

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

И. Н. Бекман

РАДИОХИМИЯ

Том 1

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ
РАДИОХИМИЯ

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ



СООТВЕТСТВУЕТ
ПРОГРАММАМ
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ШКОЛ

Юрайт
издательство

biblio-online.ru

УМО ВО рекомендует



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. М. В. ЛОМОНОСОВА

И. Н. Бекман

РАДИОХИМИЯ

ТОМ 1

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ РАДИОХИМИЯ

**УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ
ДЛЯ ВУЗОВ**

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом
высшего образования в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по естественно-научным направлениям
и специальностям*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2020

<http://chemistry-chemists.com>

УДК 544.58(075.8)

ББК 24.13я73

Б42

Автор:

Бекман Игорь Николаевич — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, заслуженный профессор МГУ.

Рецензенты:

Афанасов М. И. — доктор химических наук, профессор кафедры радиохимии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова;

Сергиевский Б. В. — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии факультета технической физики Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», заслуженный деятель науки РФ.

Бекман, И. Н.

Б42 Радиохимия. В 2 т. Т. 1. Фундаментальная радиохимия : учебник и практикум для вузов / И. Н. Бекман. — М. : Издательство Юрайт, 2020. — 473 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-04180-4 (т. 1)

ISBN 978-5-534-04181-1

Учебник содержит систематический материал по физическим основам радиохимии, дозиметрии и технике безопасности, ядерно-физическим, химическим и радиотоксическим свойствам радиоактивных элементов, фундаментальной радиохимии, включая химию ядерных превращений и радиационную химию, промышленной радиохимии (производство радионуклидов для ядерных зарядов и для топлива атомных реакторов), прикладной радиохимии (включая методы использования меченых атомов), экологической (состояние и миграция радионуклидов в природных средах) и медицинской радиохимии (синтез меченых соединений медицинского назначения и создание радиофармпрепаратов для диагностики и терапии).

Соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту высшего образования четвертого поколения.

Для студентов и аспирантов химических факультетов университетов, химико-технологических и технических вузов, специализирующихся в области радиохимии и ядерной химии, для аспирантов и преподавателей смежных специальностей, а также для специалистов и исследователей, работающих с радиоактивными веществами, изотопами, ионизирующими излучениями в технических областях, медицине и в области охраны окружающей среды.

УДК 544.58(075.8)

ББК 24.13я73

ISBN 978-5-534-04180-4 (т. 1)

ISBN 978-5-534-04181-1

© Бекман И. Н., 2013

© ООО «Издательство Юрайт», 2020

Оглавление

Предисловие к изданию	5
Предисловие к тому 1	8
Принятые сокращения	9
Введение	11
1. Радиохимия и смежные науки	11
2. Краткая история радиохимии	19
Глава 1. Физические основы радиохимии	28
1.1. Атомное ядро	29
1.2. Типы радиоактивного распада	41
1.3. Кинетика радиоактивного распада	51
1.4. Ионизирующие излучения	63
1.5. Ядерные реакции	72
1.6. Измерение ионизирующих излучений	91
1.7. Статистическая обработка результатов радиометрических измерений	106
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	<i>124</i>
<i>Задачи</i>	<i>126</i>
Глава 2. Радиоактивные элементы	135
2.1. Технеций	135
2.2. Прометий	156
2.3. Полоний	159
2.4. Астат	169
2.5. Радон	174
2.6. Франций	181
2.7. Радий	184
2.8. Актиний	194
2.9. Актиниды	199
2.10. Торий	206
2.11. Протактиний	220
2.12. Уран	227
2.13. Нептуний	259
2.14. Плутоний	273
2.15. Америций	311
2.16. Кюрий	317
2.17. Берклий	321
2.18. Калифорний	322
2.19. Эйнштейний	326
2.20. Фермий	328
2.21. Менделевий	329

2.22. Нобелий	331
2.23. Лоуренсий	332
2.24. Трансактинидные элементы	332
2.25. Резерфордий	341
2.26. Дубний	342
2.27. Сиборгий	343
2.28. Борий	344
2.29. Хассий	344
2.30. Мейтнерий	345
2.31. Дармштадтий	346
2.32. Рентгений	346
2.33. Коперниций	347
2.34. Унунтрий	348
2.35. Флеровий	348
2.36. Унунпентий	349
2.37. Ливерморий	350
2.38. Унунсептий	350
2.39. Унуноктий	351
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	351
<i>Задачи</i>	354
Глава 3. Фундаментальная радиохимия	355
3.1. Изотопный обмен	356
3.2. Методы разделения радиоактивных веществ	363
3.2.1. Соосаждение	364
3.2.2. Адсорбция	372
3.2.3. Электрохимия радиоактивных элементов	376
3.2.4. Ионнообменная хроматография	381
3.2.5. Метод экстракции	387
3.2.6. Мембранное разделение	395
3.2.7. Газохимические методы разделения	401
3.3. Состояние радионуклидов в различных средах	407
3.3.1. Коллоидное состояние радиоактивных элементов	407
3.3.2. Состояние радионуклидов в твердой фазе	417
3.3.3. Состояние радиоактивных изотопов в газовой фазе	420
3.4. Радиационная химия в радиохимии	422
3.5. Химические явления, связанные с ядерными превращениями	430
3.5.1. Эффект отдачи	431
3.5.2. Химические последствия радиоактивного распада	441
3.5.3. Эффект Сцилларда – Чалмерса	447
3.5.4. Химия горячих атомов	450
3.5.5. Химические последствия ядерных реакций (n, p), (n, α) и (γ, n)	454
3.6. Изотопные эффекты	458
3.7. Методы анализа изотопного состава	460
<i>Вопросы и задания для самоконтроля</i>	463
<i>Задачи</i>	465
Рекомендуемая литература	468
Предметный указатель к тому 1	469

Предисловие к изданию

Целью учебника «Радиохимия» является предоставление студентам вузов информации, необходимой для освоения раздела химии, имеющего дело с радиоактивными веществами, включая знание законов радиоактивного распада и накопления радионуклидов, знакомство со свойствами ионизирующих излучений и закономерностями их взаимодействия с веществом, владение методами измерения ионизирующих излучений и способами статистической обработки результатов радиометрических измерений, знание ядерно-физических, физических, химических и радиотоксических свойств радиоактивных элементов, знакомство со способами получения изотопов и меченных ими соединений, а также методами меченых атомов, используемыми в решении химических, технических или медицинских проблем.

Курс включает описание физико-химических закономерностей поведения радионуклидов в ультраразбавленных состояниях, изотопных эффектов и методов разделения изотопов, особенностей ионного обмена и соосаждения, химии горячих атомов и радиационной химии, адсорбционных, экстракционных, электрохимических и мембранных методов выделения и очистки радиоактивных веществ.

Учебное пособие содержит сведения по химическим компонентам ядерной индустрии, промышленной радиохимии, методам радиоактивных индикаторов. Существенное внимание уделено использованию радиоактивных веществ и испускаемых ими ионизирующих излучений в радиоэкологии и ядерной медицине.

Цели химического образования студента по курсу «Радиохимия»:

- освоение основ современной радиохимии и практики производства радиоактивных элементов, методов изучения их ядерно-физических и химических свойств;
- выработка навыков использования радионуклидов и связанных с ними ионизирующих излучений в науке, технике, медицине и охране окружающей среды.

Задачи дисциплины:

- выработать у студента радиохимическое мышление, сформировать прочные знания по радиоактивности и способам ее использования в химии;
- научить методам качественного и количественного анализа радионуклидов, способам измерения радиоактивных излучений, расчетам кинетики распада и накопления радионуклидов, статистической обработке результатов;
- ознакомить с особенностями фундаментальной, промышленной и прикладной радиохимии, в том числе с методом меченых атомов и геохронологией.

В результате изучения дисциплины и выполнения необходимого объема самостоятельных работ студент будет:

знать

- физико-химические и биологические основы радиохимии, химию радиоактивных элементов, химию ядерных превращений, основные законы и методы радиохимии, особенности метода радиоактивных индикаторов;

уметь

- проводить качественный и количественный анализ радионуклидов в различных средах, выделять, концентрировать и очищать радиоактивные вещества, синтезировать меченые соединения и применять их в химии и медицине, определять состояние радионуклидов в различных средах, использовать методы радиохимии для решения задач развития ядерного энергетического комплекса;

владеть

- навыками обращения с радиоактивными веществами, расчета дозы, получаемой от ионизирующих излучений, и обеспечения защиты от них, регистрации ядерных излучений, обработки результатов радиометрических и радиохимических экспериментов, соблюдения правил техники безопасности работы в химических лабораториях с учетом соблюдения правил индивидуальной защиты и гигиенических нормативов.

Учебник состоит из двух томов: первый том — «Фундаментальная радиохимия», второй том — «Прикладная радиохимия и радиационная безопасность».

В первой главе тома 1 приведены сведения о физических основах радиохимии (строение ядра, явление радиоактивности, кинетика радиоактивного распада, накопление и распад в рядах «генетически» связанных радионуклидов, ядерные реакции, взаимодействие излучения с веществом, методы ре-

гистрации ионизирующего излучения, статистика распада и способы обработки результатов радиометрических экспериментов). Во второй главе рассмотрены ядерные, физические, химические и токсикологические свойства радиоактивных элементов (их нуклидов). В третьей главе изложены основные идеи фундаментальной радиохимии (изотопные эффекты, изотопный обмен, распределение радиоактивных изотопов между различными фазами, состояние радиоактивных изотопов в ультрамалых концентрациях), методы разделения радиоактивных веществ (адсорбция и сокристаллизация, экстракция, мембранная технология, электролитические методы), радиационная химия и химия горячих атомов.

В первой главе тома 2 описаны способы применения радиохимических идей и методов в ядерной индустрии (уран-плутониевый и уран-ториевый циклы, включая дореакторные, реакторные технологии, а также переработку, трансмутацию и захоронение радиоактивных отходов). Вторая глава посвящена применению радиоактивных изотопов в химии (определение возраста геологических и биологических объектов, различные варианты активационного анализа, эманационно-термический анализа и др.). В третьей главе рассмотрены методы мониторинга состояния и распространения радионуклидов в окружающей среде, а также некоторые аспекты экологической радиохимии и радиоэкологии. В четвертой главе основное внимание уделено перспективам применения методов радиохимии в ядерной медицине (радионуклидная диагностика и терапия, радиоиммунный анализ, методы разработки радионуклидов медицинского назначения и способы синтеза радиофармпрепаратов). Пятая глава посвящена биологическим аспектам радиохимии, в первую очередь биологическому действию ионизирующего излучения, способам оценки радиационных доз при внутреннем и внешнем облучении, а также организации и правилам работы в радиохимической лаборатории, включая дозиметрию и технику безопасности.

Учебник составлен на основе курса лекций, читаемых автором более 20 лет на химическом факультете Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова для студентов 4-го курса, изучающих радиохимию.

Предисловие к тому 1

Первый том учебника «Радиохимия» посвящен фундаментальным проблемам радиохимии. В нем рассмотрены основные особенности этой науки, отличающие ее от других наук, даны определения основных терминов и приведена краткая историческая справка. Первая глава является вводной, в ней рассмотрены явление радиоактивности и некоторые аспекты ядерной физики, необходимые для понимания основного текста, способы регистрации ионизирующих излучений, а также методы математической статистики, используемые в радиометрии. Во второй главе приведены ядерные, физические, химические и токсикологические свойства радиоактивных (т.е. не имеющих стабильных изотопов) элементов. Третья глава посвящена основам радиохимии, включая состояние радиоактивных изотопов в ультраразбавленном состоянии и химию высоких энергий.

В результате изучения материала тома 1 учебника студент будет:

знать

- основные особенности явления радиоактивности, законы радиоактивного распада и накопления, ядерные реакции, используемые для синтеза радиоактивных изотопов, ядерно-физические, физические, химические и токсические свойства всех радиоактивных элементов, основы радиационной химии, химию горячих атомов, методы выделения, разделения и очистки радиоактивных веществ;

уметь

- регистрировать с помощью специальных средств различные виды ионизирующих излучений, проводить химические эксперименты с радиоактивными изотопами, использовать изотопные эффекты для обогащения изотопной смеси требуемым радионуклидом;

- пользоваться технической и справочной литературой при изучении свойств новых радиоактивных элементов;

владеть

- навыками использования методов математической статистики в радиометрии и радиохимии, техникой наработки радионуклидов, способами учета и использования ионного обмена, методами анализа изотопного состава вещества.

Принятые сокращения

- АЭС** — атомная электростанция
БН (БР) — ядерный реактор на быстрых нейтронах (быстрый реактор)
ВАО — высокоактивные отходы
ВВЭР — водо-водяной энергетический реактор
ВОУ — высокообогащенный уран
ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота
ДК_А — допустимая концентрация радионуклида в воздухе рабочей зоны
ДС_А — допустимое содержание радионуклида в «критическом» органе
ДСА — диффузионно-структурный анализ
ЖКТ — желудочно-кишечный тракт
ЖРО — жидкие радиоактивные отходы
ИЮПАК — IUPAC (англ. International Union of Pure and Applied Chemistry) — Международный союз теоретической и прикладной химии
ЛПЭ — линейная передача энергии
МАГАТЭ — Международное агентство по атомной энергии
МА — минорные актиниды (нептуний, америций и кюрий)
МЗА — минимально значимая активность
МКРЗ — Международная комиссия по радиологической защите
МОКС-топливо — смешанное (уран-плутониевое) оксидное топливо (англ. *MOX* — *Mixed-Oxide*)
МОУ — малообогащенный уран
НАО — низкоактивные отходы
НКДАР — Научный комитет по действию атомной радиации
НОУ — низкообогащенный уран
НР — нерастворимое соединение
НРБ — нормы радиационной безопасности
ОИЯИ — Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия
ОСПОРБ — Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности
ОФЭКТ — однофотонная эмиссионная компьютерная томография
ОЯТ — отработавшее ядерное топливо
ПД — продукты деления
ПДК — предельно допустимая концентрация
ПДД — предельно допустимая доза
ПДП — предельно допустимое поступление радионуклида в организм

ПЭТ — позитронно-эмиссионная томография
Р — растворимое соединение
РАО — радиоактивные отходы
РБГ — радиоактивные благородные газы
РБМК — реактор большой мощности канальный
РФП — радиофармпрепарат
РЗЭ — редкоземельные элементы
САО — среднеактивные отходы
СД — самопроизвольное деление
СТЭ — сверхтяжелые элементы
СЭС — санитарно-эпидемиологическая служба
ТБФ — трибутилфосфат
ТВС — тепловыделяющая сборка
ТВЭЛ — тепловыделяющий элемент
ТПЭ — трансплутониевые элементы
ТУЭ — трансурановые элементы
ФЭУ — фотоэлектронный умножитель
ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭЗ — электронный захват
ЯИ — ядерная индустрия
ЯТЦ — ядерный топливный цикл
ЯЭ — ядерная энергия

Введение

1. Радиохимия и смежные науки

Важнейшие открытия конца XIX в. явлений рентгеновского излучения (В. К. Рентген, 1895) и радиоактивности (А. Беккерель, 1896), новых элементов (М. и П. Кюри, 1898) привели к возникновению целого ряда наук (ядерная физика, радиохимия, ядерная химия, радиационная химия, радиоэкология и др.), а также к созданию ядерной промышленности и появлению ядерной медицины. Одна из самых важных в числе появившихся наук — радиохимия.

Согласно первым определениям: радиохимия — область науки, изучающая химическую природу и свойства радиоэлементов, а также продуктов их распада (Камерон, 1910), радиохимия — область науки, занимающаяся преимущественно свойствами продуктов радиоактивных превращений, их разделением и идентификацией (Ф. Содди «Химия радиоэлементов», 1911).

Очевидно, что признаком, отличающим радиохимию от всех других химических дисциплин, является радиоактивность и связанные с ней особенности как самих объектов исследования, так и применяемых методов. Ф. Панет определил радиохимию как химию веществ, которые исследуются по их ядерным излучениям, а И. Е. Старик изучал не вещества, а составляющие их элементы, определяя радиохимию как область химии, в которой изучаются химические и физико-химические свойства радиоактивных изотопов (И. Е. Старик «Основы радиохимии», 1959). А. Н. Несмеянов расширил это определение: «радиохимия — область химии, изучающая химию радиоактивных изотопов, элементов и веществ, законы их физико-химического поведения, химию ядерных превращений и сопутствующих им физико-химических процессов» (А. Н. Несмеянов «Радиохимия», 1972).

По определению Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК):

радиохимия — *раздел химии, имеющий дело с радиоактивными веществами. Включает получение радионуклидов и их*

соединений путем обработки облученных материалов или природных радиоактивных веществ, применение химических методов к ядерным исследованиям и применение радиоактивности к исследованиям химических, биохимических или медицинских проблем («Номенклатурные правила ИЮПАК по химии». М., 2001).

Важно понимать, что радиохимия — наука о качественных изменениях радиоактивных изотопов под влиянием изменения количественного состава ядра. В ее задачу входит химическое доказательство перехода одного элемента в другой в результате радиоактивного распада или ядерной реакции. Отличие химии от радиохимии состоит в том, что первая изучает свойства тел при изменении числа, содержания и соотношений элементов (атомов) в молекулах вещества, а вторая — изменения состояния элементов вещества под влиянием изменения состава ядра, когда возникают новые элементы (изотопы), новые переходы данного изотопа элемента в другой элемент и т.д.

Основные разделы радиохимии: 1) фундаментальная радиохимия; 2) химия процессов, индуцированных ядерными превращениями; 3) химия радиоактивных элементов; 4) промышленная радиохимия (химия ядерного топливного цикла, производство радиоактивных изотопов и меченых соединений); 5) прикладная радиохимия (радионуклиды в химии, биологии, геологии, сельском хозяйстве, технике и т.п.); 6) экологическая радиохимия; 7) медицинская радиохимия.

Задачи радиохимии в ряде областей пересекаются с задачами ядерной химии. Согласно базовому определению: *ядерная химия* — раздел химии, который изучает ядра и ядерные реакции, используя химические методы. Она изучает взаимосвязь между превращениями атомных ядер и строением электронных оболочек атомов и молекул. Иногда термин «ядерная химия» применяют в том же смысле, что и радиохимия, что неверно. Ядерная химия находится на границе раздела между ядерной физикой, радиохимией и химической физикой, но не сводится к радиохимии.

Радиохимия базируется на явлении радиоактивности.

Согласно принятому в настоящее время определению (ИЮПАК):

радиоактивность — свойство некоторых нуклидов подвергаться радиоактивному распаду.

В расширенном варианте под радиоактивностью понимают самопроизвольное изменение состава атомного ядра, про-

исходящее путем испускания элементарных частиц или ядер из основного состояния за время, существенно превышающее время жизни возбужденного составного ядра в ядерных реакциях, или из метастабильного состояния.

Другая важная наука, занимающаяся изучением вещества на уровне ядра, достижения которой используются в радиохимии, — ядерная физика, т.е. раздел физики, охватывающий изучение структуры и свойств атомных ядер и их превращений — процессов радиоактивного распада и ядерных реакций.

Радиохимия учитывает достижения радиационной химии, которая имеет дело с химическими процессами, возбуждаемыми действием ионизирующих излучений. В радиохимии учитывают радиационные эффекты, возникающие как при внешнем облучении, так и от собственного излучения. Еще важнее, что в радиохимии многие радиационные эффекты связаны с «атомами отдачи», а не с радиацией.

При практической работе с радионуклидами радиохимики ориентируются на достижения таких наук, как радиобиология (изучает действие ионизирующих излучений на растительные и животные организмы, а также на биосферу в целом), радиотоксикология (изучает вызываемые радионуклидами патологические изменения в организме животных и человека с целью изыскания средств для ограничения их всасывания, ускорения выведения и лечения радиационных поражений) и радиационная гигиена (изучает последствия воздействия ионизирующих излучений на человека с целью разработки нормативов, мер профилактики и защиты от вредоносного воздействия этих излучений, включает такие направления, как дозиметрическое, радиобиологическое и санитарно-законодательное). В сфере охраны окружающей среды экологическая радиохимия тесно переплетается с радиационной экологией.

В экспериментальных методах радиохимии широко используются методы радиометрии, представляющие совокупность методов измерений активности радионуклидов, энергетического спектра излучений, кинетики распада, а также распределения источников излучения в пространстве и их изменения во времени.

В прикладном плане радиохимия направлена на развитие ядерной индустрии, под которой понимают отрасль промышленности, связанную с использованием ядерной энергии, совокупность технологий, предназначенных для использования внутренней энергии атомного ядра, выделяющейся при

ядерных превращениях. Основные направления: производство компонентов ядерного оружия и ядерного топлива для энергетических, транспортных и исследовательских реакторов, синтез радиоактивных изотопов и меченых молекул, выпуск источников излучения, разработка методов и средств защиты персонала от излучения. Прикладная радиохимия призвана обеспечивать функционирование ядерного топливного цикла, производство конструкционных и функциональных материалов атомной промышленности, переработку и захоронение радиоактивных отходов.

Многие направления прикладной радиохимии — метод радиоактивных индикаторов, активационный анализ, ядерная геохимия, радиоэкология, экологическая радиохимия, медицинская радиохимия и др. — используют идеи и методы фундаментальной радиохимии для решения разнообразных задач в науке, технике, геологии, охране окружающей среды, биологии, сельском хозяйстве и медицине.

Радиохимия зарождалась как раздел неорганической химии, изучающий химию элементов, не имеющих стабильных изотопов, за превращениями которых приходится следить исключительно по испускаемому ими радиационному излучению. Сейчас химия радиоактивных элементов по-прежнему относится к радиохимии, но в отличие от химиков-неоргаников радиохимики помимо химических постоянно отслеживают еще и ядерно-физические и радиотоксические свойства изучаемых радионуклидов.

Важная особенность радиохимического эксперимента — работа с элементами, имеющими крайне ограниченное время существования. Многие радионуклиды невозможно накопить в заметных количествах, поэтому опыты проводятся с ультрамалыми концентрациями в течение весьма малых интервалов времени. Например, при создании радиофармпрепарата, меченного радионуклидом с периодом полураспада 3 мин, нужно за время жизни изотопа наработать его на ускорителе, выделить, очистить, провести многостадийный направленный синтез меченого соединения, приготовить радиофармпрепарат, доставить его в госпиталь, ввести больному, провести диагностику. Такой процесс не позволяет использовать традиционные аналитические методы (перегонка, осаждение и т.п.), а требует применения специальных экспрессных методик синтеза и анализа готового продукта.

Радиохимия — химия ультраразбавленного состояния. Поэтому аналитические методики должны быть существен-

но чувствительнее традиционных. Важно также учитывать, что при низких концентрациях (отдельные атомы) радионуклиды обычно не способны образовывать собственную фазу (атомы радионуклида за время своей жизни не встречаются, не образуют друг с другом химических связей, а постоянно контактируют с атомами чужеродных элементов), поэтому они существуют в виде включений, псевдоколлоидов, аэрозолей и т.п. Этим обстоятельством объясняется различие состояния радионуклида в твердом теле, жидкости или газе от состояния его стабильного изотопа, пребывающего в макроконцентрации. Для радиохимика важно знать состояние радионуклида во вмещающей среде, поскольку именно оно определяет многие его свойства.

Упомянутые выше аспекты радиохимии в той или иной мере встречаются в обычной химии, но в радиохимии есть проблемы, которых нет в других разделах химии.

В сфере радиохимии неприменимо фундаментальное положение классической химии — неизменяемость природы химического элемента в ходе исследования. Радиохимики имеют дело с процессами радиоактивного распада и накопления (и их последствиями). При этом химическая чистота радиоактивного элемента, достигаемая в момент его получения, не остается постоянной. Элементарный и изотопный состав систем, содержащих радиоактивные вещества, — функции времени. Известны случаи, когда в ходе какой-либо операции (экстракции, синтеза и т.п.) успевает возникнуть и исчезнуть множество элементов и изотопов (каждый из которых характеризуется своими собственными ядерно-физическими, физическими и химическими свойствами). Так же важно отметить, что радиоактивные превращения сопровождаются чрезвычайно большими энергетическими эффектами. Эти эффекты на 6—8 порядков превышают изменения при обычных химических реакциях. Большие энергетические изменения являются причиной возникновения частиц (ионов, радикалов) и излучений большой энергии. В результате образуются зоны с высокой локальной энергией и протекают процессы, которые в классической химии не реализуются.

Химик, добавив в раствор барий, рассчитывает, что он там и находится. А радиохимик, добавив в раствор радий, спустя непродолжительное время обнаруживает, что в сосуде наряду с радием находятся инертный газ радон, полоний, висмут, таллий, несколько изотопов свинца, гелий и другие элементы. Концентрации этих элементов непрерывно меняются во

времени: одни исчезают, другие возникают и, в свою очередь, исчезают. Материнский нуклид — α -излучатель — в качестве потомков дает радиоактивные элементы, претерпевающие все известные типы распада и испускающие не только α -, но и жесткое β - и γ -излучение. В результате приходится постоянно совершенствовать систему радиационной защиты, менять методику исследования.

Именно необходимость изучения химического поведения непрерывно распадающихся и образующихся элементов со сложным изотопным составом и заставляет выделить радиохимию в самостоятельную науку, отличную от других разделов химии.

Возникновение новых элементов имеет важные химические последствия. Например, при использовании стабильных изотопов в кристалле K_2SO_4 существует сульфат-ион, т.е. хорошо образованный тетраэдр элементов К и О, в центре которого — шестивалентная сера. Если же сера радиоактивна (^{35}S), то она со временем превратится в пятивалентный фосфор и кристаллическая решетка такого соединения разрушится.

Радиоактивные вещества постоянно находятся под действием собственного ионизирующего излучения, причем и тип этого излучения, и его интенсивность постоянно меняются во времени. Радиационные эффекты здесь намного более разнообразны, чем в традиционной радиационной химии: при распаде или ядерной реакции испускаются не только ионизирующие излучения, но и ядра (атомы) отдачи. Вновь образовавшийся элемент, получив энергию отдачи, теряет электроны, превращаясь в положительно заряженный ион, разрывает химические связи и с большой скоростью движется в окружающей его среде, разрушая все на своем пути, а при стабилизации образует экзотические соединения. Поэтому в радиохимических исследованиях широко используются достижения радиационной химии, но сильно усложненной радиационной химии.

Развитие радиохимических методик позволило расширить периодическую систему элементов. Попытки расширить ее в сторону «доводородных» элементов не удались: замена протона в ядре атома на позитрон (частицу в 1835 раз легче протона), мюон ($m_\mu = 0,06 m_p$) или на гиперон (частица в 1,8 раза тяжелее протона) привела к образованию изотопов известного элемента — водорода. Второе направление модификации атома водорода — замена орбитального электрона

на другую отрицательно заряженную элементарную частицу (более тяжелую, чем электрон), например на мезон или адрон, также привела к образованию изотопов водорода. Поскольку позитроний, мюоний и многочисленные мезоатомы так же, как и еще один изотоп водорода — тритий, являются радиоактивными веществами, то изучение их свойств, в частности термодинамических и кинетических изотопных эффектов, относится к сфере радиохимии.

Расширение периодической таблицы в сторону тяжелых элементов было более успешным: сначала были синтезированы трансурановые элементы, затем все актиниды и наконец трансактинидные элементы, вплоть до 118-го (эка-радо́на). Все они радиоактивны. Изучение из свойств радиохимическими методами позволило найти им место в периодической системе. В настоящее время эти исследования активно продолжаются. На повестке дня стоят такие вопросы, как: будет ли 119-элемент щелочным, а 120-й щелочноземельным, возможно ли существование третьей обширной группы элементов с похожими свойствами (типа лантанидов и актинидов), возможно ли существование долгоживущих изотопов и др. Ответы на эти вопросы важны для развития учения о периодичности.

В связи с развитием периодической системы возникла проблема нулевой группы периодической таблицы. Как известно, Д. И. Менделеев зарезервировал нулевую группу не для инертных газов (которые в реальности оказались вовсе не инертными), а для элементов эфира. В настоящее время на нулевую группу претендуют элементы нейтронной материи, в первую очередь недавно открытые динейтрон ($2n$), тринейтрон ($3n$) и тетранейтрон ($4n$). Два последних из них нестабильны, в то время как динейтрон оказался «почти стабилен». Радиохимикам еще предстоит изучить их химические свойства (если они у них есть вообще).

Продвижение к синтезу на Земле нейтронной материи (в космосе нейтронные звезды, видимо, достаточно широко распространены) осуществляется сейчас путем наработки сильно нейтроноизбыточных ядер. Примерами являются недавно полученные ядра ^{14}Be , ^{19}B , ^{22}C , ^{23}N , ^{24}O , ^{29}F , $^{29,30,32}\text{Ne}$ и др. Особый интерес представляют легкие нейтроноизбыточные ядра, так как для них получено наибольшее отношение N/Z : для ^9He $N/Z = 3,5$, для ^{34}Na — 2,1, а для ^{252}Cf — 1,6. При исследовании свойств сверхтяжелых изотопов водорода и гелия была обнаружена «гелиевая аномалия», при которой

стабильность ядер с увеличением числа нейтронов при приближении к линии стабильности не уменьшалась, а даже увеличивалась. Изотоп ^8He оказался более связанной системой по отношению к эмиссии одного и двух нейтронов, чем ^6He , т.е. ядро ^8He стабильнее ядра ^6He . Такую же зависимость обнаружили у изотопов гелия: ^5He , ^7He , ^9He , ^{10}He , а также у тяжелых изотопов водорода (^6H оказался более стабильным, чем ^4H). Успехом в продвижении к нейтронной материи является синтез изотопа водорода ^7H (6 нейтронов на 1 протон). Интересным является эффект резкого увеличения радиуса ядра при переходе от ^9Li (радиус 2,5 фм) к ^{11}Li (радиус 12 фм). Пока не ясно, как такое значительное изменение размеров ядра скажется на химических свойствах этих нуклидов.

Для сильно нейтроннедефицитных (протоноизбыточных) ядер обнаружены «экзотические» типы распада: задержанная эмиссия β -частиц, протонная радиоактивность и эмиссия кластеров (например, ядер ^{14}C), последствия которых в настоящее время исследуются радиохимики.

Идеи радиохимии реализуются в методе радиоактивных индикаторов (вариант метода меченых атомов), который широко используется в химии, материаловедении, биологии, медицине, технике, сельском хозяйстве и др. Некоторые методики нельзя осуществить, не прибегая к помощи радиоактивных изотопов. К ним относятся: активационный анализ, методы радиохронологии, эманационно-термический анализ, γ -резонансная спектроскопия, аннигиляция позитронов, химия позитрония (или мюония) и др. Следует подчеркнуть, что преимущество многих ядерно-химических методик базируется на том факте, что волновая функция электронов (в том числе валентных) проходит через ядро. Поэтому химические свойства атома отражаются на энергетическом состоянии составляющих ядро нуклонов. Изучая ядерные свойства (т.е. находясь на другом, «ядерном», а не «химическом» структурном уровне и не вмешиваясь детектором непосредственно в химический процесс), можно получить важнейшие для химика параметры. Разработка методов использования ядерных свойств радионуклидов для химических целей и составляет стержень прикладной радиохимии.

В заключение остановимся на еще одном характерном аспекте работ с радионуклидами — на особенностях статистической обработки результатов радиометрических измерений. В обычной химии ошибка рассчитанных параметров процесса связана с недостаточной надежностью аппаратуры и пло-

хой воспроизводимостью результатов эксперимента. Сам объект исследования при этом остается постоянным, и расчет доверительных пределов для выходного параметра эксперимента проводится в предположении справедливости нормального статистического закона распределения случайных отклонения от среднего. Радиометрия имеет дело с флуктуирующим объектом, причем вариации распада подчиняются дискретному, асимметричному по своей форме закону Пуассона. Необходимость грамотного учета всех участвующих в процессе эксперимента типов распределений случайных величин является постоянной заботой радиохимика.

Таким образом, отличие радиохимии от остальных, традиционных направлений химии базируется на наличии процессов распада и накопления, эффектах отдачи, процессов, индуцированных ядерными превращениями и ядерными излучениями, возможности использования ядерной информации для химических целей. Именно этими вопросами мы и будем заниматься в этой дисциплине.

2. Краткая история радиохимии

История развития радиохимии тесно переплетена с историей радиоактивности.

В 1896 г. А. Беккерель открыл явление радиоактивности. Фотографическим методом сначала была обнаружена радиоактивность соли — сульфат уранил-калия $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1В), а вскоре — более сильная радиоактивность чистого урана.

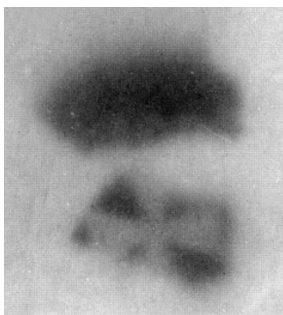


Рис. 1В. Открытие А. Беккерелем явления радиоактивности (1 марта 1896 г.): отпечаток соли урана (калийуранилсульфата), насыпанной в углубления подставки, на фотопластинках, приложенных к разным сторонам подставки

В 1898 г. аспирантка Беккереля М. Склодовская-Кюри и Г. Шмидт (независимо друг от друга) открыли, что торий тоже радиоактивен. В том же году М. и П. Кюри установили, что радиоактивность урановых минералов больше, чем радиоактивность урана в них содержащегося, и высказали предположение, что в урановых минералах находится какой-то значительно более радиоактивный элемент, чем уран. И действительно, переработав несколько тонн урановой руды, они выделили две радиоактивные соли, содержащие новые радиоактивные элементы: полоний и радий. Вскоре было обнаружено, что соли и растворы радия выделяют тяжелый радиоактивный газ радон. В 1899 г. Э. Резерфорд открыл изотоп радона — ^{220}Rn (торон); основной изотоп радона ^{222}Rn был открыт Дорном в 1900 г., а ^{219}Rn (актинон) — А. Дебьерном в 1910 г. В октябре 1899 г. был открыт актиний, а в 1903 г. — радиоторий ^{228}Th (О. Ган).

