

РАДИОХИМИЯ

Виктор Васильевич Прояев –
доцент кафедры ИРРТ

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Нефедов В.Д., Текстер Е.Н., Торопова М.А. Радиохимия. М.: Высш.шк., 1987. -272 с.
2. Несмеянов Ан. Н. Радиохимия. - М.: Химия, 1978. – 526 с.
3. Вдовенко В.М. Современная радиохимия. - М.: Атомиздат, 1969. – 544с.
4. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. / Под ред. В.Ю. Баранова. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.

Радиохимия - область науки, изучающая химию **радиоактивных** элементов, **ИЗОТОПОВ** и веществ, законы их физико-хими-ческого поведения, химию **ядерных** превращений и сопутствующие им физико-химические процессы (формула специальности ВАК 02.00.14.)

Радиоактивность (от лат. *radio* — «излучаю», *radius* — «луч» и *activus* — «действительный») — свойство **атомных ядер** самопроизвольно (спонтанно) изменять свой состав (заряд Z , массовое число A) путём испускания элементарных частиц или ядерных фрагментов.

Виды радиоактивного распада

- α-распад
- все варианты бета-распада
 - электронный β^- - распад;
 - позитронный β^+ - распад;
 - электронный захват;
 - разветвленный распад (параллельно несколькими из вышеизложенных способов).
- нейтронный распад (спонтанное деление)
- протонный распад
- двупротонный распад
- двунейтронный распад
- кластерный распад (1984 г.)

