỷ có thể thoát ra khỏi detecto mà không tương tác với nó. Những photon này tạo ra một "*pic* thoát" tại *E* - 0,511 MeV và một "*pic* thoát kép" ở *E* - 1,022 MeV, với *E* là năng lượng của *pic* quang điện. Các *pic* phụ khác có thể quan sát

được ở các năng lượng cao hơn *pic* quang điện, khi có hai tia γ hoặc một tia γ và một tia X cùng phát ra trong một đợt làm xuất hiện một "*pic* tổng". Các *pic* tổng có thể tách khỏi *pic* quang điện bằng cách thay đổi khoảng cách giữa mẫu đo và detecto, vì cường độ của *pic* quang điện tỷ lệ bậc nhất với góc khối giữa mẫu và detecto, còn cường độ của *pic* tổng thay đổi theo bình phương của góc này.



Hình 16. 11. Phổ γ của ^{137}Cs (tia γ được phát từ hạt nhân giả bền ^{137m}Ba) chụp bằng detecto Ge (Li).

16.3. LỰA CHỌN ĐETECTO

Trong các mục 16.1 và 16.2 đã trình bày ở trên, sự thích hợp của các loại detecto với các loại tia phóng xạ và mẫu phóng xạ khác nhau đã được đề cập một cách rời rạc. Để tiện theo dõi, dưới đây các thông tin ấy sẽ được tóm tắt và hệ thống lại.

Các mẫu phóng xạ dạng khí thường được đo trong buồng ion hoá (đối với tia α), ống đếm tỷ lệ hoặc ống đếm khí Geiger - Mueller. Mẫu đo được đặt vào trong ống đếm hoặc đưa vào theo dòng khí thổi (ống đếm dòng).

Để đo các mẫu lỏng chứa chất phóng xạ α hoặc β năng lượng thấp, kỹ thuật nhấp nháy lỏng là thuận tiện nhất. Các tác nhân phóng xạ β năng lượng cao hoặc phóng xạ γ nằm trong dung dịch có thể đo bằng ống đếm Geiger - Mueller, nhưng trong trường hợp bức xạ γ thì các ống đếm nhấp nháy NaI (Tl), với năng suất đếm cao, là thích hợp hơn. Detecto NaI (Tl) dạng

giếng có dạng hình học tối ưu. Với cùng ống đếm, khi sử dụng cùng thể tích mẫu lỏng, sẽ thu được cùng hiệu suất đếm.

Đối với các mẫu rắn, mẫu chứa tác nhân phát β năng lượng cao có thể đo được bằng ống đếm Geiger - Mueller có cửa sổ nằm dưới đáy, trong khi ống đếm tỷ lệ thích hợp cho mẫu chứa tác nhân phát α và β. Sự tự hấp thụ của mẫu rắn đối với tia α và β có thể ảnh hưởng mạnh đến kết quả đo và đòi hỏi những chú ý đặc biệt khi đo bức xạ α và β năng lượng thấp. Việc chế tạo mẫu phóng xạ ở dạng lớp mỏng và đồng nhất, nhằm giảm bớt sự tự hấp phụ, có thể thực hiện bằng kết tủa điện hoá, bằng cách bay hơi chất phóng xạ hoặc bằng phương pháp chiết chất phóng xạ vào một dung môi rồi sau đó làm bay hơi dung môi.

Các detecto với rào chắn bề mặt thường rất hay được dùng để phát hiện và đo tia α. Hệ số đếm trong đối với tia α là $\eta_i = 1$. Nếu chuẩn số hình học *G*, liên quan đến sự bố trí nguồn α và detecto được xác định chính xác và mẫu được chuẩn bị sao cho số hạng tự hấp thụ *S* có thể bỏ qua, thì người ta có thể đo được hoạt độ tuyệt đối của chùm α. Các detecto có rào chắn bề mặt cần được kiểm tra định kỳ bằng cách đo phổ của nguồn chuẩn, chẳng hạn nguồn ^{241}Am.

Để đo các nguồn γ trong mẫu rắn thì tuỳ theo yêu cầu cao về hệ số đếm hoặc về độ phân giải năng lượng mà chọn detecto nhấp nháy NaI (Tl) hoặc detecto bán dẫn Ge. Phổ γ của Co-60 đo bằng detecto nhấp nháy NaI (Tl) và bằng detecto bán dẫn Ge (Li) được so sánh trên hình 15.15.

Tia X và tia γ có năng lượng dưới 50 keV thường được đo bằng detecto Si (Li) được giữ trong hộp lạnh với cửa sổ berili dày 20 μm. Mẫu đo có thể đặt trong buồng chân không không có cửa sổ. Hệ số đếm trong có thể đạt tới giá trị $\eta_i \approx 1$ khi vùng hoạt động (vùng tiếp xúc nghèo điện tích) có bề dầy đủ lớn. Độ phân giải năng lượng, đạt tới 100 - 200 eV ở mức năng lượng 4 - 10 keV, là đủ để phân biệt được các tia X đặc trưng của các nguyên tố nhẹ có số thứ tự gần nhau như tia K_α của Al và Si.

Các ống đếm tỷ lệ có thể dùng để phát hiện và đo các chùm tia X khi năng lượng của chùm tia đủ thấp để có thể tương tác hiệu quả với chất khí chứa trong ống đếm. Với các năng lượng một vài keV, người ta dùng ống đếm chứa hỗn hợp metan và He, còn với các năng lượng cao hơn thì Ar, Kr hoặc Xe là thích hợp hơn.

Trong hoá phóng xạ người ta thường kết hợp các xử lý hoá học với các thiết bị đếm. Chẳng hạn, sự đo hoạt độ phóng xạ bằng buồng ion hoá, bằng ống đếm tỷ lệ hoặc bằng detecto nhấp nháy có thể tiếp sau sự phân chia bằng sắc ký khí. Sự kết hợp như vậy được gọi là phương pháp sắc ký khí phóng xạ.Trong phương pháp này, dòng khí mang (của máy sắc ký khí) liên tục đi qua hệ đo, trước khi nó đi vào ống đếm được pha thêm một khí đếm thích hợp. Để đơn giản người ta cũng sử dụng khí metan vừa làm khí mang vừa làm khí đếm. Sự phân chia các chất

phóng xạ cũng có thể thực hiện bằng sắc ký khí hoặc sắc ký bản mỏng. Phân bố hoạt độ phóng xạ trên giấy hoặc bản sắc khí có thể đo trực tiếp bằng cách quét ống đếm tỷ lệ và ghi lại hoạt độ phóng xạ.

