

Радиохимия

Изучает химию радиоактивных изотопов, элементов и веществ, законы их физико-химического поведения, химию ядерных превращений и сопутствующие им физико-химические процессы.

Делится на:

- 1) общую радиохимию;
- 2) химию ядерных превращений;
- 3) химию радиоактивных элементов;
- 4) прикладную радиохимию.

Общая радиохимия изучает физико-химические закономерности поведения радиоактивных изотопов и элементов, изотопный обмен, процессы распределения микроколичеств радиоактивных изотопов между фазами, процессы соосаждения, адсорбции и экстракции, электрохимию радиоактивных элементов, состояние радиоактивных изотопов в ультраразбавленных системах — дисперсность (образование радиоколлоидов) и комплексообразование.

Химия ядерных превращений изучает реакции атомов, образующихся при ядерных превращениях («горячих» атомов), продуктов ядерных реакций, методы получения, концентрирования и выделения радиоактивных изотопов и их ядерных изомеров, а также превращения радиоактивных веществ под действием собственного излучения, их свойства.

Химия радиоактивных элементов - ЭТО ХИМИЯ естественных (природных) радиоактивных элементов от Po до U (№ № 84—92) и искусственных: Tc (№ 43), Pm (№ 61), Np (№ 94) и всех последующих.

Прикладная радиохимия изучает разработку методов синтеза меченых соединений и применения радиоактивных изотопов в химической науке и промышленности и ядерных излучений в химическом анализе (например, ядерная γ -резонансная спектроскопия).

Становление радиохимии.

Первый период (1898—1913): открытие 5 природных радиоактивных элементов — Po, Ra, Rn, Ac, Pa — и ряда их изотопов, установлено правило сдвига: «Из радиоактивного элемента образуется новый элемент, стоящий в периодической системе Д. И. Менделеева или на две клетки левее исходного (α -распад), или на одну клетку правее его (β -распад)», найдена связь между открытыми изотопами и определено их место в периодической системе, поиски радиоактивных веществ в природе.

Второй период (1914—33): установление закономерностей поведения радиоактивных изотопов в ультраразбавленных системах, открытие изотопного обмена, сформулированы правила соосаждения и адсорбции, качественно характеризующие эти процессы, разработана термодинамическая теория процессов распределения вещества между твёрдой кристаллической фазой и раствором.

Третий период (1934—45) открытие искусственной радиоактивности, разработка основ методов получения, концентрирования и выделения искусственных радиоактивных изотопов. Использование методов радиоактивных (изотопных) индикаторов.

Четвёртый период (современный): использование ядерных частиц и ядерных реакторов, осуществлен синтез и выделение искусственных химических элементов — трансурановых элементов от № 93 до № 105. Совершенствуются методы получения ядерного горючего, способы выделения Pu и продуктов деления из облученного в ядерном реакторе U, а также регенерации отработанного в реакторе U, развивается химия искусственных (особенно трансурановых) радиоактивных элементов, применение экстракции и хроматографии; химия процессов, происходящих вслед за ядерной реакцией образования радиоактивных изотопов, когда вновь полученные атомы обладают высокой энергией, проводятся работы по изучению продуктов ядерных превращений под действием частиц высокой энергии.

Радиоактивность (от лат. radio — излучаю, radius — луч и activus — действенный), самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа химического элемента в другой изотоп (обычно — изотоп другого элемента).

Сущность явления - самопроизвольное изменение состава атомного ядра, находящегося в основном состоянии либо в возбуждённом долгоживущем (метастабильном) состоянии, которое сопровождается испусканием ядрами элементарных частиц либо других ядер, например (α -частиц).

Радиоактивные превращения - это следствие фундаментальных взаимодействий микромира: сильных взаимодействий (ядерные силы) или слабых взаимодействий.

Сильные взаимодействия отвечают за превращения, сопровождающиеся испусканием ядерных частиц, например α -частиц, протонов или осколков деления ядер.

Слабые взаимодействия проявляются в β -распаде ядер.

Электромагнитные взаимодействия ответственны за квантовые переходы между различными состояниями одного и того же ядра, которые сопровождаются испусканием гамма-излучения. Эти переходы не связаны с изменениями состава ядер и поэтому, не принадлежат к числу радиоактивных превращений.

Типы радиоактивных превращений.

Делятся на элементарные (одноступенчатые) и сложные (двухступенчатые).

К одноступенчатым относятся:

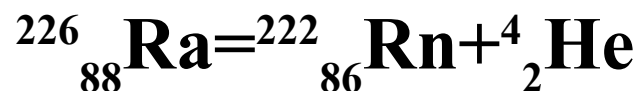
- 1) альфа-распад,
- 2) все варианты бета-распада,
- 3) спонтанное деление ядер,
- 4) протонная радиоактивность,
- 5) двупротонная радиоактивность,
- 6) двунейтронная радиоактивность.