Схемы радиоактивного распада

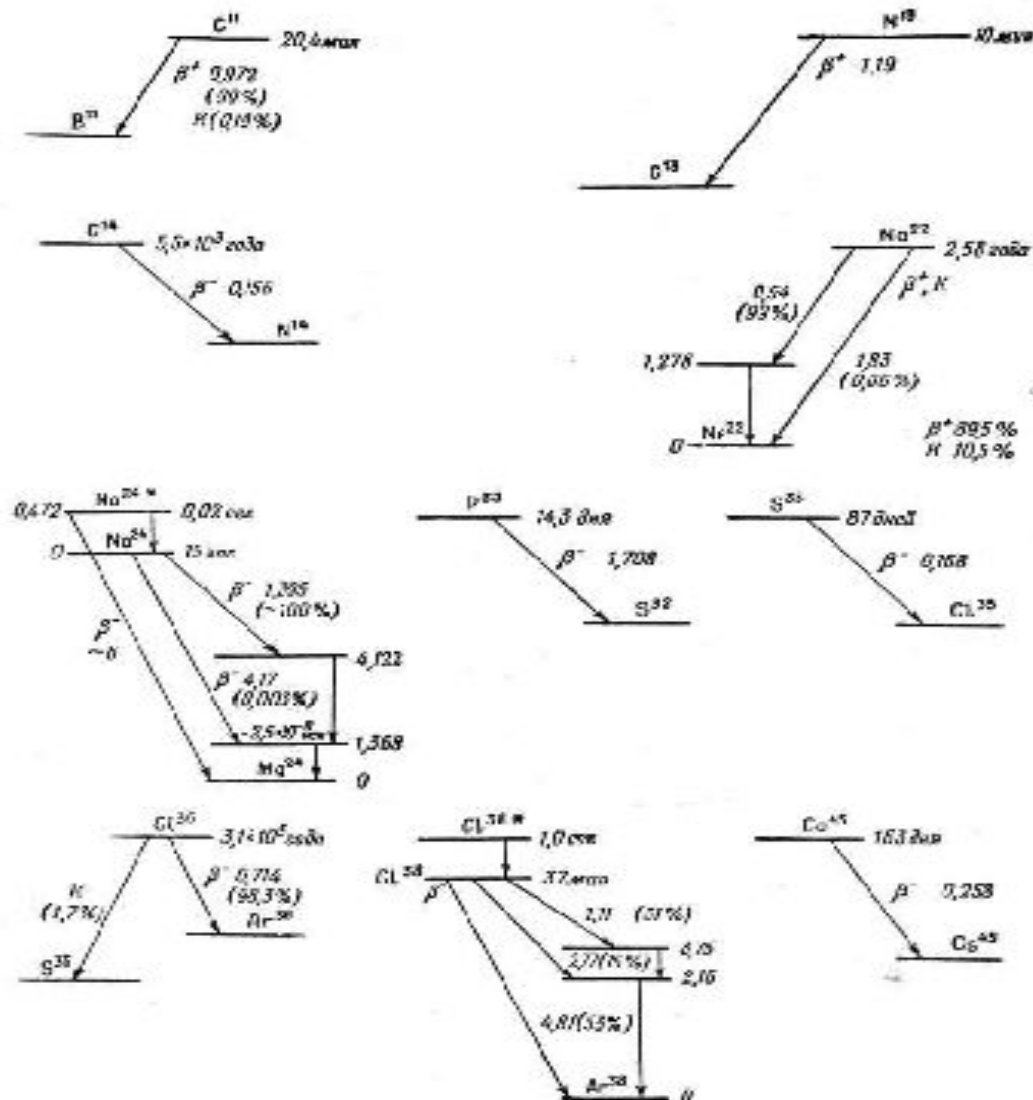


Рис. 181, в. Схема распада радиоактивных изотопов.

ЗАДАЧИ РАДИОХИМИИ

Определить химическими методами:

- **какие изотопы, каких элементов, в каких химических и молекулярных формах образуются при различного рода ядерных превращениях;**
- **в каком состоянии они существуют и каким образом участвуют в различных процессах.**

ЗНАЧЕНИЕ РАДИОХИМИИ

1. **Фундаментальные открытия, сделанные методами радиохимии: естественная и искусственная радиоактивность; изотопия; ядерная изомерия; деление ядер тяжелых атомов; открытие новых элементов.**
2. **Создание новых методы исследования: радиохимический анализ, метод радиоактивных индикаторов.**
1. **Разработка радиохимических технологий получения ядерного оружия.**
2. **Разработка радиохимических процессов ядерной энергетики.**
3. **Решение радиоэкологических проблем.**

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

- 1. Радиоактивные элементы - элементы, не имеющие стабильных изотопов.**
- 2. Радиоактивные изотопы (радионуклиды) различных элементов**

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Радиоактивные элементы – элементы, не имеющие стабильных изотопов:

- технеций Tc – элемент №43,
- прометий Pm – элемент №61,
- элементы с порядковым номером ≥ 84 (начиная с полония Po)

РАДИОНУКЛИДЫ (1)

Радионуклид - вид радиоактивных атомов, обладающих одинаковым порядковым номером (зарядом ядра), одинаковым массовым числом и свойственной только ему совокупностью ядерно-физических свойств:

- вид и энергия излучения;
- период полураспада ($T_{1/2}$) или постоянная распада (λ);
- характеристики дочернего продукта распада.

РАДИОНУКЛИДЫ (2)

- Для 112 элементов известно около 1700 стабильных и радиоактивных нуклидов.
- Для 81 стабильного элемента известно 272 стабильных нуклида.
- Около 70 радионуклидов сохранилось с момента аккреции Земли (реликтовые радионуклиды). Среди них ^{238}U , ^{232}Th , ^{235}U , ^{40}K , ^{87}Rb , ^{147}Sm , ^{176}Lu , ^{187}Re и др.
- ^{238}U , ^{232}Th , ^{235}U являются родоначальниками 3 *радиоактивных семейств*, в которые входят около 45 радионуклидов
- Около 35 радионуклидов образуются под действие космического излучения. Важнейшие **космогенные** радионуклиды ^3H , ^7Be , ^{14}C , ^{22}Na
- Важнейшие **техногенные** радионуклиды - ^{137}Cs ($^{137\text{m}}\text{Ba}$), ^{90}Sr (^{90}Y), ^{239}Pu , ^3H , ^{14}C , ^{85}Kr

РАДИОНУКЛИДЫ (3)

| Первичные | Вновь образующиеся |
|--|---|
| <p>Родоначальники радиоактивных семейств</p> <p>^{238}U, ^{232}Th, ^{235}U</p> | <p>Космогенные</p> <p>^3H, ^7Be, ^{14}C, ^{22}Na</p> |
| <p>Индивидуальные первичные радионуклиды</p> <p>^{40}K, ^{87}Rb и др.</p> | <p>Техногенные:</p> <ul style="list-style-type: none">• испытания ядерного оружия в атмосфере;• работа предприятий ЯТЦ;• радиационные аварии. |

СИСТЕМЫ, ИЗУЧАЕМЫЕ В РАДИОХИМИИ

- Природные радиоактивные объекты – минералы, осадки, почвы, природные воды
- Облученные мишени, включая облученное ядерное топливо (ПД – продукты деления – около 200 радионуклидов 35 элементов от Zn до Tb)
- Меченые соединения
- Радиоактивные отходы различного происхождения (отходы ЯТЦ, добычи и переработки природного сырья, сжигания угля, исследовательских учреждений и пр.)
- Радиоактивные загрязнения природных сред

РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ

Мерой количества радиоактивного вещества _____
(радионуклида) является **активность**.