Bảng 16.2 cho một tổng kết ngắn các thông tin liên quan đến việc lựa chọn detecto.

Bảng 16.2. Sự phù hợp của các loại detecto khi đo những tia phóng xạ khác nhau.

Dạng tia phóng xạ	**Buồng ion hoá**	**Ống đếm tỷ lệ**	**Ống đếm Geiger - Mueller**	**Detecto nhấp nháy**	**Detecto bán dẫn**
Tia α	Thuận lợi	Ống đếm dòng rất thuận lợi	Không thuận lợi	Nhấp nháy lỏng là thuận lợi	Detecto Si có rào chắn bề mặt là thuận lợi
Tia β năng lượng cao (> 1MeV)	Không thích hợp	Thích hợp	Thuận lợi	Tinh thể hữu cơ là thuận lợi	Detecto Si có rào chắn bề mặt là thích hợp
Tia β năng lượng thấp (< 0,5MeV)	Không thích hợp	Thuận lợi	Không thuận lợi	Nhấp nháy lỏng là rất thuận lợi	Detecto Si có rào chắn bề mặt là thuận lợi
Tia γ năng lượng cao (> 0,1MeV)	Không thích hợp	Không thích hợp	Không thuận lợi	Các tinh thể NaI (Tl), CsI (Tl) là rất thuận lợi	Detecto i-Ge, Ge (Li) là rất thuận lợi
Tia γ năng lượng thấp (< 0,1MeV) và tia X	Không thích hợp	Thích hợp	Ống đếm tia X là thuận lợi	Các tinh thể NaI (Tl), CsI (Tl) là rất thuận lợi	Detecto Si (Li) là rất thuận lợi

16.4. PHÉP TRẮC PHỔ

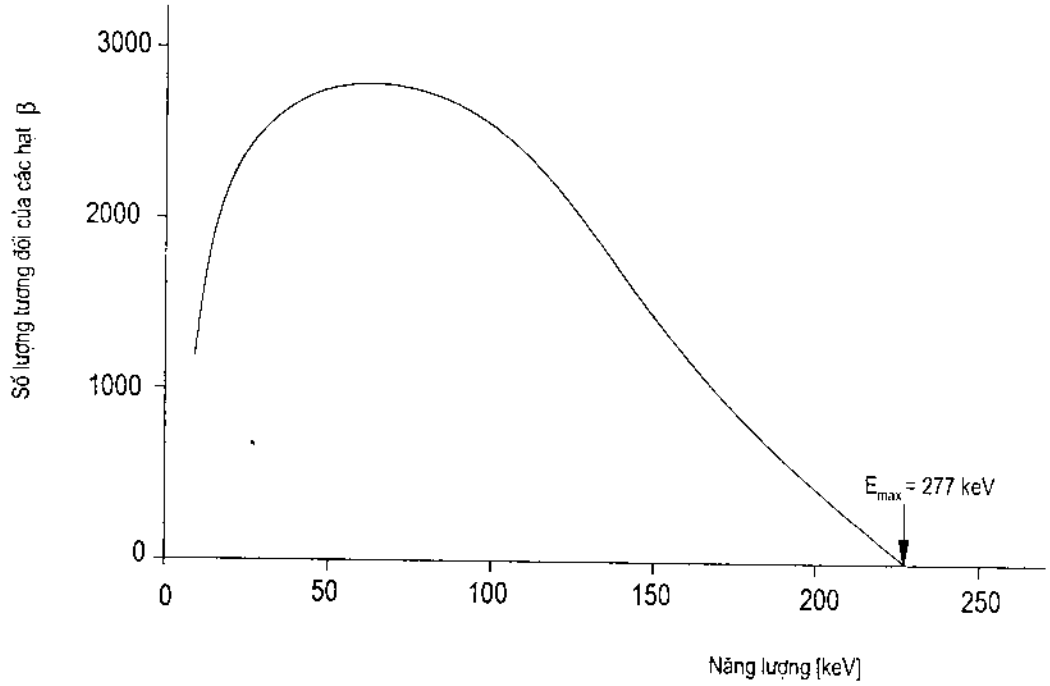
Phép trắc phổ tia γ và tia α là công cụ rất quan trọng của hoá phóng xạ, thường được sử dụng để nhận biết các hạt nhân phóng xạ. Vì tia β có phổ năng lượng liên tục, phép trắc phổ β thường ít được sử dụng.

Trong trắc phổ γ, các detecto i-Ge hoặc Ge (Li) hay được dùng hơn cả, vì chúng có độ phân giải năng lượng cao (khoảng 0,2 - 0,4 keV với các mức năng lượng 100 keV). Nhược điểm chủ yếu của các detecto Ge là hệ số đếm trong η_i nhỏ và buộc phải làm việc ở nhiệt độ thấp (làm lạnh bằng nitơ lỏng). Để nhận biết một nguồn phát γ nào đó còn chưa biết, người ta so sánh chiều cao xung của phổ thu được với các nguồn γ đã biết. Bảng 16.3 thống kê một số nguồn chuẩn thường được sử dụng.

Bảng 16.3. Một số nguồn γ chuẩn

Hạt nhân	Năng lượng tia γ (keV)	Tần suất *H* (số tia γ trong phân rã)	Thời gian bán huỷ
^{241}Am	26,345 59,536	0,024 0,357	432,2 năm
^{57}Co	122,061 136,473	0,855 0,107	271,8 ngày
^{203}Hg	279,188	0,815	46,6 ngày
^{51}Cr	320,084	0,0983	27,7 ngày
^{137}Cs	661,66	0,8521	30,17 ngày
^{54}Mn	634,83	0,99975	312,2 ngày
^{60}Co	1173,24 1332,50	0,9990 0,9998	5,272 ngày
^{22}Na	1274,53 511,0	0,9994 1,81	2,603 ngày
^{88}Y	898,07 1836,08	0,927 0,9935	106,6 ngày

Nói chung, mỗi detecto đều nối với một máy tiền khuếch đại, một máy khuếch đại và một máy tích đa kênh, ở đó các xung được phân loại theo độ cao của chúng. Ngày nay, mỗi máy phân tích đa kênh lại gắn máy tính có các phần mềm tìm *pic*, tính diện tích *pic*, so sánh năng lượng của chùm tia với số liệu của các nguồn chuẩn và nhận biết hạt nhân phóng xạ.