К двухступенчатым относят:

- 1) испускание запаздывающих частиц: протонов, нейтронов, α -частиц, ядер трития и ^3He ,
- 2) запаздывающее спонтанное деление.

1) **Альфа-распад** (α -распад) - испускание α -частиц атомными ядрами при самопроизвольном (спонтанном) радиоактивном распаде.

α -распад - самопроизвольное превращение ядер, сопровождающееся испусканием двух протонов и двух нейтронов, образующих ядро (α -частица). При α -распаде заряд ядра уменьшается на 2, а массовое число на 4 единицы.



При α -распаде, вылетающие α -частицы, имеют одну и ту же энергию. Эта энергия делится между α -частицей и ядром в отношении, обратно пропорциональном их массам. Эта энергия тем больше, чем меньше период полураспада $T_{1/2}$ данного изотопа (или его время жизни).

α -частицы теряют энергию при прохождении через вещество, при этом происходит ионизация, возбуждение и диссоциация молекул. Для полной потери энергии α -частицы требуется (10^4 — 10^5) столкновений.

Столкновение α -частицы с лёгким электроном не изменяет направление её движения: пробег α -частицы - прямолинейен.

Полная (потенциальная + кинетическая) энергия α -частицы в ядре может быть как отрицательной, так и положительной. В этом последнем случае α -распад энергетически разрешен.

При вылете из ядра α -частица испытывает действие двух сил.

На близком расстоянии ядерные силы стремятся удержать частицу внутри ядра, а кулоновское (электрическое) взаимодействие возникшей α -частицы с остальной частью ядра вызывают силы отталкивания.

При вылете α -частица должна преодолеть **потенциальный барьер**.

Если бы не было потенциального барьера, то α -частица свободно покидала бы ядро. И ядра с положительными значениями E не существовали бы в природе.

α -частица с энергией $E < \hbar$ должна постоянно находиться внутри ядра, т.к. для преодоления потенциального барьера у неё не хватает энергии.

Волновая природа α -частиц, показывает, что существует вероятность «просачивания» α -частицы через потенциальный барьер (**туннельный эффект**). Барьер становится частично прозрачным для α -частицы.

Прозрачность барьера зависит от его высоты \hbar и ширины b .

Прозрачность барьера тем больше, чем меньше b и чем ближе к вершине потенциального барьера расположен энергетический уровень α -частицы.

Вероятность α -распада пропорциональна проницаемости потенциального барьера.

Вероятность α -распада зависит от вероятности образования α -частицы в ядре.

Прежде чем α -частица покинет ядро, она должна там сформироваться. Она постоянно в ядре не существует.

Вероятность образования α -частицы в ядре ($\sim 10^{-6}$), когда на короткое время случайного сблизятся 4 нуклона. α -частицу можно рассматривать, только когда она покинет ядро и окажется далеко от него.

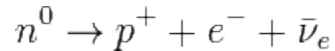
Вероятность α -распада зависит от размера ядра.

Энергия α -частиц, вылетающих из ядра в результате α -распада, равна энергетическому эквиваленту разности масс ядер до и после α -распада, если конечное ядро образуется в основном состоянии.

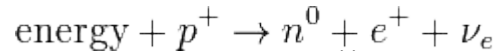
Если конечное ядро образуется в возбуждённом состоянии, то энергия α -частицы будет меньше на величину энергии этого возбуждения.

2) **β-распад** - самопроизвольное взаимное превращение протонов и нейтронов, происходящее внутри ядра и сопровождающееся испусканием или поглощением электронов (e⁻) или позитронов (e⁺), нейтрино (ν) или антинейтрино ($\bar{\nu}$).

1) **Электронный β⁻** - распад характерен для нейтроноизбыточных ядер.



2) **Позитронный β⁺** -распад характерен для нейтронодефицитных ядер.

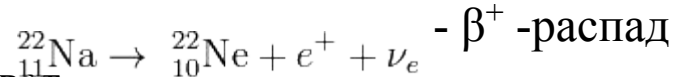
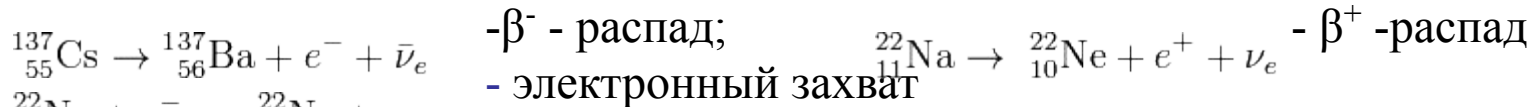


3) **Электронный захват** характерен для нейтронодефицитных ядер.