В 1898—1913 гг. совместные усилия физиков и химиков привели к обнаружению, изучению свойств, установлению местоположения в периодической системе и «генетических» связей естественных радиоактивных элементов и изотопов. В этот период из природных объектов были идентифицированы радиоактивные изотопы: около 40 уже известных элементов, открыты 5 новых радиоактивных элементов (полоний, радий, радон, актиний, протактиний) и изучены их свойства. Удалось сформулировать правила превращения радиоактивных изотопов одних элементов в другие.

Радиоактивный процесс начали рассматривать как явление самопроизвольного распада химических элементов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1902). Одновременно был доказан статистический характер радиоактивных превращений (Э. Швейдлер, 1903). В 1903 г. Э. Резерфорд, Ф. Содди выдвинули идею радиоактивных рядов — продуктов распада урана и тория — генетически связанных радионуклидов, претерпевающих сложные процессы радиоактивного распада и накопления. В 1906 г. Н. Кэмбеллом и А. Вудом открыта β -радиоактивность калия и рубидия. Химиками было доказано, что различные изотопы свинца являются конечным продуктом трех естественных радиоактивных семейств (Дж. Грэй, 1909), в цепочке превращений один из элементов — радиоактивный инертный газ — радон, а α -частицы представляют собой дважды ионизированные ионы гелия (Э. Резерфорд, Т. Ройдс, 1909). В 1909 г. Э. Резерфорд, Г. Гейгер, Э. Марсден в опытах по рассеянию α -частиц на золотой фольге устано-

вили, что атом состоит из небольшого положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена основная масса атома, а вокруг ядра на значительном расстоянии от него вращаются электроны.

Первая фундаментальная частица — электрон — открыта в 1897 г. Дж. Дж. Томсоном при изучении отклонения катодных лучей в электрических и магнитных полях. Протон открыт Э. Резерфордом в 1919 г. при облучении азота α -частицами радия.

В 1912 г. произошло открытие изотопов — обнаружено существование атомов неона с массой 20 и 22 (Дж. Дж. Томсон). Проводившиеся в период 1905—1912 гг. исследования продуктов распада урана, тория и актиния привели в 1913 г. к обнаружению изотопов и явления изотопии у радиоактивных элементов (Ф. Содди). Тогда же установлено правило смещения при радиоактивном распаде — правило сдвига Содди — Фаянса (Ф. Содди, К. Фаянс, А. С. Рассел, 1913), предсказано существование изотопов высшего порядка — ядерных изомеров (Ф. Содди, 1917) и явления ядерной изомерии (Ст. Мейер, 1918). В 1921 г. О. Хан открыл явления изомерии атомных ядер на примере протактиния-234. Были установлены закономерности изменения химической природы элементов в результате радиоактивного распада и изучено влияние температуры на эманирование твердых тел (А. С. Колловрат-Червинский, 1906), измерен коэффициент диффузии эманации радия в воздухе (П. Кюри, Ж. Данн, 1903). К этому периоду относится изготовление первого международного радиевого эталона (М. Кюри, А. Дебьерн) и начало работ по разделению изотопов (метод газовой диффузии, Ф. Астон, 1913).

В 1913 г. К. Фаянс и Ф. Панет изучили общие закономерности поведения микроколичеств естественных радиоактивных элементов и их изотопов в процессах соосаждения и адсорбции. В 1914 г. Д. Хевеши диффузионным методом удалось разделить химически неделимые радиоэлементы. В 1915 г. Д. Хевеши и Ф. Панет предложили метод радиоактивных индикаторов (метод меченых атомов), с помощью которого были изучены процессы самодиффузии и изотопного обмена в соединениях свинца. А в 1923 г. Д. Хевеши применил метод меченых атомов к биологическим проблемам. Он исследовал поглощение растениями свинца из раствора. В 1920 г. он же открыл явление изотопного обмена.

Развитие радиохимии в значительной мере стимулировали достижения ядерной физики. Создание разнообразных мето-

дов осуществления ядерных реакций потребовало привлечение радиохимиков и их методик для выделения и химической идентификации продуктов ядерных реакций. Э. Резерфорд еще в 1918 г. провел первую трансмутацию элементов с помощью α -частиц. Но выяснилось, что число ядерных реакций с участием α -частиц от природных радионуклидов ограничено. Более перспективным оказалось использование ускорителей заряженных частиц (в первую очередь — протонов). В 1930 г. состоялся пуск циклотрона (Э. Лоуренс, М. Ливингстон), в 1931 г. — электростатического ускорителя заряженных частиц (генератор Р. Ван де Граафа), 1932 г. — установки для искусственного ускорения протонов — каскадный генератор (ускоритель Дж. Кокрофта — Э. Уолтона). Первое расщепление ядра частицами, ускоренными в циклотроне (Э. Лоуренс, М. Ливингстон, М. Уайт) произошло в 1932 г. В том же году удалось осуществить первую ядерную реакцию с ускоренными протонами — трансмутацию ядер лития (Дж. Кокрофт и Э. Уолтон).

В 1932 г. К. Андерсон при исследовании космических лучей открыл позитрон. В 1930 г. Паули ввел в теорию β -распада гипотетическую частицу нейтрино (название дано Ферми). Экспериментально нейтрино было зарегистрировано лишь в 1956 г.

Важный этап развития радиохимии (с 1933 г.) начался после открытия нейтрона (Дж. Чедвик, 1932) и искусственной радиоактивности (И. Кюри и Ф. Жолио-Кюри, 1934, обнаружили возникновение позитрон-излучающего радионуклида при облучении α -частицами алюминия). Были созданы первые радий-бериллиевые и полоний-бериллиевые источники нейтронов. В 1933 г. была продемонстрирована возможность создания мощных источников быстрых нейтронов при помощи ускорителей и реализованы (d, n)- и (p, n)-реакции (Ч. Лауритсен). Одновременно был открыт ядерный фотоэффект — фоторасщепление дейтрона (Дж. Чэдвик, М. Гольдхабер) и расщепление бериллия γ -квантами (Л. Сцилард, Т. Чалмерс). В 1935 г. Р. Оппенгеймер и М. Филлипс предложили ядерную реакцию срыва, а П. Мун и Дж. Тильман доказали резонансный характер взаимодействия медленных нейтронов с ядрами.

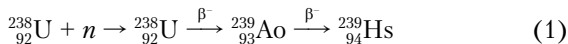
В те же годы продолжалось совершенствование ускорителей заряженных частиц. Сообщая ионам энергию в десятки миллионов электронвольт, эти устройства позволили получить радиоактивные изотопы многих элементов середины

периодической таблицы элементов. Возникла область радиохимии, направленная на химическое изучение ядерных реакций и выделение получаемых радиоактивных продуктов.

Перед Второй мировой войной была доказана возможность искусственного получения радиоактивных изотопов почти всех известных стабильных элементов, открыты ядерные реакции, приводящие к получению радиоактивных изотопов и синтезу новых элементов, в том числе трансурановых. В 1937 г. К. Перрье и Э. Сегре осуществили синтез первого искусственного элемента — технеция (бомбардировкой ядер молибдена дейтронами), Э. Сегре получил астат (1940), М. Перей открыла франций (1939), в 1940 г. Э. Макмиллан, П. Абельсон синтезировали нептуний-239 (β -излучатель), а Г. Сиборг, Э. Макмиллан, А. Валь, Дж. Кеннеди, Э. Сегре — плутоний (в том числе плутоний-239). В 1947 г. в продуктах деления урана был обнаружен прометий.

Начиная с 1932 г. ученые начали осуществлять ядерные реакции с помощью нейтронов. Это направление развилось после того, как Э. Ферми показал, что сечения взаимодействия нейтронов с ядром атома увеличивается по мере уменьшения их энергии. В 1934 г. он обнаружил странное поведение урана под действием тепловых нейтронов, которое объяснил образованием трансуранового элемента (гесперий, от *esperio* — название Италии по-гречески).

Э. Ферми в Римском университете Ла Сapiенца с группой сотрудников облучал различные элементы тепловыми нейтронами. В частности, было обнаружено появление новой β -активности в уране. Ферми предположил, что в облученном нейтронами уране идет реакция:



Сначала образуется аузоний (Ao, эка-рений), а затем — гесперий Hs. Но химически их идентифицировать не удалось. О. Ган, Л. Мейтнер и Ф. Штрассман повторили эти эксперименты и предположили, что в этом процессе образуются еще три трансурановых элемента:



Следует отметить, что Ида Ноддак сразу же указала на ошибочность толкования экспериментов Ферми. Она считала, что от возбужденного после поглощения нейтрона ядра урана может отвалиться большой кусок, в результате чего образуется не трансурановый элемент, а элемент середины периодической

таблицы; возможен и развал ядра на несколько кусков, которые будут изотопами уже известных элементов. На эти предположения никто не обратил внимания.

Вскоре И. Жолио-Кюри и П. Савич среди продуктов облученного урана обнаружили следы элемента, похожего на лантан. О. Ган и Ф. В. Штрассман 23 декабря 1938 г. проверили это утверждение и выделили радиоактивный лантан и его материнский нуклид — барий.

Правильную интерпретацию этих опытов О. Гана и Ф. В. Штрассмана дали Л. Мейтнер и О. Фриш в 1939 г., сделав заключение о том, что в результате ядерной реакции образуется радиоактивный изотоп бария. Возникла идея вынужденного под действием нейтронов деления урана на два осколка примерно равной массы. О. Фриш ввел понятие «деление ядра». О. Фриш, Ф. Жолио-Кюри, Г. Андерсон и Дж. Даннинг экспериментально доказали деление ядра урана на два осколка и измерили энергию деления. Н. Бор теоретически показал, что нейтронами любых энергий может делиться только изотоп ^{235}U .

В 1940 г. Г. Флеров и К. Петржак открыли спонтанное деление урана в основном состоянии (деление изотопа ^{238}U).

О. Фриш при помощи ионизационной камеры доказал образование крупных осколков деления урановых ядер. В 1940 г. он (совместно с Р. Пайерлсом) дал первую оценку критической массы ^{235}U для атомной бомбы, которая оказалась не столь велика, как считалось ранее. Этот результат (сильно заниженный по сравнению с реальным) был изложен в секретном «меморандуме Фриша — Пайерлса». Жолио Кюри расчетным путем оценил число нейтронов, образующихся при делении ядра урана (усредненно в количестве 3 — завышенное значение) и предсказал возможность организации цепного деления урана. Несколько более оптимистичная по сравнению с реальностью информация инициировала широкомасштабные исследования, приведшие к созданию атомной бомбы.

В 1939 г. экспериментально была доказана возможность протекания в уране цепной реакции деления. В 1940 г. Ю. Бут, Дж. Даннинг и А. Гросс открывают деление ^{235}U медленными нейтронами. К этому моменту уже открыто явление деления под действием нейтронов $^{236}, ^{238}, ^{239}\text{U}$ и $^{231}, ^{232}, ^{233}\text{Th}$. В 1941 г. Дж. Кеннеди и Г. Сиборг продемонстрировали, что один изотоп плутония ^{239}Pu способен как к самопроизвольному делению, так и к делению под действием нейтронов любых энергий.

Для описания процесса деления ядер была предложена модель заряженной жидкой капли, с помощью которой были рассчитаны энергии связи ядра для широкого диапазона ядер и определен верхний предел существования ядерной материи, который ограничивается элементами с атомными ядерными номерами 100—110.

В 1934 г. Л. Сциллард и Т. Чалмерс обнаруживают химические эффекты при процессах захвата атомными ядрами медленных нейтронов. Одновременно были изучены химические последствия при изомерных переходах, β -распаде и K -захвате. Широкое развитие исследований в этой области привело к созданию новых направлений в радиохимии, например химии «горячих» и многократно ионизированных атомов, а также к созданию ядерной химии и химии процессов, индуцированных ядерными превращениями.

Открытия первой трети XX в. в области ядерной физики, радиохимии и материаловедения поставили на повестку дня создание атомного реактора, обеспечивающего проведение контролируемой цепной реакции деления урана.

Для реакторостроения большое значение имело открытие и выделение таких изотопов, как изотопы водорода: дейтерий (Г. Юри, 1932) и тритий (Э. Резерфорд, М. Олифант, П. Хартек, 1934), изотопы урана: ^{238}U (Ф. Астон, 1930), ^{235}U (А. Демпстер, А. Нир, 1935) и ^{233}U (Г. Сиборг, 1941), изотопы плутония (в первую очередь ^{239}Pu), изотопы лития, бора и др. Приобрела актуальность разработка методов разделения изотопов и их очистки. Проведены эксперименты по получению тяжелой воды (электролиз, Г. Льюис, Р. Магдональд, 1933). Важное значение имело и развитие радиационной физики, в частности радиационного материаловедения.

В 1942 г. под трибунами университетского стадиона в г. Чикаго была построена первая экспериментальная система (реактор *CP-1* — *Chicago Pile* — Чикагский котел) с уран-графитовой решеткой и осуществлена управляемая цепная реакция деления ядер урана (Э. Ферми, Л. Сциллард, Г. Андерсон, В. Зинн, 1942). Реактор работал на тепловых нейтронах, топливом служил металлический необогащенный уран, замедлителем — графит, специально очищенный от нежелательных примесей.

Возникла ядерная индустрия, включающая в себя промышленную радиохимию и ядерное материаловедение. Создание ядерных реакторов позволило начать производство различных радионуклидов гражданского и военного (компоненты атомных и водородных бомб) назначения.

После Второй мировой войны происходит развитие химии процессов деления и осколочных продуктов, а также химии и технологии ядерного горючего. Широкое развитие получают исследования ядерных превращений на частицах высокой энергии (реакции глубокого расщепления). Развивается прикладная радиохимия. Она нашла применение в науке, технике, экологии и медицине.

Радиохимики приняли активное участие в открытии новых процессов радиоактивного распада: протонная, нейтронная и кластерная радиоактивность (Г. Розе, Англия, и Д. В. Александров, СССР), спонтанное деление ядерных изомеров (С. М. Поликанов) и др.

Первые трансурановые элементы — ^{93}Np , ^{94}Pu , ^{95}Am и ^{96}Cm были синтезированы в годы Второй мировой войны в США Г. Сиборгом с сотрудниками. Позже (в 1948–1955 гг.) в США получены ^{97}Bk , ^{98}Cf , ^{99}Es , ^{100}Fm и ^{101}Md . Для синтеза элементов с $Z = 93\text{--}98$ использовали слияние ядер урана с легкими ионами (^2H и ^4He) или захват медленных нейтронов в ядерном реакторе с последующим β -распадом, а для синтеза эйнштейния и фермия — захват тяжелыми элементами быстрых нейтронов, образующихся при взрыве атомной или водородной бомбы, с последующим β -распадом.

Радиохимики были созданы ультрабыстрые (быстродействие — несколько миллисекунд) и высокочувствительные (исследование химических свойств одного атома) методики. В результате был открыт ряд актинидов, аналогичный известному к тому времени ряду лантанидов.

Г. Н. Флеров в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна) начал работы по синтезу сверхтяжелых элементов, используя реакции различных элементов с ионами тяжелее гелия, ускоренными до высоких энергий. В 1960-е гг. исследования элементов от 100 до 106 проводились на циклотроне У300 с применением реакций слияния ядер урана с пучками сравнительно легких ионов (от ^{12}C до ^{22}Ne). Попутно было открыто существование делящихся изомеров (С. М. Поликанов и др.), а также обнаружено и объяснено резкое изменение длинных периодов полураспада изотопа элемента 104 с $N = 152$ из-за исчезновения двугорбого барьера деления (Ю. Ц. Оганесян и др.).

Успешное продвижение исследований в область трансактинидов связано с использованием реакций холодного слияния сверхтяжелых элементов СТЭ (Ю. Ц. Оганесян и др.), в которых в качестве мишенного материала используются

«магические» ядра стабильных изотопов ^{208}Pb или ^{209}Bi , которые бомбардируются ионами тяжелее аргона. В Беркли (США) на линейном ускорителе *HILAC* были синтезированы новые изотопы элементов 102, 103 и 104, а также открыт элемент 106. С помощью реакций холодного слияния в Центре по изучению тяжелых ионов имени Гельмгольца (GSI, Дармштадт, Германия) под руководством С. Хоффманна были синтезированы шесть новых элементов 107–112. Позже в Институте физико-химических исследований (*RIKEN*, Вако, Япония) были проведены работы по синтезу некоторых изотопов элементов 110–113. В конце XX в. в ОИЯИ были начаты работы по применению реакции горячего синтеза с использованием дважды магического ядра $^{40}_{20}\text{Ca}$. Были синтезированы многие трансактинидные элементы, включая 118-й (эка-радон). Одновременно по числу протонов был достигнут «остров стабильности» ($Z = 114$). Достигнуть «острова стабильности» по числу нейтронов ($N = 172$) пока не удалось, поскольку для его достижения требуются ядра, сильно перегруженные нейтронами, которые являются весьма короткоживущими. Поэтому перспективы получения долгоживущих изотопов сверхтяжелых элементов связаны с пуском ускорителей радиоактивных элементов.

В настоящее время радиохимия занимается такими проблемами, как получение урана из очень разбавленных растворов, создание температуро-, химически и радиационно стойких видов ядерного топлива, изучение свойств сверхтяжелых элементов, выделение ценных компонентов из отработанного топлива, трансмутация радионуклидов с целью уменьшения их экологической опасности, переработка и обезвреживание радиоактивных отходов, синтез радиофармпрепаратов и т.д. Решение этих задач связано с дальнейшим исследованием состояния и диффузии радионуклидов в различных средах, с развитием экспериментальных методов разделения радиоактивных веществ и синтеза меченых соединений, способов радиохимического анализа и ядерно-физических методов диагностики конструкционных и функциональных материалов ядерной индустрии.

Глава 1

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАДИОХИМИИ

В результате изучения данной главы и выполнения необходимого объема самостоятельных работ студент будет:

знать

- строение и основные свойства атомного ядра, типы радиоактивного распада, законы радиоактивного распада, виды ионизирующих излучений и механизмы их взаимодействия с веществом, основные типы ядерных реакций, включая цепные процессы деления под действием нейтронов;

уметь

- измерять интенсивность и энергетические характеристики α -, β -, γ - излучений, испускаемых радионуклидами, осуществлять качественный и количественный анализ радионуклидов в исследуемом веществе;

владеть

- навыками интерпретации схем радиоактивного распада, выбора ядерной реакции для синтеза требуемого радионуклида, статистической обработки результатов радиометрических измерений и данных ядерной спектроскопии.

Наука радиохимия, располагая собственной идеологией и методами, широко использует физическую, химическую и медико-биологическую информацию. Физические основы радиохимии базируются на явлении радиоактивности, проявляющемся в различных типах распада и в испускании радионуклидами различных видов излучения. Механизмы и типы распадов определяются строением ядер, синтез изотопов — ядерными реакциями, а физические и химические последствия ядерных процессов — интенсивностью взаимодействия ионизирующего излучения и атомов отдачи с веществом. Поэтому физические основы радиохимии тесно переплетаются с ядерной физикой. Поскольку радиохимия часто имеет дело с малыми концентрациями, при которых традиционные методы анализа неприменимы, то информация о процессах может быть получена радиометрическими методами с применением счетчиков ионизирующих излучений,

ядерной спектроскопии и авторадиографии. Математическое обеспечение, помимо элементов квантовой механики, использует представления и методы математической статистики.

1.1. Атомное ядро

Начнем с некоторых определений.

Химический элемент — совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра и числом протонов, совпадающим с порядковым номером в периодической системе элементов.

Каждый химический элемент имеет свое название и символ.

Атом — мельчайшая частица химического элемента, сохраняющая его свойства.

Нуклид — разновидность атома, характеризующаяся числом протонов и нейтронов, а в некоторых случаях энергетическим состоянием ядра.

Нуклиды могут быть стабильными или нестабильными, т.е. радиоактивными.

Радионуклид — нуклид, испускающий ионизирующее излучение.

Атомное ядро — положительно заряженная центральная часть атома, в которой сосредоточена практически вся масса атома.

Состоит из протонов и нейтронов (нуклонов). Число протонов определяет электрический заряд атомного ядра и порядковый номер Z атома в периодической системе элементов. Число нейтронов равно разности массового числа и числа протонов. Объем атомного ядра пропорционален числу нуклонов в ядре. Плотность ядерного вещества соответствует приблизительно значению 10^{14} г/см³.

Фотон — элементарная частица, квант электромагнитного излучения.

Это безмассовая частица, способная существовать только двигаясь со скоростью света. Электрический заряд фотона равен нулю. Фотон может находиться только в двух спиновых состояниях с проекцией спина на направление движения (спиральностью) ± 1 . Фотону свойственен корпускулярно-волновой дуализм, он проявляет одновременно свойства частицы и волны.

Электрон — стабильная отрицательно заряженная частица со спином, $1/2$ с массой, приблизительно равной $9 \cdot 10^{-28}$ г, и магнитным моментом, равным магнетону Бора.

Позитрон e^+ — античастица электрона. Относится к антивеществу, имеет электрический заряд $+1$, спин $1/2$, лептонный заряд -1 и массу, равную массе электрона.

При аннигиляции позитрона с электроном их масса превращается в энергию в форме двух (и гораздо реже — трех и более) γ -квантов.

Нуклон — общее название протона и нейтрона, являющихся составными частями атомных ядер.

Протон — стабильная элементарная частица с плюсовым зарядом, со спином $1/2$, магнитным моментом $\mu = 2,79\mu_B$ и массой $1838,5$ электронных масс (10^{-24} г).

Положительный заряд протона равен элементарному заряду $e = 1,6021773 \cdot 10^{-19}$ Кл, масса протона равна $m_p = 1,6726231 \cdot 10^{-27}$ кг = $1,00726470$ а.е.м. = $938,27231$ МэВ. Масса легкого изотопа атома водорода (протия) $m_{ат}({}_1H^1) = 1,00814$ а.е.м. = $938,7$ МэВ = $1837m_e$, $m_p = 1,00759$ а.е.м. = $938,7$ МэВ = $1839m_e$.

Нейтрон — электрически нейтральная элементарная частица со спином $1/2$, магнитным моментом $\mu = -1,91\mu_B$ и массой, превышающей массу протона на $2,5$ электронных масс.

$m_n = 1,008986$ а.е.м. = $939,5$ МэВ = $1838,5m_e$. В свободном состоянии нейтрон нестабилен: он распадается с периодом полураспада $T_{1/2} = 10,18$ мин (время жизни нейтрона $\tau = 881,5 \pm 1,5$ с), образуя протон и испуская электрон и антинейтрино, $\bar{\nu}$ (β -распад). Вместе с протонами нейтроны образуют атомные ядра; в ядрах нейтрон стабилен.

Нейтрино (ν) — стабильная незаряженная элементарная частица со спином $1/2$ и нулевой массой.

Нейтрино чрезвычайно слабо взаимодействуют с веществом.

Ядерные силы — силы, связывающие нуклоны (протоны и нейтроны) в ядре.

Ядерные силы — одно из проявлений сильных взаимодействий. Они являются короткодействующими, радиус их действия порядка $1 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-13}$ см. Ядерные силы не зависят от заряда нуклонов.

Число протонов в ядре Z определяет непосредственно его электрический заряд, у изотопов одинаковое количество протонов, но разное количество нейтронов. Экспериментально заряд ядра определяют по длине волны характеристического рентгеновского излучения, используя закон Г. Мозли.

Закон Мозли — линейная зависимость квадратного корня из частоты характеристического рентгеновского излуче-

ния линейно зависит от атомного номера химического элемента:

$$\sqrt{\frac{1}{\Lambda}} = aZ - b,$$

где Λ — длина волны; a и b — постоянные.

Ферми — единица измерения расстояния, применяющаяся в ядерной физике, названа в честь итальянского физика Э. Ферми.

Обозначение: русское — фм, международное — fm. Единица удобна для применения в ядерной физике, поскольку характерные размеры атомного ядра составляют несколько ферми. 1 ферми = 1 фм = $1 \cdot 10^{-15}$ м = 1 фемтометр.

Радиус атома определяется радиусом электронной оболочки и равен примерно $1 \cdot 10^{-8}$ см. Ядро — центральная, несущая основную массу часть атома, имеет размеры порядка $1 \cdot 10^{-13} - 1 \cdot 10^{-12}$ см = 1–10 фм (ферми).

Атомное ядро с зарядом Z и массовым числом A состоит из A нуклонов: Z протонов и N нейтронов, связанных между собой ядерными силами. Ядро имеет Z положительных элементарных зарядов. Общее число нуклонов в ядре называется массовым числом $A = N + Z$. Эта сумма всегда является целым числом; ее не следует отождествлять с атомной массой.

Число нуклонов A равно сумме числа нейтронов и протонов, но масса ядра не равна весу протонов и нейтронов, из которых он был синтезирован, так как масса нуклона меньше массы свободного протона или нейтрона. Это различие в массах обуславливает связь нуклонов в атомном ядре.

Массовое число атомного ядра A — суммарное количество протонов и нейтронов (называемых общим термином «нуклоны») в ядре.

Массовое число близко к атомной массе изотопа, выраженной в атомных единицах массы, но совпадает с ней только для ^{12}C , так как атомная единица массы (а.е.м.) определяется сейчас как $1/12$ массы атома ^{12}C . Во всех остальных случаях атомная масса не является целым числом, в отличие от массового числа. Так, массовое число изотопа хлора ^{35}Cl равно 35, а его атомная масса составляет 34,96885 а.е.м.

Атомная масса, относительная атомная масса — значение массы атома, выраженное в атомных единицах массы.

Атомная единица массы принята равной $1/12$ массы нейтрального атома изотопа углерода ^{12}C , поэтому атомная мас-

са этого изотопа равна точно 12. Разность между атомной массой изотопа и его массовым числом называется избытком массы (обычно его выражают в МэВ). Он может быть как положительным, так и отрицательным.

Атомная единица массы (дальтон) — *внесистемная единица массы, применяемая для масс молекул, атомов, атомных ядер и элементарных частиц*. $1 \text{ а.е.м.} = 1,6605402 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 0,931494028 \text{ ГэВ}/c^2$.

Массу атома выражают в атомных единицах (а.е.м.). За 1 а.е.м. принята $1/12$ массы атома углерода с массовым числом 12 (углеродная шкала). Одна (1) а.е.м. $= 1,6605655 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ — величина, обратная числу Авогадро, т.е. $1/N_A$, где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$. Эта единица удобна тем, что ее величина близка к массе нуклона. Такой выбор атомной единицы массы удобен тем, что молярная масса данного элемента, выраженная в граммах на моль, в точности совпадает с массой атома этого элемента, выраженной в а.е.м. За атомную массу элемента, состоящего из смеси изотопов, принимают среднее значение атомной массы изотопов с учетом их процентного содержания.

Пример. Рассчитаем атомную массу природной смеси изотопов неона. Элемент неон в природе находится в виде трех стабильных изотопов: ^{20}Ne (атомная масса 19,9924, содержание 90,48%), ^{21}Ne (20,9938; 0,27%) и ^{22}Ne (21,9913; 9,25%).

Атомный вес природной смеси трех изотопов неона округленно равен:

$$19,9924 \cdot 0,9048 + 20,9938 \cdot 0,0027 + 21,9913 \cdot 0,0925 = 20,18.$$

Атомная масса меньше суммы масс составляющих атом частиц (протонов, нейтронов, электронов) на величину, обусловленную энергией их взаимодействия (дефект массы). Экспериментально масса ядра обычно измеряется масс-спектрометрами.

Стандартная масса, которая обычно приводится для нуклида в справочниках — это масса нейтрального атома. Для определения *массы ядра* нужно из массы атома вычесть сумму масс всех электронов (более точное значение получится, если учесть еще и энергию связи электронов с ядром).

Конкретный изотоп обозначается символом химического элемента, слева внизу указывается число протонов Z (атомный номер в периодической системе), слева сверху — массовое число A , справа внизу — число нейтронов N (обычно не указывается), справа сверху — заряд иона (валентность).



Часто N не указывают, а справа от символа сверху пишут валентность или заряд иона. Например, типичное обозначение нуклида углерода имеет вид: $^{12}_6\text{C}^{4+}$.

Изотопы — нуклиды с одинаковым числом протонов, но различным количеством нейтронов ($Z = \text{const}$).

Все изотопы принадлежат одному и тому же химическому элементу.

Изобары — разновидности атомов или атомных ядер (нуклидов), отличающиеся числом протонов, т.е. зарядом ядра (порядковым номером элемента в периодической таблице), при одинаковом массовом числе.

Изотоны — атомы различных химических элементов с одинаковым числом нейтронов в ядрах.

Изомер — нуклид в возбужденном ядерном состоянии с измеримой продолжительностью жизни ($> 10^{-9}$ с).

Изомерные нуклиды различаются не числом протонов или числом нейтронов, а энергией связи ядра. Изомеры находятся в различных энергетических состояниях, причем каждое состояние ядра имеет определенное измеримое время жизни.

Состояние нуклида с минимальным значением энергии является основным состоянием. Высокоэнергетическое состояние называется «возбужденным состоянием».

Для различия отдельных изомеров принято прибавлять к числу нуклонов букву g (для основного состояния) или m (для высокоэнергетического метастабильного состояния), например, ^{46g}Sc в отличие от ^{46m}Sc .

Пример. Рассмотрим следующие ядра: ^{99m}Tc , ^{14}C , ^{14}N , ^{12}C , ^{13}N . Кто из них изотопы, кто изотоны, кто изобары, а кто изомеры?

Ответ: ^{99m}Tc — изомер, ^{14}C и ^{12}C — изотопы C , ^{13}N и ^{14}N — изотопы N , ^{14}C и ^{14}N — изобары ($A = 14$), а ^{12}C и ^{13}N — изотоны ($N = 6$).

Взаимосвязь между массой любого тела и его полной энергией описывается формулой

$$E = mc^2, \quad (1.1)$$

где $c = 2,998 \cdot 10^{10}$ см/с — скорость света в вакууме; $m =$

$$= \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}; m — \text{релятивистская масса; } v — \text{скорость движе-}$$

ния тела; m_0 — его масса покоя.

Переход от массы к энергии проводят по соотношению:

$$1 \text{ а.е.м.} = 1,66054 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,492 \cdot 10^{-10} \text{ Дж} = 931,494 \text{ МэВ}/c^2.$$

Пример. Рассчитаем энергетический эквивалент единицы атомной массы. Согласно формуле Эйнштейна:

$$E = mc^2 = \frac{1 \cdot (2,998 \cdot 10^{10})^2}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}} \approx 9,31 \cdot 10^8 \text{ эВ} = 931 \text{ МэВ}.$$

Масса покоя протона $m_p = 1,0073 \text{ а.е.м.} = 1,6726 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 938,2 \text{ МэВ}$; масса покоя нейтрона $m_n = 1,0087 \text{ а.е.м.} = 1,6749 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 939,5 \text{ МэВ}$; масса покоя электрона $m_e = 5,4859 \cdot 10^{-4} \text{ а.е.м.} = 9,1096 \cdot 10^{-28} \text{ г} = 0,511 \text{ МэВ}$.

Отношение $m_p/m_e = 1836$.

Электронвольт (эВ) является внесистемной единицей энергии. 1 эВ равен кинетической энергии, которую приобретает электрон при прохождении между двумя точками с разностью потенциалов 1 В. 1 эВ = $1,602176487 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$; 1 ГэВ (1 гигаэлектронвольт) = $1 \cdot 10^9 \text{ эВ}$. 1 ГэВ/ $c^2 \approx 1,073544 \text{ а.е.м.}$

Ядро представляет систему связанных между собой нуклонов. Возникновение связанного состояния возможно только под действием ядерных сил притяжения, удерживающих нуклоны в ограниченном объеме. Устойчивость связанного состояния обеспечивается тем, что ядро как система из взаимодействующих между собой нуклонов должна иметь минимум полной энергии.

Полная энергия связи ядра составляет:

$$E_{\text{св}} = |\Delta E| = \sum_{i=1}^A m_i - M_{\text{яд}} = [Zm_p + (A - Z)m_n - M_{\text{яд}}(A, Z)]c^2, \quad (1.2)$$

где m_i — массы нуклонов, из которых образовано ядро; m_p — масса протона; m_n — масса нейтрона; $M_{\text{яд}}$ — масса ядра.

Для устойчивого ядра полная энергия связи положительна и равна той энергии, которую надо затратить, чтобы разделить ядро на все составляющие его нуклоны. Если $E_{\text{св}} > 0$, то ядро устойчиво, если $E_{\text{св}} < 0$ — нуклоны ядра будут разлетаться подобно свободным частицам.

Экспериментально полученные массы всегда меньше значений, вычисленных как сумма масс частиц, составляющих ядро. Эта разность масс (*дефект массы*) равна:

$$\Delta m = Zm_p + Nm_n + Zm_e - m = Zm_{\text{H}} + Nm_n - n \quad (1.3)$$

и эквивалентна энергии связи:

$$E_{\text{св}} = \Delta mc^2. \quad (1.4)$$

Энергия связи — разность между энергией связанной системы частиц и суммарной энергией этих частиц, находящихся в свободном состоянии.

Для устойчивых систем энергия связи отрицательна и тем больше, чем прочнее система. Энергия связи с обратным знаком равна минимальной работе, которую нужно затратить, чтобы разделить систему на ее элементарные составные части.

Энергия связи ядра — мера его прочности:

$$E_{\text{св}} = 931,5m \text{ МэВ.} \quad (1.4a)$$

Энергия связи на один нуклон определяется:

$$\varepsilon = \frac{E_{\text{св}}}{A}. \quad (1.5)$$

Дефект массы — разность ΔM между массой M системы взаимодействующих тел (частиц) и суммой их масс $\sum m$ в свободном состоянии и определяется полной энергией их взаимодействия, т.е. энергией их связи $E_{\text{св}}$: $\Delta M = E_{\text{св}}/c^2$.

Значение дефекта массы позволяет определить величину энергии, выделяющуюся в ядерных реакциях.

Дефект массы, являясь мерой энергии связи, определяет степень устойчивости системы.

Избыток массы (или дефект массы) для атома — выраженная в единицах энергии разность массы нейтрального атома и произведения числа нуклонов (суммарного числа протонов и нейтронов) в ядре этого атома на атомную единицу массы.

Стандартная формула для расчета энергии связи ядра:

$$E_{\text{св}} = Zm_{\text{H}} + (A - Z)m_{\text{n}} - M,$$

где Z — заряд ядра (в единицах e); A — массовое число; m_{H} , m_{n} и M — массы атома водорода, нейтрона и атома, соответствующего данному ядру.