Абсолютная активность, A - количество распадов в
единицу времени, с^{-1}

Регистрируемая активность (скорость счета), I –
количество регистрируемых импульсов в единицу
времени, $\text{имп} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($\text{имп} \cdot \text{с}^{-1}$)

$$I = A \cdot \varphi \cdot 60$$

φ – коэффициент счета. φ зависит от типа детектора,
условий измерения, вида и энергии излучения,
изменяется в пределах от 0 до 1.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ВЕСОМ И АКТИВНОСТЬЮ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

$$m = A \cdot M \cdot T_{1/2} \cdot 3,7 \cdot 10^{10} \cdot (\ln 2 \cdot N_A)^{-1} =$$
$$= 8,864 \cdot 10^{-14} \cdot A \cdot M \cdot T_{1/2},$$

где: **A** – активность радионуклида, Ки;

m – масса радионуклида, г; **M** – атомная масса радионуклида, г·моль⁻¹; **N_A** - число Авогадро.

$$m = A \cdot M \cdot T_{1/2} \cdot (\ln 2 \cdot N_A)^{-1} =$$
$$= 2,396 \cdot 10^{-24} \cdot A \cdot M \cdot T_{1/2},$$

где: **A** – активность радионуклида, Бк

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РАДИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

Чувствительность радиометрического определения радионуклидов (предел обнаружения) - наименьшее количество атомов (молей, г), которое можно определить радиометрически. Чувствительность тем выше (предел обнаружения тем меньше), чем меньше $T_{1/2}$

Если имеющаяся аппаратура позволяет фиксировать с достаточной точностью скорость счета над фоном

$I_{\min} = 30$ имп·мин⁻¹, то при $\phi = 0,1$ предел обнаружения в молях v_{\min} составляет ($v_{\min} = I_{\min} \cdot T_{1/2} \cdot (\phi \cdot 60 \cdot \ln 2 \cdot N_{\text{ав}})^{-1}$)

для радионуклида с $T_{1/2} = 1$ сутки $v_{\min} = 1,1 \cdot 10^{-18}$ моль

для радионуклида с $T_{1/2} = 1$ месяц $v_{\min} = 3,1 \cdot 10^{-17}$ моль

для радионуклида с $T_{1/2} = 1$ год $v_{\min} = 3,7 \cdot 10^{-16}$ моль

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В РАДИОХИМИИ (1)

1. Ограниченное времени жизни.

Определяется величиной $T_{1/2}(\lambda)$. $T_{1/2}$ изменяется в широких пределах. $T_{1/2}({}^{197}\text{Au}) = 3 \cdot 10^{16}$ лет
 $T_{1/2}({}^{269}\text{Ds}) = 1,7 \cdot 10^{-7}$ с

Элементный и изотопный состав систем, содержащих радиоактивные вещества, изменяются во времени.

Пример.

Препарат ${}^{223}\text{Fr}$ ($T_{1/2} = 21,8$ мин) через 21,8 мин будет содержать 50% ${}^{223}\text{Fr}$ и 50% ${}^{223}\text{Ra}$ (AcX, $T_{1/2} = 11,43$ дня), а через 218 мин. соотношение ${}^{223}\text{Fr} : \text{AcX}$ составит **~1:1000**.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В РАДИОХИМИИ (2)

2. Ничтожно малые количества радионуклидов в исследуемых системах

В экспериментах по синтезу ^{256}Md было получено 17 атомов

При столь малых концентрациях

- невозможно образование самостоятельной твердой фазы;
- велика роль процессов адсорбции и коллоидообразования;
- не реализуются реакции, для которых в скорость-определяющей стадии участвуют несколько частиц, например диспропорционирование иода:
$$3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{HIO}_3 + 5 \text{HI};$$
- невозможно использование прямые методов определения фундаментальных характеристик элементов (Z , M , $E_{\text{ox/red}}$, и др.)