Захват электронов происходит с атомных оболочек ближайших к ядру. Особенность процесса - слабая зависимость его скорости от химического состояния превращающихся атомов.

Ядро захватывает электрон с из электронной оболочки атома, а вероятность захвата определяется строением как внутренних слоев, так и более отдалённых (валентных).

Когда протон и нейтрон являются частями атомного ядра, эти процессы распада превращают один химический элемент в другой:

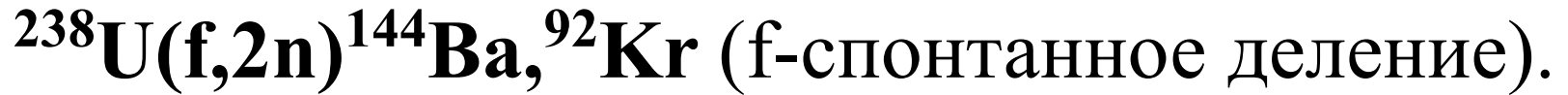


- электронный захват

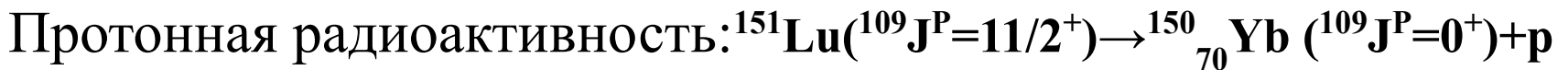
Энергия при β-распаде распределяется между 3 частицами: электроном или позитроном, антинейтрино или нейтрино и конечным ядром.

Изменение заряда ядра при β-распаде приводит к перестройке электронных атомных оболочек, возбуждению, ионизации атомов и молекул, разрыву химических связей.

3) **Спонтанное деление** - самопроизвольный распад тяжёлых ядер на два (реже - 3 или 4) осколка – это ядра элементов середины периодической системы. Спонтанное деление и α -распад ограничивают возможности получения новых трансураниевых элементов.



4), 5) **Протонная и дипротонная радиоактивность** - самопроизвольный распад нейтронодефицитных ядер с испусканием 1 или одновременно 2 протонов.



Причина дипротонной радиоактивности - спаривание в ядре протонов с противоположно направленными спинами, сопровождающееся выделением энергии. Испускание из ядра одновременно пары протонов требует затраты меньшей энергии, чем их распаривание.

p - и 2p -радиоактивных ядер имеют короткий срок жизни, так как эти ядра имеют сильный дефицит нейтронов.

6) **Гамма-лучи** Сопровождают радиоактивность, когда «дочерние» ядра образуются в возбуждённых состояниях. Время жизни ядер в возбуждённых состояниях определяется: спином, чётностью, энергией данного уровня и нижележащих уровней, на которые происходят переходы с испусканием γ -квантов.

Длительность γ -переходов возрастает с уменьшением их энергии и с увеличением разности моментов исходного и конечного состояний ядра.

Ядерные изомеры Для них наблюдается внутренняя электронная конверсия: *возбуждённое ядро, не излучая γ -квантов, передаёт свою избыточную энергию электронным оболочкам, вследствие чего один из электронов вылетает из атома.*

Из около 2000 известных радиоактивных изотопов лишь около 300 природные, а остальные получены искусственно, в результате ядерных реакций.

Между искусственной и естественной радиоактивностью нет принципиального различия.

Закон радиоактивного распада.

Для радиоактивного распада ядер характерен экспоненциальный закон уменьшения во времени среднего числа активных ядер.

Продолжительность жизни радиоактивных ядер характеризуют периодом полураспада - *промежутком времени $T_{1/2}$, на протяжении которого число радиоактивных ядер уменьшается в среднем вдвое..*

Основная единица радиоактивности - **кюри**.

Под 1 кюри понимают активность радиоактивного препарата, в котором происходит $3,7 \times 10^{10}$ распадов в сек. Другая единица радиоактивности — **резерфорд**.

Изотопы – разновидность химического элемента, имеющая одинаковый заряд, но отличающаяся массами атомов.

$$A_r = p + e + n$$

Количество нейтронов определяет разную атомную массу у одного и того же элемента.

От соотношения чисел протонов и нейтронов в ядре зависят стабильность или нестабильность ядра, тип распада радиоактивного ядра, спин, магнитный дипольный момент, электрический квадрупольный момент ядра и некоторые другие его свойства.

Изотопы обозначаются:

${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$ или более развёрнуто: ${}_1^2\text{He}^3$, ${}_2^2\text{He}^4$, где
нижний индекс- число протонов,
верхний левый индекс — число нейтронов,
верхний правый — массовое число.

Ядра стабильных изотопов и радиоактивных изотопов, устойчивы к бета-распаду.