Hình 16.12. Phổ β của ^{147}Pm.

Để trắc phổ α các detecto Si có rào chắn bề mặt là thích hợp nhất. Chúng hoạt động ở nhiệt độ phòng, trong chân không để tránh mất mát năng lượng. Các hạt α bị chặn lại trong vùng nghèo điện tích có bề dầy nhỏ của detecto, số electron và số lỗ hổng tạo ra tỷ lệ thuận với năng lượng của chùm α. Xung các điện tích được tích phân trong một máy khuếch đại có độ nhạy cao, tín hiệu thu được được so sánh với các số liệu của các nguồn chuẩn. Một vài số liệu ấy được tập hợp trong bảng 16.4.

Bảng 16.4. Các nguồn α chuẩn.

Hạt nhân	Năng lượng của hạt α (MeV)	Tần suất *H* (số tia γ trong phân rã)	Thời gian bán huỷ
^{148}Gd	3,1828	1,00	74,6 năm
^{232}Th	3,950 4,013	0,23 0,77	$1,405.10^{10}$ năm
^{230}Th	4,621 4,687	0,234 0,763	$7,54.10^{4}$ năm
^{238}U	4,147 4,198	0,23 0,77	$4,468.10^{9}$ năm
^{235}U	4,398	0,55	$7,038.10^{8}$ năm
^{234}U	4,723 4,775	0,275 0,725	$2,454.10^{5}$ năm
^{236}U	4,445 4,494	0,26 0,74	$2,342.10^{7}$ năm
^{231}Pa	4,952 5,014 5,028 5,058	0,228 0,254 0,20 0,11	$3,276.10^{4}$ năm
^{239}Pu	5,105 5,144 5,157	0,106 0,151 0,732	$2,411.10^{4}$ năm
^{240}Pu	5,1236 5,1681	0,2639 0,735	$6,563.10^{3}$ năm
^{243}Am	5,1236 5,275	0,11 0,88	$7,370.10^{3}$ năm
^{210}Po	5,30438	1,00	138,38 ngày
^{241}Am	5,443 5,486	0,128 0,852	432,2 năm
^{238}Pu	5,456 5,499	0,283 0,716	87,74 năm
^{244}Cm	5,762 5,805	0,236 0,764	18,10 năm

Thích hợp cho phép trắc phổ β là các detecto bán dẫn có bề dầy vùng tiếp xúc *i* lớn hơn khoảng đâm xuyên của các electron cần khảo sát. Do phân bố năng lượng liên tục của các hạt β, phổ của một nguồn phát β thuần khiết là đường cong có cực đại ở năng lượng trung bình của chùm β và kéo dài tới giá trị năng lượng cực đại (hình 16.12). Các electron biến hoán cho các phổ với cực đại tương đối nhọn. Một số nguồn phát β thuần khiết được thống kê trong bảng 16.5.

Bảng 16.5. Một số nguồn phát β thuần khiết

Hạt nhân	E_{max} (MeV)	Thời gian bán huỷ
^{3}H	0.0186	12.323 năm
^{14}C	0.156	5730 năm
^{32}P	1.710	14.26 ngày
^{33}P	0.248	25.34 ngày
^{35}S	0.167	87.51 ngày
^{36}Cl	0.714	$3.01.10^{5}$ năm
^{45}Ca	0.252	163.8 ngày
^{63}Ni	0.067	100.1 năm
$^{90}Sr/^{90}Y$	0.546/2.27	28.64 năm/64.1 h
^{99}Tc	0.292	$2.13.10^{5}$ năm
^{147}Pm	0.224	2.623 năm
^{204}Tl	0.766	3.78 năm

Trắc phổ tia X tiến hành giống như trắc phổ γ nhưng thường được thực hiện với detecto Si (Li). Detecto cũng đặt trong trong hộp lạnh. Hệ đo có bộ phận tiền khuếch đại, bộ phận khuếch đại và máy phân tích đa kênh. Như đã nói ở trên, độ phân giải năng lượng khi đo phổ tia X là rất tốt, nó cho phép phân biệt các tia X đặc trưng của những nguyên tố nằm cạnh nhau trong bảng tuần hoàn. Một số nguồn phát tia X có thể dùng làm chuẩn được thống kê trong bảng 16.6.

Bảng 16.6. Một số nguồn phát tia X.

Hạt nhân	Tia X đặc trưng	Năng lượng (keV)
^{57}Co	Fe K	6.391; 6.404; 7.058
^{109}Cd	Ag K	21.99; 22.16; 24.93
^{153}Gd	Eu K	40.40; 41.54; 47.00; 48.50
^{241}Am	Np L	11.87; 13.93; 15.86; 17.61; 21.00

Phân tích huỳnh quang tia X (X-ray Fluoresence Analysis viết tắt là XFA) tương tự như trắc phổ tia X, nhưng ở đây, sự phát các tia X đặc trưng xảy ra khi các nguyên tử có trong

mẫu phân tích bị kích hoạt bởi một nguồn tia X đặt trong máy. Sự kích hoạt có thể được gây ra không phải bởi tia X mà bởi các tiểu phân tích điện (Particle Induced X-ray Emission, viết tắt là PIXE).

16.5. XÁC ĐỊNH TỐC ĐỘ PHÂN RÃ TUYỆT ĐỐI

Để đo hoạt độ tương đối của một chất phóng xạ so với một chất khác, chỉ cần giữ cho hệ số đếm toàn phần η trong phương trình (16.3) không đổi. Nhưng khi muốn thu được tốc độ phân rã tuyệt đối của chất phóng xạ lại cần phải biết chính xác giá trị của hệ số này, thông qua tính toán hoặc so sánh với mẫu chuẩn. Trong cả hai cách xác định η, tất cả các hệ số có mặt trong phương trình (16.3) đều phải được xem xét.