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В РАДИОХИМИИ (3)

3. Огромные энергетические эффекты, сопутствующие радиоактивным превращениям

- образование «горячих» атомов (в результате захвата медленных нейтронов и α -распада образуются атомы с кинетической энергией $10^3 - 10^5$ эВ, что соответствует температурам $10^6 - 10^8$ К);
- радиационно-химические процессы:
 - физические – свечение и саморазогревание радиоактивных веществ и их растворов, газовыделение и повышение давления, саморазбрызгивание осадков и растворов, эрозия и разрушение стенок сосудов и приборов и т. д. ;
 - химические – изменение степени окисления, химической формы, дисперсности и других характеристик исследуемого радиоактивного элемента, а также и других компонентов системы (например, радиоллиз воды)

ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ РАДИОХИМИИ

1. **Общая радиохимия** – изучение закономерностей и особенностей поведения радионуклидов при различного рода физико-химических процессах.
2. **Ядерная химия** - изучении изотопного и элементного состава продуктов ядерных превращений.
3. **Химия процессов, индуцированных ядерными превращениями** - изучение продуктов ядерных превращений на *молекулярном* уровне. Исследованием химических (молекулярных) форм, возникающих в результате ядерных превращений атомов, входящих в состав различных соединений.
4. **Химия радиоактивных элементов.**
5. **Прикладная радиохимия** - применение радиоактивных нуклидов в качестве меченых атомов в химических и физико-химических исследованиях и в смежных с химией областях знаний.

| периоды | ряды | Группы элементов | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|---------------------|-----------------------|----------------------|
| | | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | | | | | | |
| I | 1 | H водород 1,00795 | | | | | | | | | | | | | | | He гелий 4,002602 |
| II | 2 | Li литий 6,941 | Be бериллий 9,0121 | B бор 10,81 | C углерод 12,0108 | N азот 14,0067 | O кислород 15,9994 | F фтор 18,99840 | | | | | | | | | Ne неон 20,179 |
| III | 3 | Na натрий 22,98977 | Mg магний 24,305 | Al алюминий 26,98154 | Si кремний 28,086 | P фосфор 30,97376 | S сера 32,06 | Cl хлор 35,453 | | | | | | | | | Ar аргон 39,948 |
| IV | 4 | K калий 39,0983 | Ca кальций 40,08 | Sc скандий 44,9559 | Ti титан 47,90 | V ванадий 50,9415 | Cr хром 51,996 | Mn марганец 54,9380 | Fe железо 55,847 | Co кобальт 58,9332 | Ni никель 58,70 | | | | | | Zn цинк 65,38 |
| | | Cu медь 63,54 | Zn цинк 65,3 | Ga галлий 69,7 | Ge германий 72,59 | As мышьяк 74,9216 | Se селен 78,96 | Br бром 79,904 | | | | | | | | | Kr кrypton 83,8 |
| V | 5 | Rb рубидий 85,4678 | Sr стронций 87,62 | Y иттрий 88,9059 | Zr цирконий 91,22 | Nb ниобий 92,9064 | Mo молибден 95,94 | Tc технеций 98,90 | | Ru рутений 101,07 | Rh родий 102,9055 | Pd палладий 106,4 | | | | | |
| | | Ag серебро 107,868 | Cd кадмий 112,41 | In индий 114,82 | Sn олово 118,69 | Sb сурьма 121,75 | Te теллур 127,60 | I иод 126,9045 | | | | | | | | | |
| VI | 6 | Ce цезий 132,9054 | Ba барий 137,33 | La лантан 138,9 | Hf гафний 178,49 | Ta тантал 180,9479 | W вольфрам 183,85 | Re рений 186,207 | Os осмий 190,2 | | Ir иридий 192,22 | | Pt платина 195,09 | | | | |
| | | Au золото 196,9665 | Hg ртуть 200,59 | Tl таллий 204,37 | Pb свинец 207,2 | Bi висмут 208,9 | Po полоний 209 | | At астат 210 | | Rn радон 222 | | | | | | |
| VII | 7 | Fr франций 223 | | Ra радий 226,0 | Ac актиний 227 жж | | Rf резерфордий 261 | Db дубний 262 | | Sg сиборгий 266 | | Bh борий 269 | Hs хассий 269 | | Mt майтнерий 268 | Ds дармштадтий 271 | |
| | | Rd рентгений 272 | | Cn коперниций 285 | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|----------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| La 138,9 лантан | Ce 140,1 церий | Pr 140,9 проевродим | Nd 144,2 неодим | Pm 145 прометий | Sm 150,4 самарий | Eu 151,9 европий | Gd 157,3 гадолиний | Tb 158,9 тербий | Dy 162,5 диспрозий | Ho 164,9 гольмий | Er 167,3 эрбий | Tm 168,9 тулий | Yb 173,0 иттербий | Lu 174,9 лютеций |
| Ac 227 актиний | Th 232,0 торий | Pa 231,0 протактиний | U 238,0 уран | Np 237 нептуний | Pu 244 плутоний | Am 243 америций | Cm 247 курций | Bk 247 берклий | Cf 251 калифорний | Es 252 эйнштейний | Fm 257 фермий | Md 258 менделевий | No 259 нобелий | Lr 262 лоуренсий |