На каждый протон они содержат не менее одного нейтрона. Исключение ^1H и ^3He .

Элементы с нечётным количеством протонов имеют не более двух стабильных изотопов.

Если число нейтронов чётное, то массовое число - нечётное.

Эти элементы имеют несколько стабильных изотопов, из которых не более двух с нечётным массовым числом.

При добавлении нейтронов ядро становится неустойчивым по отношению к испусканию электрона, с превращением одного нейтрона в ядре в протон.

Нейтритообогащённые изотопы всех элементов β^- -активны.

При обеднении нейтронами ядро может или захватить электрон из оболочки атома, или испустить позитрон. При этом один протон превращается в нейтрон и оптимальное соотношение между числом протонов и нейтронов в ядре восстанавливается.

Нейтроннообеднённые изотопы всех элементов испытывают или электронный захват или позитронный распад.

У тяжёлых ядер наблюдаются также альфа-распад и самопроизвольное деление ядер.

Нейтронноизбыточные изотопы элементов получают:

- 1) реакция захвата нейтронов ядрами стабильных изотопов;
- 2) деление тяжёлых ядер под действием нейтронов или заряженных частиц;
- 3) реакции многонуклонного обмена.

Синтез нейтрондефицитных изотопов осуществляется в ядерных реакциях под действием ускоренных заряженных лёгких частиц или тяжёлых ионов.

Изотопный состав природных элементов на Земле, как правило, постоянен. Но небольшие колебания наблюдаются для лёгких элементов. Эти колебания обусловлены изменением изотопного состава элементов, происходящим в результате диффузии, изменения агрегатного состояния вещества, при некоторых химических реакциях и других процессах, непрерывно протекающих в атмосфере и земной коре. Изменение изотопного состава элементов, интенсивно мигрирующих в биосфере (H, C, N, O, S), связано и с деятельностью живых организмов.

Ядерные реакции, превращения атомных ядер при взаимодействии с элементарными частицами, γ -квантами или друг с другом.

Для осуществления необходимо сближение частиц на расстояние $\sim 10^{-13}$ см. Энергия налетающих положительных частиц должна быть больше высоты кулоновского потенциального барьера ядер - бомбардировка веществ (мишеней) пучками ускоренных частиц.

Для отрицательно заряженных и нейтральных частиц кулоновский барьер отсутствует, и ядерные реакции могут протекать даже при тепловых энергиях налетающих частиц.

Ядерные реакции записывают в виде:

A (a, bcd)B, где

A - ядро мишени,

a — бомбардирующая частица,

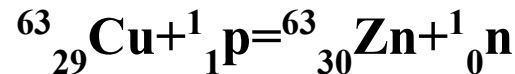
b, c, d — испускаемые частицы,

B — остаточное ядро

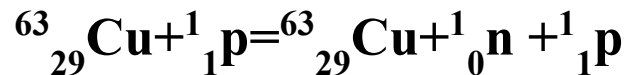
Ядерную реакцию можно записать:



или



или



Состав сталкивающихся частиц называется **входным каналом ядерной реакции**, состав частиц, образующихся в результате ядерной реакции - **выходным каналом**.

Закон сохранения числа нуклонов - сохранение массового числа.

Могут протекать с выделением и с поглощением энергии, которая в 10^6 раз превышает энергию, поглощаемую или выделяемую при реакциях химических.

Энергия Q , выделяемая или поглощаемая при ядерных реакциях равна разности сумм масс частиц (в энергетических единицах) до и после ядерной реакции.

Эффективное сечение ядерной реакции - поперечное сечение, которое нужно приписать ядру с тем, чтобы каждое попадание в него бомбардирующей частицы приводило к ядерной реакции. Зависит от энергии бомбардирующих частиц, типа реакции, углов вылета и ориентации спинов частиц — продуктов реакции.

Выход ядерной реакции - отношение числа актов ядерной реакции. к числу частиц, упавших на 1 см^2 мишени.

$$W = ns$$

Заряженные частицы, ионизируя атомы мишени, теряют энергию и останавливаются.

Их пробег в мишенях составляет порядка мкм или см в зависимости от энергии.

Выходы ядерных реакций малы (10^{-3} - 10^{-6}).

Механизмы ядерных реакций.

Нуклон может:

- 1) войти в ядро и вылететь из него под другим углом, но с той же энергией (упругое рассеяние).
- 2) столкнуться непосредственно с нуклоном ядра; при этом:
 - А) если энергия частиц ядра, больше, чем энергия, необходимая для вылета из ядра, то они могут покинуть ядро без взаимодействия с другими его нуклонами (прямой процесс).
 - Б) если энергия, внесённая влетевшей частицей, распределится между многими нуклонами ядра, в итоге наступит динамическое равновесие - различные ядерные конфигурации будут возникать и распадаться в образовавшейся системе (составное ядро).