Nếu các hạt nhân phóng xạ trong mẫu đo và trong nguồn chuẩn là khác nhau, cần tính đến sự khác nhau trong tần suất *H* của dạng phân rã. Sự tự hấp phụ có thể bỏ qua khi đo γ, nhưng có thể đóng vai trò quan trọng trong đo các tia α và β năng lượng thấp, và đối với các tia β năng lượng cao và tia X cũng không thể bỏ qua sự tự hấp thụ khi bề dầy của mẫu lớn. Ảnh hưởng của tán xạ ngược có thể khắc phục bằng cách loại bỏ các vật liệu có nguyên tử số lớn trong khu vực gần mẫu đo. Yếu tố hình học *G* có thể tính được từ khoảng cách giữa mẫu với cửa sổ ống đếm, kích thước mẫu và kích thước cửa sổ. Trong loại ống đếm có góc khối 2π hoặc 4π, yếu tố hình học được xác định một cách chính xác. Sự hấp thụ của không khí của cửa sổ đối với các tia phóng xạ khác nhau, biểu thị bởi số hạng chứa thừa số *W* trong phương trình (16.3), cũng có những đặc điểm tương tự như sự tự hấp thụ. Tuy nhiên, việc sử dụng các ống đếm không có cửa sổ có thể loại bỏ được ảnh hưởng của yếu tố này.

Trong nhiều loại detecto, hệ số đếm trong η_i phụ thuộc vào năng lượng của bức xạ. Điều đó cần được tính đến khi dùng các nguồn chứa các hạt nhân phóng xạ khác làm nguồn chuẩn. Nói chung, phải xác định đường chuẩn $\eta_i = f(E)$ đối với các detecto trong các điều kiện đo xác định, áp dụng cho các hạt nhân phóng xạ khác nhau có hoạt độ đã biết.

Cuối cùng, ảnh hưởng của thời gian chết (số hạng chứa *D* trong phương trình (16.3)) cũng phải được quan tâm, đặc biệt là khi thời gian chết của detecto là lớn (chẳng hạn ở ống đếm Geiger-Mueller) và nếu mẫu đo và mẫu chuẩn có tốc độ đếm khác nhau đáng kể.

Khi tính đến ảnh hưởng của các yếu tố *S*, *B* và *W* trong phương trình (16.3), sự xác định hoạt độ tuyệt đối của chất phóng xạ α và β thường chỉ thuận tiện với mẫu đo có bề dầy nhỏ. Các lớp mẫu mỏng có thể tạo ra bằng kết tủa điện hoá hoặc ngưng tụ từ pha hơi các chất phóng xạ cần đo.

Sự xác định hoạt độ tuyệt đối của chất phóng xạ γ ít phức tạp hơn, vì, nói chung, ảnh hưởng của các yếu tố *S*, *B* và *W* có thể bỏ qua.

Hoạt độ tuyệt đối của các hạt nhân phóng xạ cũng có thể xác định nhờ sự đo trùng phùng, khi sơ đồ phân rã là tương đối đơn giản, chẳng hạn chỉ gồm một phân rã β ngay lập tức tiếp sau sự phát một hay nhiều photon γ. Trong phần tiếp sau chúng ta sẽ trình bày nguyên tắc của việc sử dụng các sơ đồ trùng phùng.

16.6. ỨNG DỤNG CÁC SƠ ĐỒ TRÙNG PHÙNG VÀ ĐỐI TRÙNG PHÙNG

Nhiều quá trình hạt nhân xảy ra nối tiếp nhau trong khoảng thời gian rất ngắn, chỉ chừng một phần tỷ giây hoặc ngắn hơn, chẳng hạn sự bức xạ α hoặc β sau khi phát ra bức xạ γ hoặc sau khi phát ra một thác γ. Những biến cố như thế thực tế là trùng phùng và cho phép tìm hiểu những cặp hạt hoặc photon nào được bức xạ hầu như đồng thời với nhau. Để phát hiện và đo các biến cố trùng phùng người ta sử dụng hai detecto và một sơ đồ trùng phùng. Các detecto được lựa chọn phù hợp với các biến cố trùng phùng cần đo, chẳng hạn α - γ, β - γ, γ - γ, X - γ hoặc các dạng khác của các biến cố trùng phùng. Sơ đồ trùng phùng ghi lại chỉ những biến cố xảy ra trong một khoảng thời gian rất ngắn. Các ống đếm nhấp nháy và các detecto bán dẫn thường được sử dụng cho đo trùng phùng.

Ngược lại, khi sử dụng các sơ đồ đối trùng phùng, chỉ các biến cố không trùng phùng với nhau mới được ghi lại.

Sự đo trùng phùng rất hữu ích cho việc nghiên cứu các sơ đồ phân rã phóng xạ. Nhằm mục đích ấy, trong cả hai detecto các chiều cao xung được xác định đồng thời, cho biết năng lượng của các hạt hoặc các photon trùng phùng.

Một ứng dụng của sơ đồ đối trùng phùng là phổ kế đối Compton. Dải Compton trong phổ γ có thể bị thu nhỏ so với *pic* quang điện, nhờ đặt một detecto Ge vào phía trong một detecto thứ hai, thường là một detecto nhấp nháy, được nối đối trùng phùng, sao cho chỉ các xung trong detecto trong tâm mà không trùng phùng với các xung của detecto ngoài mới được ghi lại. Phổ kế đối Compton rất thuận tiện cho đo tia γ năng lượng cao.

16.7. ĐO HOẠT ĐỘ PHÓNG XẠ THẤP

Khi đo các mẫu có hoạt độ phóng xạ thấp, vai trò của phông phóng xạ trở thành đáng kể và sai số của phép đo sẽ lớn. Có thể giảm thiểu ảnh hưởng của phông phóng xạ bằng cách tăng cường che chắn detecto và bằng các sơ đồ trùng phùng hoặc đối trùng phùng.

Thường thường detecto được che chắn bởi các buồng chì hoặc buồng lót trong bằng thép không rỉ và bọc ngoài bằng chì. Thép có tác dụng hấp thụ các bức xạ do các tạp chất phóng xạ có trong chì phát ra. Ngoài ra, thiết bị đo hoạt độ thấp thường được đặt dưới hầm để giảm bớt ảnh hưởng các tia vũ trụ có năng lượng cao. Khi dùng chì và thép làm vỏ che chắn, cần chú ý

rằng chì mới điều chế chứa đồng vị ^{210}Pb, còn thép sản xuất sau năm 1940 là hợp kim của sắt với coban và vì thế chứa ^{60}Co. Chính vì thế người ta thường chọn loại chì và thép sản xuất trước năm 1940 làm vật liệu che chắn.