Однако в таблицах изотопов обычно приводятся не массы элементарных частиц, а массы атомов (например, не масса протона, а масса атома водорода), что заставляет при расчетах учитывать массы электронов. Более удобной считается формула

$$E_{\text{св}} = Z\Delta_{\text{H}} + (A - Z)\Delta_{\text{n}} - \Delta, \quad (1.6)$$

где Δ_{H} , Δ_{n} и Δ — избыток массы атома водорода, нейтрона и атома, соответствующего данному ядру.

Пример 1. Вычислим энергию связи ядра ${}^8\text{Be}$ ($Z = 4$, $A = 8$). Известно, что избыток массы атома ${}^8\text{Be}$ равен 0,00531.

$$\begin{aligned} E_{\text{св}} &= Z\Delta_{\text{H}} + (A - Z)\Delta_{\text{n}} - \Delta = \\ &= 931,5(4 \cdot 0,00783 + 4 \cdot 0,00867 - 0,00531) \approx 56,53 \text{ МэВ.} \end{aligned}$$

Пример 2. Вычислим в а.е.м. массу атома ${}^8\text{Be}$ ($Z = 4$, $A = 4$), энергия связи ядра которого 56,53 МэВ.

$$E_{\text{св}} = Z\Delta m_{\text{H}} + (A - Z)\Delta m_{\text{n}} - \Delta; \quad \Delta = Z\Delta m_{\text{H}} + (A - Z)\Delta m_{\text{n}} - E_{\text{св}};$$

$$M = A + \Delta = Z\Delta m_{\text{H}} + (A - Z)\Delta m_{\text{n}} - E_{\text{св}} + A;$$

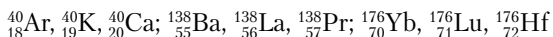
$$M = 4 \cdot 0,00783 + 4 \cdot 0,00867 - \frac{56,53}{931,5} + 4 = 8,005 \text{ а.е.м.}$$

В настоящее время известны нуклиды со всеми значениями Z от 0 (нейтрон) до 118. Для существующих в природе ядер Z меняется от 1 (водород) до 92 (уран). Остальные нуклиды получают искусственно. Не существует стабильных нуклидов с $Z = 0,43$ (технеций), 61 (прометий) и $Z > 84$. Известны нуклиды с числом нуклонов A от 1 до 263 включительно. Не существует стабильных нуклидов с числом нуклонов $A = 5, 8$ и при $A > 210$. В легких ядрах число нейтронов равно числу протонов, т.е. $Z/A \approx 0,5$. Например, для ${}^4_2\text{He}$, ${}^{12}_6\text{C}$ и так до ${}^{40}_{20}\text{Ca}$. Только в водороде, ядро которого состоит из одного протона, $Z/A = 1$. С ростом Z число нейтронов обгоняет число протонов, величина Z/A немонотонно уменьшается, испытывая от элемента к элементу незначительные колебания вокруг среднего, и достигает значения $Z/A = 0,39$ для урана. Такое соотношение числа нейтронов и протонов соответствует стабильным ядрам. Если соотношение числа нейтронов и протонов отличается от значения, характерного для устойчивого состояния, ядра испытывают радиоактивный распад.

Устойчивость (стабильность) ядер характеризуется параметром Бора Z^2/A . Если он больше 33, то ядро неустойчиво (радиоактивно). Последним в периодической таблице элементом, у которого еще имеется устойчивый изотоп, является висмут ${}^{209}_{83}\text{Bi}$. Элементы с Z от 84 до 92 не имеют ни одного устойчивого изотопа — все они радиоактивны. Радиоактивны также все изотопы элементов с Z от 93 до 104. Нет ни одного устойчивого изотопа у двух относительно легких элементов — технеция ${}_{43}\text{Tc}$ и прометия ${}_{61}\text{Pm}$. У других элементов радиоактивность присуща только некоторым изотопам.

Атомные ядра с четным числом протонов и четным числом нейтронов называют четно-четными ядрами, ядра с нечетным числом протонов и нечетным числом нейтронов — нечетно-нечетными ядрами. Четно-нечетными ядрами называются ядра с нечетным (четным) числом протонов и четным (нечетным) числом нейтронов.

Ядра с четным числом протонов и четным числом нейтронов устойчивы, в то время как комбинация из нечетного числа протонов и нечетного числа нейтронов, наоборот, крайне неустойчива. Здесь действует правило Маттауха: нет двух стабильных изобаров, порядковые номера которых различались бы на единицу. Исключение из этого правила имеет место при числе нуклонов $A = 50, 113$ и 180 . Правило Маттауха важно для обнаружения существующих в природе радионуклидов. Так, например, в триадах природных изобаров:



средний член является радиоактивным нуклидом.

Легкие стабильные нуклиды (до $Z \leq 20$) содержат в составе ядра примерно равное число протонов и нейтронов. При увеличении A относительная доля нейтронов возрастает. Например, у легкого нуклида ${}^{12}_6\text{C}$ соотношение $N/Z = 1$; у среднего нуклида ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ $N/Z = 1,15$; у тяжелого нуклида ${}^{238}_{92}\text{U}$ $N/Z = 1,59$. Опережающий рост числа нейтронов при больших A вызван действием дальнедействующих кулоновских сил отталкивания протонов в ядре. Большинство химических элементов имеет по несколько стабильных и β -активных нуклидов. Некоторые элементы имеют всего по одному стабильному нуклиду (${}^9\text{Be}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^{23}\text{Na}$), остальные — по 2–3 стабильных нуклида. Олово (Sn) имеет 10 стабильных нуклидов. Выше дорожки стабильности располагаются β^+ -активные нуклиды, ниже — β^- -активные нуклиды. Свойства ядер существенно зависят от четности чисел Z и N . Наибольшее число стабильных нуклидов (155 из 265) имеют четно-четные ядра (Z — четно, N — четно), поровну стабильных нуклидов (по 53) с четно-нечетным и нечетно-четным количеством нуклонов в составе ядер. Имеется всего четыре стабильных нуклида (${}^2\text{H}$, ${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$ и ${}^{14}\text{N}$) с нечетно-нечетным составом ядер.

Ход кривой зависимости удельной энергии связи ядра от атомного веса (рис. 1.1):

$$\varepsilon = \frac{E_{\text{св}}}{A}$$

демонстрирует, что удельная энергия связи ε сначала быстро возрастает при малых A , и уже для ядер с $A > 12$ имеет примерно постоянное значение, близкое к 8 МэВ/нуклон, т.е. $E_{\text{св}} \approx \varepsilon A$. Затем зависимость $\varepsilon(A)$ достигает максимума. Для нуклидов с $A > 11$ ($Z > 5$) среднее значение энергии связи на один нуклон составляет от 7,4 до 8,8 МэВ.

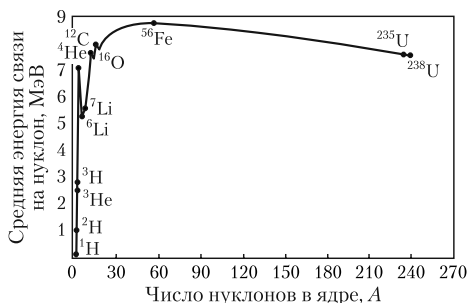


Рис. 1.1. Зависимость средней энергии связи в расчете на один нуклон от массового числа

Встречающиеся в природе стабильные нуклиды распределены по четным и нечетным значениям Z и N . Все ядра с четными значениями этих величин являются ядрами легких нуклидов ${}^1_1\text{H}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$, ${}^{14}_7\text{N}$ — все они стабильны. Если среди изобар с нечетными A обычно стабилен лишь один, то в случае четных A встречаются по два, три и более стабильных изобар. Наиболее стабильны четно-четные, наименее — нечетно-нечетные ядра. Как нейтроны, так и протоны проявляют тенденцию группироваться парами с партнерами с антипараллельными спинами, что приводит к нарушению плавности зависимости энергии связи от A .

Для нуклидов с $A \approx 60$, т.е. для группы элементов Fe—Co—Ni, энергия связи на нуклон имеет максимальное значение — данные элементы являются наиболее устойчивыми. После максимума величина ϵ при росте A плавно уменьшается, достигая для урана значений, приблизительно равных 7,5 МэВ/нуклон. Значение энергии связи на нуклон для ядер с четным числом нуклонов всегда выше среднеарифметического значения этой величины для соседних нуклидов с нечетным числом нуклонов. У легких ядер энергия связи существенно меньше (1 МэВ у дейтерия), а у тяжелых ядер она уменьшается с ростом числа нуклонов в ядре и достигает 7,6 МэВ для урана. Поэтому энергетически выгодны реакции синтеза легких ядер и деления тяжелых ядер. Так, в реакции синтеза ядер гелия из дейтерия и трития выделяется энергия 17,6 МэВ (3,5 МэВ на 1 нуклон). Деление ядер урана сопровождается выделением энергии порядка 214 МэВ, или 1 МэВ на нуклон.

Пример. Пусть ядро урана ${}^{238}_{92}\text{U}$ делится на два одинаковых ядра с массовыми числами 119. У этих ядер, как видно из рис. 1.1, удельная энергия связи порядка 8,5 МэВ/нуклон. Удельная

энергия связи ядра урана 7,6 МэВ/нуклон. Следовательно, при делении ядра урана выделяется энергия, равная 0,9 МэВ/нуклон или порядка 214 МэВ на один атом урана.

Рассмотрим теперь другой пример. Пусть при некоторых условиях два ядра дейтерия ${}^2_1\text{H}$ сливаются в одно ядро гелия ${}^4_2\text{He}$. Удельная энергия связи ядер дейтерия равна 1,1 МэВ/нуклон, а удельная энергия связи ядра гелия равна 7,1 МэВ/нуклон. При синтезе одного ядра гелия из двух ядер дейтерия выделится энергия, равная 6 МэВ/нуклон или 24 МэВ на 1 атом гелия.

Таким образом, синтез легких ядер сопровождается в 6 раз большим выделением энергии на один нуклон по сравнению с делением тяжелых ядер.

Удельная энергия связи нуклонов в ядре значительно (в сотни тысяч раз) превышает энергию связи валентных электронов в атоме, приблизительно равную 10 эВ для большинства атомов. Поэтому энергия, выделяющаяся в ядерных реакциях, соответственно (в сотни тысяч и более раз) выше энергии химических реакций.

Устойчивость ядер зависит от параметра N/Z — отношения чисел нейтронов и протонов. Ядра легких нуклидов наиболее устойчивы при $N/Z < 1$. С ростом массового числа более заметным становится электростатическое отталкивание между протонами, и область устойчивости сдвигается к значениям $N/Z > 1$. Для наиболее тяжелых ядер $N/Z \approx 1,5$.

Энергия связи одного присоединяемого или отделяемого от ядра нуклона зависит от четности числа имеющихся в составе ядра протонов и нейтронов. Анализ удельной энергии связи как функции A и Z демонстрирует наибольшую устойчивость ядер с четным числом протонов и нейтронов (четно-четные ядра). Эти ядра имеют удельную энергию связи, примерно на 1 МэВ большую, чем соседние ядра, у которых либо N , либо Z — нечетные (Ч-Н и Н-Ч ядра) и широко распространены в природе. Объединение внутри ядра одноименных нуклонов в пары (эффект спаривания) обусловлен действием между ними добавочным ядерных сил и является энергетически выгодным процессом, увеличивающим удельную энергию связи на 1 МэВ. Промежуточное положение по величине удельной энергии связи и распространенности в природе занимают четно-нечетные и нечетно-четные ядра. Наименьшие значения удельной энергии связи и количества стабильных нуклидов (четыре) имеют нечетно-нечетные ядра.

Заслуживают внимания особо высокие значения удельной энергии связи в ядрах с содержанием нейтронов и (или) протонов, равным 2, 8, 20, 50, 82, 126 (только для нейтронов),

заметно отличающиеся даже на фоне четно-четных ядер. Эти числа (и соответствующие ядра) получили название магических. Элементы с *магическими ядрами* являются наиболее устойчивыми и имеют большую распространенность в природе. Например, олово, атомный номер которого $Z = 50$, имеет 10 стабильных изотопов. Наблюдается наибольшее число стабильных изотопов для $N = 82$. Особенно устойчивыми являются *дважды магические ядра*, у которых и число нейтронов, и число протонов равно одному из магических чисел, например, ${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{208}_{82}\text{Pb}$.

Магические ядра — *атомные ядра, содержащие магическое число (2, 8, 20, 28, 50, 82, 126) протонов или нейтронов.*

Отличаются повышенной устойчивостью и большей распространенностью в природе по сравнению с соседними ядрами в периодической системе элементов.

Не всегда магические ядра являются стабильными: дважды магические ядра ${}^{28}\text{O}$ ($Z = 8, N = 20$) и ${}^{100}\text{Sn}$ ($Z = N = 50, T_{1/2} = 1,1 \text{ с}$) радиоактивны.

Существование магических ядер приводит к следующим явлениям: более широкое распространение тех элементов, у которых Z или N являются магическими числами; стабильные элементы в конце природных радиоактивных рядов все имеют магическое число нейтронов или протонов; поперечные сечения поглощения нейтронов у изотопов с магическим числом намного ниже, чем у ближайших к ним изотопов; энергия связи для последнего в оболочке нейтрона максимальна при магическом нейтронном числе, но резко понижается для следующего добавленного нейтрона; электрические квадрупольные моменты близки к нулю для магического ядерного числа; энергия возбуждения, передаваемая от основного ядерного состояния к первому возбужденному состоянию, больше для заполненных оболочек.

У сверхтяжелых ядер магические числа нейтронов не совпадают с магическими числами протонов. Для протонов, начиная с $Z = 82$, предсказаны магические числа 114, 126, 164 и 228, в то время как магическими числами для нейтронов после $N = 126$ являются 184, 196, 228 и 272. Различие в магических числах — 126 (для нейтронов) и 114 (для протонов) — обусловлено кулоновским взаимодействием. Полагают, что нуклидом с двумя магическими числами должен быть некий нуклид ${}^{298}_{114}\text{Э}$ и он будет долгоживущим или даже стабильным. Его до сих пор ищут в земных минералах. Пока — безуспешно.

1.2. Типы радиоактивного распада

Радиоактивный распад — спонтанное изменение состава или внутреннего строения нестабильных атомных ядер (заряда Z , массового числа A) путем испускания элементарных частиц, γ -квантов и (или) ядерных фрагментов.

Процесс радиоактивного распада называют *радиоактивностью*, а соответствующие ядра — *радиоактивными*.

Радиоактивность — самопроизвольное (спонтанное) превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого элемента, сопровождающееся испусканием элементарных частиц, ядер и жесткого электромагнитного излучения.

Рассмотрим основные типы радиоактивного распада.

При записи уравнений радиоактивного распада, а также уравнений ядерных реакций сумма массовых чисел всех ядер и частиц в левой части уравнения должна быть равна сумме массовых чисел ядер и частиц в правой части, а алгебраическая сумма зарядов в левой части должна равняться алгебраической сумме зарядов в правой части.

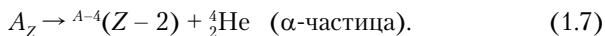
Правило сдвига, или закон радиоактивного смещения Ф. Содди — К. Фаянса, — *при α -распаде происходит смещение радиоэлемента в периодической системе на два места влево, а при β -распаде — на одно место вправо.*

Типы радиоактивного распада удобно представлять в графической форме (рис. 1.2).

Альфа-распад (α -распад) — вид радиоактивного распада атомных ядер, когда испускается α -частица, заряд ядра уменьшается на 2 единицы, массовое число — на 4.

α -Распад характерен для радиоактивных элементов с большим атомным номером Z .

Альфа-распад можно представить уравнением:



Полная энергия α -распада:

$$Q_\alpha = E_\alpha + E_{\text{отд}} + E_{\text{возб}}, \quad (1.8)$$

где E_α — энергия α -частицы; $E_{\text{отд}}$ — энергия атома отдачи; $E_{\text{возб}}$ — энергия возбуждения дочернего ядра.

Энергия α -частиц (E_α) определяется массами исходного и конечного ядра и α -частицы. Эта энергия может уменьшаться, если конечное ядро образуется в возбужденном со-

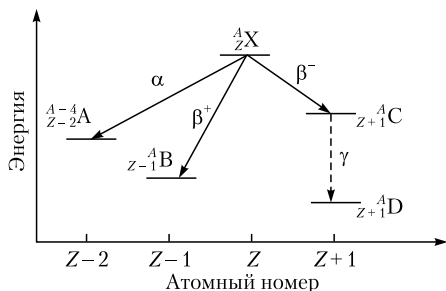


Рис. 1.2. Графическое представление некоторых типов распада

стоянии, и, напротив, увеличиваться, если возбужденным было испускающее α -частицу ядро. Спектр испускаемых α -частиц всегда является не сплошным, а линейчатым.

Энергия, выделившаяся при α -распаде:

$$E = [M_A - M_{A-4} - M_\alpha]c^2, \quad (1.9)$$

где M_A и M_{A-4} — массы материнского и дочернего ядер; M_α — масса α -частицы.

Для того чтобы ядро было α -радиоактивным, необходимо выполнение условия, являющегося следствием закона сохранения энергии:

$$M(A, Z) > M(A - 4, Z - 2) + M_\alpha, \quad (1.10)$$

где $M(A, Z)$ и $M(A - 4, Z - 2)$ — массы покоя исходного и конечного ядер соответственно; M_α — масса α -частицы. При этом в результате распада конечное ядро и α -частица приобретают суммарную кинетическую энергию E .

Пример. Материнский изотоп с $A = 236$ (дефект массы $\Delta m_M = +48,2010$ МэВ) распадается путем α -распада на изотоп с $A = 232$ (дефект масс $\Delta m_D = +40,731$). Какое количество тепла выделяется в этом акте распада? Чему равна энергия α -частиц? Чему равна энергия атомов отдачи?

Количество выделившегося тепла составит:

$$\begin{aligned} Q_\alpha &= \Delta m_M - (\Delta m_D + \Delta m_\alpha) = \\ &= 48,2010 - (40,731 + 2,4249) = 5,045 \text{ МэВ.} \end{aligned}$$

Энергия α -частиц

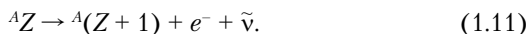
$$E_\alpha = \frac{A_D}{A_M} Q_\alpha = \frac{232}{236} \cdot 5,045 = 4,959 \text{ МэВ.}$$

Кинетическая энергия отдачи дочернего нуклида ^{234}Th
 $5,045 - 4,959 = 0,086$ МэВ.

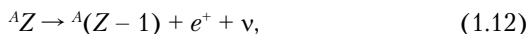
Спектр α -частиц часто состоит из нескольких моноэнергетических линий, соответствующих квантовым переходам на различные энергетические уровни дочернего ядра.

Бета-распад (β -распад) — самопроизвольное превращение ядер, сопровождающееся испусканием электрона и антинейтрино или позитрона и нейтрино. Известны следующие виды β -распада: электронный распад, позитронный распад и электронный захват. При электронном β -распаде заряд ядра увеличивается на 1, при позитронном — уменьшается на 1; массовое число не меняется.

Электронный распад:



Позитронный распад:



где ν и $\bar{\nu}$ — нейтрино и антинейтрино соответственно.

Энергия β -распада изотопов лежит в пределах от $E_{\beta^-} = 0,0186$ МэВ (${}^3\text{H} \xrightarrow{\beta^-} {}^3\text{He}$) до $E_{\beta^+} = 16,6$ МэВ (${}^{12}\text{N} \xrightarrow{\beta^+} {}^{12}\text{C}$); периоды полураспада варьируются от $1,3 \cdot 10^{-2}$ с (${}^{12}\text{N}$) до $2 \cdot 10^{13}$ лет (${}^{180}\text{W}$).

Энергия β -распада E_{β} делится между тремя частицами: электроном (позитроном), антинейтрино (нейтрино) и остаточным ядром. В результате β -частицы, в отличие от α -частиц, не обладают строго определенной энергией, и спектр их является не линейчатым, а сплошным от нуля до $E_{\beta\text{макс}} \cong E_{\beta}$ со средней энергией $E_{\text{ср}} = 0,4E_{\text{макс}}$ (рис. 1.3).

Позитроны, испускаемые при β^+ -распаде, отдают свою энергию при упругих столкновениях и объединяются с электронами; при этом под углом 180° испускаются два γ -кванта с энергией 0,51 МэВ каждый (энергия 0,52 МэВ эквивалент-

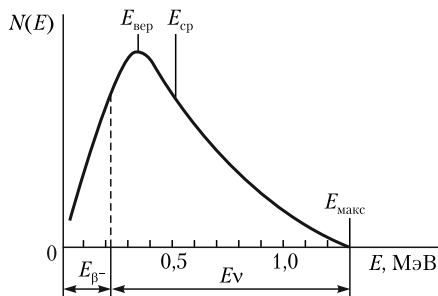


Рис. 1.3. β^- -спектр ${}^{40}\text{K}$

на массе покоя электрона). Появление в спектре изотопа γ -излучения с энергией 0,51 МэВ является косвенным доказательством позитронного распада у этого изотопа.

Аннигиляция — реакция превращения частицы и античастицы при их столкновении в какие-либо иные частицы, отличные от исходных.

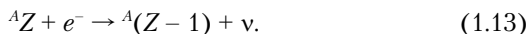
Наиболее изученной является аннигиляция электрон-позитронной пары. При низких энергиях сталкивающихся электрона и позитрона, а также при аннигиляции их связанного состояния — позитрония — образуются два или три фотона, в зависимости от ориентации спинов электрона и позитрона.

Если значение энергии превращения меньше 1,02 МэВ, то излучение позитронов невозможно. В этом случае материнский нуклид переходит в дочерний путем захвата электрона из атомной оболочки (т.е. имеет место электронный захват).

Часто при α - или β -распадах образующийся дочерний нуклид находится не в основном, а в возбужденном состоянии. Переход нуклида из возбужденного состояния в основное обычно происходит путем испускания γ -квантов. Так как исходное и конечное состояния обладают дискретными энергиями, то γ -излучение, испускаемое при переходе нуклида из возбужденного в основное состояние, является моноэнергетическим.

Электронный захват (ЭЗ) — вариант β -распада, при котором захват ядром электрона происходит с одной из атомных оболочек, чаще всего с ближайшей к ядру K -оболочки (K -захват), реже — со следующих, L - и M -оболочек (соответственно L и M -захват).

Общая формула электронного захвата:



В случае захвата ядром орбитального электрона образуются два продукта: конечное ядро и нейтрино. Распределение энергий между ними является однозначным, причем практически вся энергия уносится нейтрино. Таким образом, спектр нейтрино при электронном захвате является моноэнергетическим в отличие от β -распада.

В результате электронного захвата в K -оболочке атома образуется вакантное место, которое занимает один из внешних орбитальных электронов. Этот переход сопровождается испусканием характеристического рентгеновского излучения образующегося дочернего атома, что и позволяет установить наличие K -захвата. Например, при K -захвате ${}^{64}_{29}\text{Cu}$ на-

блюдается K_{α} -излучение $^{28}_{64}\text{Ni}$, которое используется для идентификации материнского нуклида.

Электронный захват сопровождается испусканием электронов Оже.

Оже-эффект — автоионизация атома, проходящая в два этапа: 1) образование вакансии в одной из внутренних оболочек атома при его облучении (например, быстрыми электронами); 2) заполнение этой вакансии электроном одной из вышележащих оболочек этого же атома и одновременный вылет другого электрона (оже-электрона) с этой или с еще более вышележащей оболочки.

Изомерный переход — радиоактивный распад атомного ядра, происходящий из возбужденного метастабильного состояния с излучением одного или нескольких γ -квантов.

Ядро способно находиться в различных энергетических состояниях: в основном (нижний энергетический уровень) и в нескольких возбужденных. Изомерный переход связан с изменением энергетического состояния ядра. Переход из возбужденного в основное состояние часто происходит либо путем эмиссии отдельного γ -кванта, либо путем последовательной эмиссии нескольких квантов. Энергия испускаемого γ -кванта равна разности энергетических уровней ядра. Время жизни возбужденного ядра лежит между 10^{-11} с и 650 лет. Нуклиды, имеющие измеримое время жизни возбужденного состояния ядра, называется метастабильными.

Атомный номер и массовое число при изомерном переходе не изменяются.

Изомерные состояния достаточно хорошо описываются оболочечной моделью ядра, согласно которой нуклоны в ядре взаимодействуют не друг с другом, а с усредненным центрально-симметричным силовым полем. Нуклоны находятся на некоторых энергетических уровнях, сгруппированных в оболочки: на каждом уровне могут находиться два нуклона с антипараллельными спинами. С увеличением числа нуклонов в ядре происходит постепенное заполнение оболочек, при этом некоторые свойства ядер периодически повторяются в зависимости от Z и N . При увеличении количества нуклонов в ядре существуют магические числа, при которых энергия связи у следующего нуклона намного меньше, чем у предыдущего. Ядра, как и атомы, могут иметь возбужденные состояния. Переход в одно из таких состояний возможен под действием внешней энергии. Соответственно снятие возбуждения происходит с излучением такой же энергии. Энер-

гии, характерные для ядерных переходов, имеют величину порядка нескольких МэВ.

Для многих ядерных изомеров наблюдается внутренняя электронная конверсия: возбужденное ядро, не излучая γ -квантов, передает свою избыточную энергию электронным оболочкам, вследствие чего один из электронов вылетает из атома. После внутренней конверсии возникает вторичное излучение в рентгеновской и оптической областях вследствие заполнения одним из электронов освободившегося места и последующих переходов.

Внутренняя конверсия γ -излучения — явление, наблюдаемое при переходе возбужденного атомного ядра в состояние с меньшей энергией, когда высвобождаемая энергия не излучается в виде γ -кванта, а передается непосредственно одному из электронов того же атома.

При этом вместо γ -кванта испускается конверсионный электрон. Электроны могут быть испущены с различных оболочек атома (K -, L -, M -электроны и т.д.). Энергия электрона равна разности энергии конвертированного ядерного перехода и энергии связи оболочки, с которой он испускается. Вероятность внутренней конверсии по отношению к вероятности перехода с испусканием γ -кванта характеризуется коэффициентом внутренней конверсии, определяемым как отношение интенсивности потока конверсионных электронов к интенсивности γ -излучения.

Конверсионные электроны (e^-) имеют линейчатый спектр в отличие от непрерывного спектра ядерных β^- -частиц. Внутренняя конверсия всегда сопровождается характеристическим рентгеновским излучением.

Важный вид радиоактивности связан со спонтанным делением ядер, в процессе которого некоторые тяжелые ядра распадаются на два осколка с отношением масс, приблизительно равным $3/2$. Спонтанное (самопроизвольное) деление впервые было обнаружено для ^{238}U . Ядра урана могут делиться различным образом, давая два осколка (например, Ba, Kr, Xe, Sr и т.п.).

Спонтанное деление — самопроизвольный распад тяжелых ядер на два (редко — три или четыре) осколка.

Спонтанное деление характерно для ядер элементов середины периодической таблицы элементов.

Спонтанное деление становится энергетически выгодным для ядер с $Z > 50$, но из-за наличия потенциального барьера характерно лишь для самых тяжелых элементов ($Z \geq 90$).

Способность ядер к делению пропорциональна параметру деления Z^2/A . Периоды полураспада спонтанного деления уменьшаются с ростом отношения Z^2/A . Энергетической выгодности спонтанного деления отвечает условие $Z^2/A \geq 16$. При спонтанном делении с наибольшей вероятностью реализуется несимметричное деление на тяжелый и легкий осколки, заряды и массы которых составляют ориентировочно 60 и 40% от заряда и массы делящегося ядра. Спонтанное деление сопровождается испусканием нейтронного (в среднем от 2 до 4 нейтронов для разных ядер) и γ -излучения, а, кроме того, осколки деления испытывают последовательный ряд β^- -распадов.

Особенности спонтанного деления достаточно хорошо объясняет капельная модель ядра, в рамках которой ядро представляют в виде сферической равномерно заряженной капли из ядерной материи, обладающей такими свойствами, как несжимаемость, насыщение ядерных сил, а «испарением» нуклонов напоминающей жидкость. Капля обладает поверхностным натяжением, она способна к дроблению на более мелкие капли (деление ядер), слияние мелких капель в одну большую (синтез ядер). На основе этих свойств с учетом принципа В. Паули К. Вайцеккер предложил формулу, позволяющую вычислить энергию связи ядра, а значит, и его массу, если известен нуклонный состав.

Так как капельная модель является макроскопической теорией, то она не учитывает микроскопического строения ядра, например распределения ядерных оболочек. Поэтому формула Вайцеккера плохо применима для магических (сферических) ядер. В рамках капельной модели считается, что ядро должно делиться на два фрагмента равной массы, но это наблюдается лишь с вероятностью, ориентировочно составляющей 1%. Капельная модель непригодна для количественного описания спектров энергий возбужденных состояний ядер. Эта модель предсказывает, что периодическая таблица оканчивается 106-м элементом, что не соответствует действительности (синтезирован 118-й элемент). Особенности деления сверхтяжелых ядер лучше описываются оболочечной моделью ядра.

Важным типом распада по спонтанному делению является самопроизвольное деление ядерных изомеров: существует класс изомерных состояний ядер, для которых характерно увеличение вероятности спонтанного деления в 10^{30} раз. Например, периоды полураспада деления при распаде ^{238}U из основного и изомерного состояния равны $1 \cdot 10^{16}$ лет и $3 \cdot 10^{-7}$ с соответственно.

Еще один тип деления — тройное деление. Экспериментально было обнаружено формирование легкой заряженной частицы между двумя осколками деления. Это достаточно редкий процесс (менее 1%) по сравнению с бинарным делением. Вероятность тройного деления резко убывает с ростом массы третьей частицы. Теоретически для некоторых изотопов актинидов ожидается «истинное тройное деление», т.е. одновременный распад слабовозбужденного тяжелого ядра на три фрагмента близкой массы.

В последние два десятилетия XX в. были открыты новые типы распада изотопов, которые из-за их редкости называют «экзотическими».

Основные типы распада:

1. Альфа-распад: испускание α -частиц, ионов гелия ${}^4_2\text{He}$.

2. Бета-распад — испускание β -частиц:

- испускание электронов e^- + антинейтрино;
- испускание позитронов e^+ + нейтрино;
- электронный захват, испускание рентгеновского излучения.

3. Изомерный переход, испускание гамма-кванта (γ).

«Экзотические» типы распада:

1. Испускание протонов из основного или изомерного состояния.

2. Запаздывающий распад:

- запаздывающие α -частицы;
- запаздывающие протоны;
- запаздывающие нейтроны;
- запаздывающее деление;
- запаздывающее испускание двух нейтронов;
- запаздывающее испускание трех нейтронов;
- запаздывающее испускание двух протонов;
- запаздывающее испускание тритонов.

3. Деление из изомерного ядерного состояния.

4. Кластерная радиоактивность с испусканием ${}^{14}\text{C}$, ${}^{23}\text{F}$, ${}^{24}\text{Ne}$, ${}^{26}\text{Ne}$, ${}^{28}\text{Mg}$, ${}^{30}\text{Mg}$, ${}^{32}\text{Si}$, ${}^{34}\text{Si}$.

5. Распад полностью ионизированных атомов.

6. Двойной безнейтринный β -распад.

Было обнаружено, что в тех случаях, когда энергия β -распада превышает энергию связи нейтрона, протона или α -частицы в дочернем ядре (продукт β -распада), возникает сложное радиоактивное превращение: образуется ядро в возбужденном состоянии, которое немедленно испускает «запаздывающий» нейтрон, протон или α -частицу.

К настоящему времени открыты четыре типа протонной радиоактивности:

1) эмиссия запаздывающих протонов возбужденными дочерними ядрами, образовавшимися в результате β -распада ядер (β^+) или электронного захвата;

2) протонный распад изомеров, происходящий, если энергия возбуждения изомера превышает энергию связи протона;

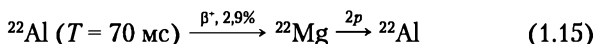
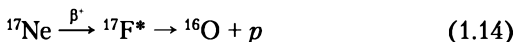
3) протонный распад ядра из основного состояния, аналогичный α -распаду;

4) пересыщенные протонами ядра, четные по Z , за счет спаривания протонов могут оказаться нестабильными, испуская два протона одновременно.

Известно более 100 излучателей запаздывающих протонов, самый легкий из которых ${}^9\text{C}$ ($T_{1/2} = 0,13$ с), самый тяжелый — ${}^{183}\text{Hg}$ ($T_{1/2} = 8,8$ с). Величина $T_{1/2}$ лежит в пределах от $8,9 \cdot 10^{-3}$ с (${}^{13}\text{O}$) до 70 с (${}^{94}\text{Rh}$). Протонно-активный изомер ${}^{53m}\text{Co}$ (пока единственный), полученный в реакции ${}^{54}\text{Fe}(p, 2n){}^{53m}\text{Co}$ с $T_{1/2} = 247$ мс, испускает протон с $E = 1,59$ МэВ. Испускание протонов здесь происходит из изомерного состояния ядра ${}^{53m}\text{Co}$ с энергией 3,19 МэВ с образованием конечного ядра ${}^{52}\text{Fe}$ в основном состоянии.

Для сильно нейтронно-дефицитных ядер протонный распад из основного состояния более вероятен, чем эмиссия запаздывающих протонов. При еще более значительном нейтронном дефиците для четных по Z ядер за счет спаривания протонов теоретически возможен вылет протонной пары.

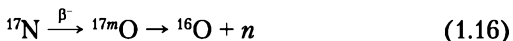
Примеры испускания запаздывающих протонов:



Возбужденное состояние ядра ${}^{14}\text{O}$ (7,77 МэВ), образовавшегося в реакции ${}^{13}\text{N}(p, \gamma)$, приводит к двупротонному распаду.

Бета-распад может приводить к образованию ядер в возбужденных состояниях с энергией больше энергии отделения нейтрона. Распад этих состояний происходит с эмиссией нейтронов. Распад из основного состояния с испусканием нейтронов до сих пор не наблюдался, но есть многочисленные случаи испускания запаздывающих нейтронов.