Составное ядро неустойчиво.

Составное ядро может распадаться:

- 1) Если в конфигурациях энергия одного из нуклонов достаточна для его выброса из ядра, то составное ядро распадается с испусканием нуклона.
- 2) Если энергия сосредоточивается в некоторых группах частиц, существующих в составном ядре короткое время, то возможно испускание альфа-частиц, тритонов, дейтронов и др.
- 3) При энергиях возбуждения составного ядра, меньших энергии отделения от него частиц, единственный путь его распада — испускание γ -квантов (радиационный захват).

Быстрее протекает прямая ядерная реакция. ($\sim 10^{-22}$ сек).
Время жизни составного ядра (до 10^{-15} - 10^{-16} сек).

При малых энергиях налетающих частиц механизм ядерной реакции - образование составного ядра (исключение ядерных реакций. с дейтронами).

При больших энергиях - прямые процессы.

При распаде составного ядра конечное ядро может образовываться как в основном, так и в возбуждённых состояниях.

Частицы — продукты ядерных реакций поляризованы. Поляризация возникает и, когда пучок бомбардирующих частиц не поляризован.

Если пучок поляризован, то наблюдается азимутальная асимметрия продуктов ядерных реакций.

В) Существуют сложные прямые процессы- энергия налетающей частицы передаётся непосредственно одному или небольшой группе нуклонов ядра.

Ядерный реакции под действием нейтронов

Протекают с поглощением энергии.

Реакция деления тяжёлых ядер сопровождается выделением большого количества энергии.

Реакция деления имеет энергетический порог (нейтроны должны иметь достаточно большую энергию), связанный с необходимостью преодоления потенциального барьера деления.

Для медленных нейтронов основной процесс — радиационный захват нейтрона - (n, γ) . Исключения составляют ${}^3\text{He}$ и ${}^{14}\text{N}$, для которых основной процесс — (n, p) , а также ${}^6\text{Li}$ и ${}^{10}\text{B}$, для которых преобладает (n, α) .

У средних и тяжёлых ядер потенциальный барьер препятствует вылету протонов и α -частиц.

Ядерные реакции под действием протонов.

Для лёгких ядер ядерные реакции с протонами наблюдаются при энергиях протонов порядка сотен кэВ, а для тяжёлых ядер — нескольких МэВ.

При малых энергиях основная ядерная реакция - радиационный захват протонов (p, γ), а также упругое (p, p) и неупругое (p, p') рассеяния протонов ядрами.

Электроны, взаимодействуя с протонами ядра, могут испытывать упругое и неупругое рассеяние, а также выбивать протоны из ядра.

Под действием быстрых частиц наблюдают ядерные реакции:

- 1) неупругое рассеяние (p, p'),
- 2) «перезарядки» (p, n),
- 3) «подхвата» (p, d),
- 4) «выбивания» ($p, 2p$) и др.

Используют эти реакции:

- 1) Реакция выбивания протона ($p, 2p$) для исследования структуры ядер,
- 2) Измеряя энергию вылетающих протонов определяют потерю энергии в ядерной реакции и энергию связи выбитого протона.

Ядерные реакции под действием α -частиц

Для α -частиц кулоновский барьер достигает 25 Мэв.

Энергия возбуждения ядра ~ 20 Мэв.

Энергии налетающей α -частицы достаточно для компенсации и энергии связи вылетающего нуклона, и для преодоления кулоновского барьера вылетающим протоном.

Поэтому реакции (α, n) и (α, p) равновероятны.

При увеличении энергии α -частиц становятся вероятными ядерные реакции $(\alpha, 2n)$, (α, pn) .
Продукты ядерных реакций (α, p) - стабильные ядра.

Ядерные реакции под действием дейтронов

Имеют высокий выход среди ядерных реакций под действием заряженных частиц.

Протекают:

- 1) с образованием составного ядра,
- 2) расщеплением дейтрона кулоновским полем ядра мишени,
- 3) прямой механизм срыва: в дейтроне среднее расстояние между протоном и нейтроном велико, энергия их связи мала. При бомбардировке ядер дейтронами вероятен захват ядром лишь одного из нуклонов дейтрона, а второй пролетает дальше, не испытав взаимодействия с ядром. Ядерная реакция осуществляется не внутри ядра, а на его поверхности. Протоны и нейтроны, образующиеся в ядерной реакции срыва, летят в основном вперёд.

Могут осуществляться как бомбардировкой мишени пучком ускоренных частиц, так и нагреванием смеси взаимодействующих ядер до температуры $\sim 10^7$ К.