Để tránh các chất phóng xạ dạng khí lọt vào buồng đo (chẳng hạn ^{222}Rn), không gian giữa vỏ che chắn và detecto có thể được đổ đầy parafin. Cd và Cu cũng được đưa vào để hấp thụ nơtron. Vì phản ứng (n, γ) của các hạt nhân này lại sinh ra phông γ thứ cấp, nên detecto có thể được nhúng trong thuỷ ngân, một môi trường có khả năng hấp thụ tia γ rất tốt, đồng thời dễ tinh chế lại bằng cách chưng cất.

Nhờ phương pháp trùng phùng và đối trùng phùng, ảnh hưởng của phông phóng xạ có thể giảm đi 100 lần hoặc hơn thế nữa.

16.8. PHÁT HIỆN VÀ ĐO NƠTRON

Sự phát hiện và đo nơtron chủ yếu dựa vào các bức xạ ion hoá thứ cấp do nơtron gây ra. Các nơtron năng lượng thấp (nơtron chậm), đặc biệt là các nơtron nhiệt, được đo khá chính xác qua các hạt tích điện phát ra từ các phản ứng hạt nhân gây ra bởi nơtron, chẳng hạn các phản ứng (n, p), (n, α) hoặc phản ứng phân hạch. Các nơtron có năng lượng cao, nơtron nhanh, được xác định qua các ion giật lùi, tốt nhất là qua các proton sản sinh khi có sự va chạm của nơtron năng lượng cao với phân tử các chất, đặc biệt là với hydro hoặc các hợp chất có chứa hydro. Các hạt tích điện có thể đo bằng detecto chứa khí, detecto nhấp nháy hoặc detecto bán dẫn.

Các nơtron nhiệt chủ yếu được phát hiện nhờ các phản ứng hạt nhân $^{10}B(n, \alpha)^{7}Li$, $^{3}He(n, p)^{1}H$ hoặc sự phân hạch do bắn phá bằng nơtron của ^{235}U. Để thực hiện phép đo như vậy, mặt trong của buồng ion hoá được phủ một lớp mỏng vật liệu chứa ^{10}B hoặc ^{235}U hoặc được nạp khí $^{10}BF_3$ hoặc ^{3}He.

Nơtron nhanh được xác định bằng cách nạp vào ống đếm khí hydro hoặc khí chứa hợp chất có hydro và do các proton giật lùi sinh ra do va chạm của nơtron với các hạt nhân hydro. Với các loại buồng ion hoá như vậy có thể đo được thông lượng tích phân ở các thông lượng nơtron cao trải trên một khoảng cường độ rộng. Với các phản ứng nơtron sinh ra tia γ, buồng ion hoá như vậy chỉ làm việc được khi chùm γ có cường độ cao, vì hệ số đếm trong của tia γ rất thấp. Với các buồng ion hoá có lưới, nạp khí ^{3}He có thể đo được nơtron với năng lượng từ 10 keV đến 2 MeV.

Ống đếm tỷ lệ chứa $^{10}BF_3$ hoặc ^{3}He được dùng cho phép đo tích phân các nơtron nhiệt và trên nhiệt. Thông lượng và phổ năng lượng của các nơtron có năng lượng trung bình và cao có thể đo bằng ống đếm tỷ lệ chứa ^{3}He hoặc H_2. Ngoài H_2, các hợp chất rắn chứa hydro như polyetylen cũng được sử dụng.

Trong các detecto nhấp nháy, hệ số đếm với nơtron tương đối cao, nhưng sự phân giải các tia γ lại thấp. Các nơtron chậm có thể được phát hiện thông qua các phản ứng hạt nhân $^{6}Li\ (n, \alpha)^{3}H$ hoặc $^{10}B\ (n, \alpha)^{7}Li$. Để đo nơtron bằng các phản ứng này, ^{6}Li hoặc ^{10}B được đưa vào ống đếm nhấp nháy ZnS hoặc ống đếm nhấp nháy lỏng. Người ta cũng sử dụng cả tinh thể ^{6}LiI. Phổ nơtron nhanh có thể đo qua proton giật lùi bằng những ống đếm nhấp nháy lớn chứa chất nhấp nháy hữu cơ lỏng hoặc rắn. Thông lượng của các nơtron rất chậm được đo bằng ống đếm nhấp nháy chứa Gd nhờ xác định năng lượng toàn phần của tia γ phát ra khi nơtron tương tác với Gd.

Các detecto bán dẫn có thể dùng để đo nơtron nhờ phủ lên bề mặt chất bán dẫn một vật liệu chuyển hoá thích hợp. Chẳng hạn, phủ các hợp chất chứa ^{6}Li hoặc ^{235}U bằng cách bay hơi, hoặc nạp ^{3}He vào buồng detecto kín khí. Ưu điểm của loại detecto này là kích thước rất nhỏ và có hệ số đếm cao đối với các nơtron nhiệt. Nhưng nó không dùng được cho các thông lượng nơtron lớn, vì dòng rò rỉ cao và hay hỏng hóc.

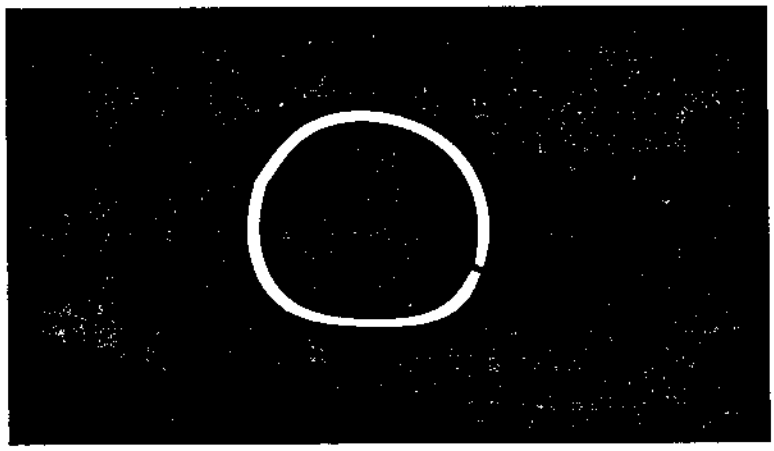
Thay cho cách đo trực tiếp, dòng nơtron có thể đo gián tiếp bằng phương pháp kích hoạt. Dùng phản ứng (*n*, γ) để kích hoạt một chất (gọi là tác nhân kiểm tra dòng nơtron) rồi đo bức xạ γ sinh ra là kỹ thuật rất phổ biến, trong đó Au, In và Co thường được dùng làm tác nhân kiểm tra. Khi có mặt các nơtron trên nhiệt cần phải tiến hành các hiệu chỉnh. Các electron trên nhiệt có thể đo một cách độc lập bằng cách gói tác nhân kiểm tra trong các vật liệu có khả năng hấp thụ nơtron nhiệt như Cd hoặc Gd. Các dòng nơtron nhanh có thể xác định nhờ các phản ứng với ngưỡng năng lượng, chẳng hạn các phản ứng (*n*, p) hoặc (*n*, α). Bằng cách sử dụng một vài detecto có ngưỡng khác nhau, có thể thu được các thông tin về phổ năng lượng của dòng nơtron.