Пример испускания запаздывающих нейтронов:



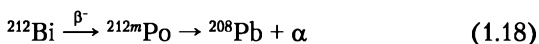
В настоящее время известно свыше 150 ядер излучателей запаздывающих нейтронов. Примерами являются ^{11}Li ($T_{1/2} = 0,009$ с), ^{13}B ($T_{1/2} = 0,0174$ с), ^{17}N ($T_{1/2} = 4,16$ с), ^{30}Na ($T_{1/2} = 0,055$ с), ^{141}Cs ($T_{1/2} = 24,9$ с) и др.

У ядер, сильно обогащенных нейтронами, таких как ^{11}Li , ^{17}B , наблюдается распад с вылетом двух, трех и даже четырех нейтронов. Например, испускание одного, двух и трех запаздывающих нейтронов наблюдается при β -распаде ядра ^{11}Li .

Довольно экзотический канал распада имеет место у ^7He :



Испускание запаздывающих α -частиц наблюдается среди природных радиоактивных изотопов $^{212\text{m}}\text{Po}$ и $^{214\text{m}}\text{Po}$, например:



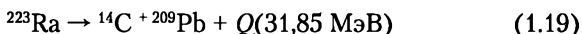
Поскольку у этих изотопов не только возбужденное, но и основное состояние ядер оказывается α -активным, то α -распад здесь всегда следует за β -распадом и образование возбужденных продуктов β -распада проявляется в увеличении энергии α -частиц и, следовательно, их пробега. Поэтому такие запаздывающие α -частицы получили название длинно-пробежных (например: $E_\alpha = 11,7$ МэВ для $^{212\text{m}}\text{Po}$).

Примеров двойного β -распада всего несколько. В некоторых случаях, когда для четно-четных ядер невозможен β -распад на нечетно-нечетное ядро, оказывается энергетически возможным переход с изменением Z на две единицы — двойной β -распад. Радионуклиды, распадающиеся по двойному β -распаду, имеют очень большие периоды полураспада. Так, у изотопов ^{128}Te и ^{130}Te (их содержание в естественной смеси этого элемента 31,7 и 33,8% соответственно) вероятность двойного β -распада очень мала, периоды полураспада $T_{1/2}(^{128}\text{Te}) = 7,7 \cdot 10^{28}$ л, $T_{1/2}(^{130}\text{Te}) = 2,7 \cdot 10^{21}$ л.

К сравнительно недавно обнаруженным типам распада относится кластерная радиоактивность.

Кластерная радиоактивность — способность некоторых тяжелых ядер самопроизвольно испускать кластеры — ядра с атомным весом от 14 до 34.

Радиоактивный распад ^{223}Ra с вылетом ядер ^{14}C протекает по схеме:



Вероятность испускания ядер ^{14}C почти на 10 порядков меньше вероятности испускания α -частиц. Спонтанный вы-

лет ядер ^{14}C имеет место у ядер ^{221}Fr , ^{221}Ra , ^{222}Ra . Распад некоторых радионуклидов сопровождается испусканием ядер ^{24}Ne , ^{28}Mg , ^{32}Si .

Отношение вероятности испускания тяжелого кластера к вероятности испускания α -частицы варьируется в интервале $1 \cdot 10^{-10} - 1 \cdot 10^{-13}$. Однако в отдельных случаях, например в случае испускания изотопов $^{28,30}\text{Mg}$, оно может достигать до $1 \cdot 10^{-17}$. В настоящее время известно свыше 20 изотопов, для которых обнаружена кластерная радиоактивность. Примерами являются: ^{221}Fr (^{14}C , $> 2 \cdot 10^8$), ^{221}Ra (^{14}C , $> 7,4 \cdot 10^6$), ^{224}Ra (^{14}C , $2,3 \cdot 10^8$), ^{231}Pa (^{24}Ne , $8,6 \cdot 10^{15}$), ^{232}U (^{24}Ne , $3,4 \cdot 10^{13}$), ^{236}Pu (^{28}Mg , $\sim 1,5 \cdot 10^{14}$), ^{238}Pu (^{28}Mg , ^{30}Mg , $\sim 1,5 \cdot 10^{18}$; ^{32}Si , $\sim 6,5 \cdot 10^{17}$), ^{240}Pu (^{34}Si , $> 5 \cdot 10^{16}$), ^{241}Am (^{34}Si , $> 9 \cdot 10^{16}$). В скобках указаны испускаемый кластер и период полураспада, лет.

1.3. Кинетика радиоактивного распада

Спонтанный распад ядра возможен в том случае, если масса продуктов распада меньше массы первичной частицы. Разность масс первичной частицы и продуктов распада распределяется среди продуктов распада в виде их кинетических энергий.

Уравнение радиоактивного распада (основной закон радиоактивного распада в дифференциальной форме) имеет вид:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N = a, \quad (1.20)$$

где N — число атомов, не претерпевших распад к моменту времени t ; λ — константа; a — радиоактивность радионуклида, расп/с.

Закон радиоактивного распада — физический закон, описывающий зависимость интенсивности радиоактивного распада от времени и количества радиоактивных атомов в образце.

Параметр λ [с^{-1}] — константа радиоактивного распада (радиоактивная постоянная) — равна вероятности распада каждого отдельного ядра за единицу времени. Константа λ характеризует неустойчивость ядер радиоактивного изотопа.

$$\lambda = -\frac{dN}{N dt} [\text{с}^{-1}]. \quad (1.21)$$

Постоянная распада λ — статистическая вероятность распада атома за единицу времени; обратно пропорциональна

средней продолжительности жизни атома изотопа. Является величиной постоянной для каждого радиоактивного изотопа и одной из основных его характеристик (константа распада).

Закон радиоактивного распада описывает убывание со временем среднего числа радиоактивных ядер (интегральный вариант):

$$N = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (1.22)$$

где e — иррациональная константа (основание натурального логарифма), равная приблизительно 2,718.

Число радиоактивных ядер и активность вещества экспоненциально уменьшаются во времени (рис. 1.4, а). Постоянную распада λ можно определить как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln N - t$ (рис. 1.4, б).

В качестве меры устойчивости радиоактивного нуклида используют период полураспада $T_{1/2}$, т.е. промежуток времени, в течение которого распадается половина данного количества радиоактивного нуклида:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,69315}{\lambda}. \quad (1.23)$$

Тогда

$$N = N_0 e^{-\frac{\ln 2}{T} t}. \quad (1.24)$$

Период полураспада — время, требующееся для распада половины ядер данного изотопа.

Из уравнения (1.24) получается формула, позволяющая быстро рассчитать степень распада радиоактивного изотопа в течение времени, кратного периоду полураспада:

$$\frac{a_{mT}}{a_0} = \frac{1}{2^m}.$$

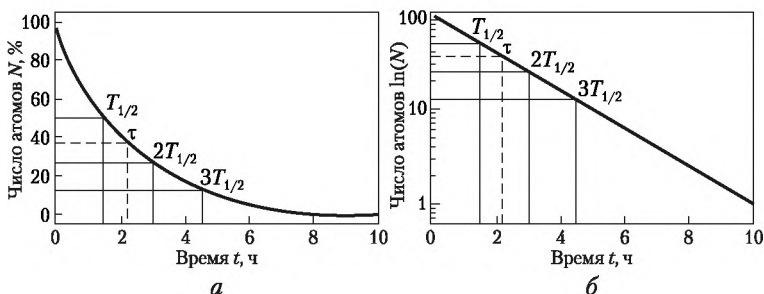


Рис. 1.4. Типичная кривая радиоактивного распада:

а — исходный масштаб; б — полулогарифмический масштаб ($T_{1/2} = 1,5$ ч)

Скорость распада $-dN/dt$ радиоактивных атомов называют абсолютной радиоактивностью препарата:

$$a = \lambda N. \quad (1.25)$$

Для активности закон радиоактивного распада имеет вид:

$$a = a_0 e^{-\lambda t}, \quad (1.26)$$

где a_0 — активность в начальный момент времени ($t = 0$).

Активность радиоактивного вещества — *отношение числа актов распада в радиоактивном веществе ко времени, в течение которого этот распад произошёл.*

Удельная активность радиоактивного вещества — *отношение активности радиоактивного вещества к массе этого вещества.*

Единицей удельной активности радиоактивного вещества является Бк/кг.

Беккерель (Бк) — *единица активности радиоактивных изотопов в системе СИ, названа по имени А. Беккереля, соответствует одному распаду в секунду.*

Среднее время жизни радиоактивных ядер

$$\tau = \frac{1}{\lambda}. \quad (1.27)$$

В течение времени $\tau = 1/\lambda$ активность нуклида уменьшается до величины, составляющей $1/e$ от начального значения.

Среднее время жизни нуклида τ — *промежуток времени, в течение которого число имевшихся атомов уменьшается в $e = 2,718$ раз.*

Единица активности в системе СИ — беккерель (Бк, Bq). Внесистемная единица — Кюри (Ки). $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$; $1 \text{ Бк} = 1 \text{ расп/с} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ Ки}$.

Массу m (в граммах) радионуклида с активностью a рассчитывают по формуле

$$m = 2,4 \cdot 10^{-24} \cdot A \cdot T_{1/2} \cdot a, \quad (1.28)$$

где A — массовое число радионуклида; a — активность в беккерелях; $T_{1/2}$ — период полураспада в секундах.

Пример 1. Начальная активность a_0 препарата ^{224}Ra массой 0,2 мкг равна $4,31 \cdot 10^6$ Бк, через 15 ч активность этого препарата уменьшилась до $3,83 \cdot 10^6$ Бк. Чему равен период полураспада ^{224}Ra ?

Находим:

$$\ln a(t) = \ln a_0 - \frac{\ln 2 \cdot t}{T}; \quad T_{1/2} = \frac{\ln 2 \cdot t}{\ln a_0 - \ln a(t)} = 3,66 \text{ дня}.$$

Пример 2. Определить период полураспада, постоянную распада и среднее время жизни ^{238}Pu , если образец весом 0,3 г обладает активностью $1,9 \cdot 10^{11}$ Бк.

Решение.

$$T = \frac{\ln 2 \cdot m \cdot N_A}{a \cdot A} = \frac{0,693 \cdot 0,3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{1,9 \cdot 10^{11} \cdot 238 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600} = 97,77 \text{ лет};$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 1,05 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}; \quad \tau = \frac{1}{\lambda} = 9,5 \cdot 10^{11} \text{ с}.$$

Пример 3. За месяц непрерывной работы ускорителя было зарегистрировано пять событий распада ядер нового сверхтяжелого элемента; при этом времена жизни каждого ядра составили $1,3 \cdot 10^{-3}$ с; $1,1 \cdot 10^{-3}$ с; $1,3 \cdot 10^{-3}$ с; $1,4 \cdot 10^{-3}$ с и $1,2 \cdot 10^{-3}$ с. Чему равен период полураспада этого изотопа?

Находим:

$$1\bar{\tau} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ с}; \quad \lambda = \frac{1}{\tau} = 794 \text{ с}^{-1}; \quad T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = 8,73 \cdot 10^{-4} \text{ с}.$$

Если несколько веществ, содержащих различные радионуклиды, смешать вместе, то полная активность представляет собой сумму активностей всех веществ:

$$a(t) = \sum_{i=1}^n a_i \exp(-\lambda_i t), \quad (1.29)$$

где λ_i — постоянная распада i -го радионуклида; n — число радионуклидов в смеси.

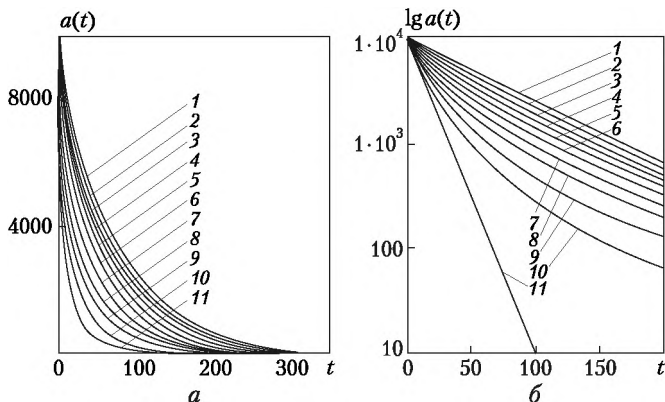
В качестве примера на рис. 1.5 представлена кинетика распада смеси двух радионуклидов, периоды полураспада которых различаются в 5 раз. Кинетика такого распада описывается формулой

$$a = a_1 + a_2 = a_{10}e^{-\lambda_1 t} + a_{20}e^{-\lambda_2 t}.$$

Для анализа кривой распада с целью определения количества компонентов в смеси, их относительных вкладов в суммарную активность, а также постоянных распада (т.е. определения типа изотопов элементов, участвующих в распаде) необходимо использовать нелинейный вариант метода наименьших квадратов.

Разложение кривой распада смеси радиоактивных веществ для двухкомпонентной смеси на элементарные составляющие проиллюстрировано на рис. 1.6.

Для получения удовлетворительных результатов определения радиоактивных постоянных необходимо проводить наблюдения распада с большой точностью (исходные актив-



**Рис. 1.5. Распад смеси двух радионуклидов A_1 и A_2 .
Влияние исходного состава смеси. Периоды полураспада:
 $T_1 = 10$ мин, $T_2 = 50$ мин:**

a — исходный масштаб ($a - t$); b — полулогарифмический масштаб ($\lg a - t$).
Линиями на рисунке показаны доли p_1 и p_2 изотопов a_1 и a_2 в смеси: 1 — 0,0; 1,0; 2 — 0,1; 0,9; 3 — 0,2; 0,8; 4 — 0,3; 0,7; 5 — 0,4; 0,6; 6 — 0,5; 0,5; 7 — 0,6; 0,4; 8 — 0,7; 0,3; 9 — 0,8; 0,2; 10 — 0,9; 0,1; 11 — 1,0; 0,0

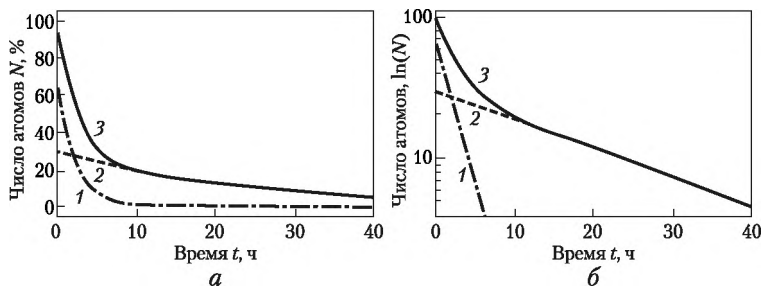


Рис. 1.6. Разложение кривой распада смеси двух радионуклидов на элементарные составляющие:

$T_1 = 1,0$ ч, $T_2 = 15$ ч; $p_1 = 0,7$, $p_2 = 0,5$:

a — обычный масштаб; b — полулогарифмический масштаб; кривая 1 — распад короткоживущего компонента; кривая 2 — распад долгоживущего компонента; кривая 3 — распад смеси компонентов

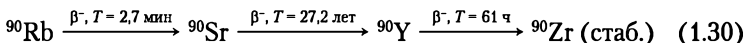
ности должны быть достаточно велики) и измерять кинетику распада в течение времени не меньшего, чем два периода наиболее долгоживущего компонента смеси.

Пример. Препарат ^{224}Ra ($T_{1/2} = 4,63$ дня) содержит примесь ^{234}Th ($T_{1/2} = 24,1$ дня). Активность ^{234}Th в препарате составляет 0,5% от общей активности. Какую долю от общей активности будет составлять активность через 10 дней?

Решение.

$$\frac{a_2(t)}{a_1(t) + a_2(t)} = \frac{e^{-\frac{0,693 \cdot 10}{24,1}} \cdot 0,005}{0,995e^{-\frac{0,693 \cdot 10}{4,63}} + 0,005e^{-\frac{0,693 \cdot 10}{24,1}}} = 0,017 = 1,7\%.$$

Атом, образовавшийся в результате радиоактивного превращения (продукт распада), может сам оказаться радиоактивным, испускать собственное излучение и иметь свой период полураспада, а затем распасться в новый радионуклид. В этом случае возникает цепочка радиоактивных распадов. Радиоактивные ряды встречаются в природе. Они насчитывают большое количество членов. Цепочки распада встречаются и среди искусственных радиоактивных изотопов, например:



Рассмотрим ситуацию образования радиоактивного дочернего продукта из радиоактивного предка:



Обозначим индексом 1 изотоп A , а индексом 2 — изотоп B . Уравнение, описывающее кинетику данного процесса:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2, \quad (1.32)$$

где λ_1 и λ_2 — постоянные распада материнского и дочернего изотопов соответственно; N_1 и N_2 — число ядер материнского и дочернего изотопов; t — время.

Решение этого линейного дифференциального уравнения имеет вид:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_{20} e^{-\lambda_2 t}, \quad (1.33)$$

где N_{10} и N_{20} — значения N_1 и N_2 при $t = 0$.

Если в начальный момент времени дочерний изотоп отсутствовал, т.е. $N_{20} = 0$, то

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}). \quad (1.34)$$

Активность дочернего изотопа изменяется во времени по закону:

$$a_2(t) = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} a_{10} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (1.35)$$

или

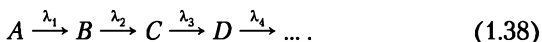
$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} (1 - e^{-\lambda_2 t}). \quad (1.36)$$

Кривая, демонстрирующая изменение во времени числа атомов второго изотопа, проходит через начало координат и имеет максимум в момент времени t_m :

$$t_m = \frac{2,303}{\lambda_2 - \lambda_1} (\lg \lambda_2 - \lg \lambda_1). \quad (1.37)$$

В момент $t = t_m$ скорость распада дочернего вещества $\lambda_2 N_2$ в точности равна скорости его образования $\lambda_1 N_1$, т.е. $a_1 = a_2$. Время точки перегиба кривой изменения активности дочернего $t_{\text{пер}} = 2t_m$.

Рассмотрим общий случай превращения ряда радиоактивных элементов:



В цепочке из двух генетически связанных радионуклидов в зависимости от величин периодов полураспада дочернего и материнского нуклида возможны три ситуации: отсутствие равновесия, подвижное и вековое равновесия.

Если материнский радионуклид является более короткоживущим, чем дочерний ($T_1 < T_2$, $\lambda_1 > \lambda_2$), то равновесия в цепочке не наблюдается. По мере распада материнского вещества, предварительно очищенного от дочернего, количество дочернего нуклида увеличивается, проходит через максимум, а затем убывает (рис. 1.7). Кривая изменения активности в системе, где равновесие отсутствует, при $N_{20} = 0$ подобна кривой распада смеси генетически не связанных изотопов. Как всегда, в точке максимума активность материнского нуклида равна активности дочернего; в дальнейшем дочерний радионуклид распадается в соответствии с собственным периодом полураспада — *долгоживущий потомок короткоживущего предка распадается по собственному закону*. Снижение полной активности препарата на начальном участке кривой обусловлено распадом как материнского, так и дочернего изотопов; в дальнейшем материнское вещество полностью распадается, так что изменение активности определяется $T_{1/2}$ дочернего изотопа.

Если материнский изотоп живет дольше дочернего ($T_1 > T_2$, $\lambda_1 < \lambda_2$), то достигается состояние подвижного радиоактивного равновесия: по истечении определенного времени отноше-

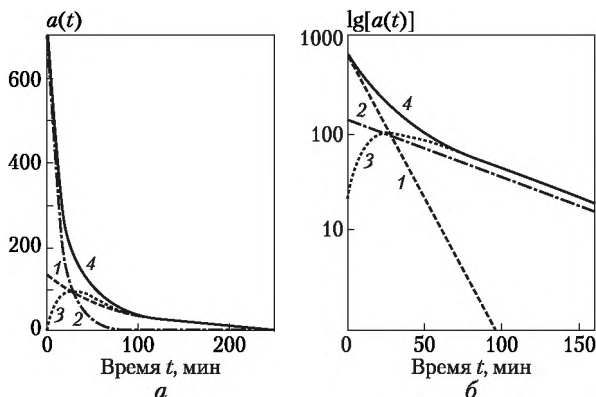


Рис. 1.7. Радиоактивный распад двух генетически связанных радионуклидов: материнский — дочерний. $A_1 \xrightarrow{\lambda_1} A_2 \xrightarrow{\lambda_2} \bar{A}$, $T_1 < T_2$ — отсутствие радиоактивного равновесия, изменение активностей изотопов во времени:

a — обычный масштаб; b — логарифмический масштаб; 1 — распад материнского нуклида; 2 — распад дочернего нуклида в свободном состоянии (без материнского нуклида); 3 — распад дочернего нуклида при его образовании из материнского; 4 — суммарная кривая распада изотопов

ние количеств радиоактивных атомов материнского и дочернего вещества, а следовательно, и отношение их скоростей распада становится постоянным. При достаточно большом t член $e^{-\lambda_2 t}$ делается пренебрежимо малым по сравнению с $e^{-\lambda_1 t}$, слагаемым $N_{10}e^{-\lambda_2 t}$ также можно пренебречь. Тогда



Так как $N_1 = N_{10}e^{-\lambda_1 t}$, то

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} e^{-\lambda_1 t} \quad (1.40)$$

и равновесное количество атомов дочернего вещества равно:

$$(N_2)_{\text{равн}} = \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2 - \lambda_1}. \quad (1.41)$$

Поскольку $a_1 = \lambda_1 N_1$, $a_2 = \lambda_2 N_2$, то отношение измеряемых активностей равно:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_2}. \quad (1.42)$$

Радиоактивное равновесие достигается, если $[1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}] = 1$, т.е. практически после момента времени $t > 10 \cdot T_1 T_2 / (T_1 - T_2)$.

В зависимости от соотношения между λ_1 и λ_2 величина a_1/a_2 может принимать любое значение от 0 до 1. При подвижном равновесии (после достижения максимума на кривой $a_2(t)$) дочерняя активность больше материнской на фактор $\lambda_1/(\lambda_2 - \lambda_1)$. При равновесии активности обоих изотопов уменьшаются с периодом полураспада материнского нуклида (*короткоживущий потомок на изживении долгоживущего предка*).

При условии $\lambda_2 > \lambda_1$ суммарная активность материнского и дочернего веществ (в первоначально чистой материнской фракции) со временем нарастает, а затем проходит через максимум; только после этого устанавливается подвижное равновесие.

При подвижном равновесии $(N_2)_{\text{равн}}$ уменьшается по мере распада материнского изотопа:

$$(N_2)_{\text{равн}} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} e^{-\lambda_1 t}. \quad (1.42a)$$

На рис. 1.8 представлены кривые распада и накопления двух генетически связанных радионуклидов для случая подвижного равновесия. Наклон правой части кривой дочерне-

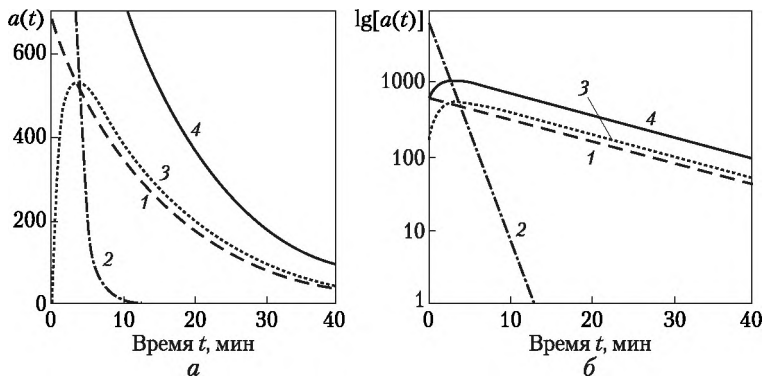


Рис. 1.8. Радиоактивный распад двух генетически связанных радионуклидов: материнский – дочерний.

Цепочка: $A_1 \xrightarrow{\lambda_1} A_2 \xrightarrow{\lambda_2} \bar{A}$, $T_1 > T_2$ – подвижное радиоактивное равновесие, изменение активностей радионуклидов во времени:
 а – обычный масштаб; б – логарифмический масштаб; 1 – распад материнского нуклида; 2 – распад дочернего нуклида в свободном состоянии (без материнского нуклида); 3 – распад дочернего нуклида при его образовании из материнского; 4 – суммарная кривая распада изотопов

го изотопа, построенной в логарифмическом масштабе, соответствует T_1 .

В точке, где активность дочернего нуклида достигает максимума, активность материнского нуклида *всегда* равна активности дочернего!

Вековым равновесием называется предельный случай радиоактивного равновесия, когда $T_1 \gg T_2$, $\lambda_1 \ll \lambda_2$ и когда в течение времени, равного многим периодам полураспада дочернего вещества, материнская активность заметно не уменьшается (рис. 1.9).

Пусть $\lambda_1 \ll \lambda_2$, тогда:

$$N_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} N_{10} (1 - e^{-\lambda_2 t}), \quad (1.43)$$

т.е. в установлении радиоактивного равновесия определяющую роль играет только период полураспада дочернего нуклида. При вековом равновесии ($t \rightarrow \infty$): $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$ или $a_1 = a_2$. Здесь время t_m бесконечно велико.

Таким образом, увеличение числа атомов дочернего изотопа в первоначально очищенном материнском препарате зависит лишь от периода полураспада дочернего вещества.

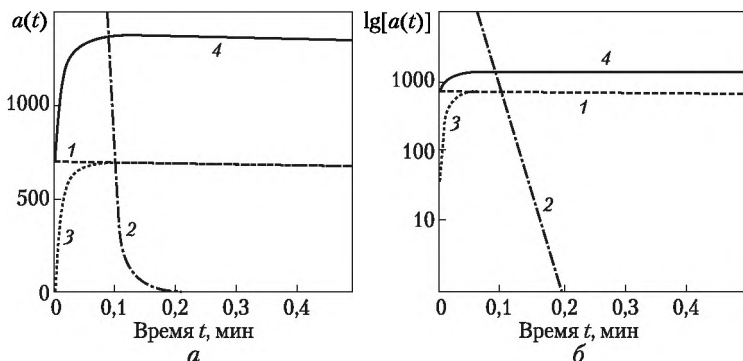


Рис. 1.9. Радиоактивный распад двух генетически связанных радионуклидов: материнский — дочерний.

Цепочка: $A_1 \xrightarrow{\lambda_1} A_2 \xrightarrow{\lambda_2} \bar{A}$, $T_1 \gg T_2$ — вековое радиоактивное равновесие, изменение во времени активностей радионуклидов: a — обычный масштаб; b — логарифмический масштаб; 1 — распад материнского нуклида; 2 — распад дочернего нуклида в свободном состоянии (без материнского нуклида); 3 — распад дочернего нуклида при его образовании из материнского; 4 — суммарная кривая распада изотопов

За время, равное периоду полураспада T_2 дочернего изотопа, накапливается половина равновесного количества его атомов. Состояние векового равновесия практически достигается при $t > 10T_2$, в этом случае N_2 отличается от равновесного не более чем на 0,1%.

В случае радиоактивного равновесия имеем:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.44)$$

Здесь скорость образования дочерних атомов равна скорости их распада. Так как в данном случае $a_1 = a_{10}$, суммарная активность a определяется:

$$a = a_1 + a_2 = a_{10} + a_{10}(1 - e^{-\lambda t}). \quad (1.45)$$

Это соотношение имеет большое значение для радиоактивных рядов, в которых материнский нуклид является долгоживущим нуклидом.

Количество атомов дочернего изотопа при вековом равновесии составит

$$(N_2)_{\text{равн}} = \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2}. \quad (1.46)$$

Если отделить равновесное количество атомов дочернего изотопа от материнского вещества, то уменьшение числа атомов дочернего вещества будет подчиняться основному закону распада:

$$(N_2)_{\text{равн}} = \frac{\lambda_1 N_1}{\lambda_2} e^{-\lambda_2 t}. \quad (1.47)$$

Если в ряду генетически связанных радионуклидов устанавливается вековое равновесие, то справедливо следующее соотношение:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \dots = \lambda_i N_i, \text{ т.е. } a_1 = a_2 = \dots = a_i. \quad (1.48)$$

Пример. Из эмитирующего препарата, содержащего 0,1 г ^{226}Ra , после установления равновесия выделен ^{222}Rn . Объем радона при нормальных условиях составил $6,5 \cdot 10^{-8}$ л. $T_{222\text{Rn}} = 3,824$ дня. Определить период полураспада ^{226}Ra .

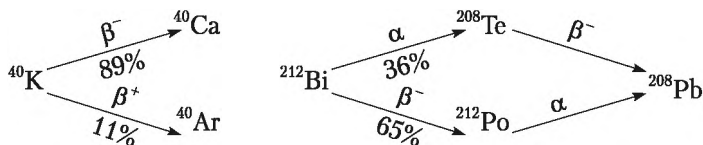
Находим:

$$T_{1/2} = \frac{3,824 \cdot 0,1 \cdot 22,4}{365 \cdot 226 \cdot 6,5 \cdot 10^{-8}} = 1598 \text{ лет.}$$

Разновидностью общей схемы радиоактивного распада является разветвленный (двойной) распад. Ветвление озна-

чает, что при распаде радионуклида образуется не один дочерний нуклид, а два (иногда и несколько) нуклида.

Например:



Наиболее часто встречается случай двойного распада:



где λ_B и λ_C — вероятности того, что нуклид A перейдет в нуклид B или C .

Если число атомов вещества A в данный момент — N_A , то скорость его распада:

$$\frac{dN_A}{dt} = -(\lambda_B + \lambda_C)N_A = -\lambda_A N_A. \quad (1.50)$$

Для скоростей образования B и C имеем соответственно:

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_B N_A \quad \text{и} \quad \frac{dN_C}{dt} = \lambda_C N_A. \quad (1.51)$$

При рассмотрении общего процесса распада следует учитывать обе константы λ_B и λ_C ; при этом изотоп B образуется со скоростью $\lambda_B N_A$, однако вещество A распадается со скоростью $(\lambda_B + \lambda_C)N_A$. Заметим, что изотоп A может иметь только один период полураспада, определяемый равенством:

$$T_{1/2} = 0,693/(\lambda_B + \lambda_C).$$

Подобно частным (парциальным) постоянным распада λ_B и λ_C можно также ввести частные (парциальные) периоды полураспада T_B и T_C для превращения A в B или C соответственно. Тогда

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_i = \sum_1^i \lambda_i. \quad (1.52)$$

Для парциальных периодов полураспада имеем:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_3} + \dots + \frac{1}{T_i} = \sum_1^i \frac{1}{T_i}. \quad (1.53)$$

Доля распадов, происшедших по i -й моде, задается уравнением

$$f_i \equiv \frac{\lambda_i}{\sum \lambda_i} = \frac{\lambda_i}{\lambda}. \quad (1.54)$$

Все встречающиеся в природе элементы с атомными номерами $Z > 83$ (висмут) радиоактивны. Они являются звеньями цепей последовательных радиоактивных превращений. Элементы, входящие в одну цепь, образуют радиоактивное семейство, или радиоактивный ряд. Известны четыре природных радиоактивных семейства. Так как при α -распаде масса атома изменяется на четыре единицы, а при β -распаде изменение массы пренебрежимо мало, то массовые числа элементов, образующих радиоактивный ряд, различаются на величины, кратные четырем. Поэтому возможно существование радиоактивных рядов четырех типов. Атомные веса членов этих рядов выражаются числами: $4n$, $4n + 1$, $4n + 2$, $4n + 3$.

Массовые числа элементов, входящих в семейство уран-238 ($T_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ л), определяются общей формулой $4n + 2$, где n — целое число. Торий-232 ($T_{1/2} = 1,405 \cdot 10^{10}$ л) — родоначальник ($4n$)-семейства, или семейства тория, конечным стабильным продуктом которого является свинец с массовым числом 208. Семейство актиния (актиноурана), или ($4n + 3$)-семейство, имеет родоначальником актиноуран AcU (^{235}U , $T_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$ л), и конечным стабильным продуктом является ^{207}Pb . Нептуний-237 ($T_{1/2} = 2,2 \cdot 10^6$ л) — родоначальник семейства $4n + 1$ (в настоящее время «вымершего»).

Семейства искусственных трансплутониевых радионуклидов, в отличие от природных, имеют главные и побочные ветви с разными родоначальниками, но начиная с некоторого общего члена, сливаются и повторяют природные ряды. Техногенные изотопы актинидов являются «предками» существующих в природе семейств. Например, ^{248}Cm ($T_{1/2} = 3,3 \cdot 10^5$ л) относится к предшественникам ториевого семейства. ^{245}Cm ($T_{1/2} = 8,5 \cdot 10^3$ л) — предшественник нептуниевого семейства, ^{246}Cm ($T_{1/2} = 4,73 \cdot 10^3$ л) и ^{250}Cf ($T_{1/2} = 6,9 \cdot 10^3$ л) — предшественники уранового семейства, а ^{247}Cm ($T_{1/2} = 1,56 \cdot 10^7$ л) — предшественник ряда актиноурана.

1.4. Ионизирующие излучения

Рассмотрим теперь основные свойства ионизирующих излучений и обсудим процессы их взаимодействия с веществом.

Начнем с определения некоторых понятий.

Альфа-излучение — корпускулярное излучение, состоящее из α -частиц (ядер ${}^4\text{He}$), испускаемых при радиоактивном распаде ядер или при ядерных реакциях, превращениях.

Аннигиляционное излучение — фотонное излучение, возникающее в результате аннигиляции частицы и античастицы (например, при взаимодействии β -электрона и β^+ -позитрона).

Бета-излучение — корпускулярное излучение с непрерывным энергетическим спектром, состоящее из отрицательно заряженных электронов (β^- -частицы) или положительно заряженных позитронов (β^+ -частицы) и возникающее при радиоактивном β -распаде ядер или нестабильных элементарных частиц. Характеризуется граничной (максимальной) энергией электронов (протонов).

Гамма-излучение — фотонное излучение, возникающее при ядерных превращениях или аннигиляции частиц (диапазон энергий от десятков кэВ до нескольких МэВ).

Ионизирующее излучение (радиация) — вид излучения, который изменяет физическое состояние атомов или атомных ядер, превращая их в электрически заряженные ионы или продукты ядерных реакций (видимый свет и ультрафиолетовое излучение не относят к ионизирующим излучениям).