Реакции под действием частиц высоких энергий

При взаимодействии частицы высокой энергии с ядром может развиваться внутриядерный каскад, при этом испускается несколько энергичных частиц, а оставшаяся часть оказывается сильно возбуждённым составным ядром, которое, распадаясь, испускает частицы малых энергий.

Среднее число испускаемых частиц растёт с увеличением энергии первичной частицы.

Кулоновское возбуждение ядер

Протоны и более тяжёлые ионы, движутся медленно, для преодоления кулоновского барьера.

Приближаясь к ядру, создают медленно меняющееся электрическое поле, которое действует на протоны ядра.

Ядро, поглощая электромагнитную энергию, переходит в возбуждённое состояние, а налетающий ион теряет часть своей энергии. Кулоновское возбуждение - одно из основных средств изучения низколежащих коллективных состояний ядер.

Ядерные реакции под действием фотона и электронов

Возбуждения ядра с помощью электромагнитного поля (фотоядерные реакции) осуществляется при бомбардировке ядер γ -квантами.

При малых энергиях γ -кванты испытывают упругое рассеяние. При энергиях, больших энергий - поглощение γ -кванта и испускание ядром нуклонов. При поглощении γ -квантов с энергиями в десятки МэВ, как правило, образуется составное ядро.

Ядерные реакции, при которых происходит передача малого числа частиц или малой части энергии, называются мягкими соударениями.

Ядерные реакции, в которых происходит передача значительной массы или энергии, называются жёсткими соударениями или глубоко неупругими передачами.

При глубоко неупругих столкновениях ядер образуется короткоживущая промежуточная система.

В результате жёстких соударений образуется много
НОВЫХ НУКЛИДОВ

Трансурановые элементы

Химические элементы, расположенные в ПЭС элементов Д. И. Менделеева за ураном. Их 14.

Имеют высокую скорость радиоактивного распада. В заметных количествах не сохранились в земной коре. Период полураспада наиболее долгоживущих изотопов трансурановых элементов меньше 107 лет. ^{244}Pu — наиболее долгоживущего трансуранового элемент.

Синтез трансурановых элементов: *облучение мишени потоками нейтронов или заряженных частиц.*

Для синтеза далёких трансурановых элементов используется два типа ядерных реакций — *слияние и деление.*

В первом случае ядра мишени и ускоренного иона полностью сливаются, а избыточная энергия образовавшегося возбуждённого составного ядра снимается путём «испарения» нейтронов.

Во втором случае используется вынужденное деление ядер под действием тяжёлых ионов. Осколки деления ядер под действием тяжёлых ионов имеют симметричное распределение по массе и заряду с большой дисперсией.

Трансурановые элементы испытывают все виды радиоактивного распада.

Электронный захват и β -распад — процессы относительно медленные, и их роль становится небольшой при распаде ядер с $Z > 100$, имеющих короткие времена жизни относительно α -распада и спонтанного деления. По мере утяжеления элемента конкуренция между спонтанным делением и β -распадом становится всё более заметной.

Радиоактивные ряды (семейства).

Продукты радиоактивного распада сами оказываются радиоактивными, и образованию стабильного изотопа предшествует цепочка из нескольких актов

Например:



Радиоактивные изотопы могут распадаться по нескольким типам основных радиоактивностей. В результате конкуренции разных путей распада возникают разветвления радиоактивных превращений.

Для природных радиоактивных изотопов характерны разветвления α - и β^- -распадов.

Для изотопов трансурановых элементов α - (реже β^- -) распадов и спонтанного деления.

У нейтронодефицитных ядер β^+ -распад и электронный захват.

Для многих изотопов с нечётными Z и чётными A возможны два противоположных варианта β -распада: β^- -распад и электронный захват или β^- - и β^+ -распады.

Ядерное превращение сопровождается выделением энергии. Она распределяется между ядром, претерпевающим превращение, и испускаемой частицей в соответствии с законом сохранения импульса.

Образовавшиеся быстрые атомы называются **горячие атомы**, т. к. их кинетическая энергия соответствует энергии теплового движения атомов, «нагретых» до миллионов градусов.

Наряду с большой кинетической энергией для горячих атомов характерно возбуждённое электронное состояние.

Из-за высокой энергии, возбуждённого электронного состояния и высокого положительного заряда горячие атомы вступают в химические реакции, в которые обычные атомы не вступают.

Полученный горячим атомом импульс достаточно велик, чтобы разорвать одну или несколько связей атома в химическом соединении; при этом горячий атом может отрываться от содержащей его молекулы. На этом свойстве основан метод обогащения радиоизотопов в (n, g)-реакциях (эффект Силарда — Чалмерса).

Эффект Силарда — Чалмерса: при облучении химического соединения нейтронами или g-квантами образующиеся радиоактивные ядра приобретают значительную энергию, происходит разрушение химической связи, что позволяет выделить радиоактивные атомы.