16.9. CÁC ĐETECTO VẾT

16.9.1. Nhũ tương nhạy sáng và tự chụp phóng xạ

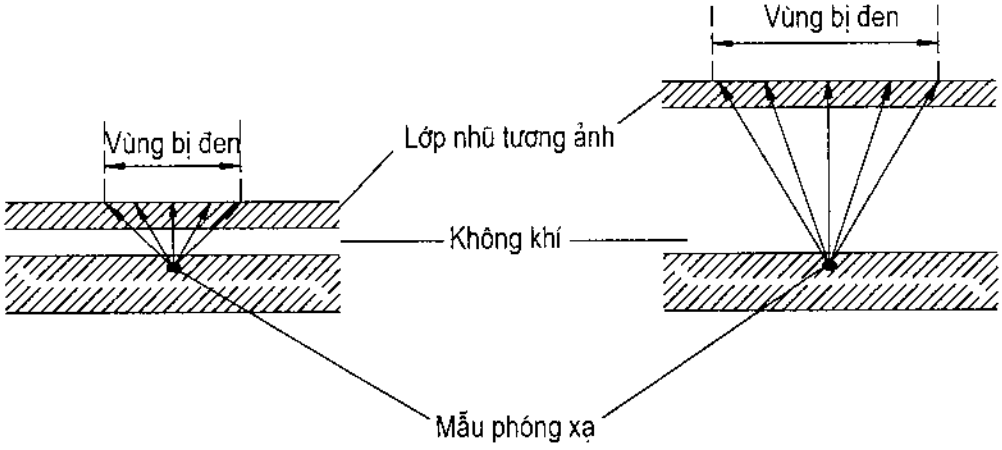
Những detecto vết cổ xưa nhất là các kính ảnh, nhờ chúng Becquerel đã phát hiện ra hiện tượng phóng xạ vào năm 1896. Lớp nhũ tương nhạy sáng trên bề mặt phim chỉ thị vị trí của các hạt nhân phóng xạ (tự chụp phóng xạ). Ưu điểm chủ yếu của tự chụp phóng xạ là chỉ ra chính xác vị trí của các hạt nhân phóng xạ đã phát ra các tia α và β.

Các bản tự chụp phóng xạ phải có bề mặt trơn nhẵn. Mẫu đo có thể là kim loại, bề mặt được đánh bóng của khoáng vật, giấy sắc ký hoặc các lát cắt mỏng của mô sinh vật. Tự chụp phóng xạ thường được dùng trong sinh học và khoáng vật học, cũng có thể dùng để nghiên cứu các quá trình hoá học. Hình 16.13 là một ví dụ về ảnh tự chụp phóng xạ một bề mặt lá sắt bị ăn mòn bởi một giọt dung dịch chứa một lượng cực kỳ nhỏ sắt hydroxit được đánh dấu bởi ^{59}Fe.



Hình 16.13. Ảnh tự chụp phóng xạ một lá sắt trong giai đoạn đầu của quá trình ăn mòn bởi một giọt dung dịch đánh dấu bằng ^{59}Fe

Độ nét của ảnh tự chụp phóng xạ phụ thuộc vào bề dầy của lớp chứa các hạt nhân phóng xạ, khoảng cách giữa lớp chứa chất phóng xạ và nhũ tương ảnh, bề dầy của lớp nhũ tương ảnh và vào bức xạ mà chất phóng xạ phát ra. Ảnh hưởng của khoảng cách giữa lớp phóng xạ và lớp nhũ tương ảnh được minh hoạ bằng hình 16.14. Độ dầy của lớp nhũ tương kính ảnh không quá 10 μm, bao gồm các hạt nhũ tương càng mịn càng tốt, nhưng phải có thời gian phơi sáng dài. Có cả những nhũ tương đặc biệt (nhũ tương hạt nhân) dùng cho chụp ảnh phóng xạ. Các bức xạ có quãng đi ngắn như tia α hoặc tia β năng lượng thấp cho các ảnh có độ tương phản cao, năng lượng của các tia β càng thấp, ảnh tự chụp phóng xạ càng sắc nét hơn.



Hình 16.14. Ảnh hưởng của khoảng cách giữa mẫu phóng xạ và lớp nhũ tương chụp ảnh lên độ nét của ảnh tự chụp phóng xạ.

Sự tự chụp phóng xạ có thể thực hiện bằng cách ép giấy ảnh hoặc phim lên bề mặt mẫu phóng xạ, kỹ thuật lột phim hoặc kỹ thuật nhũ tương ảnh dạng lỏng.

Các phim với nhũ tương hạt nhân rất quan trọng trong việc ghi lại các biến cố cực kỳ hiếm hoi gây ra do các tia vũ trụ. Nhằm mục đích ấy, phim gói trong giấy mỏng được khí cầu đưa lên cao. Một số hạt sơ cấp, chẳng hạn pozitron và mezon π , đã được phát hiện nhờ sử dụng các nhũ tương ảnh hạt nhân.