Нейтронное излучение — поток нейтронов, которые преобразуют свою энергию в упругих и неупругих взаимодействиях с ядрами атомов.

Протонное излучение — пучок протонов на выходе из ионного ускорителя.

Рентгеновское излучение — фотонное излучение, состоящее из тормозного и (или) характеристического излучения.

Занимает спектральную область между γ - и ультрафиолетовым излучением в пределах длин волн $1 \cdot 10^{-3}$ —100 нм ($1 \cdot 10^{-12}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ см). Энергетический диапазон 100 эВ — 0,1 МэВ.

Тормозное излучение — электромагнитное излучение, испускаемое заряженной частицей при ее рассеянии (торможении) в электрическом поле, характеризуется непрерывным энергетическим спектром.

Фотонное излучение — электромагнитное, косвенно ионизирующее излучение, возникающее при изменении энергетического состояния атомных ядер или при аннигиляции частиц.

Характеристическое излучение — фотонное излучение с дискретным энергетическим спектром, возникающее при изменении энергетического состояния электронов атома.

К ионизирующим излучениям относят фотоны электромагнитного излучения (γ - и рентгеновское излучение с длиной волны менее 20 нм) и корпускулярные излучения. Фотонное излучение с энергией от 50 до 500 эВ называют рентгеновским излучением, а при более высоких энергиях — γ -излучением.

Энергия электромагнитного излучения (эВ):

$$E = h\nu = mc^2, \quad (1.55)$$

где $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с = $4,135 \cdot 10^{-15}$ эВ·с; $c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость света.

К корпускулярному ионизирующему излучению относят α -излучение, электронное, протонное, нейтронное и мезонное излучения.

Электронное излучение — обычно пучок электронов на выходе из электронного ускорителя. Оно характеризуется дискретным энергетическим спектром, средней энергией излучения и дисперсией (разбросом), а также шириной пучка. Специальными мерами можно получить моноэнергетический узкий пучок высокоэнергетических электронов.

Бета-излучение сопровождает β -распад. Это — поток электронов или позитронов с непрерывным энергетическим спектром. В отличие от электронного излучения, β -излучение сопровождается потоком нейтрино (антинейтрино для электронов и нейтрино для позитронов). Позитронное излучение сопровождается еще и аннигиляционным γ -излучением (с энергией 0,51 и (или) 1,02 МэВ).

Корпускулярное и электромагнитное излучения взаимодействуют преимущественно с электронами атомов, вызывая их возбуждение и ионизацию.

Сечение взаимодействия ионизирующих частиц — *вероятность взаимодействия ионизирующих частиц с одним атомом, электроном, ядром атома или всеми атомами (электронами, ядрами), находящимися в данном объеме вещества.*

Размерность — [см²], единица измерения эффективного сечения — барн (1 барн = 10^{-24} см² = 10^{-28} м²).

Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом бывает двух типов: упругое и неупругое.

Упругое рассеяние частиц — *процесс столкновения частиц, в результате которого меняются только их импульсы, а внутреннее состояние остается неизменным.*

Неупругое рассеяние частиц — *столкновение частиц, приводящее к изменению их внутреннего состояния (ионизация,*

возбуждение), превращению в другие частицы или дополнительному возникновению новых частиц.

Количественно ионизирующее действие излучения характеризуют удельной ионизацией. Удельная ионизация, создаваемая γ -излучением, в $5 \cdot 10^4$ раз меньше удельной ионизации α -частицами и в 50 раз меньше удельной ионизации β -частицами такой же энергии.

Первыми результатами действия излучения на вещество являются ионизация и возбуждение.

Ионизация — образование положительных и отрицательных ионов и свободных электронов из электрически нейтральных атомов и молекул.

Термином «ионизация» обозначают как элементарный акт (ионизация атома, молекулы), так и совокупность множества таких актов (ионизация газа, жидкости).

Удельная ионизация — число пар разноименных носителей заряда (ионов), образуемых в веществе при прохождении заряженной частицы на единице длины пути.

Возбуждение атома и молекулы — квантовый переход атома или молекулы с более низкого (например, основного) уровня энергии на более высокий при поглощении ими фотонов или при столкновениях с электронами и другими частицами.

При попадании излучения на вещество часть излучения отражается от вещества (альбедо), а часть поглощается (рассеивается) в самом веществе.

Взаимодействие ускоренных до высоких энергий положительно заряженных частиц (протонов, дейтронов, α -частиц) с веществом зависит от их типа, заряда, массы и энергии. Здесь доминирует взаимодействие с электронами атомов. Энергия налетающей частицы теряется в каждом соударении. Обычно частица в одном соударении с электроном теряет $1/500$ от своей первоначальной энергии. Каждое из этих столкновений приводит к образованию пары ионов. Удельная потеря энергии заряженной частицы не зависит от массы этой частицы, а зависит от концентрации электронов в среде и квадратично зависит от заряда частицы, причем является функцией ее скорости.

Удельные ионизационные потери энергии — отношение энергии заряженной частицы, теряемой на ионизацию среды при прохождении некоторого расстояния, к длине этого отрезка пути. Эти потери возрастают с уменьшением энергии частицы (α -частицы или протона) и особенно резко перед ее остановкой в веществе (пик Брега, рис. 1.10).

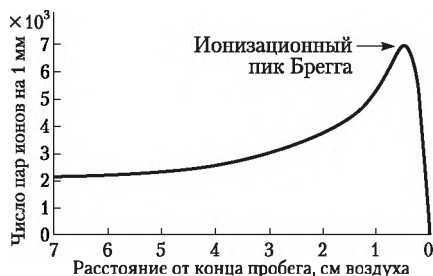


Рис. 1.10. Удельная ионизация α -частиц ^{214}Po в воздухе (кривая Брега) (ионизационный пик — 7,69 МэВ)

По сравнению с α -излучением ионизирующее действие ускоренных электронов и β^- -частиц на единицу длины пройденного пути в веществе (удельная ионизация) меньше, а их проникающая способность больше.

Удельные потери энергии электронов с кинетической энергией E складываются из суммы ионизационных и радиационных потерь.

Высокоэнергетические электроны в основном теряют свою энергию в результате соударения с электронами атома. Небольшая часть налетающих электронов замещают собой электроны атома, что сопровождается выделением теплоты (инфракрасного излучения). Большая часть начальных электронов выбивает электроны из атома, в результате чего атом ионизируется и генерируются δ -лучи (электроны с еще достаточно большими энергиями, чтобы осуществлять ионизацию других атомов среды). Радиационные потери приводят к генерации характеристического и тормозного рентгеновского излучения.

Скорость, с которой электрон передает энергию материалу, определяется линейной передачей энергии (ЛПЭ) и выражается в терминах количества энергии, переданного веществу на единице пути. В конкретном материале ЛПЭ обратно пропорционально связана со скоростью электрона. По мере того как электрон теряет энергию, его скорость уменьшается, а значение ЛЭП увеличивается.

Линейная передача энергии (ЛПЭ) — характеристика качества ионизирующего излучения; величина ионизационных потерь энергии на единице пути в веществе.

ЛПЭ определяется как отношение полной энергии dE , переданной веществу частицей вследствие столкновений на пути dL , к длине этого пути: $L = dE/dL$. Измеряют в эВ/нм. Зна-

чения ЛПЭ варьируются от 0,2 для высокоэнергетических фотонов до 10^4 эВ/нм для осколков деления ядер урана.

Ослабление β -излучения с непрерывным энергетическим спектром описывается законом, представляющим собой суперпозицию, возникающую при сложении множества линейных кривых ослабления, соответствующих моноэнергетическим электронам со всевозможными энергиями от нулевой до максимальной энергии E_{\max} данного спектра β -излучения. Однако начальный участок кривой поглощения (при толщинах менее $0,3R_{\max}$) довольно хорошо описывается экспоненциальной зависимостью:

$$J = J_0 e^{-\mu d}, \quad (1.56)$$

где J и J_0 — интенсивности в присутствии поглотителя с толщиной d и в отсутствие его; μ — линейный коэффициент ослабления излучения.

Помимо линейного, часто используется массовый коэффициент ослабления излучения $\mu_m = \mu/\rho$ (см²/г).

При взаимодействии γ -излучения с веществом возможны следующие процессы: рэлеевское (упругое) рассеяние, комптоновское рассеяние, фотоэффект, образование электрон-позитронных пар и фотоядерные реакции.

Рэлеевское рассеяние (γ, γ) — *когерентное рассеяние электромагнитного излучения без изменения длины волны (называемое также упругим рассеянием) на частицах, неоднородностях или других объектах, когда частота рассеиваемого излучения существенно меньше собственной частоты рассеивающего объекта или системы.*

Комптоновское рассеяние (γ, γ', e^-) — *упругое рассеяние фотона на свободном электроне.*

Энергия связи внешних электронов настолько меньше энергии γ -квантов, что ею можно пренебречь и считать электроны свободными. Рассеяние фотона на покоящемся электроне сопровождается уменьшением энергии фотона и передачей ее электрону. При рассеянии на электроне γ -квант передает электрону часть своей энергии и изменяет направление движения. Рассеяние низкочастотных фотонов на ультрарелятивистских электронах приводит к увеличению энергии фотонов — обратный комптон-эффект.

Фотоэффект — *поглощение γ -квантов электроном, при котором вся энергия γ -кванта передается электрону.*

Такой процесс для свободного электрона невозможен из-за нарушения закона сохранения импульса. Фотоэффект

происходит на связанных атомных электронах, причем вероятность процесса тем выше, чем сильнее связан электрон. Наибольшую вероятность имеет фотоэффект на самой внутренней *K*-оболочке.

Рождение пар (γ , e^+ , e^-) — обратный аннигиляции процесс, в котором возникают пары частица — античастица (например, электрон и позитрон).

При высокой энергии ($> 1,02$ МэВ) γ -квант в веществе может образовать электрон-позитронную пару, передав ей всю свою энергию. Образование пары происходит в поле ядра.

Фотоядерные реакции — ядерные реакции, происходящие при поглощении γ -квантов ядрами атомов: (γ , n), (γ , p), (γ , α) и др.

Вероятность рэлеевского (упругого) рассеяния мала и резко уменьшается с увеличением энергии излучения. Вероятность потери энергии в процессе фотоэффекта и комптоновского рассеяния снижается с ростом энергии γ -излучения, а вероятность образования электрон-позитронных пар растёт, начиная с энергии 1,02 МэВ. Вероятность потери энергии γ -квантов с ростом параметра Z пропорциональна Z — для комптоновского рассеяния, Z^2 — для процессов образования электрон-позитронных пар и Z^4 — для процессов фотоэффекта. С ростом параметра Z и энергии γ -излучения вероятность процессов увеличивается в ряду: фотоэффект — комптоновское рассеяние — возникновение электрон-позитронных пар.

Поглощение параллельного пучка фотонов при его прохождении через тонкую пластину толщиной x подчиняется уравнению (дифференциальная форма закона поглощения):

$$\frac{dJ}{dx} = -\mu J. \quad (1.57)$$

В интегральной форме закон поглощения γ -квантов имеет вид:

$$J(x) = J_0 e^{-\mu x}, \quad (1.58)$$

где μ — полный линейный коэффициент ослабления излучения (он имеет размерность см^{-1} и численно равен доле моноэнергетических γ -квантов, выбывающих из параллельного пучка на единице пути излучения в веществе); x — толщина экрана.

Линейный коэффициент ослабления — полное макроскопическое сечение взаимодействия косвенно ионизирующих частиц:

$$\mu = n\sigma = \sigma\rho\frac{N_A}{A}, \quad (1.59)$$

где n — концентрация атомов поглотителя в единице объема; σ — полное эффективное сечение ослабления излучения; A — атомный вес вещества-поглотителя; ρ — его плотность; N_A — число Авогадро. Размерность $[\text{см}^{-1}]$.

Линейный коэффициент ослабления μ зависит от максимальной энергии излучения E_{\max} и свойств вещества-поглотителя (в первую очередь от числа электронов в единице объема вещества-поглотителя):

$$\mu = KN_A\rho Z/A, \quad (1.60)$$

где K — коэффициент пропорциональности; Z — средний заряд ядер атомов среды.

Нейтроны, не имеющие электрического заряда, при движении в веществе не взаимодействуют с электронными оболочками атомов. Проходя через вещество, они непосредственно не ионизируют ни атомы, ни молекулы. При столкновениях нейтронов с атомными ядрами может происходить упругое или неупругое рассеяние.

Явления, происходящие при взаимодействии нейтронов с ядрами, зависят от кинетической энергии нейтронов. В зависимости от энергии нейтронов их подразделяют на следующие группы:

- *ультрахолодные нейтроны* — нейтроны с энергией менее $1 \cdot 10^{-7}$ эВ;

- *холодные нейтроны* — нейтроны с энергией меньше $5 \cdot 10^{-3}$ эВ;

- *тепловые нейтроны* — нейтроны, находящиеся в термодинамическом равновесии с рассеивающими атомами окружающей среды. Их скорости характеризуются энергией $E_0 = kT$, соответствующей максимуму максвелловского распределения, где T — абсолютная температура среды, сквозь которую диффундируют нейтроны; k — постоянная Больцмана;

- *надтепловые нейтроны* — нейтроны с энергией от 0,1 эВ до 0,5 кэВ. При прохождении надтепловых нейтронов через среду сечение взаимодействия в основном подчиняется закону $1/v$, где v — скорость нейтрона. При определенных значениях энергии нейтронов возникают реакции радиационного захвата — (n, γ) -реакции;

- *нейтроны промежуточных энергий* — нейтроны с энергией от 0,5 кэВ до 0,2 МэВ. Для нейтронов этих энергий наи-

более типичным процессом взаимодействия с веществом является упругое рассеяние;

- *быстрые нейтроны* — нейтроны с энергией от 0,2 до 20 МэВ. Характеризуются как упругим, так и неупругим рассеянием и возникновением пороговых ядерных реакций;

- *сверхбыстрые (релятивистские) нейтроны* — нейтроны, обладающие энергией свыше 20 МэВ. Они отличаются ядерными реакциями с вылетом большого числа частиц. При энергии нейтронов выше 300 МэВ имеют место «реакции скалывания», в результате которых бомбардируемое ядро испускает несколько осколков.

Вероятность прохождения той или иной реакции определяется микроскопическим сечением реакции $\sigma(n, \alpha)$, $\sigma(n, p)$, $\sigma(n, \gamma)$, $\sigma(n, 2n)$ и т.д.

Макроскопическое сечение данного вещества для данной реакции:

$$\Sigma = \sigma N, \quad (1.61)$$

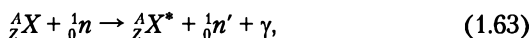
где N — число ядер в 1 см^3 поглощающего вещества.

Так как $N = N_0 \rho / A$, где N_0 — число Авогадро, то

$$\Sigma = \sigma N_0 \rho / A. \quad (1.62)$$

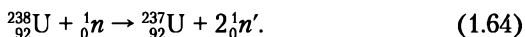
Для быстрых нейтронов наиболее важным результатом взаимодействия являются упругие (n, n) и неупругие (n, n') столкновения с атомными ядрами. Для медленных нейтронов наблюдаются максимумы в сечении взаимодействия при определенных значениях энергий нейтронов E_n , характерных для данного вещества.

Неупругое рассеяние быстрых нейтронов (n, n') осуществляется по схеме:



где ${}_0^1n'$ — вылетающий из ядра нейтрон (вторичный нейтрон), имеющий энергию, меньшую, чем первичный ${}_0^1n$; ${}_Z^AX^*$ — возбужденное ядро, переход которого в основное состояние сопровождается испусканием γ -кванта.

Рассеяние $(n, 2n')$ происходит на тяжелых ядрах при энергии нейтронов порядка нескольких МэВ. Примером этого взаимодействия может быть рассеяние нейтронов ядром урана:



Ослабление узкого коллимированного пучка нейтронов тонким слоем вещества происходит по экспоненциальному закону:

$$I(x) = I_0 \exp(-N\sigma x), \quad (1.65)$$

где I_0 и $I(x)$ — значения плотности потока нейтронов до и после прохождения слоя вещества x ; N — число ядер в единице объема вещества; σ — полное сечение взаимодействия нейтронов с веществом.

Величина $\Sigma = N\sigma$ имеет размерность обратной длины (см^{-1}) и называется «линейный коэффициент ослабления потока нейтронов в веществе».

Величина $\lambda_a = 1/\Sigma$ имеет размерность длины и называется «длина свободного пробега нейтрона в веществе».

1.5. Ядерные реакции

Ядерные реакции — процессы, в которых атомные ядра претерпевают превращения в результате их взаимодействия с элементарными частицами, γ -квантами или атомными ядрами.

В общем виде ядерное взаимодействие можно записать в виде:

$$a_1 + a_2 \rightarrow b_1 + b_2 + \dots, \quad (1.66)$$

где a_1 и a_2 — частицы, вступающие в реакцию; b_1, b_2, \dots — частицы, образующиеся в результате реакции (продукты реакции).

Наиболее распространенным видом реакции является взаимодействие легкой частицы a с ядром A , в результате которого образуются легкая частица b и ядро B :

$$a + A \rightarrow b + B \quad (1.67)$$

или короче:

$$A(a, b)B. \quad (1.68)$$

В качестве a и b могут быть взяты: нейтрон (n); протон (p); α -частица; дейтрон (d) и γ -квант.

По механизму взаимодействия ядерные реакции делятся:

- на реакции с образованием составного ядра; это двухстадийный процесс, протекающий при не очень большой кинетической энергии сталкивающихся частиц (примерно до 10 МэВ);
- прямые ядерные реакции, проходящие за ядерное время, необходимое для того, чтобы частица пересекла ядро. Та-

кой механизм проявляется при очень больших энергиях бомбардирующих частиц.

В ядерных реакциях, идущих при относительно небольших энергиях налетающих частиц (< 100 МэВ), выполняется ряд законов сохранения: закон сохранения электрического заряда, закон сохранения числа нуклонов, закон сохранения энергии, закон сохранения импульса и закон сохранения момента количества движения.

Эти пять законов сохранения выполняются во всех типах реакций, идущих под действием ядерных электромагнитных и слабых взаимодействий. В реакциях, идущих в результате ядерных и электромагнитных взаимодействий, выполняется также закон сохранения пространственной четности. В реакциях, идущих в результате ядерных взаимодействий, выполняется закон сохранения изотопического спина и его проекции. Эти законы накладывают ограничения на возможность осуществления ядерной реакции. Даже энергетически выгодный процесс оказывается невозможным, если сопровождается нарушением какого-либо из этих законов.

Ядерная реакция характеризуется тепловым эффектом, который представляет собой разность масс покоя, вступающих в ядерную реакцию и образующихся в результате реакции ядер, выраженную в энергетических единицах, т.е. энергетический эффект ядерной реакции определяется разницей дефектов масс конечных и исходных ядер. Если тепловой эффект положителен, $Q > 0$, то ядерная реакция идет с выделением энергии (экзотермическая реакция). Если тепловой эффект отрицателен, $Q < 0$ (эндотермическая реакция), то для осуществления ядерной реакции энергия относительного движения вступающих в реакцию ядер должна быть не меньше теплового эффекта.

На основании эквивалентности энергии и массы можно вычислить энергию, выделяющуюся или затраченную при протекании ядерной реакции, если точно знать массу всех ядер и частиц, участвующих в реакции.

Рассмотрим энергетику реакции (1.67). Если E_a , E_A , E_b и E_B — полные энергии двух частиц до реакции и после реакции, то на основании закона сохранения энергии:

$$E_a + E_A = E_b + E_B. \quad (1.69)$$

Энергия реакции:

$$Q = (E_b + E_B) - (E_a + E_A), \quad (1.70)$$

или в мегаэлектронвольтах:

$$Q = (M_a + M_A - M_b - M_B) \cdot 931,5 \text{ МэВ.} \quad (1.71)$$

Энергия реакции — *кинетическая энергия, выделяющаяся или поглощающаяся в процессе ядерной реакции*. Она равна разности энергий покоя частиц в начальном и конечном состояниях.

Кинетическая энергия, выделяющаяся при ядерной реакции, распределяется между продуктами b и B обратно пропорционально их массе.

Минимальное значение кинетической энергии налетающей частицы, при которой возможна эндонергетическая реакция, называется *пороговой*.

Порог реакции — *минимальная кинетическая энергия налетающей частицы в лабораторной системе координат, при которой возможна ядерная реакция*.

Порог реакции не совпадает с энергией реакции: порог ядерной реакции $E_{\text{пор}}$ всегда больше энергии реакции Q на величину энергии, связанной с движением центра инерции в лабораторной системе координат.

Необходимым, но недостаточным условием протекания ядерной реакции является:

$$Q + E_{\text{пор}} > 0.$$

Пример 1. Найдем тепловой эффект и энергетический порог реакции ${}^3\text{H}(p, n){}^4\text{He}$, если сумма масс исходных ядер равна 4,025149, а продуктов — 4,025968. Тепловой эффект этой ядерной реакции отрицателен: $Q = -0,763$ МэВ, а $E_{\text{пор}} = 1,02$ МэВ.

Пример 2. Найдем энергетический порог реакции ${}^{14}\text{N}(\alpha, p){}^{17}\text{O}$.

$$\begin{aligned} Q &= [m_\alpha + m_{\text{N}} - (m_p + m_{\text{O}})]c^2 = \\ &= 2,425 + 2,863 - 7,289 - (-0,809) = -1,19 \text{ МэВ.} \\ E_\alpha &= -(-1,19)(4 + 14)/14 = 1,53 \text{ МэВ.} \end{aligned}$$

Вероятность ядерной реакции характеризуют эффективным поперечным сечением или просто сечением, σ .

$$\sigma = n/n_0 N, \quad (1.72)$$

где n — число ядерных реакций в единицу времени; n_0 — поток бомбардирующих ядерных частиц в единицу времени; N — число ядер на 1 см^2 мишени.

Ядерное эффективное сечение — *величина, характеризующая вероятность взаимодействия частицы с ядром*. Единица измерения эффективного сечения — барн ($1 \text{ барн} = 10^{-28} \text{ м}^2$).

С помощью известных эффективных сечений вычисляют скорости ядерных реакций или количества прореагировавших частиц.

Сечение активации — вероятность образования радиоактивных изотопов при взаимодействии ядерных частиц с атомными ядрами.

Сечение захвата — вероятность присоединения ядерных частиц к атомному ядру.

Если ядро-мишень покоится, то вероятность взаимодействия в единицу времени равна произведению сечения (выраженного в единицах площади) на поток падающих частиц (выраженный в количестве частиц, пересекающих за единицу времени единичную площадку). Большинство сечений ядерных реакций имеют значения от $1 \cdot 10^{-3}$ до 10 барн, т.е. порядка геометрических сечений ядер, однако есть реакции, сечения которых много больше геометрических сечений ядра (приблизительно равны 10^6 барн), и реакции, имеющие сечение много меньше геометрических сечений.

В случае тонкой мишени (ядра мишени не перекрывают друг друга), на которую падает перпендикулярно поверхности монохроматический пучок нейтронов, коэффициент σ , характеризующий вероятность взаимодействия с ядром (эффективное ядерное сечение), имеет вид:

$$\sigma = \frac{R}{nvN} = \frac{R}{\Phi N} \quad (1.73)$$

где n — плотность нейтронов в пучке; v — скорость нейтронов; R — полное число взаимодействий в единицу времени в единице объема мишени, содержащей в 1 см^2 N ядер; $\Phi = nv$ — плотность потока нейтронов.

Сечения процессов, не приводящих к изменению структуры ядра, объединяют в сечение рассеяния σ_s , включающее: σ_p — сечение потенциального рассеяния; σ_r — сечение резонансного рассеяния; σ_{in} — сечение неупругого рассеяния.

Тогда

$$\sigma_s = \sigma_p + \sigma_r + \sigma_{in} \quad (1.74)$$

Сечение образования составного ядра обозначают σ_{comp} . Сечения различных каналов распада составного ядра, не связанные с появлением нейтронов, объединяют в *сечение поглощения* σ_a . Сечения для наиболее характерных каналов распада составного ядра: σ_c — сечение радиационного захвата (n, γ); σ_f — сечение деления (n, f); σ_{2n} — сечение реакции ($n, 2n$);

σ_α — сечение реакции (n, α). Для рассмотрения всех процессов взаимодействия нейтрона с ядром используют *полное сечение* σ_p , которое можно представить в виде: $\sigma_t = \sigma_p + \sigma_{\text{comp}}$.

Для подавляющего большинства ядер в интервале энергий $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^7$ эВ:

$$\sigma_t = \sigma_s + \sigma_a.$$

Для незаряженной и заряженной частиц зависимости сечения от энергии налетающей частицы коренным образом различаются. Так как нейтрон не имеет заряда, он может приблизиться к ядру на любое расстояние, не испытывая при этом отталкивания. Экзотермические ядерные реакции, т.е. реакции, для которых $Q > 0$, могут поэтому протекать под действием нейтронов с относительно низкой энергией. Поскольку с уменьшением скорости нейтронов вероятность нахождения их вблизи ядра возрастает, сечение реакций захвата нейтронов σ будет обратно пропорционально скорости нейтронов:

$$\sigma \approx \frac{1}{v} \approx \frac{1}{\sqrt{E}}. \quad (1.75)$$

Такое поведение сечения в инициированных нейтронами реакциях называется $1/v$ законом (рис. 1.11, кривая 1).

Совсем по-другому выглядит энергетическая зависимость сечения ядерной реакции при использовании заряженных частиц (рис. 1.12, кривая 2): с ростом энергии заряженной частицы сечение возрастает и стремится к постоянному пределу.

Так как при взаимодействии нейтронов с ядрами проявляются волновые свойства частиц, эффективные сечения имеют резонансный характер зависимости от энергии: на некоторых интервалах энергий сечение сначала резко возраста-

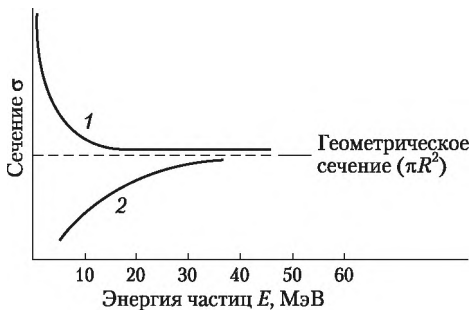


Рис. 1.11. Зависимость сечения ядерной реакции от энергии бомбардирующих частиц:

1 — незаряженные частицы (нейтроны); 2 — заряженные частицы (протоны)

ет, достигает максимального значения при *резонансной энергии*, а затем резко падает.

В случае низкоэнергетических нейтронов закон $1/v$ выполняется для большинства ядер. Отклонения от него наблюдаются в области энергий 1–100 эВ, где на кривой $\sigma(v)$ имеются максимумы (резонансные пики).

Резонансные ядерные процессы — процессы, для которых характерна резкая немонотонная зависимость эффективного сечения от энергий бомбардирующих частиц.

Полная ширина резонанса Γ определяется на половине высоты резонанса (рис. 1.12) и связана с шириной возбужденного уровня и средним временем жизни уровня соотношением неопределенностей $\Gamma\tau = \hbar$.

Кинетика ядерной реакции $A(x, y)B$ описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma\Phi_x N_A, \quad (1.76)$$

где N_A и N_B — число атомов A и B в единице объема; σ — сечение реакции превращения нуклида A в нуклид B ; Φ_x — плотность потока частиц, част/(см²·с).

При прохождении тонкого слоя атомов толщиной Δx плотность потока частиц уменьшается по закону:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \exp(-\sigma N_A \Delta x). \quad (1.77)$$

Для толстой пластины толщиной Δx число ядер N , образовавшихся при облучении в течении времени t :

$$N = \Phi[1 - \exp(-N_A \sigma \Delta x)]t. \quad (1.78)$$

Для тонкой пластины

$$N = \Phi N_A \sigma \Delta x t. \quad (1.79)$$

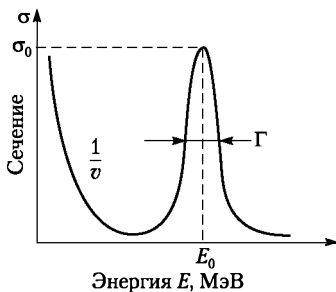


Рис. 1.12. Зависимость сечения ядерной реакции от энергии нейтронов

Если в результате ядерной реакции $C(x, y)D$ образуется радиоактивный нуклид, то необходимо учитывать его распад за время облучения:

$$\frac{dN_D}{dt} = \sigma\Phi N_C - \lambda N_D. \quad (1.80)$$

Зависимость от времени количества ядер, образовавшихся в результате ядерной реакции:

$$N_D(t) = \frac{\sigma\Phi N_C}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}), \quad (1.81)$$

где σ — сечение активации; Φ — нейтронный поток, т.е. число нейтронов, проходящих за 1 с через 1 см мишени; N_C — число атомов активируемого изотопа в мишени; λ — постоянная распада образующегося изотопа; t — время облучения.

Активность вещества, облученного в течение времени t , спустя время t^* после окончания облучения выражается формулой

$$A(t, t^*) = \sigma\Phi N_C (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t^*}. \quad (1.82)$$

Таким образом, при малых временах активность мишени линейно возрастает во времени, а затем стремится к стационарному состоянию. Облучать при временах больших, чем три периода полураспада, обычно не имеет смысла.

Выход ядерной реакции Y равен доле частиц, вступающих в реакцию с ядрами мишени. Для тонкой мишени

$$Y_i = \sigma_i N_j. \quad (1.83)$$

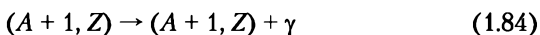
Так как выход реакции пропорционален эффективному сечению, эта величина также имеет резонансный характер. Обычно выход в ядерных реакциях невелик и составляет $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$.

Реакции под действием нейтронов наиболее вероятны в области их низких энергий. В случае медленных нейтронов основным процессом для большинства ядер является *радиационный захват* нейтрона (n, γ). Сечение процесса имеет резонансный характер. С увеличением энергии нейтрона вероятность его радиационного захвата падает, а сечение упругого рассеяния увеличивается. В реакциях последовательного радиационного захвата нейтронов тяжелыми элементами образуются *трансурановые элементы*. При увеличении энергии нейтрона становятся возможными процессы неупругого рассеяния нейтронов с возбуждением низколежащих состояний

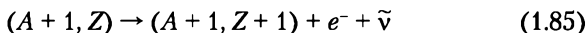
ядра-мишени малой энергии, а также реакции деления ядер (n, f) и реакции с вылетом заряженных частиц (n, p) и (n, α). Дальнейшее увеличение энергии нейтрона приводит к реакции типа ($n, 2n$), (n, np).

Радиационный захват нейтронов — ядерная реакция (n, γ), в которой ядро-мишень поглощает нейтрон, а энергия возбуждения образующегося ядра излучается в виде γ -кванта. Вероятность радиационного захвата зависит от свойств ядра-мишени и от энергии нейтрона E . Она, как правило, уменьшается с ростом E (исключения составляют резонансные реакции). Для медленных нейтронов эффективное поперечное сечение радиационного захвата пропорционально $E^{-1/2}$.

В результате реакции (n, γ):



образуется ядро ($A + 1, Z$), обычно являющееся β^- -радиоактивным, т.е. распадающимся по схеме:



Экзотермическая реакция радиационного захвата идет на всех ядрах (за исключением ^3He и ^4He), начиная с ядра ^1H и заканчивая ядром ^{238}U . Сечение для тепловых нейтронов в зависимости от нуклида варьируется в широких пределах от 0,1 до 10^3 – 10^6 барн, а для быстрых нейтронов — от 0,1 до несколько барн.

Реакция



имеет аномально высокое сечение в области тепловых энергий нейтронов, равное $3,5 \cdot 10^6$ барн (резонанс при энергии 0,084 эВ). Огромная величина сечения поглощения тепловых нейтронов и большой выход (6,34%) ^{135}Xe относительно других осколков деления приводят к ксеноновому отравлению ядерного реактора.

Канал реакции



имеет вероятность, приблизительно равную 20%, уменьшая тем самым вероятность деления при захвате нейтрона ядром ^{235}U до 80%.

Реакция

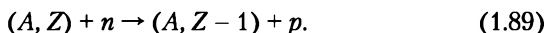


имеет сечение в тепловой области, приблизительно равное 2,8 барн, и вызывает захват большой доли нейтронов, участ-

вующих в цепной реакции деления. В то же время она определяет процесс преобразования сырьевого нуклида ^{238}U в делящийся нуклид ^{238}Pu .

Образующиеся в реакции (n, γ) ядра, как правило, оказываются β^- -активными.

Под действием нейтронов с энергией $E_n \approx 0,5\text{--}10$ МэВ часто идет реакция вида (n, p) :



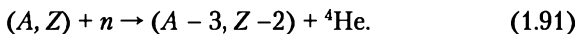
Обычно (n, p) -реакции имеют $Q > 0$ (так как $m_n > m_p$), а если $Q < 0$, то $|Q| \approx 1$ МэВ. Однако для того, чтобы образующийся протон мог преодолеть кулоновский барьер при вылете из ядра, нейтрон должен иметь достаточно большую энергию.

Реакция



применяется для регистрации нейтронов в счетчиках, наполненных ${}^3\text{He}$. Сечение для тепловых нейтронов $\sigma_{np} = 5400$ барн.

В ядерной физике используются реакции вида (n, α) :

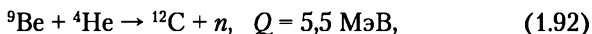


Для эффективного протекания (n, α) -реакций нужны нейтроны с энергиями от 0,5 до 10 МэВ. Однако в некоторых случаях кулоновский барьер настолько мал, что реакция с большой вероятностью идет на тепловых нейтронах.

Если в качестве налетающих частиц используются заряженные частицы, они должны иметь достаточную кинетическую энергию, для того чтобы преодолеть кулоновское отталкивание ядра и попасть в область действия ядерных сил. Если энергия частицы недостаточна для преодоления кулоновского барьера, то она будет испытывать упругое рассеяние в кулоновском поле ядра.