Энергия образовавшегося горячего атома, достаточна, чтобы вызвать возбуждение и диссоциацию ещё несколько молекул.

Через несколько последовательных столкновений кинетическая энергия горячего атома снижается и они вступают в разные химические реакции с молекулами или радикалами исходного соединения, что сопровождается синтезом новых соединений или возвратом горячего атома в молекулу исходного соединения.

Отношение количества горячих атомов стабилизовавшихся в форме материнского вещества или вообще других молекул, к общему количеству возникших горячих атомов называется удержанием.

Перспективно использование реакций горячих атомов в процессах полимеризации, синтеза аммиака, меченых соединений и др.

Радиоактивное излучение даёт возможность использовать специфические радиометрические методы измерения количества радиоактивного вещества, но и необходимость применения особой техники безопасности при работе, т.к. радиоактивное излучение в дозах, превышающих предельно допустимые, вредно для здоровья.

Методы измерения радиоактивности превосходят по чувствительности все др. методы и позволяют иметь дело с минимальным количеством вещества.

С помощью радиохимических приборов можно определить, например, 10^{-10} - 10^{-15} г ^{226}Ra , 10^{-17} г ^{32}P , 10^{-17} г ^{232}Rn .

Используя особо чувствительные методы регистрации радиоактивного распада, можно определить наличие отдельных атомов радиоактивного изотопа, установить факт их распада.

Радиохимический анализ

Радиохимический анализ - совокупность методов определения качественного состава и количественного содержания радиоактивных изотопов в продуктах ядерных превращений, с применением химических методов отделения и очистки.

Идентификация и количественное определение осуществляются путём измерения β - или α -активности облученных мишеней или веществ природного происхождения на β - и α -спектрометрах.

Радиометрическая аппаратура позволяет анализировать сложные по составу смеси радиоактивных изотопов без разрушения исходного вещества.

При анализе объектов проводят следующие операции:

- 1) исходное вещество растворяют в воде или кислоте.
- 2) к раствору добавляют изотопные или неизотопные носители и проводят различные химические операции разделения смеси на исследуемые элементы с последующей их очисткой.
- 3) с помощью радиометрических счётчиков и спектрометров ядерных частиц идентифицируют и определяют абсолютные активности радиоактивных изотопов, выделенных в радиохимически и химически чистом состоянии.

Поражающее действие радиоактивных излучений требует соблюдения особой техники безопасности

МЕТОДЫ РАДИОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Изотопные индикаторы

Изотопные индикаторы - вещества, имеющие отличный от природного изотопный состав.

Используются в качестве метки при изучении разнообразных процессов. Роль изотопной метки выполняют стабильные или радиоактивные изотопы химических элементов, которые легко могут быть обнаружены и определены количественно.

Основан на том, что химические свойства разных изотопов одного элемента почти одинаковы. Благодаря этому поведение меченых атомов в изучаемых процессах практически не отличается от поведения других атомов того же элемента, и на лёгкости обнаружения изотопов, особенно радиоактивных.

Преимущество стабильных изотопов — их устойчивость и отсутствие ядерных излучений. Недостатки - небольшое число элементов имеет подходящие стабильные изотопы, их малая доступность и сложная техника обнаружения.

Преимущество радиоактивных изотопов — возможность их получения практически для всех элементов периодической системы, высокая чувствительность, специфичность и точность определения, простота и доступность измерительной аппаратуры.

Выбор радиоактивного изотопа определяется его ядерными характеристиками — периодом полураспада, типом и энергией излучения. Для индикации пригодны радиоактивные изотопы, период полураспада которых не очень мал, что позволяет работать в течение времени, необходимого для эксперимента, но и не очень велик, что даёт возможность работать с весьма малыми количествами индикатора.

Направления использования изотопных индикаторов:

1) *изучение характера распределения веществ и пути их перемещения.*

Изотопный индикатор вводят в ту или иную систему и через определённые промежутки времени устанавливают наличие его в различных частях системы (авторадиография).

2) *количественный анализ.*

А) метод изотопного разбавления: к анализируемому веществу добавляют дозированное количество изотопного индикатора и по степени его разбавления судят об исходном количестве вещества. Метод позволяет определять ничтожно малые количества трудноопределяемых веществ или большие массы веществ; анализировать сложные смеси, анализ и разделение которых другими методами невозможны.

Б) активационный анализ: меткой служит изотоп другого элемента, образованный из данного в результате ядерной реакции. Используют для определения микроэлементов в металлах, сплавах, минералах, тканях, при быстром контроле технологических процессов.