16.9.2. Detecto vết điện môi

Các hạt ion hoá nặng gây ra các vết tổn thương bức xạ trong các chất rắn điện môi hoặc bán dẫn. Các vết này có dạng ống hình trụ với đường kính khoảng 1 - 10 nm. Cứ để nguyên thì các vết này chỉ nhìn thấy bằng kính hiển vi điện tử, nhưng sau khi tẩm thực (chẳng hạn bằng HF) có thể nhìn thấy bằng kính hiển vi thông thường, vì quá trình phá huỷ hoá học thường diễn ra nhanh hơn nhiều ở những chỗ bị tổn thương do các tia ion hoá. Nhiều quy trình tẩm thực khác nhau đã được phát triển và vết của các hạt nặng trong nhiều loại vật liệu đã được nghiên cứu, như trong khoáng vật, thuỷ tinh, tinh thể vô cơ và chất dẻo, trong đó mica thường hay được sử dụng. Mỗi vật liệu được đặc trưng bởi một giá trị xác định của tốc độ giảm năng lượng tuyến tính của tia phóng xạ (viết tắt theo tiếng Anh là LET, biểu diễn qua dE/dx), mà bên dưới giá trị này thì các vết có thể quan sát được. Những hạt có khối lượng lớn hơn một trị số nào đó, có tốc độ giảm năng lượng tuyến tính lớn hơn giá trị này sẽ bị mất năng lượng và không đi vào môi trường vật chất đã cho. Chẳng hạn, tốc độ giảm năng lượng tuyến tính chia cho khối lượng riêng của mica là $(1/\rho)(dE/dx) = 13$ (MeV/mg)cm^2, nghĩa là mica không ghi được các ion có nguyên tử khối $A > 30$ và các mảnh phân hạch chỉ có thể phát hiện bằng mica khi có mặt các thông lượng lớn của các ion nhẹ. Người ta nhận thấy rằng mật độ các ion (tạo thành do sự ion hoá bởi bức xạ) và các nguyên tử bị kích thích tỷ lệ thuận với năng suất ion hoá của tia phóng xạ, vì thế tăng lên theo sự tăng nguyên tử số (Z) của các ion được tạo thành trong vết. Mặt khác, tốc độ tẩm thực lại phụ thuộc vào mật độ các ion tạo thành do sự ion hoá. Vì thế, dựa vào tốc độ tẩm thực có thể suy ra nguyên tử số của các hạt, đồng thời cũng nhận được các thông tin về nguyên tử lượng của các hạt.

Detecto vết rắn được sử dụng cho nghiên cứu sự tự phân hạch của các nguyên tố siêu urani, cho nghiên cứu các tia vũ trụ ở các độ cao chừng 20 km, xác định tuổi khoáng vật qua việc đếm các vết.

Một ứng dụng khác của các detecto vết là đo liều α và nơtron. Để đo liều nơtron, detecto vết có thể được phủ bởi một lớp các hạt urani nhỏ, các hạt này bị phân hạch do tác dụng của các nơtron. Bề mặt detecto cũng có thể phủ một lớp chứa B hoặc Li, nhờ đó các hạt α sinh ra do tác dụng của nơtron sẽ được ghi lại.

Vì các vết gây ra do bức xạ là rất bền, nó có thể được nghiên cứu nhiều năm sau khi biến cố phóng xạ xảy ra. Nhiều khoáng vật chứa các "bản ghi chép" những sản phẩm phân hạch

hoặc những tia vũ trụ trong hàng triệu năm, chúng trở thành các detecto vết quý giá cho địa chất học và khoa học vũ trụ.

16.9.3. Buồng sương

Trong buồng sương, vết của các hạt có thể nhìn thấy được do sự ngưng tụ của các giọt nước xung quanh các ion sinh ra do tác dụng ion hoá của các hạt. Khí chứa trong buồng sương được bão hoà hơi nước, hơi rượu hoặc hơi một chất lỏng nào khác. Khi bị nén đột ngột, sẽ xuất hiện trạng thái quá bão hoà và sự ngưng tụ xảy ra trên đường đi của hạt có tác dụng ion hoá. Bụi và các tâm ngưng tụ khác cần phải được loại bỏ khỏi buồng sương để tránh nhiễu. Buồng sương có thể hoạt động tuần hoàn với một pittông hoặc một màng ngăn (loại buồng nén) hoặc có thể bằng cách khuếch tán hơi bão hoà vào vùng làm lạnh (buồng lạnh khuếch tán).

16.9.4. Buồng bọt

Buồng bọt sử dụng một hiện tượng là chất lỏng có thể bị đun nóng lên cao hơn điểm sôi trong một thời gian ngắn mà không xảy ra sự sôi. Trạng thái đó của chất lỏng gọi là trạng thái nấu quá. Khi các hạt tích điện đi qua chất lỏng nấu quá sẽ làm xuất hiện các bọt hơi trên đường đi của mình. Vì trạng thái nấu quá không bền trong khoảng thời gian dài, nên các buồng bọt hoạt động gián đoạn bằng cách thay đổi áp suất. Ở nhiệt độ thường, chất lỏng nằm dưới điểm sôi, khi giảm áp suất, trạng thái nấu quá sẽ xuất hiện.

Ưu điểm căn bản của buồng bọt là ở chỗ mật độ của môi trường bị ion hoá lớn hơn nhiều so với buồng sương. Vì thế nó đặc biệt quan trọng trong việc phát hiện các hạt có năng lượng cao trong các máy gia tốc năng lượng cao. Người ta chế tạo các buồng bọt có kích thước vài mét khối, thường làm việc với hydro lỏng.

16.9.5. Buồng tia lửa điện

Buồng tia lửa điện chứa một hệ thống các bản cực hoặc dây dẫn đặt song song, một cực nối với cao áp dương còn cực kia nối đất, trong buồng chứa khí trơ. Khi một hạt có tác dụng ion hoá đi vào vùng giữa hai điện cực sẽ làm xuất hiện các tia lửa ở gần quỹ đạo của hạt. Điện áp cao được đặt vào các bản điện cực hoặc dây điện cực dưới dạng các xung ngắn. Nhờ cách vận hành như vậy, có thể điều khiển để buồng tia lửa điện chỉ nhảy với một số loại biến cố nhất định. Độ nhảy và độ phân giải của các buồng này rất cao. Khả năng làm việc một cách chọn lọc là ưu điểm lớn của nó so với loại buồng bọt. Những buồng tia lửa điện có kích thước nhiều mét khối chứa khoảng 10^5 dây điện cực đã được chế tạo.

16.10. CÁC ĐETECTO DÙNG TRONG VẬT LÝ, Y HỌC

Để theo dõi liều chiếu cá nhân, đo độ nhiễm bẩn phóng xạ, quan trắc các phòng thí nghiệm và các thiết bị và phát hiện các hạt nhân phóng xạ thâm nhập vào cơ thể người, người ta

sử dụng nhiều loại detecto và thiết bị đo mà nguyên lý hoạt động đã được trình bày trong các mục trước đây.