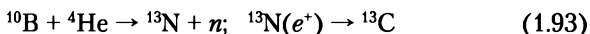
Под действием α -частиц от природных α -радиоактивных ядер можно осуществить ядерные реакции только на легких ядрах, так как тяжелые ядра имеют высокий кулоновский барьер (до 25 МэВ), величина которого значительно превышает кинетическую энергию α -частиц (не более 9 МэВ). Основными видами ядерных реакций, идущих под действием α -частиц, являются реакции типа (α, p) и (α, n) . Характер протекания ядерных реакций под действием α -частиц определяется двумя факторами: высотой кулоновского барьера и величиной энергии связи α -частицы в ядре.

Примером реакций типа (α, n) является реакция:



которая отличается большим выходом $2,5 \cdot 10^4$ при $E_\alpha = 5,44$ МэВ.

Примером (α, n) -реакции является:



Под действием протонов идут следующие ядерные реакции: (p, α) , (p, n) , (p, p) , (p, γ) и (p, d) . Реакции (p, α) обычно бывают экзотермическими. Они в основном идут на легких ядрах. Примерами являются реакции $^7\text{Li}(p, \alpha)^4\text{He}$ и $^6\text{Li}(p, \alpha)^3\text{He}$. Реакции (p, n) на стабильных ядрах всегда бывают эндотермическими и имеют порог, величина которого больше 0,8 МэВ. Примером является реакция $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$, которая имеет $Q = -1,65$ МэВ и $E_{\text{мин}} = 1,88$ МэВ. Ввиду того что при (p, n) -реакции ядро-продукт приобретает добавочный положительный электрический заряд, оно, как правило, проявляет β^+ или K -активность. Реакции (p, d) встречаются значительно реже остальных, так как дейтрон представляет собой слабосвязанное ядро, для образования которого нужна большая энергия. Реакции типа (p, d) — эндотермические. Пример: $^9\text{Be}(p, d)^8\text{Be}$.

Ядерные реакции под действием дейтронов характеризуются наиболее высоким выходом по сравнению с другими ядерными реакциями под действием заряженных частиц. Например, выход реакции $^9\text{Be}(d, n)^{10}\text{B}$ при энергии дейтрона $E_d = 16$ МэВ достигает 0,02, а для ядерных реакций с другими заряженными частицами таких энергий — порядка $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$.

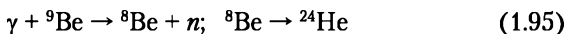
Фотоядерные реакции идут под действием γ -лучей высоких энергий.

Основной источник γ -квантов — излучение, возникающее при торможении электронов высокой энергии в мишени, имеющее непрерывный спектр. При энергиях γ -квантов, приблизительно равных 10 МэВ, энергетическая зависимость сечения их поглощения ядром характеризуется широким максимумом. При больших энергиях идут процессы выбивания нуклонов из ядра, например (γ, n) , фрагментация нуклонов в ядре и фоторождение пионов (γ, p) . В делящихся ядрах с большой вероятностью идет реакция фотоделения (γ, f) . В области энергий γ -квантов, превышающих несколько десятков МэВ, фотоделение ядер становится возможным практически для всех элементов. Фотоделение ядер в области промежуточных энергий (приблизительно равных 100 МэВ) практически всегда сопровождается вылетом достаточно большого числа нейтронов и легких ядерных фрагментов.

Фотоядерные реакции — ядерные реакции, происходящие при поглощении γ -квантов ядрами атомов (ядерный фотоэффект).

Обычно под действием γ -лучей идут реакции типа (γ, n) , (γ, p) и (γ, α) , (γ, d) , (γ, pn) и др. Для вырывания из атомного ядра протона или нейтрона (нуклонов) энергия γ -кванта E_γ должна превышать энергию связи нуклона в ядре.

Примерами являются реакции:



Основными реакциями под действием γ -лучей являются реакции типа (γ, n) и (γ, p) , причем сечение поглощения γ -лучей растет с зарядом ядра. Из-за кулоновского барьера выход реакции (γ, p) в 10^3 – 10^4 раз меньше выхода реакции (γ, n) .

Сечение фотоядерных реакций (γ, n) и (γ, p) в области энергий γ -квантов (10–20 МэВ) имеет широкий ($\Gamma = 3$ –7 МэВ) резонансный максимум (гигантский резонанс, рис. 1.13). Положение гигантского резонанса монотонно уменьшается с ростом массового числа A ядер от 20–25 МэВ в легких ядрах до 13 МэВ в тяжелых. Зависимость энергии E_m , соответствующей вершине резонанса, от A описывается формулой:

$$E_m = 34A^{-1/6}.$$

Ранее упоминалось, что некоторые изотопы тяжелых элементов способны к радиоактивному распаду по механизму самопроизвольного деления. Под действием нейтронов возможно протекание ядерной реакции вынужденного деления. Тяжелые ядра ($Z \geq 90$) делятся после слабого предварительного возбуждения атомного ядра, например, в результате облучения его нейтронами с энергией $E_n \approx 1$ МэВ, а для некото-

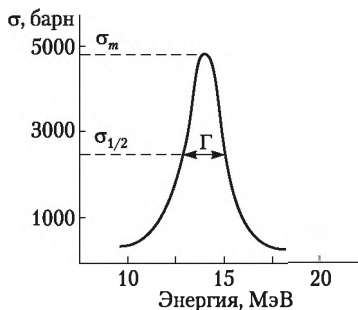


Рис. 1.13. Резонансное поведение n, γ (гигантский резонанс)

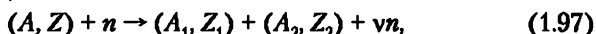
рых ядер даже тепловыми нейтронами (вынужденное деление), либо самопроизвольно. Ядра с $Z < 90$ делятся только вынужденным способом, причем энергия возбуждения, необходимая для деления, растет с уменьшением параметра деления Z^2/A .

При делении тяжелого ядра освобождается большая энергия Q , так как удельная энергия связи ε в тяжелых ядрах приблизительно на 0,8 МэВ меньше, чем для средних ядер. Так, например, для ядра ^{238}U

$$Q \approx A(\varepsilon_{\text{тяж}} - \varepsilon_{\text{ср}}) = 238 \cdot 0,8 \approx 200 \text{ МэВ.} \quad (1.96)$$

подавляющая часть энергии деления освобождается в форме кинетической энергии осколков деления $E_{\text{к}}$.

При облучении тяжелых ядер (тория, протактиния, урана, плутония и многих других) нейтронами с энергией $E_n > 1$ МэВ (а для некоторых изотопов урана и плутония даже тепловыми нейтронами) происходит реакция разделения тяжелого ядра на два осколка с массами, примерно относящимися как 2 : 3 (рис. 1.14):



где $A_1 + A_2 = A + 1$; $Z_1 + Z_2 = Z$; ν — число нейтронов, образующихся в процессе деления.

Реакция такого вида называется реакцией деления и обозначается (n, f) . Если деление вызвано протонами, то такое деление обозначается (p, f) . Вероятность вынужденного деления определяется сечением взаимодействия налетающего нейтрона с ядром.

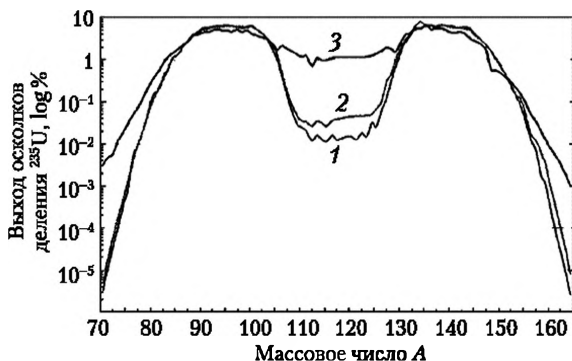


Рис. 1.14. Зависимость выхода осколков деления ^{235}U от их массового числа:

1 — тепловые нейтроны; 2 — быстрые нейтроны;
3 — нейтроны с энергией 14 МэВ (термоядерные нейтроны)

Сечение реакции деления зависит от вида ядер и энергии нейтронов. Например, высокоэнергетичные нейтроны с энергией в несколько десятков МэВ вызывают деление практически всех ядер. Нейтроны с энергией в несколько МэВ вызывают деление только тяжелых ядер $A > 210$. Нейтроны с энергией порядка 1 МэВ вызывают деление ядер урана ^{238}U , тория ^{232}Th , протактиния ^{231}Pa и плутония ^{239}Pu . Нейтроны с энергией 0,001–0,5 эВ (тепловые нейтроны) активно вступают в реакции деления с ядрами ^{235}U , ^{239}Pu , ^{233}U , ^{230}Th .

Вероятность процесса деления зависит от энергии падающего нейтрона E_n (рис. 1.15). При увеличении энергии нейтронов сечение захвата σ , а следовательно, и сечение деления σ_f уменьшается, причем величина сечения деления σ_f всегда меньше величины сечения захвата σ . Например, сечение деления ^{235}U быстрыми нейтронами равно всего 1,5 барн, тогда как в тепловой области оно приближается к 1000. Сечение

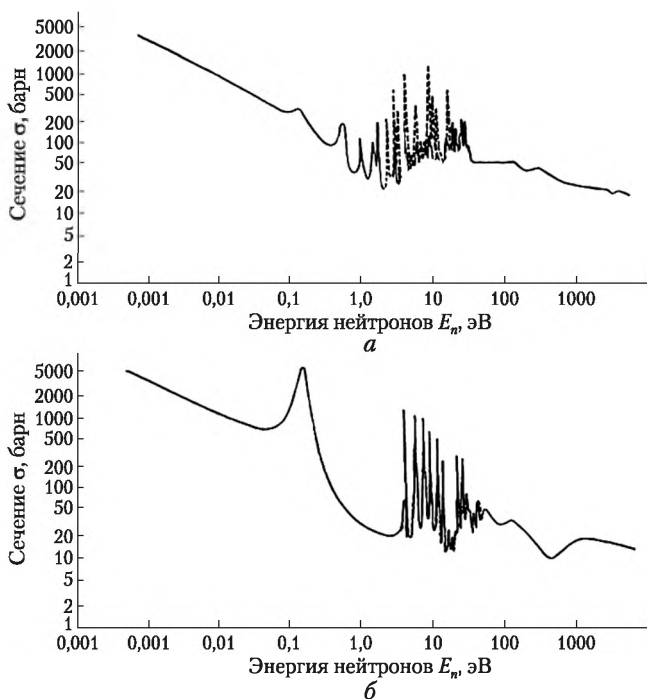


Рис. 1.15. Поперечные сечения взаимодействия нейтронов с ураном как функция энергии падающего нейтрона:

а — ^{235}U ; б — ^{239}Pu

деления ^{238}U быстрыми нейтронами в 2 раза меньше, чем для ^{235}U .

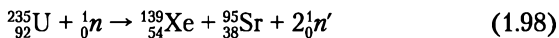
Для быстрых нейтронов с энергией $E = 2$ МэВ сечение деления урана σ_f порядка геометрического размера ядра и равно 2 барн для ^{239}Pu и 1,3 барн для ^{235}U .

С ростом Z элемента его сечение деления увеличивается. Так, сечение деления ^{235}U тепловыми нейтронами равно 580 барн. Если принять сечение деления для ^{235}U за 1, то для ^{239}Pu оно будет равно 1,28, для ^{249}Cf — 2,9, для ^{245}Cm — 3,5 и для ^{251}Cf — 6,9.

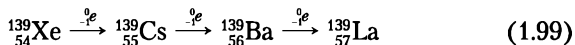
В некоторых случаях наблюдается немонотонный ход зависимости сечения деления σ_f от энергии налетающей частицы E , обусловленный резонансной зависимостью вероятности деления образующегося составного ядра от энергии его возбуждения.

В урановых ядерных реакторах энергии нейтронов варьируются от тепловых (0,025 эВ) до нескольких МэВ. Существует ряд острых пиков в полном сечении для нейтронов с энергиями от 0,2 до 3000 эВ. Эти резонансы соответствуют возбужденным изолированным уровням в составном ядре, которые могут распадаться делением.

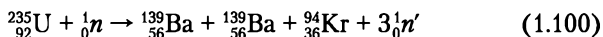
Процесс деления может происходить в несколько этапов. Например, при делении ядра урана:



осколок деления ^{139}Xe в результате трех актов испускания электронов превращается в стабильный ^{139}La :



Осколки деления могут быть разнообразными, поэтому возможна также реакция деления урана ^{235}U с образованием осколков ^{139}Ba , ^{94}Kr :



Как и при самопроизвольном делении, в вынужденном делении под действием нейтронов распределение масс осколков описывается двугорбой кривой (см. рис. 1.14). По мере увеличения энергии бомбардирующих частиц зависимость выхода продукта деления от его массы все более и более описывается кривой с одним максимумом: при высоких энергиях все ядра делятся симметрично.

Цепочки превращений, сопровождающих распад осколков деления, имеют различную длину, но среднее число электро-

нов и антинейтрино, испускающихся на один акт деления, равно шести. В процессе β -переходов осколков и продуктов деления испускаются антинейтрино и γ -кванты.

Полная энергия, выделяемая при одном акте деления, приблизительно равна 200 МэВ, распределяется следующим образом: 82% — кинетическая энергия осколков, 3% энергии уносят γ -лучи деления, 6% — β^- и γ -кванты распадающихся осколков, 9% — нейтроны деления и γ -кванты. Около 5% всей энергии деления уносится с антинейтрино.

Энергия возбуждения осколков деления примерно равна 20 МэВ, что намного больше энергии связи нейтронов в осколках, а следовательно, возможно испускание одного или двух нейтронов каждым из осколков. В результате практически мгновенно после деления составного ядра осколки деления испускают два или три нейтрона, которые называются мгновенными.

Мгновенные нейтроны — *нейтроны, испускаемые осколками деления практически мгновенно после деления составного ядра.*

Испускание нейтронов осколками деления — одна из важнейших особенностей процесса деления тяжелых ядер. Именно она позволяет создать при определенных условиях цепную реакцию деления. Количество нейтронов, испускаемых в одном акте деления, — случайная величина, распределенная по закону Гаусса около среднего значения (2—3 нейтрона на одно делящееся ядро). Мгновенные нейтроны составляют более 99% нейтронов деления.

Продукты деления имеют ядра со все еще избыточным количеством нейтронов по сравнению со стабильными ядрами в той же области массовых чисел и являются таким образом β^- -радиоактивными. β^- -распад сопровождается испусканием антинейтрино. В результате β^- -распадов могут образовываться ядра в возбужденных состояниях, которые переходят в основные состояния путем излучения γ -квантов либо, крайне редко, превращаются в другие ядра путем испускания нейтронов. Такие нейтроны называются запаздывающими.

Запаздывающие нейтроны — *нейтроны, испускаемые продуктами деления через некоторое время (от нескольких миллисекунд до нескольких минут) после реакции деления тяжелых ядер.*

Запаздывающие нейтроны составляют менее 1% испускаемых нейтронов деления, однако, несмотря на столь малый выход, играют огромную роль в ядерных реакторах. Благода-

ря большому запаздыванию такие нейтроны существенно (на два порядка и более) увеличивают время жизни нейтронов одного поколения в реакторе и тем самым создают возможность управления цепной реакцией деления.

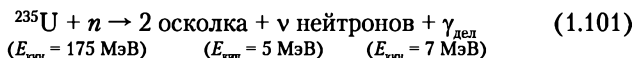
При бомбардировке урана медленными нейтронами число нейтронов на 1 акт деления $\nu = 2,5$. Для более тяжелых элементов ν увеличивается (табл. 1.1). Значительное превышение ν над 1 — чрезвычайно важный факт. Именно это обстоятельство позволяет осуществлять цепную ядерную реакцию и накапливать в ядерных реакторах энергию, выделяющуюся при делении в макроскопических масштабах.

Таблица 1.1

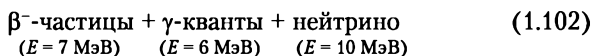
Среднее количество мгновенных нейтронов ν , образующихся в одном акте деления

Ядро	Вынужденное деление под воздействием нейтронов (n)			Спонтанное деление					
	^{233}U	^{235}U	^{239}Pu	^{238}Pu	^{240}Pu	^{242}Pu	^{242}Cm	^{244}Cm	^{252}Cf
ν	2,58	2,47	3,05	2,33	2,26	2,18	2,65	2,80	3,87

Энергетический баланс процесса деления можно представить в виде уравнения



Процессы радиоактивного распада осколков деления:



В ядерной энергетике особую роль играют делящиеся изотопы урана и плутония.

Как уже упоминалось, существуют изотопы, делящиеся нейтронами любых энергий, а есть — делящиеся только нейтронами высоких энергий.

Нуклид делимый (пороговый) — нуклид, который делится под действием нейтронов, но только в том случае, когда их энергия превышает определенный предел, или порог.

К природным делимым нуклидам относятся ^{238}U и ^{232}Th (они также называются сырьевыми или воспроизводящими нуклидами).

Нуклид делящийся (топливный) — нуклид, который способен делиться под действием нейтронов с любой кинетической энергией, в том числе равной нулю.

Существует лишь один природный делящийся нуклид. Это изотоп урана ^{235}U . ^{239}Pu и ^{233}U относятся к искусственным (воспроизводимым, топливным) делящимся нуклидам.

Пример. Почему тепловые нейтроны с кинетической энергией 0,025 эВ вызывают деление ^{235}U , но не ^{238}U (барьер деления $^{235, 238}\text{U} \approx 5,7$ МэВ). Рассчитаем энергии, выделяемые при захвате нейтрона нуклидами ^{235}U и ^{238}U . Для ^{235}U

$$E_{\text{выдел}} = (m_{235} + m_n - m_{239})c^2 = 40,913 + 8,071 - 42,440 = 6,5 \text{ МэВ.}$$

Выделяемая энергия:

$$6,5 - 5,7 = +0,8 \text{ МэВ.}$$

Для ^{238}U

$$E_{\text{выдел}} = (m_{238} + m_n - m_{239})c^2 = 47,305 + 8,071 - 50,570 = 4,8 \text{ МэВ.}$$

Выделяемая энергия:

$$4,8 - 5,7 = -0,9 \text{ МэВ.}$$

Деление ^{235}U возможно нейтронами с как угодно малыми энергиями, тогда как для деления $^{238}\text{U} + n$ нужны нейтроны с энергией более 1 МэВ.

С точки зрения практических приложений важно, что природный изотоп ^{235}U делится под действием как тепловых, так и быстрых нейтронов, а ядра ^{238}U способны к делению только при захвате нейтронов с энергией более 1 МэВ. При захвате нейтронов с меньшей энергией ядра ^{238}U превращаются сначала в ядра ^{239}U , которые далее испытывают β -распад и переходят в ^{239}Np , а затем — в ^{239}Pu . Эффективные сечения захвата тепловых нейтронов ядер ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U равны 98, 683 и 2,7 барн соответственно. Полное деление ^{235}U приводит к выделению «теплового энергетического эквивалента» $2 \cdot 10^7$ кВт·ч/кг.

При низких энергиях нейтронов сечение деления с ростом энергии нейтрона уменьшается по параболической зависимости (сечение деления обратно пропорционально скорости нейтрона: $\sigma \approx 1/v$). Нерегулярности определяются резонансным характером процесса поглощения нейтронов промежуточной энергии.

При облучении тяжелых элементов нейтронами помимо реакции деления имеет место радиационный захват:



Отношение числа радиационных захватов нейтронов к числу вызванных нейтронами делений обозначается сим-

волом α . Эта величина равна отношению микроскопических сечений захвата σ_c и деления σ_f :

$$\alpha = \sigma_c / \sigma_f. \quad (1.104)$$

Полное эффективное сечение ядер ^{238}U относительно вторичных нейтронов деления составляет 4,3 барн, причем сечение упругого рассеяния равно 1,5 барн, а сечение неупругих столкновений (исключая деление и радиационный захват) — 2,47 барн (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Характеристики делящихся изотопов

Параметр	Изотоп			
	^{235}U		^{239}Pu	
Энергия нейтрона	1 МэВ	0,025 эВ	1 МэВ	0,025 эВ
Полное сечение	6,6	695	7,3	1005
Сечение деления	1,25	581	1,8	751
Доля ядер, не участвующих в делении	0,077	0,174	0,08	0,37
Число нейтронов, испускаемых в одном акте деления	2,6	2,43	3,03	2,84
Число нейтронов на один поглощенный нейтрон	2,41	2,07	2,8	2,07
Доля запаздывающих нейтронов, %	0,64	0,65	0,21	0,22
Энергия деления, МэВ	200		207	

Основная часть освобождающейся энергии при делении изотопов уносится в виде кинетической энергии осколков деления и выделяется при их торможении. При делении получают нестабильные продукты, которые при β -распаде и испускании нескольких γ -квантов переходят в стабильное состояние.

Выделение нескольких нейтронов при делении ядер предопределило возможность цепного деления и возможность создания управляемого процесса деления.

Цепная ядерная реакция — *последовательность единичных ядерных реакций, каждая из которых вызывается частицей, появившейся как продукт реакции на предыдущем шаге последовательности.*

Примером цепной ядерной реакции является цепная реакция деления ядер тяжелых элементов, при которой основное число актов деления инициируется нейтронами, полученными при делении ядер в предыдущем поколении.

Под цепными реакциями понимают ядерные реакции, в которых вызывающие их частицы образуются как продукты этих реакций.

Цепную реакцию обеспечивают нейтроны, не имеющие кулоновского барьера и возбуждающие ядра при поглощении. Появление в среде частицы вызывает цепь следующих одна за другой реакций, которая продолжается до обрыва цепи вследствие потери частицы-носителя реакции. Основных причин потерь две: поглощение частицы без испускания вторичной частицы и уход частицы за пределы объема вещества, поддерживающего цепной процесс. Если в каждом акте реакции появляется более одной частицы, то возникает разветвленная цепная реакция. С процессом ветвления конкурируют процессы, приводящие к обрывам цепей. Если число обрывов цепей больше, чем число появляющихся новых цепей, то цепная самоподдерживающаяся реакция оказывается невозможной. Если же число образующихся новых цепей превосходит число обрывов, цепная реакция быстро распространяется по всему объему вещества при появлении хотя бы одной начальной частицы. Как и всякие разветвленные цепные реакции ядерные цепные реакции являются экзотермическими.

Развитие цепной реакции деления определяется величиной коэффициента размножения нейтронов k , который равен отношению числа нейтронов, поглощаемых делящимся веществом в данном и предыдущем звеньях цепи. Наличие самоподдерживающегося цепного процесса возможно лишь при $k \geq 1$. Системы, в которых $k = 1$ (цепная реакция протекает при постоянной мощности), называются критическими, системы с $k > 1$ (мощность реакции нарастает) — надкритическими и системы с $k < 1$ — подкритическими; k зависит от изотопного состава, размеров и формы системы, в которой осуществляется ядерная цепная реакция.

Необходимым условием для осуществления цепной реакции является наличие достаточно большого количества делящегося вещества, так как в образцах малых размеров большинство нейтронов пролетает сквозь образец, не попав ни в одно ядро. Цепная реакция ядерного взрыва возникает при достижении делящимся веществом некоторой критической массы.

Критическая масса — *минимальное количество делящегося вещества, необходимое для начала самоподдерживающейся цепной реакции деления. Коэффициент размножения нейтронов в таком количестве вещества равен единице.*

Критическую массу могут образовывать только нечетные изотопы. В природном уране цепная реакция деления не может развиваться ни при каком количестве урана, однако в таких изотопах, как ^{235}U и ^{239}Pu , цепной процесс достигается сравнительно легко. При наличии замедлителя нейтронов цепная реакция идет и в природном уране.

Величина критической массы зависит от формы образца, его размеров, коэффициента размножения нейтронов и коэффициента диффузии нейтронов. С уменьшением размеров образца процент нейтронов, вылетающих через его поверхность, увеличивается, так что при малых размерах образца цепная реакция становится невозможной даже при благоприятном соотношении между процессами поглощения и образования нейтронов. Образец с минимальной критической массой имеет форму шара.

Критическая масса тем меньше, чем меньше период полураспада деления и чем выше обогащение рабочего элемента делящимся изотопом. Величина критической массы зависит от свойств вещества (таких, как сечения деления и радиационного захвата), от плотности, количества примесей, формы изделия, а также от окружения (вид материала и толщина отражателя. Например, наличие отражателей нейтронов сильно уменьшает критическую массу.

Критические параметры изотопов плутония: ^{239}Pu : $M_{\text{кр}} = 9,6$ кг, ^{241}Pu : $M_{\text{кр}} = 6,2$ кг, ^{238}Pu : $M_{\text{кр}} = 12-7,45$ кг. Так как ядро ^{239}Pu содержит нечетное число нейтронов, то критическая масса при добавлении в систему воды уменьшается. Критическая масса ^{238}Pu в присутствии воды увеличивается. Уровень обогащения урана существенно влияет на величину критической массы. Например, критическая масса урана с обогащением ^{235}U 50% составляет 160 кг (в 3 раза больше массы 94%-ного урана), а критическая масса 20%-го урана составляет 800 кг (т.е. примерно в 15 раз больше, чем критическая масса 94%-ного урана).

1.6. Измерение ионизирующих излучений

Методы обнаружения и количественного определения различных видов излучения основаны на взаимодействии испускаемых частиц или электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие вызывает ионизацию или возбуждение в газах, жидкостях или твердых телах. В процессе регистрации ионизирующее излучение преобразуют с помо-

щью детекторов в электрические сигналы или кванты света, которые затем измеряют, сортируют, регистрируют и анализируют радиометрической аппаратурой.

Основной частью приборов для регистрации ядерных излучений является элемент, воспринимающий излучения, — детектор излучения. Применяемые типы детекторов рассчитаны на регистрацию различных видов излучения и частиц: α - и β -частиц, рентгеновского, γ -излучения, нейтронов, протонов и т.п. в широком диапазоне их энергий.

Чтобы не только обнаружить ядерное излучение, но и измерить его интенсивность, недостаточно одного детектора излучения. Необходимы еще электронные устройства, подсчитывающие число электрических импульсов, т.е. число попавших в счетчик частиц, и устройства, показывающие результат подсчета. К их числу следует отнести счетчики частиц, интенсивметры, спектрометры, радиометры различных типов, дозиметры и т.п. Радиометрическая аппаратура используется для определения состава излучения и измерения его интенсивности, измерения спектра энергий частиц, изучения процессов взаимодействия быстрых частиц с атомными ядрами и процессов распада ядер.

Основными характеристиками детектора являются: эффективность (вероятность регистрации частицы при попадании ее в детектор), временное разрешение (минимальное время, в течение которого детектор фиксирует две частицы как отдельные) и мертвое время (время, в течение которого детектор после регистрации частицы теряет способность к регистрации следующей частицы). Если детектор определяет энергию частицы и (или) ее координаты, то он характеризуется также энергетическим разрешением (точностью определения энергии частицы) и пространственным разрешением (точностью определения координаты частицы). В зависимости от режима работы детектора выходной сигнал с него может поступать в непрерывном или дискретном виде. В первом случае интенсивность излучения, попавшего в объем детектора, определяется средней величиной ионизационного тока (интегральный режим), а во втором случае — числом импульсов в единицу времени (импульсный режим). Энергия излучения определяется по амплитуде выходного сигнала в импульсном режиме.

Газонаполненные ионизационные детекторы благодаря хорошей чувствительности к излучениям разных видов, простоте и дешевизне являются широко распространенными

приборами регистрации излучений. Такой детектор представляет собой наполненную газом оболочку, в объем которой введены два или три электрода.

Простейшим газонаполненным детектором является ионизационная камера, представляющая собой систему двух электродов в объеме, заполненном инертным газом. Ядерное излучение, попавшее в объем детектора, производит в нем первичную ионизацию газа либо непосредственно за счет энергии излучения (в случае заряженных частиц), либо через вторичные эффекты взаимодействия с газовой средой (в случае нейтральных частиц или γ -квантов).

Электроны или ионы, образовавшиеся в результате ионизации газа, движутся в электрическом поле между электродами, создавая тем самым ионизационный ток. При этом происходит собирание и накопление зарядов на электродах, а также «разряд» источника питания через среду рабочего объема детектора. Наличие ионизационного тока на нагрузке в виде разности потенциалов регистрируют радиометрическим устройством, фиксируя тем самым попадание излучения в объем детектора. Если частица полностью останавливается в объеме камеры, то по величине собранного заряда легко определить ее энергию.

Ионизационная камера — прибор для регистрации ядерных частиц и излучений, действие которого основано на способности быстрых заряженных частиц вызывать ионизацию газа.

Ионизационная камера состоит из корпуса с двумя электродами: собирающим, который имеет положительный потенциал и соединен с измерительным прибором, и высоковольтным, который имеет отрицательный потенциал и подключен к источнику напряжения от нескольких десятков до нескольких тысяч вольт, в зависимости от назначения и конструкции камеры. Бывают камеры, заполненные воздухом, но чаще их заполняют смесями газов ($\text{He} + \text{Ar}$, $\text{Ar} + \text{C}_2\text{H}_2$, Ne и др.). Известны проточные ионизационные камеры, которые с постоянной скоростью продуваются рабочим газом.

Ионизационные камеры бывают токовые, с помощью которых измеряют ионизационные токи от потока излучения, и импульсные, с помощью которых измеряют ионизацию, вызываемую отдельными частицами. Токовые камеры применяют для измерения активности α -, β - и γ -препаратов, ин-

тенсивности α -излучения и мощности дозы от потока нейтронов, а также γ - и рентгеновского излучения.

Преимуществами ионизационной камеры является простота устройства, широкий диапазон измеряемых активностей любого типа излучения, высокая чувствительность к α -излучению, хорошая воспроизводимость результатов и возможность определения активности препаратов больших размеров. С помощью ионизационной камеры измеряют очень большие активности без погрешностей, связанных с «мертвым» временем.

Недостатком ионизационной камеры являются очень низкие токи, которые трудно регистрировать. Этот недостаток преодолевается в детекторах с газовым усилением, которое обеспечивается увеличением количества свободных зарядов в объеме детектора за счет того, что первичные электроны на своем пути к аноду в больших электрических полях приобретают энергию, достаточную для ударной ионизации нейтральных атомов рабочей среды детектора. Такой режим работы отвечает пропорциональному счетчику, который способен выполнять функции спектрометра.

Пропорциональный счетчик — газоразрядный прибор для регистрации ионизирующих излучений, создающий сигнал, амплитуда которого пропорциональна энергии регистрируемой частицы, теряемой в его объеме на ионизацию.

Пропорциональные счетчики используются для регистрации всех видов ионизирующих излучений. Газовое усиление позволяет значительно повысить чувствительность измерений по сравнению с ионизационными камерами, определить энергию ядерных частиц и изучить их природу. Типичным пропорциональным счетчиком является детектор с бериллиевым окном толщиной 70 мкм, наполненный смесью газов 90% Xe + 10% CH₄ до общего давления $P = 0,8$ атм. Такой счетчик имеет почти 100%-ную эффективность при энергии γ -квантов 10 кэВ.

При достаточно высокой напряженности электрического поля и за счет газового усиления счетчик переходит в режим работы, когда достаточно появления в его объеме одного электрона, чтобы он запустил мощный лавинообразный процесс, способный ионизовать всю область вблизи нити-анода. При этом импульс тока достигает предельного значения и не зависит от первичной ионизации. Такой счетчик называется счетчиком Гейгера — Мюллера. Если разность потенциалов между анодом и катодом в газонаполненном счетчике превы-

сит некоторое критическое значение, то появление в его объеме свободных носителей зарядов вызовет искровой пробой (разряд).

Счетчик Гейгера — Мюллера (счетчик Гейгера) — *газонаполненный счетчик ионизирующих излучений, электрический сигнал с которого усиливается за счет вторичной ионизации газового объема счетчика и не зависит от энергии, оставленной частицей в этом объеме.*

Счетчик Гейгера — Мюллера — газоразрядный прибор. Применяется для обнаружения и исследования различного рода ионизирующих излучений: α - и β -частиц, γ -квантов, рентгеновских квантов, частиц высокой энергии и т.п. Гамма-кванты регистрируются по вторичным ионизирующим частицам: фотоэлектронам, комптоновским электронам, электронно-позитронным парам; нейтроны регистрируются по ядрам отдачи и продуктам ядерных реакций, возникающим в газе счетчика. Работает счетчик при напряжениях, соответствующих своим самостоятельному коронному разряду.

Конструктивно счетчик Гейгера — Мюллера представляет собой конденсатор с сильно неоднородным электрическим полем. К внутреннему электроду (тонкой металлической нити) приложен положительный потенциал (анод), к внешнему — отрицательный (катод). Электроды заключены в герметически замкнутый резервуар, наполненный каким-либо газом (как правило, аргоном или неоном) до давления 100—200 мм рт. ст. К электродам счетчика прикладывается напряжение в несколько сотен вольт. На нить подается знак «плюс».

За счет более высокой разности потенциалов на электродах счетчик Гейгера работает в таком режиме, когда достаточно появления в объеме детектора одного электрона, чтобы развился лавинообразный процесс, обусловленный вторичной ионизацией, который способен ионизовать всю область вблизи нити (анода). При этом импульс тока достигает предельного значения и не зависит от первичной ионизации. Развиваясь лавинообразно, этот процесс завершается образованием в межэлектродном пространстве электронно-ионного облака, резко увеличивающего его проводимость. При попадании в счетчик Гейгера частицы в нем вспыхивает самостоятельный газовый разряд. При этом коэффициент газового усиления достигает $1 \cdot 10^{10}$, а величина импульса — десятков вольт. Возникает вспышка коронного разряда, и через счетчик течет ток.

В счетчике разряд развивается лишь вблизи анода счетчика на расстоянии нескольких диаметров нити. Электроны быстро скапливаются на нити (не более $1 \cdot 10^{-6}$ с), вокруг которой образуется «чехол» из положительных ионов. Положительный пространственный заряд увеличивает эффективный диаметр анода и снижает тем самым напряженность поля, поэтому разряд прерывается. После этого чувствительность счетчика восстанавливается через $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-3}$ с. Большое время нечувствительности неудобно для многих применений.

