

# 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  $\beta^-$  - распад;
  - позитронный  $\beta^+$  - 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

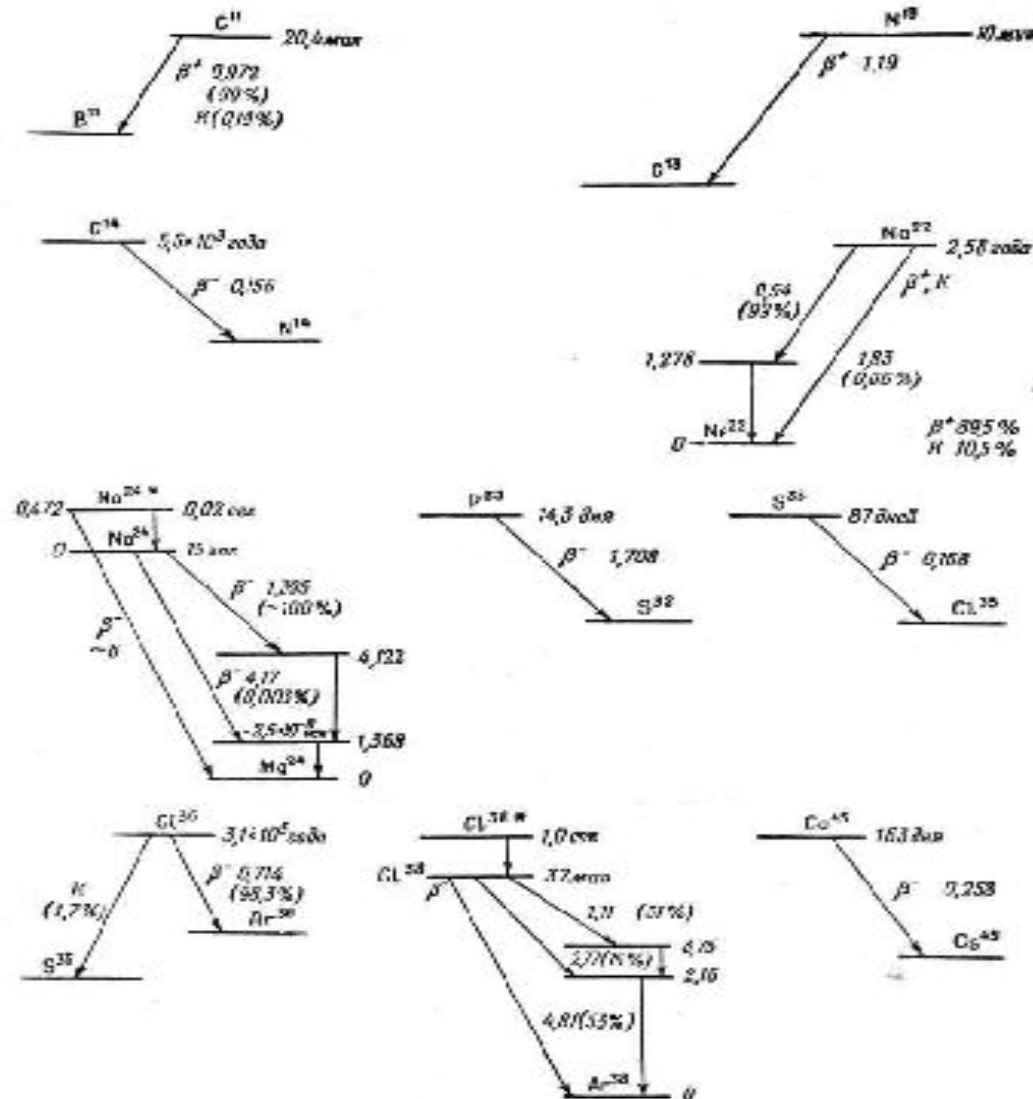


Рис. 181, в. Схема распада радиоактивных изотопов.

# 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  $\geq 84$  (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 ( $\lambda$ );
- 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  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{176}\text{Lu}$ ,  $^{187}\text{Re}$  и др.
- $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  являются родоначальниками 3 *радиоактивных семейств*, в которые входят около 45 радионуклидов
- Около 35 радионуклидов образуются под действие космического излучения. Важнейшие **космогенные** радионуклиды  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{22}\text{Na}$
- Важнейшие **техногенные** радионуклиды -  $^{137}\text{Cs}$  ( $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ),  $^{90}\text{Sr}$  ( $^{90}\text{Y}$ ),  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{85}\text{Kr}$

# РАДИОНУКЛИДЫ (3)

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

# 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,  $\text{с}^{-1}$

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

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

$\varphi$  – коэффициент счета.  $\varphi$  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<sup>-1</sup>; **N<sub>A</sub>** - 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<sup>-1</sup>, 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  $^{256}\text{Md}$  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  $\alpha$ -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 65,3		
		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	Krypton 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		Xe ксенон 131,30				
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	Nh hassий 269	
		Md мейтнерий 268		Ds дармштадтий 271		111 Rg рентгений 272		112 Copernicium 285		114		106		107

La 57 138,9 лантан	Ce 58 140,1 церий	Pr 59 140,9 проектируемый	Nd 60 144,2 неодим	Pm 61 145 прометий	Sm 62 150,4 самарий	Eu 63 151,9 европий	Gd 64 157,3 гадолиний	Tb 65 158,9 тербий	Dy 66 162,5 диспрозий	Ho 67 164,9 гольмий	Er 68 167,3 эрбий	Tm 69 168,9 тулий	Yb 70 173,0 иттербий	Lu 71 174,9 лютеций
Ac 89 227 актиний	Th 90 232,0 торий	Pa 91 231,0 протактиний	U 92 238,0 уран	Np 93 237 нептуний	Pu 94 244 плутоний	Am 95 243 америций	Cm 96 247 курий	Bk 97 247 берклий	Cf 98 251 калifornий	Es 99 252 эйнштейний	Fm 100 257 фермий	Md 101 258 менделеевский	No 102 259 нобелий	Lr 103 262 лоуренсий