16.10.1. Máy đếm xách tay và máy quan trắc

Tốc độ liều trong một môi trường phóng xạ đã cho có thể xác định nhờ các detecto nhậy xách tay, chẳng hạn ống Geiger-Mueller hoặc buồng ion hoá có trang bị bộ nguồn và bộ khuếch đại dòng một chiều. Một tấm chắn di chuyển được có thể được sử dụng để phân chia các tia cứng và các tia mềm. Những dụng cụ tương tự cũng dùng để quan trắc các phòng thí nghiệm và các trang thiết bị làm việc trong môi trường có chất phóng xạ. Các ống đếm Geiger-Mueller có độ nhậy cao hơn các buồng ion hoá, có thể phát các tín hiệu nghe được, thường được sử dụng cho các quan trắc nhanh và phát hiện các lượng nhỏ bức xạ β năng lượng cao. Nhưng ở dạng thông thường, tức là dạng các ống đếm có cửa sổ đáy, nó không thích hợp cho việc phát hiện tia α và β năng lượng thấp. Vì thế, người ta dùng buồng ion hoá có trang bị thêm cửa sổ mỏng (< 3 mg/cm^2) hoặc màn hình mở để phát hiện tia α và β năng lượng thấp. Để kiểm soát tia γ, thì các detecto nhấp nháy bỏ túi là nhậy hơn cả.

16.10.2. Phù hiệu phim

Những người làm việc với các chất phóng xạ có thể đeo một bút đo liều như một phù hiệu, chứa phim có thể ghi được liều chiếu trong một khoảng thời gian nhất định (thường là 1 tuần). Nhìn chung, các phim X quang đều có thể dùng đo liều β và γ. Trên từng đoạn bề mặt phim, người ta phủ những lớp lọc khác nhau (chất dẻo, nhôm, cađmi), nhờ thế có thể nhận được thông tin về dạng và năng lượng của các tia phóng xạ. Liều chiếu nơtron nhiệt đo bằng phim phủ bo. Các detecto vết dùng để theo dõi nơtron nhanh và các tia có năng lượng cao.

16.10.3. Buồng ion hoá bỏ túi

Buồng ion hoá bỏ túi thường chỉ nhỏ như chiếc bút bi, thỉnh thoảng được nạp điện bằng cách cắm vào nguồn ngoài. Loại đo liều này không nhậy với tia α và tia β năng lượng thấp.

16.10.4. Liều kế huỳnh quang nhiệt

Trong một số tinh thể nhất định, chẳng hạn LiF hoặc CaF_2 có chứa tạp chất Mn, electron và lỗ trống, được hình thành do tác dụng của bức xạ ion hoá, bị "đánh bẫy" vào tạp chất. Tinh thể, vì thế, tích luỹ được một năng lượng. Khi làm nóng tinh thể, năng lượng này có thể thoát ra dưới dạng quang năng. Tính chất này của các chất huỳnh quang nhiệt được sử dụng để chế tạo liều kế phóng xạ. Các tinh thể được đốt nóng bằng điện, ánh sáng phát ra được đo bằng một máy nhân quang. Tinh thể LiF(Mn) chỉ thích hợp với các liều ≥ 10 mrad, còn CaF_2(Mn) nhạy với cả những liều thấp tới 0,1 mrad.

16.10.5. Theo dõi sự nhiễm bẩn phóng xạ

Sự dính bẩn phóng xạ vào tay có thể được phát hiện nhờ ống đếm Geiger-Mueller hoặc ống đếm tỷ lệ. Sự nhiễm bẩn không khí được xử lý và xác định bằng cách lọc bụi phóng xạ rồi cho phin lọc liên tục đi qua một ống đếm tỷ lệ. Sự nhiễm bẩn các ghế ngồi trong phòng thí nghiệm, các dụng cụ và sàn nhà có thể phát hiện bằng cách dùng giấy lọc để lau, rồi đo hoạt độ α, β và γ của giấy lau bằng những detecto thích hợp.

16.10.6. Đo nhiễm bẩn phóng xạ toàn thân

Cá nhân phải kiểm tra đứng vào buồng có gắn một số lượng lớn các detecto nhấp nháy. Các hạt nhân phóng xạ phát γ bám trên người sẽ được phát hiện và xác định với độ nhạy cao. Khi không có sự nhiễm bẩn do các nguyên tố phóng xạ nhân tạo, sẽ quan sát được tia γ do ^{40}K phát ra. Sự nhiễm bẩn bởi các lượng nhỏ đồng vị phóng xạ nhân tạo phát γ, chẳng hạn ^{137}Cs có thể phát hiện được, nhưng các hạt nhân phát α và β thì không.

TÀI LIỆU THAM KHẢO CHÍNH

1. *K. H. Lieser,*

   Nuclear and Radiochemistry- Fundamentals and Applications, WILEY-VCH, Weinheim, 2001

2. *K. H. Lieser,*

   Einfuehrung in die Kernchemie, WILEY-VCH, Weinheim, 1991

3. *P. Hoffmann, K. H. Lieser,* Methoden der Kern-und Radiochemistry, WILEY-VCH, Weinheim, 1991

4. *A. N. Nesmeyanov,*

   Radiochemistry, Mir, Moscow, 1974

5. *G. Friedlander, J. W. Kennedy, J. M. Miller,*

   Nuclear and Radiochemistry, Mir, Moscow, 1967

6. *L. Herforth, H. Koch,*

   Praktikum der Radioaktivitaet und der Radiochemie, Verlag der Wissenschaft, Berlin, 1981

7. *D. Naumann,*

   Allgemeine und angewandte Radiochemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1962

8. *Iossif Je. Starik,*

   Radiochemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1964

9. *W. Geary,*

   Radiochemical Methods,Wiley, New York, 1986

10. *G. F. Knoll,*

    Radiation Detection and Measurement, 2nd ed. Wiley, New York, 1986

11. V. Majer,

    Grundlagen der Kernchemie, j.a. barth, Leipzig, 1982

CƠ SỞ HOÁ HỌC PHÓNG XẠ

Tác giả : **Đỗ Quý Sơn (Chủ biên)**
Huỳnh Văn Trung

Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS. TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập và sửa bài: ThS. NGUYỄN HUY TIẾN
NGỌC LINH
Trình bày bìa : HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO – HÀ NỘI

In 400 cuốn, khổ 19x27cm, tại Công ty In Thương Mại
Quyết định xuất bản số: 75-2007/CXB/85-02/KHKT/23/1/2007
In xong và nộp lưu chiểu quý I năm 2008

2 0 7 2 4 1

Giá: 68.000đ