В незагорающихся счетных трубках разряд прекращается путем использования электронных схем гашения разряда в газе: электронная схема в нужное время выдает на счетчик «противосигнал», который прекращает самостоятельный разряд и «выдерживает» счетчик на время до полной нейтрализации возникших заряженных частиц. Другой способ основан на гашении разряда за счет подбора величин нагрузочного сопротивления и эквивалентной емкости, а также величины напряжения на счетчике. В самогасящихся счетчиках благодаря специальному газовому наполнению (инертный газ с примесью сложных молекул, например паров спирта, и небольшой примесью галогенов — хлора, брома, йода) разряд сам собой обрывается. Время нечувствительности самогасящегося счетчика составляет порядка $1 \cdot 10^{-4}$ с. Самогасящиеся счетчики обеспечивают большую скорость счета без специальных электронных схем гашения разряда.

Счетчики Гейгера — Мюллера применяются для регистрации всех видов излучения. Они могут быть использованы как для абсолютных, так и для относительных измерений радиоактивных излучений. Каждая α - или β -частица, попадающая в счетное пространство, вызывает импульс (относительная эффективность 100%); для γ -излучения относительная эффективность составляет 1%.

Сцинтилляционный счетчик — прибор для регистрации ядерных излучений и элементарных частиц (протонов, нейтронов, электронов, γ -квантов, мезонов и т.д.), основными элементами которого являются вещество, люминесцирующее под действием заряженных частиц (сцинтиллятор), и фотоэлектронный умножитель (ФЭУ).

Принцип действия сцинтилляционных детекторов основан на способности некоторых веществ превращать энергию излучения в кванты света, которые, в свою очередь, при попадании на фотокатод вырывают из него электроны. Поток

электронов усиливается с помощью ФЭУ. При этом коэффициент усиления достигает значения $1 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^7$. Число образующихся в фосфоре квантов света, а тем самым и число вырванных из фотокатода электронов зависит от энергии излучения, поэтому с помощью сцинтилляционного детектора можно измерять как число частиц, так и их энергию.

В качестве сцинтилляторов используются различные вещества (твердые, жидкие, газообразные). Сцинтиллятор может быть органическим (кристаллы, пластики или жидкости) или неорганическим (кристаллы или стекла). Существуют также газообразные сцинтилляторы (благородные газы под давлением). К сцинтилляторам предъявляются следующие требования: высокий выход флуоресценции, незначительная фосфресценция, прозрачность для излучаемого света, малые времена жизни возбужденного состояния ($1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-10}$ с), соответствие спектральных характеристик излучаемого света спектральной чувствительности фотокатода.

Неорганические сцинтилляторы представляют собой кристаллы неорганических солей. Чаще всего используют галлоидные соединения щелочных металлов. Для увеличения светового выхода вводятся специальные примеси других элементов (например, таллий). Для α -спектрометрии используют монокристаллы CsI, активированные 1% Tl, для γ -спектрометрии — монокристаллы NaI(Tl). Так как NaI является гигроскопичным соединением, его помещают в защитный контейнер.

В качестве твердых органических сцинтилляторов используют монокристаллы антрацена ($C_{14}H_{10}$), стильбена ($C_{14}H_{12}$), нафталина ($C_{10}H_8$), толана (дифенилацетилена) и др. Все органические сцинтилляторы по сравнению с неорганическими обладают меньшими временами высвечивания и меньшей плотностью. Детекторы на их основе отличаются хорошим быстродействием, обычно $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-8}$ с, но меньшей чувствительностью к γ -излучению. Обычно они используются для регистрации и спектрометрии α - и β -частиц.

Пластиковые сцинтилляторы представляют собой двух- или трехкомпонентные смеси флуоресцирующих органических соединений (*n*-терфенил, 2,5-дифенилоксазол, 1-фенил-2-[4-бифенил]-этилен и др.) в подходящем прозрачном полимерном веществе. Например, смеси антрацена или стильбена в полистироле или плексигласе. Пластиковые сцинтилляторы характеризуются малым временем высвечивания порядка $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-9}$ с, удовлетворительной устойчивостью к воз-

действию ионизирующей радиации, пропорциональной зависимости высот импульсов сцинтилляций от энергии излучения.

Жидкие органические сцинтилляторы состоят из растворов флуоресцирующих веществ в прозрачных растворителях, мало поглощающих энергию излучения в фиолетовой и ультрафиолетовой частях спектра. Растворителями являются м-ксилол, толуол, фенилциклогексан, сцинтиллирующими добавками — *n*-терфенил, 2,5-дифенил-оксазол (ППО), 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)]-бензол (ПОПОП) и др. Ценным свойством жидкостных сцинтилляторов являются малое время высвечивания ($1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-9}$ с), хорошая прозрачность для собственного излучения и возможность приготовления их в любых объемах и сосудах. Жидкостные сцинтилляционные детекторы применяются в радиометрии образцов, содержащих радионуклиды, испускающие низкоэнергетические β -частицы. Их применяют и для регистрации γ -излучения, а также нейтронов. В последнем случае в органических жидкостях растворяют вещество, в котором нейтроны вызывают ядерную реакцию с образованием заряженной частицы.

Достоинства сцинтилляционного счетчика: высокая эффективность регистрации различных частиц, быстроедействие, возможность изготовления сцинтилляторов разных размеров и конфигураций, высокая надежность и относительно невысокая стоимость. Благодаря этим качествам сцинтилляционные счетчики широко применяются в ядерной физике, в промышленности (γ -дефектоскопия, радиационный контроль), дозиметрии, радиометрии, геологии, медицине и т.д. Недостатки сцинтилляционного счетчика: малая чувствительность к частицам низких энергий (1 кэВ) и невысокая разрешающая способность по энергии. Эффективность регистрации заряженных частиц близка к 100%.

Полупроводниковый детектор — прибор для регистрации ионизирующих излучений, основным элементом которого является кристалл полупроводника.

Известны два типа полупроводниковых детекторов: диффузионные (*p*-, *n*-диоды) и поверхностно-барьерные. Диффузионные *p*-, *n*-диоды представляют собой слой кремния, на одной стороне которого имеется диффузионный слой, например фосфора (*p*-слой), а на другой — слой бора или алюминия (*n*-слой). Слои разделены *p-n*-переходом, по обе стороны которого располагаются объемные заряды с противоположным знаком (запорный или чувствительный слой). Толщина

этого слоя регулируется прикладываемым напряжением. Для измерения высокоэнергетического излучения требуется большая толщина чувствительного слоя. Этот слой можно расширить, если в p -полупроводник (p -Si или p -Ge) ввести донорную примесь лития методом диффузии. Таким образом, получают n - i - p -детекторы. Ge(Li)-детекторы, используемые в γ -спектроскопии, следует постоянно охлаждать жидким азотом для уменьшения диффузии лития.

Поверхностно-барьерные детекторы представляют собой слой p - или n -полупроводника, на поверхности которого имеется тонкий слой n - или соответственно p -полупроводника, защищенного слоем золота, который одновременно является электродом. При проникновении частицы в чувствительную зону вдоль ее пути образуются пары электрон — дырка, которые разделяются в электрическом поле и достигают его границ. Возникший ток вызывает импульс напряжения, который регистрируется. После разряда вследствие диффузии свободных носителей заряда детектор возвращается в рабочее состояние. Если частица полностью тормозится в чувствительном слое, полупроводниковый детектор работает как спектрометр. Энергетическое разрешение полупроводникового счетчика в несколько раз лучше, чем газонаполненных счетчиков.

Для регистрации заряженных частиц используют кремниевые детекторы и детекторы из сверхчистого германия. Дрейфовые германий-литиевые полупроводниковые детекторы применяются для регистрации γ -квантов с энергией в несколько сотен кэВ. Для регистрации γ -квантов с энергией до 10 МэВ используются германий-литиевые детекторы.

К достоинствам полупроводникового детектора относятся: высокое разрешение энергий, малое значение «мертвого» времени, а также расширение области, в которой соблюдается линейная зависимость между энергией и импульсом. Недостатки полупроводникового детектора: малая эффективность при регистрации γ -квантов больших энергий, ухудшение разрешающей способности при нагрузках выше $1 \cdot 10^4$ част/с, ограниченное время жизни полупроводникового детектора при высоких дозах облучения из-за накопления радиационных дефектов.

Существуют позиционно-чувствительные детекторы, которые позволяют помимо идентификации радионуклида и определения его количества в веществе определять глубину его расположения в объекте исследования, выявлять ха-

рактир пространственного распределения (например, форму и размеры скоплений источников излучения), а при необходимости — и изменение этого пространственного распределения во времени, т.е. осуществлять динамическую томографию.

В исследованиях элементарных частиц применяются такие позиционно-чувствительные детекторы, как камера Вильсона, диффузионная, фотоэмульсионная, пузырьковая или стримерная камера.

Применительно к α -излучению атомам отдачи, образовавшимся при делении тяжелых ядер, и к β^- -излучению такими детекторами являются фотографические материалы и твердотельные пластиковые детекторы.

Метод авторадииографии позволяет достаточно точно устанавливать характер распределения радиоактивных веществ и места их локализации в самых разнообразных объектах: в животных и растительных тканях, в сплавах металлов, минералах и т.д.

Авторадииография — *изучение распределения радиоактивных веществ в исследуемом объекте наложением на объект чувствительной к радиоактивным излучениям фотоэмульсии.*

Авторадииографию можно определить как метод, используемый для определения положения радиоактивных веществ и измерения их количеств по фотографическому действию.

В последнее время из понятия авторадииографии исключены фотоэмульсии, поскольку в авторадииографию вошли методы локализации радионуклидов (микроканальные пластины, трековые полимерные детекторы, окрашиваемые полимерные пленки и т.п.), не использующие серебро и эмульсии.

В авторадииографии широкое применение нашел фотографический метод, позволяющий определить величину радиоактивности образца по плотности потемнения фотоэмульсии, вызываемого действием излучения за определенное время, а также изучить эволюцию распределения радионуклида в пространстве и во времени.

При авторадииографическом исследовании образец, содержащий радиоактивный изотоп, приводят в контакт с фотоэмульсионным слоем (используются специальные эмульсии, чувствительные к регистрируемому излучению) на гибкой (пленка) или жесткой подложке (пластинке). После проявления фотоматериал проявляют и фиксируют. На участках,

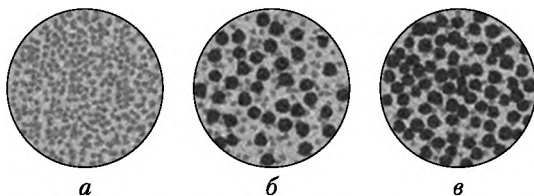


Рис. 1.16. Авторадиограммы поверхности образцов полиэтилена, наполненных сажей и выдержанных в парах капроновой кислоты, меченной ^{14}C (низкоэнергетическое β -излучение):

а — в — различные технологии введения наполнителя

контактировавших с обогащенными изотопом областями образца, засвеченные эмульсионные кристаллы проявляются, т.е. замещаются кристаллами металлического серебра, остальные кристаллы растворяются при фиксировании. В результате образуется авторадиограмма (АРГ) — фотография распределения изотопа в собственном излучении (рис. 1.16). Чем больше почернение участка авторадиограммы, тем больше содержание изотопа в соответствующей области приповерхностного слоя образца. Связь между ними при определенных условиях линейна, что позволяет оценивать распределение количественно с помощью микрофотометров или микроденситометров (по плотности почернения — логарифму отношения интенсивностей падающего и проходящего света). Изображение оцифровывается и подвергается компьютерной обработке с целью получения количественных данных.

Авторадиографию с использованием фотоматериалов делят на макроавторадиографию и микро- (трековую) авторадиографию.

Макрорадиография основана на использовании тонкослойных эмульсий (обычно применяются рентгеновские пленки). Она дает картину суммарного воздействия радиоактивного излучения на фотоэмульсию. В идеальном случае размер и форма фотографического изображения должны быть идентичны размеру и форме структуры, содержащей радиоактивный носитель. Он будет реализован, если все ионизирующие частицы испускаются перпендикулярно поверхности образца. В действительности испускание радиации происходит во всех направлениях и неизбежно некоторое размытие изображения.

Разрешение традиционной макроавторадиографии составляет порядка 0,1 мм. Значительно большим разрешением, примерно равным 0,1 мкм, обладает электронно-микроскопическая авторадиография — метод, позволяющий одновре-

менно регистрировать распределение радиоактивной примеси в тонком приповерхностном слое образца и особенности текстуры поверхности образца.

При этом методе в исследуемый материал (например, сплав) вводят радионуклид (обычно испускающий низкоэнергетическое β -излучение, например тритий); образец травят для выявления рельефа поверхности. На травленую поверхность наносят реплику (например, слой углерода), копирующую структуру, а на реплику — тонкий слой мелкозернистой (толщиной в один монокристалл AgBr) ядерной эмульсии, который сушат, экспонируют и подвергают фотообработке непосредственно на образце. В итоге на образце формируется автораддиограмма-реплика, т.е. реплика и совмещенная с ней автораддиограмма (рис. 1.17), составленная отдельными проявленными эмульсионными кристаллами, расположение которых на реплике соответствует распределению изотопа в структуре образца. Образец с автораддиограммой-репликой изучают в отраженном свете в металлографическом микроскопе, затем укрепленную автораддиограмму-реплику отделяют и просматривают. Наиболее интересные участки вырезают и изучают в электронном микроскопе. Таким образом, на всех трех этапах просмотра одновременно исследуют структуру материала и связанную с ней химическую неоднородность.

Многие элементы не имеют долгоживущих радиоактивных изотопов, на применении которых основана традиционная автораддиография. В этих случаях применяют активационную автораддиографию. Образец облучают нейтронами в реакторе или ионными пучками (обычно — протонами) на ускорителе, активируя интересующие элементы. Затем используют метод автораддиографии.



Рис. 1.17. Локализация трития на границах мартенситных пластин в стали (электронно-микроскопическая автораддиография, увеличение $\times 20\,000$)

Для регистрации α -частиц и атомов отдачи, возникающих при делении тяжелых ядер, применяется трековая автордиография. Это вариант требует использования толстых (больше пробега регистрируемых частиц в эмульсии) фотослоев и оптического микроскопа с максимально возможной степенью увеличения. Объектом исследования в микроавтордиографии являются треки (следы) отдельных заряженных частиц в фотослое. При просмотре автордиограммы под микроскопом определяют длину треков, которая рассчитывается как среднее из нескольких десятков значений. По числу треков оценивают активность образца (количественный анализ), а по длине треков — энергию α -частицы (этот параметр позволяет определить, изотоп какого элемента исследуется, — качественный анализ). Иногда на автордиограммах появляются характерные «звезды» — скопления треков, выходящих из одного центра. Наличие «звезды» означает, что зарегистрирован случай последовательного превращения изотопов какого-либо радиоактивного ряда, например ториевого (рис. 1.18).

Таким образом, трековую автордиографию можно использовать для обнаружения короткоживущих промежуточных радионуклидов в рядах генетически связанных изотопов.

В последнее годы в микроавтордиографии начали отказываться от фотоматериалов, процессов проявления, микроскопа и других традиционных средств этого метода. Распределение зерен серебра измеряют методом рентгеновского микроанализа, используют окрашивающиеся под действием излучения полимерные пленки, применяют трековые полимерные пленочные детекторы, микроканальные пластины и др.

Пленочные полимерные детекторы часто заменяют фотоматериалы в трековой автордиографии. В качестве материа-

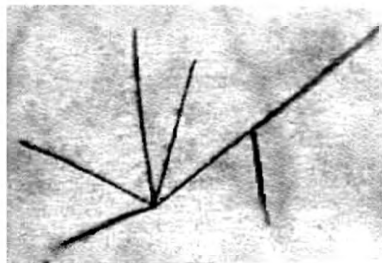


Рис. 1.18. «Звезда» из треков α -частиц, образующаяся в толстослойной фотоэмульсии при распаде ^{228}Th (1,9 л) \rightarrow ^{224}Ra (3,6 дня) \rightarrow ^{220}Rn (5 с) \rightarrow

ла детектора используют такие полимеры, как ацетобутилат, нитрат целлюлозы, поликарбонат или полиэтилентерефталат.

Для регистрации процессов деления ядер применяются пластины из слюды или кристаллического кремния. С помощью таких детекторов были открыты многие тяжелые актиниды и почти все трансактинидные элементы.

Новые возможности появились с разработкой микроканальных пластин — стеклянных пластин с множеством каналов диаметром 10—15 мкм, каждый из которых является миниатюрным фотоэлектронным умножителем. Поместив с входной стороны сцинтиллятор, способный детектировать β -излучение, а на выходе — светящийся экран и приведя исследуемый объект в контакт со сцинтиллятором, можно наблюдать и регистрировать на выходе распределение источника излучения в объекте. На базе микроканальной пластины, соединенной светопроводами со сцинтиллирующим экраном, разработан прибор для наблюдения рентгеновского и γ -излучения — гамма-визор. Подобные системы позволяют осуществлять трехмерное наблюдение источников излучения, создавать 3D-изображения; их используют в промышленной и медицинской томографии, а также при определении зон радиоактивного заражения в результате выброса радиоактивных материалов на АЭС или на предприятиях ЯТЦ.

Получение спектроскопических данных по исследованию радиоактивного распада называется спектроскопией радиоактивных излучений, причем различают α -, β - и γ -спектроскопию. Распределение частиц ядерного излучения по энергии называют энергетическим спектром ядерного излучения. Спектры излучения бывают дискретными или сплошными.

Ядерная спектроскопия — *раздел ядерной физики, посвященный изучению дискретного спектра ядерных состояний — определению энергии, спина, четности, изотопического спина и других квантовых характеристик ядра, в основном в возбужденных состояниях.*

В радиохимии спектроскопия излучений используется для качественного и количественного анализа радионуклидов.

Спектрометр представляет собой детектор, включенный в регистрирующую аппаратуру, которая измеряет энергию и число частиц. Существуют спектрометры на основе импульсных ионизационных камер, пропорциональных, полупроводниковых и сцинтилляционных счетчиков. Другой класс составляют магнитные спектрометры, спектрометры по времени пролета и т.д. На практике чаще всего осуществ-

ляют спектроскопию γ -излучения. Спектр γ -излучения обычно состоит из дискретной области одного или нескольких фотопиков (по положению фотопика на энергетической шкале измеряется энергия излучения, а по площади под ним — активность излучателя) и непрерывной области комптоновского рассеяния.

Значительный прогресс в технологии сбора информации от твердотельных трековых детекторов (ТТД) ионизирующего излучения с использованием оптических сканирующих устройств и углубленной компьютерной обработки, которые позволяют определять несколько параметров трека отдельной α -частицы, позволил разработать сравнительно простой и дешевый способ α -спектроскопии.

В ТТД спектроскопического типа используются различные пластики, но наиболее перспективным считается полаллил-дигликоль карбонат (благодаря твердости и прозрачности этот материал традиционно используется как заменитель стекла в линзах и очках). При прохождении через этот пластик α -частицы создают скрытые повреждения молекул его полимера. Эти повреждения можно обнаружить и увеличить после протравливания пластика, например в растворе каустической соды — NaOH (рис. 1.19). Типовые размеры проекции трека на плоскость оптического изображения в зависимости от времени и температуры травления составляют от нескольких единиц до нескольких десятков микрон. Измерение энергии α -частицы основано на измерении диаметра закругления конца полностью протравленного трека (этот параметр связан с пробегом α -частицы простым линейным соотношением).

ТТД спектроскопического типа — дешевые, легкие (доли грамма), имеют долгосрочную стабильность, негигроскопичны и относятся к типу устройств пассивного накопления

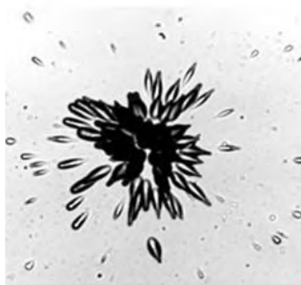


Рис. 1.19. Кластеры треков, называемых горячими частицами

(т.е. без энергопотребления во время экспозиции). Они нашли применение для измерения сверхнизких активностей, например содержания плутония в организме человека, в исследовании образцов биопроб, в измерении различных сверхчистых конструкционных материалов, в мониторинге α -излучающих аэрозолей, главным образом горячих частиц. Эти детекторы позволили создать индивидуальный радон-тороновый α -дозиметр. Помимо получения энергетического спектра с помощью ТТД можно оценивать полную активность и геометрические размеры отдельных частиц, а также потоки нейтронов в разных энергетических диапазонах (от тепловых до быстрых).

1.7. Статистическая обработка результатов радиометрических измерений

Ни одну физическую величину нельзя измерить абсолютно точно, поэтому результат эксперимента всегда содержит ошибку, как бы тщательно не проводились измерения. В связи с этим важнейшая проблема интерпретации результатов эксперимента связана с достоверностью оценки точности полученных результатов. Любой результат опыта представляет собой случайное событие, так что с какой-то определенной вероятностью могут иметь место и другие результаты, отличающиеся от полученного. Рассеяние измеряемых величин обусловлено неконтролируемым изменением большого числа не поддающихся учету факторов, оказывающих влияние на процесс измерения. Погрешности такого типа называют случайными. Распределение случайных погрешностей подчиняется определенным вероятностным законам. Существование, что случайная ошибка результата будет тем меньше, чем больше число выполненных измерений.

Сказанное относится к процедуре измерения физических величин в любой области, в том числе при работе как со стабильными, так и радиоактивными нуклидами. Однако при работе с радиоактивными веществами всегда существует дополнительный источник ошибок, никак не связанный с какими-либо измерениями. В случае радиометрических определений наряду с обычными погрешностями в результат вносится дополнительная неопределенность, обусловленная вероятностным характером самого изучаемого процесса (радиоактивного распада). С этой неопределенностью связан минимальный уровень рассеяния экспериментальных резуль-

татов, которого можно достигнуть при регистрации радиоактивности данного образца в течение заданного времени.

Вероятностью P некоторого события называют отношение числа опытов v , в которых появляется рассматриваемое событие, к общему числу опытов n , если количество опытов стремится к бесконечности:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{v}{n} = P. \quad (1.105)$$

При небольшом числе опытов величина отношения v/n носит случайный характер, приближаясь к вероятности при увеличении числа опытов.

Распределение числовой случайной величины — функция, определяющая вероятность того, что случайная величина принимает заданное значение или принадлежит к некоторому заданному интервалу.

Случайная величина — действительное переменное, которое в зависимости от исхода опыта принимает различные значения.

Случайная величина характеризуется *функцией распределения* и может рассматриваться как заданная, если задана ее функция распределения.

Если случайная величина принимает конечное число значений, то распределение задается функцией $P(X = x)$, ставящей каждому возможному значению x случайной величины X вероятность того, что $X = x$. Такое распределение называется *распределением дискретной случайной величины*. Если случайная величина принимает бесконечное множество значений, то функция распределения $F_X(x)$ непрерывна, а случайная величина X называется *непрерывной случайной величиной*.

Случайная величина X называется дискретной, если она может принимать только конечное или счетное множество значений. Она характеризуется значениями x_1, x_2, \dots , которые может принимать, и вероятностями $p_i = P(X = x_i)$, с которыми она принимает эти значения. Вероятности p_i удовлетворяют условию:

$$\sum_i p_i = 1.$$

Отображение множества x_i с вероятностями p_i рассматривается как функция вероятности дискретной случайной величины. Для функции распределения дискретной случайной величины имеем:

$$F(x) = \sum_{x_i < x} p_i. \quad (1.106)$$

Суммирование проводится по всем i , для которых $x_i < x$. $F(x)$ — ступенчатая функция со скачками высотой p_i в точках x_i .

У дискретной случайной величины функция распределения ступенчатая. К дискретным распределениям относятся такие известные распределения, как биномиальное, геометрическое, полиномиальное, Пуассона, и др. С точки зрения радиометрии важнейшим является распределение Пуассона, поскольку флуктуации радиоактивного распада, вызывающие дополнительные погрешности при измерении активности препарата, описываются именно распределением Пуассона.

Случайная величина называется непрерывной, если ее функцию распределения (интегральную функцию распределения) можно представить в виде:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x \varphi(t) dt. \quad (1.107)$$

Функция $\varphi(x)$ называется *плотностью распределения*.

Непрерывные функции распределения имеют производные. Первая производная $f(x)$ функции распределения $F(x)$ называется *плотностью вероятности*.

$$\varphi(x) = \frac{dF(x)}{dx}. \quad (1.108)$$

Так как $\lim_{x \rightarrow \infty} F(x) = 1$ и $\lim_{x \rightarrow -\infty} F(x) = 0$, то должно выполняться условие:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) dx = 1. \quad (1.109)$$

При заданной плотности вероятности вероятность того, что непрерывная случайная величина попадает в заданный интервал, равна:

$$P(a \leq X \leq b) = F(b) - F(a) = \int_a^b \varphi(x) dx. \quad (1.110)$$

Непрерывные функции распределения не имеют скачков. Они монотонно возрастают при увеличении аргумента от 0 при $x \rightarrow -\infty$ до 1 при $x \rightarrow +\infty$. К непрерывным распределениям относится нормальное (Гауссово), логарифмически нормальное, экспоненциальное, распределения Стьюдента, Пирсона, Фишера и др.

Полная информация о случайной величине дается ее распределением вероятностей (функцией распределения F ,

функцией плотности φ). Однако для решения многих задач достаточно знать лишь некоторые числовые характеристики, называемые характеристиками распределения, которые дают относительно полное представление о свойствах случайной величины. Важнейшими из них являются математическое ожидание, дисперсия, среднее квадратическое отклонение, начальные, центральные и основные моменты, медиана, мода, квантили и квартили. Некоторые характеристики статистического распределения представлены на рис. 1.20.

Медианой случайной величины X называется такое число Q_2 , при котором:

$$P(X \leq Q_2) \geq \frac{1}{2} \quad \text{и} \quad P(X \geq Q_2) \geq \frac{1}{2}. \quad (1.111)$$

Вероятность p_1 того, что случайная величина x будет меньше $x_{1/2}$, и вероятность p_2 того, что случайная величина x будет больше $x_{1/2}$, одинаковы и равны $1/2$.

Медиана — значение варьирующего признака, которое делит ряд распределения на две равные части по объему частот или частей.

Сумма абсолютных величин линейных отклонений от медианы минимальна.

Если распределение случайной величины симметрично, как, например, в случае нормального распределения, то медиана совпадает с математическим ожиданием. Математическое ожидание и медиана для несимметричных распределений не совпадают.

Мода непрерывной случайной величины — значение X , в котором $f(X)$ достигает своего локального максимума.

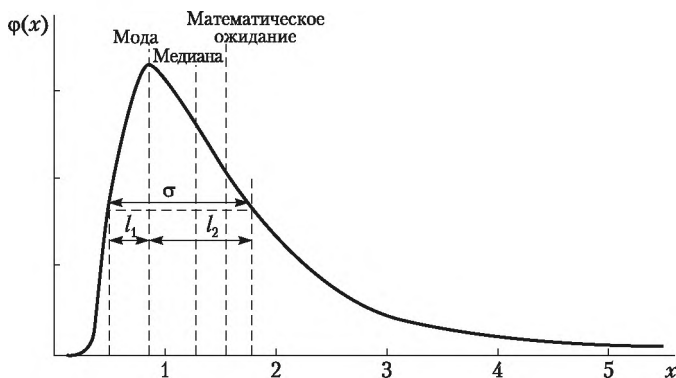


Рис. 1.20. Основные параметры асимметричного распределения

Важными числовыми характеристиками случайных величин являются моменты.

Пусть X — дискретная случайная величина с возможными значениями x_1, x_2, \dots и $p_i = P(X = x_i)$. Число

$$\mu_k = \sum_i X_i^k P_i \quad (1.112)$$

в случае абсолютной сходимости ряда называется k -м ($k = 1, 2, \dots$) начальным моментом случайной величины X (или ее распределения).

Особое значение имеет первый начальный момент $\mu_1 = \sum_i x_i p_i$, который называется математическим ожиданием X .

Математическое ожидание случайной величины X — это среднее значение X с учетом вероятности осуществления каждого значения X . Обозначается μ_1 (часто просто μ). Величину μ используют как характеристику положения распределения X .

Число

$$M_k = \sum_i (x_i - \mu_1)^k P_i \quad (1.113)$$

называется центральным k -м моментом X .

Второй центральный момент называется дисперсией случайной величины X

$$DX = \sigma_x^2 = \sum_i (x_i - MX)^2 P_i = M(x - \mu)^2. \quad (1.114)$$

Дисперсия (второй центральный момент) — величина, характеризующая степень разброса количественных значений величин статистической выборки (случайных величин) относительно среднего значения для этой выборки.

Дисперсия определяется как математическое ожидание квадрата отклонения случайной величины от ее математического ожидания.

Корень квадратный из дисперсии называется разбросом или стандартным отклонением или средним квадратичным отклонением случайной величины и обозначается

$$\sigma_x = \sqrt{DX}.$$

Среднеквадратичное отклонение используют как меру разброса X относительно μ_1 (среднего значения, т.е. μ).

Дисперсия характеризует средний квадрат отклонения случайной величины от своего математического ожидания, т.е. величина σ — мера рассеяния распределения относительно математического ожидания.

Пусть X — непрерывная случайная величина с плотностью вероятности $\varphi(x)$. Тогда

$$\mu_k = \int_{-\infty}^{\infty} x^k \varphi(x) dx \quad (1.115)$$

называется в случае абсолютной сходимости интеграла, k -м начальным моментом случайной величины X ($k = 1, 2, \dots$).

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu_1)^k \varphi(x) dx \quad (1.116)$$

называется k -м центральным моментом случайной величины.

Первые четыре центральных момента имеют вид: $M_1 = 0$; $M_2 = \sigma^2$ — дисперсия; M_3 — асимметрия; M_4 — эксцесс.

Связь между начальными и центральными моментами устанавливается формулами:

$$M_2 = \mu_2 - (\mu_1)^2; \quad (1.117a)$$

$$M_3 = \mu_3 - 3\mu_1\mu_2 + 2(\mu_1)^3; \quad (1.117b)$$

$$M_4 = \mu_4 - 4\mu_1\mu_3 + 6\mu_1^2\mu_2 - 3(\mu_1)^4. \quad (1.117b)$$

Статистические моменты допускают простую геометрическую интерпретацию: μ_1 — математическое ожидание, т.е. абсцисса, при которой достигается среднее арифметическое значение из ординат на графике $\varphi(x)$ (см. рис. 1.20); $M_2 = \sigma^2$ — дисперсия — определяет ширину распределения, т.е. расстояние между двумя точками перегиба на графике $\varphi(x)$; M_3 — асимметрия — разность $\Delta_1 - \Delta_2$, рассчитанная относительно моды распределения — точки, где $\varphi(x)$ достигает максимума, а на графике $F(x)$ наблюдается перегиб; M_4 — эксцесс — радиус кривизны в моде, т.е. островершинность.

Моменты могут быть вычислены и для интегральной плотности распределения:

$$\mu_k = \int_0^{\infty} F(x) dx^k. \quad (1.118)$$

Основные моменты — *центральные моменты, нормированные на дисперсию.*

$$r_k = \frac{M_k}{\sigma^k}, \quad (1.119)$$

где M_k — k -й центральный момент; σ — дисперсия.

$$r_0 = 1; \quad r_1 = \frac{M_1}{\sigma} = \frac{M_1}{\sqrt{M_2}} = 0; \quad r_2 = \frac{M_2}{\sigma^2} = \frac{M_2}{M_2} = 1;$$

$$r_3 = \frac{M_3}{\sigma^3} = \frac{M_3}{M_2^{3/2}}; \quad r_4 = \frac{M_4}{\sigma^4} = \frac{M_4}{M_2^2}. \quad (1.120)$$

Во многих компьютерных статистических пакетах программ, например в пакете *STATISTICA*, формулы для основных моментов несколько модифицируются.

Коэффициентом асимметрии называется величина

$$\beta_1 = \frac{M_3}{M_2^{3/2}} = \frac{M_3}{\sigma^3} = r_3. \quad (1.121)$$

Параметр β_1 может быть как положительным, так и отрицательным числом (правосторонняя и левосторонняя асимметрия).

Коэффициентом эксцесса называется величина

$$\beta_2 = \frac{M_4}{M_2^2} - 3 = \frac{M_4}{\sigma^4} - 3 = r_4 - 3. \quad (1.122)$$

Такое определение основных параметров использовано, потому что у нормального (Гауссова) распределения $\beta_1 = 0$ и $\beta_2 = 0$, что позволяет достаточно просто установить, подчиняется ли экспериментальная случайная величина нормальному распределению.

Коэффициент асимметрии задает степень асимметричности плотности вероятности относительно оси, проходящей через ее центр тяжести.

Коэффициент асимметрии (skewness, β_1) — безразмерная величина — определяется третьим центральным моментом распределения.

Все симметричные распределения имеют нулевой коэффициент асимметрии. Если асимметрия отличается от 0, распределение асимметричное. Плотность нормального распределения симметрична относительно среднего. Асимметрия распределения с длинным правым хвостом положительна. Если распределение имеет длинный левый фронт, то его асимметрия отрицательна. Мера β_1 может быть использована для сравнения асимметрии двух распределений, имеющих различный масштаб. Отрицательный коэффициент асимметрии соответствует распределению, смещенному влево относительно среднего значения. Положительный коэффициент асимметрии соответствует распределению, смещенному вправо относительно среднего значения.

Коэффициент эксцесса (*kurtosis*, β_2) *задает степень сглаженности плотности вероятности в окрестности главного максимума (островершинность распределения).*

Он показывает, насколько острую вершину имеет плотность вероятности по сравнению с нормальным распределением. Для нормального закона $\beta_2 = 0$. Если $\beta_2 > 0$, то распределение имеет острый пик, если $\beta_2 < 0$ (минимальное значение $\beta_2 = -2$), то распределение имеет плосковершинную форму по сравнению с нормальным распределением.

До сих пор мы рассматривали способы расчета моментов по статистическим распределениям, заданным функционально. Коротко остановимся на вычислениях моментов по выборочным данным (т.е. по набору результатов измерений).

Выборочное среднее (аналог 1-го начального момента, μ_1) определяют как среднее арифметическое из n результатов измерений:

$$\mu_1 \approx \bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (1.123)$$

Выборочную дисперсию (аналог 2-го центрального момента M_2) обозначают s^2 , $s^2\{x\}$ или s_x^2 ; ее вычисляют по формуле:

$$M_2 \approx s_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n}}{n - 1}, \quad (1.124)$$

где s_x — средняя квадратичная ошибка отдельного измерения.