3) *выяснение механизма различных процессов и изучение строения химических соединений.*

Введение изотопной метки в определённое положение молекулы устраняет химическую неразличимость атомов, допуская возможность однозначного выяснения механизма тех или иных реакций, для которых обычные химические методы описывают только начальное и конечное состояния.

Изотопный обмен

Химический процесс - перераспределения изотопов какого-либо элемента между реагирующими веществами, при этом происходит замещение одного изотопа какого-либо элемента на другой его изотоп в молекулах данного вещества без изменения их элементарного состава.

Например, Хлористый водород HCl, обогащенный тяжёлым изотопом хлора ^{37}Cl , смешали с хлором Cl_2 обычного изотопного состава (75,53% ^{35}Cl и 24,47% ^{37}Cl), вследствие изотопного обмена



хлор обогатится тяжёлым изотопом, а хлористый водород обеднится им.

Реакции изотопного обмена могут идти в гомогенных и гетерогенных условиях. Реакции протекают до достижения равновесия, при этом каждый изотоп распределяется между реагирующими веществами почти равномерно.

Распределение изотопов между веществами в состоянии равновесия характеризуется **коэффициентом распределения α** , определяющим соотношение равновесных концентраций изотопов в реагирующих веществах. При равномерном распределении изотопов $\alpha = 1$. Отклонение от равномерного распределения зависит от массы изотопов, от химического состава веществ, между которыми происходит изотопный обмен, от температуры.

Изотопный обмен может протекать мгновенно, медленно или же не происходит вовсе. Для ускорения используют различные катализаторы.

Изотопный обмен применяют:

1) для концентрирования требуемого изотопа.

Например, получение тяжёлой воды путём изотопного обмена воды и сероводорода или воды и водорода:



2) для выяснения элементарных стадий различных реакций.

3) для получения меченых соединений

Радиоколлоиды - коллоидные системы, дисперсные фазы которых образованы радиоактивными малорастворимыми веществами в ультраразбавленных растворах.

Радиоколлоиды с твёрдыми частичками, состоящими из молекул, содержащих радиоактивные атомы называют **истинными**.

Возникают, когда содержание радиоактивного вещества в растворе превышает концентрацию, соответствующую насыщенному раствору этого вещества.

При сорбции радиоактивных частиц на твёрдых ультрамикрочастицах, присутствующих в воде образуются **псевдордиоколлоидами**.

Существуют в растворах радиоактивных веществ, имеющих концентрацию как выше, так и ниже концентрации насыщенного раствора.

В результате образования радиоколлоидов атомы перестают участвовать в химических реакциях, или участвуют с очень малыми скоростями.

Радиометрический анализ

Радиометрический анализ - метод анализа химического состава веществ, основанный на использовании радиоактивных изотопов и ядерных излучений, при этом для качественного и количественного определения состава веществ используют радиометрические приборы.

Различают:

1) прямое радиометрическое определение:

на осаждении определяемого иона в виде нерастворимого осадка избытком реагента известной концентрации, содержащего радиоактивный изотоп с известной удельной активностью. После осаждения устанавливают радиоактивность осадка или избытка реагента.

2) Радиометрическое титрование:

определяемый в растворе ион образует с реагентом малорастворимое или легкоэкстрагируемое соединение.

Индикатором при титровании служит изменение, по мере введения реагента, радиоактивности раствора (в 1-м случае) и раствора или экстракта (во 2-м случае).

Точка эквивалентности определяется по излому кривой титрования, выражающей зависимость между объёмом введённого реагента и радиоактивностью титруемого раствора (или осадка).

Радиоактивный изотоп может быть введён в реагент или определяемое вещество, а также в реагент и определяемое вещество.

3) Метод изотопного разбавления:

К анализируемой смеси добавляют некоторое количество определяемого вещества m_0 , содержащего в своём составе радиоактивный изотоп с известной радиоактивностью I_0 .

Выделяют любым доступным способом часть определяемого вещества в чистом состоянии и измеряют массу m_1 и I_1 радиоактивность выделенной порции вещества.

Общее содержание искомого элемента в анализируемом объекте находят :

$$I_1/I_0 = m_1/m_0$$

4) Активационный анализ

Исследуемое вещество облучают ядерными частицами или жёсткими γ -лучами.

Определяют активность образующихся радиоактивных изотопов, которая пропорциональна числу атомов определяемого элемента, содержанию активируемого изотопа, интенсивности потока ядерных частиц или фотонов и сечению ядерной реакции образования радиоактивного изотопа.

5) Фотонейтронный метод

Испускание нейтронов при действии фотонов высокой энергии (γ -квантов) на ядра атомов химических элементов.

Количество нейтронов пропорционально содержанию анализируемого элемента.

6) Методы, основанные на поглощении нейтронов, β -лучей, α -частиц и квантов характеристического рентгеновского излучения радиоактивных изотопов.