Знаменатель в выражении (1.124) характеризует число степеней свободы для выборочной дисперсии. Число степеней свободы f равно числу независимых измерений минус число дополнительных связей, налагаемых на экспериментальный материал в процессе его обработки. Так, на n независимых результатов измерений при расчете среднего арифметического накладывается одна связь вида (1.123). Поэтому число степеней свободы при определении выборочной дисперсии равно $f = n - 1$.

Распределение Пуассона — *распределение вероятностей случайных величин, принимающих целочисленные значения.*

Подчиненная распределению Пуассона случайная величина X принимает лишь неотрицательные значения, причем

$X = k$ с вероятностью $p_k(\lambda) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}$, $k = 0, 1, 2, \dots$ (λ — положительный параметр).

Распределение Пуассона моделирует случайную величину, представляющую собой число событий, произошедших за фиксированное время при условии, что данные события происходят с некоторой интенсивностью и независимо друг от друга. Это распределение вероятности редких событий. При введении распределения Пуассона предполагается, что:

1) событие, произошедшее в момент времени t , не зависит от событий, предшествующих моменту t ;

2) вероятность отдельного события за малый интервал времени δt возрастает пропорционально длительности этого интервала;

3) вероятность двух или более чисел событий за тот же промежуток времени $(t, t + \delta t)$ равна нулю.

Распределение Пуассона — дискретное распределение — предельный случай биномиального распределения, когда вероятность p осуществления события мала, но число испытаний n велико, причем $np = \lambda$ остается конечным и постоянным.

Дифференциальная форма распределения Пуассона:

$$\varphi(x) = \frac{\lambda^x}{x!} e^{-\lambda}, \quad (1.125)$$

где $\lambda > 0$; $\lambda = 0, 1, 2, \dots$.

В выражение (1.25) входит только один параметр ($\lambda = \mu$ — математическое ожидание, т.е. 1-й начальный момент), от которого и зависит вид кривой распределения Пуассона; μ — среднее значение случайной величины, распределенной по закону Пуассона. Дисперсия распределения Пуассона также равна μ :

$$\sigma_{\text{пуасс}}^2 = \mu, \quad (1.126)$$

т.е. $\sigma(x) = \sqrt{\mu}$ — разброс x относительно среднего значения пропорционален квадратному корню из среднего значения.

Интегральная форма распределения Пуассона:

$$F(x) = \frac{\Gamma(x+1, \lambda)}{x!}, \quad (1.127)$$

где $\Gamma(m = 1, \lambda)$ — γ -функция.

Распределение Пуассона дискретно: величины X могут принимать лишь положительные целочисленные значения. График функции величины X представляет собой лестницу

с бесконечным числом ступенек со скачками во всех неотрицательных целочисленных точках. Величина скачка в точке $x = m$ равна p_m ; при $x \leq 0$ $F(x) = 0$. Было бы правильное изображать вероятности появления каждого значения X вертикальными отрезками. Однако для наглядности на рис. 1.21 через точки, соответствующие вероятностям $P(m)$, проведены плавные кривые. Из рисунка видно, что при малых значениях m распределение Пуассона асимметрично (максимум смещен влево), но по мере роста m кривые становятся более симметричными. При $\lambda \rightarrow \infty$ распределение Пуассона переходит в распределение Гаусса.

Коэффициент асимметрии $\beta_1 = \lambda^{-1/2} = \mu^{-1/2}$, коэффициент эксцесса $\beta_2 = \lambda^{-1} = \mu^{-1}$. Асимметрия всегда положительна и стремится к нулю по мере возрастания μ . При росте μ распределение становится более симметричным. Важно, что практически уже при $\mu = 10$ распределение Пуассона достаточно хорошо аппроксимируется нормальным распределением, оба параметра которого равны μ (табл. 1.3).

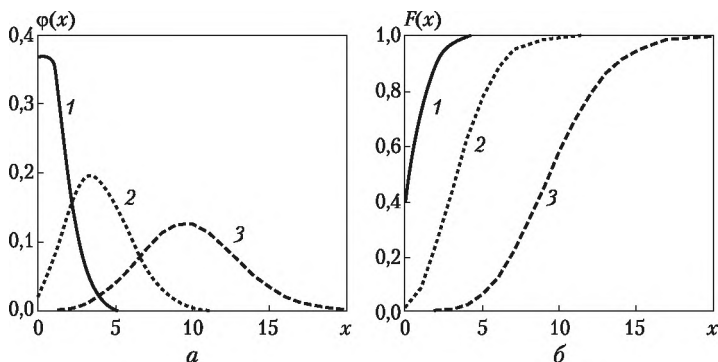


Рис. 1.21. Распределение Пуассона:

a — функция вероятности; *б* — функция распределения.

Кривые: 1 — $\lambda = 1$; 2 — $\lambda = 4$; 3 — $\lambda = 10$

Таблица 1.3

Статистические моменты распределения Пуассона

Начальные моменты	Центральные моменты	Основные моменты
$\mu_0 = 1$	$M_0 = 1$	$r_1 = 0$
$\mu_1 = \lambda$	$M_1 = 0$	$r_2 = 1$
$\mu_2 = \lambda + \lambda^2$	$M_2 = \lambda$	$r_3 = 1/\sqrt{\lambda}$
$\mu_3 = \lambda + 3\lambda^2 + \lambda^3$	$M_3 = \lambda$	$r_4 = 3 + \frac{1}{\lambda}$
$\mu_4 = \lambda + 7\lambda^2 + 6\lambda^3 + \lambda^4$	$M_4 = \lambda(1 + 3\lambda)$	

Распределение Пуассона называют «распределением вероятностей редких событий», поскольку оно хорошо описывает ситуацию случайно и независимо друг от друга появляющихся событий в течение заданного периода времени.

Законы радиоактивного распада и накопления — это статистические законы, проявляющиеся лишь для достаточно большого числа радиоактивных ядер. Распределение результатов измерения радиоактивности (например, числа импульсов N , регистрируемых детектором за время t) следует закону Пуассона. На рис. 1.21, *a* и *б* представлены примеры распределения Пуассона в дифференциальной и интегральной формах соответственно.

Вероятность $P(N)$ того, что за выбранный промежуток времени будет зарегистрировано N импульсов, если среднее число регистрируемых импульсов составляет \bar{N} , равна:

$$P(N) = \frac{\bar{N}^N e^{-\bar{N}}}{N!}. \quad (1.128)$$

Дисперсия распределения Пуассона числа регистрируемых прибором импульсов равна:

$$\sigma_{\text{пуасс}}^2\{N\} = \bar{N}. \quad (1.129)$$

Если в единичном опыте зарегистрировано большое число импульсов N_i , то для определения квадратичной флуктуации $\sigma_{\text{пуасс}}\{N\}$ вместо \bar{N} можно использовать N_i :

$$\sigma_{\text{пуасс}}^2\{N\} = \sqrt{\bar{N}} \approx N_i. \quad (1.130)$$

Таким образом, квадратичное отклонение, обусловленное статистическим характером радиоактивного распада (квадратичную флуктуацию), можно оценить на основании только одного измерения.

В качестве более общей ситуации представим, что выполнено n измерений активности препарата продолжительностью по t мин каждое и получены значения N_1, N_2, \dots, N_n импульсов. Для каждого i -го измерения можно найти скорость счета:

$$J_i = \frac{N_i}{t}. \quad (1.131)$$

В этом случае квадратичная флуктуация скорости счета будет равна:

$$\sigma_{\text{пуасс}}\{J\} = \frac{\sigma_{\text{пуасс}}\{N\}}{t} = \frac{\sqrt{\bar{N}}}{t} = \sqrt{\frac{\bar{J}}{t}} \approx \sqrt{\frac{J_i}{t}}. \quad (1.132)$$

Нередко для характеристики рассеяния данных указывают величину относительного квадратичного отклонения, которое определяется как отношение абсолютного квадратичного отклонения σ к среднему значению измеряемой величины. Для относительного квадратичного отклонения скорости счета, связанного со статистическим характером распада (относительной квадратичной флуктуации), получаем:

$$\sigma_{\text{пуасс}}\{J\} = \frac{\sigma_{\text{пуасс}}\{J\}}{\bar{J}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{J}t}} \approx \frac{1}{\sqrt{Jt}}. \quad (1.133)$$

Относительная квадратичная флуктуация уменьшается с увеличением регистрируемой скорости счета J и продолжительности отдельного измерения t (т.е. с возрастанием общего числа отсчетов за время отдельного измерения, $N = Jt$).

Распределение вероятностей случайной величины X называется нормальным (гауссовским), если оно имеет плотность вероятности:

$$p(x, a, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}. \quad (1.134)$$

Стандартным нормальным распределением называется нормальное распределение с математическим ожиданием 0 и стандартным отклонением 1. Стандартное нормальное распределение является частным случаем γ -распределения.

Одним из наиболее важных распределений, встречающихся в статистике, является нормальное или гауссово распределение. Физическая величина подчиняется нормальному распределению, когда она подвержена влиянию огромного числа случайных помех.

Нормальное распределение зависит от двух параметров: смещения и масштаба. Параметрами являются среднее (математическое ожидание μ) и разброс (стандартное отклонение σ). Стандартным нормальным распределением называется нормальное распределение с математическим ожиданием 0 и стандартным отклонением 1.

Плотность вероятности нормально распределенной случайной величины с параметром смещения μ (среднее значение, математическое ожидание) и масштаба σ (мера рассеяния случайной величины, дисперсия σ^2) имеет следующий вид:

$$\varphi = p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad -\infty < x < +\infty. \quad (1.135)$$

Величину σ^2 называют дисперсией, а положительное значение квадратного корня из дисперсии σ — средним квадратичным отклонением.

В гауссовом распределении математическое ожидание = медиана = мода = $\mu_1 = \mu$, дисперсия $M_2 = \sigma^2$, коэффициент асимметрии = коэффициент эксцесса = 0. Для центральных моментов третьего и четвертого порядка нормального распределения справедливы равенства $M_3 = 0$, $M_4 = 3\sigma^4$. Эти равенства лежат в основе классических методов проверки подчиненности результатов наблюдений нормальному распределению (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Статистические моменты нормального распределения

Начальные моменты	Центральные моменты	Основные моменты
$\mu_1 = \mu$	$M_1 = 0$	$r_1 = 0$
$\mu_2 = \mu_2 + \sigma_2$	$M_2 = \sigma^2$	$r_2 = 1$
$\mu_3 = 0$	$M_3 = 0$	$r_3 = 0$
$\mu_4 = 3(\sigma_4 - 2\mu_2\sigma_2 - \mu_4)$	$M_4 = 3\sigma^4$	$r_4 = 3$

$$M_5 = M_7 = 0; M_6 = 15\sigma^6; M_8 = 105\sigma^8;$$

$$M_{2k} = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots (2k - 3)(2k - 1)\sigma^{2k}. \quad (1.136)$$

$$r_1 = r_3 = r_5 = \dots = 0; r_6 = 15; r_8 = 105, r_{10} = 945 \dots$$

Коэффициенты асимметрии и эксцесса $\beta_1 = \beta_2 = 0$.

Распределение накопленной вероятности представляет собой S-образную кривую. Функция распределения (интегральное нормальное распределение) не выражается через элементарные функции и записывается через интеграл Римана:

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{(\xi - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) d\xi = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x - \mu}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right]. \quad (1.137)$$

Функция ошибок — неэлементарная функция, возникающая в теории вероятностей и статистике

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt.$$

Если набор случайных чисел подчиняется нормальному распределению (рис. 1.22) со стандартным отклонением σ , то вероятность того, что число отклонится от среднего не более чем на a , равна $\operatorname{erf} \frac{a}{\sigma\sqrt{2}}$.

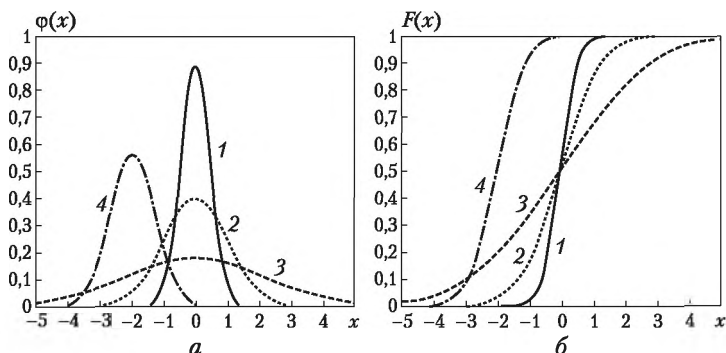


Рис. 1.22. Нормальное распределение:

a — плотность вероятности; b — функция распределения. Кривые:
 1 — $\mu = 0$; $\sigma^2 = 0,2$; 2 — $\mu = 0$; $\sigma^2 = 1,0$; 3 — $\mu = 0$; $\sigma^2 = 5,0$; 4 — $\mu = -2$, $\sigma^2 = 0,5$

Плотность вероятности нормального распределения имеет вид симметричной колоколообразной кривой, которая распространяется до бесконечности как в положительном, так и отрицательном направлении. График функции $\varphi(x)$ симметричен относительно прямой $x = \mu$, имеет в точке μ единственный максимум, равный $1/(\sigma(2\pi)^{1/2})$ и имеет точки перегиба с абсциссами $\mu - \sigma$, $\mu + \sigma$. При $x \rightarrow +\infty$ график функции асимптотически приближается к оси Ox . С уменьшением σ кривая нормального распределения становится более островершинной, т.е. чем меньше σ , тем меньше вероятность появления больших по абсолютному значению случайных погрешностей (выше точность измерений). Изменение μ при постоянном значении σ не меняет форму кривой, а вызывает лишь ее смещение по оси абсцисс. При $\mu = 0$ осью симметрии является ось Oy .

Площадь, заключенная под кривой, всегда равна единице, так как при любых μ и σ выполняется соотношение:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = 1. \quad (1.138)$$

Вероятность того, что результат отдельного измерения x окажется больше некоторого значения a_1 , но меньше a_2 , т.е. попадет в интервал (a_1, a_2) , выражается как:

$$P(a_1 < x < a_2) = \int_{a_1}^{a_2} \varphi(x) dx = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{a_1}^{a_2} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx. \quad (1.139)$$

Эта вероятность численно равна площади, которая ограничена кривой распределения и прямыми, проходящими через точки a_1 и a_2 параллельно оси ординат. Во многих практических задачах пренебрегают возможностью отклонений от μ , превышающих 3σ , — правило трех сигм (соответствующая вероятность меньше 0,003). Для нормального распределения вероятное отклонение равно $0,67449\sigma$. Функция распределения стандартной нормальной случайной величины (т.е. при $\mu_1 = 0$, $\sigma = 1$) равна:

$$\Phi(x) = F(x; 0, 1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) d\xi. \quad (1.140)$$

Для этой функции составлены таблицы ее значений для различных значений аргумента.

Функция $\Phi(x)$ (интеграл вероятностей) обладает следующими свойствами.

$$\Phi(0) = 0.$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{t^2}{2}} dt = \frac{1}{2}; \text{ при } |x| \geq 4 \text{ величина } \Phi(x) \approx 0,5.$$

$\Phi(-x) = -\Phi(x)$, т.е. интеграл вероятностей является нечетной функцией.

Функцию распределения нормальной случайной величины с любыми параметрами легко выразить через $\Phi(x)$:

$$F(x, \mu_1, \sigma) = \Phi\left(\frac{x - \mu_1}{\sigma}, 0, 1\right). \quad (1.141)$$

Вероятность попадания стандартной нормальной случайной величины в интервал $(0, x)$ равна:

$$F(x, 0, 1) = 0,5 + \int_0^x \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) d\xi = 0,5 + \Phi(x), \quad (1.142)$$

где $\Phi(x)$ — задается (1.140).

Вероятность того, что нормальная случайная величина с параметрами μ и σ попадет в интервал (x_1, x_2) , равна:

$$P(x_1 < X < x_2) = \Phi\left(\frac{x_2 - \mu_1}{\sigma}\right) - \Phi\left(\frac{x_1 - \mu_1}{\sigma}\right). \quad (1.143)$$

Для нормально распределенной величины X нормированное уклонение тоже является нормально распределенной случайной величиной. При этом $P(\Delta X \leq \sigma) = 0,6826$, $P(\Delta X \leq 2\sigma) = 0,9544$, $P(\Delta X \leq 3\sigma) = 0,9973$, т.е. отклонения большие, чем утроенный стандарт, крайне маловероятны. Этот вывод называют правилом трех сигм.

Распределение Стьюдента с $f = n$ степенями свободы — *распределение отношения $T = X_0/Y$ независимых случайных величин X и Y , причем $X_0, X_1, X_2, \dots, X_n$ — независимые случайные величины, распределенные по нормальному закону ($\mu_1 = 0, \sigma = 1$).*

$$Y = \sqrt{\frac{\chi_f^2}{n}}.$$

Случайная величина $\chi_f^2 = \sum_{i=1}^n X_i^2$ не зависит от X_0 и имеет

«хи-квадрат» распределение с f степенями свободы.

t -распределение Стьюдента — непрерывное одномерное распределение с одним параметром — количеством степеней свободы f .

Обычно распределение Стьюдента появляется в задачах, связанных с оценкой математического ожидания нормально распределенных случайных величин.

Плотность распределения (функция вероятности):

$$\varphi(x) = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\sqrt{\pi n} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(1 + \frac{x^2}{n}\right)^{-\frac{n+1}{2}}, \quad (1.144)$$

где Γ — γ -функция Эйлера.

Распределение Стьюдента симметрично относительно среднего, равного нулю, его форма похожа на форму нормального распределения, но хвосты t -распределения медленнее стремятся к нулю, чем хвосты нормального распределения.

Математическое ожидание = мода = медиана = 0; дисперсия = $\frac{n}{n-2}$, если $n > 3$; коэффициент асимметрии $\beta_1 = 0$; коэффициент эксцесса $\beta_2 = \frac{6}{n-4}$, где $n > 4$.

Распределение Стьюдента применяют при оценивании математического ожидания, прогнозного значения и других характеристик с помощью доверительных интервалов, при проверке гипотез о значениях математических ожиданий (гипотеза о неизвестном среднем статистической выборки из нормального распределения) и др.

Характеризуя результаты эксперимента, необходимо указывать доверительный интервал для исследуемого параметра

ра при заданной доверительной вероятности. Это значит, что нужно приводить три величины: либо нижнюю и верхнюю границы доверительного интервала и значение доверительной вероятности, либо (если доверительный интервал симметричен) среднее значение измерявшейся величины, половину ширины доверительного интервала и доверительную вероятность.

Доверительный интервал — термин, используемый при интервальной (в отличие от точечной) оценке статистических параметров, что предпочтительнее при небольшом объеме выборки; покрывает неизвестный параметр с заданной надежностью. Он строится по данным выборочного исследования для оценивания параметра генеральной совокупности.

При рассмотрении нормального распределения мы показали, что среднее значение лежит в интервале $0,674\sigma$ с вероятностью 50%, в интервале σ — с вероятностью 68,3%, в интервале $1,96\sigma$ ($\approx 2\sigma$) — с вероятностью 95% ($p = 0,95$, $\gamma = 1 - p = 0,05$), а в интервале 3σ — с вероятностью 99,75%. Чем больше берется интервал, тем больше вероятность нахождения в нем среднего и тем меньше вероятность вылететь из этого интервала.

Довольно часто экспериментальные данные представляют в виде величины m плюс или минус одно среднеквадратичное отклонение, т.е.

$$x = \mu \pm \sigma. \quad (1.145)$$

Запись (1.145) удобна, поскольку она содержит обе величины: μ и σ , но ей соответствует довольно низкая доверительная вероятность $p = 0,683$ (т.е. утверждение, содержащееся в (1.145), может оказаться несправедливым в одной трети всех случаев его применения, так как $\gamma = 0,33$).

Если генеральная дисперсия неизвестна, то интервал совместимых с опытом значений генерального среднего при доверительной вероятности $\gamma = 1 - p$ находят с помощью распределения Стьюдента:

$$P(\bar{x} - t(p, f)\bar{s} < \mu < \bar{x} + t(p, f)\bar{s}) = \gamma, \quad (1.146)$$

где среднеквадратичная ошибка среднего арифметического \bar{s} связана со среднеквадратичной ошибкой отдельного измерения уравнением

$$\bar{s} = \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (1.147)$$

где

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}.$$

Тогда доверительные пределы для среднего:

$$\bar{x} - \frac{t(p, f)s}{\sqrt{n}} \quad \text{и} \quad \bar{x} + \frac{t(p, f)s}{\sqrt{n}}, \quad (1.148)$$

и неизвестная величина равна:

$$x = \bar{x} \pm t(p, f)\bar{s} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \pm t(p, f) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (1.149)$$

где \bar{x} — среднее арифметическое из результатов и наблюдений; s — среднеквадратичная ошибка отдельного измерения; \bar{s} — среднеквадратичная ошибка среднего арифметического; $t(p, f)$ — критическое значение случайной величины, имеющей распределение Стьюдента при уровне значимости $p = 1 - \gamma$ и числе степеней свободы $f = n - 1$. В естественных науках обычно выбирают вероятность попасть в данный интервал 95% ($\gamma = 0,05$). Величину $t(n - 1; 0,05)$ находят из таблицы критерия Стьюдента.

Доверительные пределы для среднеквадратичного отклонения:

$$s_1 = \frac{s\sqrt{n-1}}{\sqrt{\chi_{p_1}^2}} \quad \text{и} \quad s_2 = \frac{s\sqrt{n-1}}{\sqrt{\chi_{p_2}^2}}, \quad (1.150)$$

где $p_1 = 1 - p/2$, $p_2 = p/2$, а $\chi_{p_1}^2$ и $\chi_{p_2}^2$ — значения χ^2 , для которых с вероятностью p_1 и p_2 соответственно $\chi^2 \geq \chi_{p_1}^2$ и $\chi^2 \geq \chi_{p_2}^2$, при числе степеней свободы $f = n - 1$.

При малом числе измерений n доверительные границы для генеральной дисперсии и генерального квадратичного отклонения резко асимметричны, с ростом n они становятся все более симметричными. Так, при $\gamma = 0,05$ и различных n доверительные интервалы для σ определяются неравенствами:

$$n = 2: \quad 0,45s < \sigma < 32s;$$

$$n = 15: \quad 0,74s < \sigma < 1,58s;$$

$$n = 30: \quad 0,80s < \sigma < 1,34s.$$

Рассмотрим теперь доверительный интервал в случае распределения Пуассона.

Если общее число N отсчетов прибора за время измерения t следует распределению Пуассона, то при $N > 10$ средние арифметические скоростей счета будут распределены по нормальному закону с дисперсией:

$$\sigma^2\{\bar{J}\} = \frac{\bar{J}}{nt}. \quad (1.151)$$

В случае радиометрических определений, когда рассеяние результатов обусловлено только статистическим характером распада, результат измерений с указанием его точности и надежности можно записать в виде:

$$J = \bar{J} \pm t(p, f) \sqrt{\frac{\bar{J}}{nt}}, \quad (1.152)$$

где J (имп/мин) — скорость счета препарата.

Критерий Стьюдента при росте числа событий при 95%-ном уровне значимости быстро стремится к предельному значению $1,96 \approx 2$. Поэтому для скоростей счета более 500 имп/мин результаты можно представлять в виде:

$$J = \frac{\sum_{i=1}^n J_i}{n} \pm 2 \sqrt{\frac{J_i}{nt}}. \quad (1.153)$$

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что понимают под такими понятиями, как явление радиоактивности, радиоактивный распад, радионуклид и радиоактивное вещество?
2. Поясните, из каких элементарных частиц состоит ядро атома и что показывает порядковый номер в периодической таблице элементов.
3. Дайте определение понятиям: изотопы, изобары, изотоны и изомеры.
4. Что такое дефект массы, энергия связи ядра и удельная энергия связи ядра?
5. Поясните, что такое активность радиоактивного вещества и в каких единицах она измеряется.
6. Перечислите основные типы распада и виды ионизирующего излучения.
7. Приведите примеры «экзотических» видов распадов и кластерного распада.
8. Что такое аннигиляция вещества, чему равны энергии γ -квантов, образующихся при аннигиляции электрона и позитрона? Как рассчитать эти энергии?

9. Что такое электронный захват, с каких оболочек атома вероятнее всего ядро захватывает электрон?

10. Что такое электроны Оже и конверсионные электроны, фотоэлектроны и электроны Комптона?

11. Для каких ядер становится энергетически выгодным спонтанное деление?

12. Приведите кинетическое уравнение радиоактивного распада. Как изменяется радиоактивность во времени?

13. Поясните, что такое период полураспада, постоянная распада и среднее время жизни радионуклида.

14. Перечислите способы экспериментального определения периода полураспада. Как находят период полураспада долгоживущих радионуклидов (например, ^{232}Th)?

15. Как зависит от величин периодов полураспада дочернего и материнского нуклида в цепочках генетически связанных радионуклидах возможность реализации одной из трех ситуаций: отсутствие равновесия, подвижное и вековое равновесие?

16. Приведите примеры рядов генетически связанных радионуклидов.

17. Перечислите основные особенности различных способов взаимодействия γ -излучения с веществом (рэлеевское рассеяние, комптоновское рассеяние, фотоэффект, рождение пар, фотоядерные реакции).

18. Поясните, от каких факторов зависит пробег ионизирующего излучения в веществе.

19. Что такое линейная передача энергии и от каких факторов она зависит?

20. Перечислите основные механизмы взаимодействия ионизирующего излучения с веществом.

21. По какому закону уменьшается интенсивность γ -излучения при прохождении его через вещество?

22. Что понимают под линейным коэффициентом ослабления и в чем его отличие от массового коэффициента?

23. В результате каких процессов возникает тормозное и характеристическое рентгеновское излучение?

24. Перечислите основные типы ядерных реакций.

25. Что такое энергия и порог ядерной реакции?

26. Как определяют энергетический выход ядерных реакций?

27. Дайте определения понятиям: ядерное эффективное сечение, сечение активации ядерных частиц с атомными ядрами, сечение захвата, сечение рассеяния.

28. Для каких реакций характерен гигантский ядерный резонанс?

29. Что такое цепная реакция деления?

30. Как возникают мгновенные и запаздывающие нейтроны деления?

31. Каково устройство и принцип работы основных счетчиков радиоактивного излучения: а) ионизационной камеры; б) счетчика

Гейгера — Мюллера; в) сцинтилляционного счетчика; г) полупроводникового детектора; д) счетчика Черенкова?

32. Какому закону подчиняется распределение случайных погрешностей? Каковы свойства случайных погрешностей?

33. От чего зависит вид кривых нормального распределения случайных величин?

34. По каким формулам рассчитывают выборочное среднее и выборочную дисперсию?

35. Какому закону подчиняется распределение числа распадающихся ядер? При каких условиях выполняется это распределение? Каковы его свойства?

36. Как определяются мода, медиана и математическое ожидание статистического распределения?

37. Каковы сферы применения распределений Пуассона, Гаусса, Стьюдента и хи-квадрата?

38. Дайте определение доверительного интервала. Как рассчитывается доверительный интервал в распределениях Пуассона и нормального распределения?

Задачи

1. Рассчитать плотность ядерной материи.

Ответ. $\rho = 0,18 \cdot 10^{18} \text{ кг/м}^3 = 0,18 \cdot 10^{12} \text{ кг/см}^3$.

2. Сколько протонов и сколько нейтронов содержится в ядре атома кислорода $^{16}_8\text{O}$?

3. Сравнить величины энергии связи на нуклон в ядрах ^4He и ^{12}C .

Ответ. Для ^4He : $\varepsilon = 7,1 \text{ МэВ}$, для ^{12}C : $\varepsilon = 7,68 \text{ МэВ}$.

4. Рассчитать активность 53 г ^{239}Pu , $T_{1/2} = 2,411 \cdot 10^4 \text{ лет}$.

Ответ. Активность $a = 6,65 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$. Количество распавшихся атомов за 1 с $\Delta N = 6,652 \cdot 10^{10}$.

5. Какая масса ^{99m}Tc имеет активность 1 МБк? $T_{1/2} = 6 \text{ ч}$.

Ответ. $m = 5,122 \cdot 10^{-12} \text{ г}$.

6. Найти радиоактивность 1 г ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600 \text{ л}$).

Ответ. $A = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$.

7. Подсчитать число атомов ^{232}Th , испытывающих превращение в 1 кг ^{232}Th в течение 1 с.

Ответ. За 1 с распадается часть тория, равная $1,564 \cdot 10^{-18}$.

8. Рассчитать активность 1 г ^{238}U , $T_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9 \text{ лет}$.

Ответ. $A = 1,244 \cdot 10^4 \text{ Бк}$.

9. В сцинтилляционную эманационную камеру запущен радон-220 ($T_{1/2} = 55,6 \text{ с}$). Зарегистрирована скорость счета

42 имп/мин, скорость счета фона 2 имп/мин. Эффективность счета $\varphi = 0,8$. Сколько атомов радона находится в детекторе?

Ответ. $N = 67$ атомов.

10. Какой изотоп, какого элемента является продуктом распада $^{220}_{86}\text{Rn}$? $^{220}_{86}\text{Rn} \rightarrow ^4_2\text{He} + ?$

Ответ. $^{216}_{84}\text{Po}$.

11. Постройте схему распада радионуклида по следующими данным (рис. 1.23): энергии α -частиц: 5,137(0,039%); 5,173 (0,2%); 5,208 (0,4%); 5,338 (28%); 5,421(71%) и энергии γ -квантов: 0,213; 0,165; 0,130; 0,201; 0,083 МэВ.

Ответ. Рис. 1.23.

12. Построить схему распада β -излучающего нуклида по следующим данным (рис. 1.24): максимальные энергии β^- -частиц составляют 1,11(31%), 2,77 (16%) и 4,81 (53%) МэВ. Полная энергия распада 4,81 МэВ. Найти энергии γ -квантов.

Ответ. 1,66; 2,04 и 3,7 МэВ.

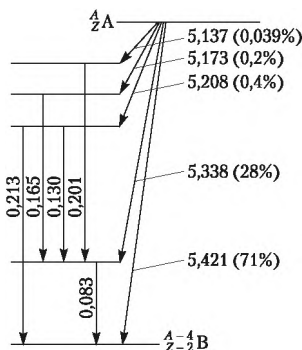


Рис. 1.23. Схема распада к задаче 11

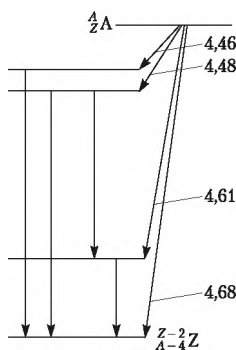


Рис. 1.24. Схема распада к задаче 12

13. Для каждого нуклида напишите полное уравнение распада.

α -распад: $^{208}_{84}\text{Po}$, $^{239}_{94}\text{Pu}$; β^- -распад: ^6_2He , $^{35}_{16}\text{S}$; электронный захват (ЭЗ): $^{37}_{18}\text{Ar}$, $^{97}_{44}\text{Ru}$; β^+ -распад: $^{13}_7\text{N}$, $^{37}_{19}\text{K}$.

Ответ. $^{208}_{84}\text{Po} \rightarrow ^{204}_{82}\text{Pb} + ^4_2\text{He}$; $^{239}_{94}\text{Pu} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^{235}_{92}\text{U}$;

$^6_2\text{He} \rightarrow ^3_3\text{Li} + ^0_{-1}e + ^0_0\nu^-$; $^{35}_{16}\text{S} \rightarrow ^{35}_{17}\text{Cl} + ^0_{-1}e + ^0_0\nu^-$;

$^{37}_{18}\text{Ar} + ^0_{-1}e \rightarrow ^{37}_{17}\text{Cl}$; $^{97}_{44}\text{Ru} + ^0_{-1}e \rightarrow ^{97}_{43}\text{Tc}$;

β^+ : $^{13}_7\text{N} \rightarrow ^{13}_6\text{C} + ^0_0\nu + ^0_{+1}e + ^0_0\nu$;

$^{37}_{19}\text{K} \rightarrow ^{37}_{18}\text{Ar} + ^0_{+1}e + ^0_0\nu$.

14. α -распад ядер изотопа с $A = 210$ сопровождается испусканием двух групп α -частиц с кинетическими энергиями 6,3 и 4,1 МэВ. В результате испускания этих частиц дочерние ядра оказываются соответственно в основном и возбужденном состояниях. Найти энергию γ -квантов, испускаемых возбужденными ядрами.

Ответ. $E_\gamma = \frac{(6,3 - 4,1) \cdot 210}{206} = 2,24 \text{ МэВ}.$

15. Рассчитать кинетические энергии α -частицы и ядра отдачи (радона) в распаде радия: ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}.$

Ответ. $E_\alpha = 4,79 \text{ МэВ}; E_{\text{Rn}} = 0,09.$

16. При α -распаде ${}^{212}_{84}\text{Po}$ энергия α -частиц равна 6,086 МэВ. Чему равна энергия, уносимая дочерним ядром, и полная кинетическая энергия ΔE_α , выделяемая при α -распаде.

Ответ. Энергия отдачи: $E_{\text{ядра}} = 6,086 \cdot 4/208 = 0,117 \text{ МэВ};$ кинетическая энергия ΔE_α , выделяемая при α -распаде, равна $\Delta E_\alpha = 6,086 + 0,117 = 6,203 \text{ МэВ}.$

17. Рассчитать значение Q_α , кинетическую энергию E_α , кулоновский барьер V_c для первой ветви распада ${}^{212}_{84}\text{Po}$ на основное состояние ${}^{208}_{82}\text{Pb}.$

Ответ. $E_\alpha = 8,784 \text{ МэВ}; V_c \approx 27 \text{ МэВ}.$

18. Какой элемент образуется при испускании ${}^{212}_{84}\text{Po}$ β -частицы?

Ответ. ${}^{212}_{84}\text{Po}.$

19. 1 мг радионуклида ($T_{1/2} = 140$ дней) за счет α -распада выделяет $q = 2,1$ Дж/с теплоты. Рассчитать количество теплоты Q , которое выделится за время полного распада этого радионуклида.

Ответ. $Q = 38,4 \text{ МДж}.$

20. Считая, что в одном акте деления ядра ${}^{235}_{92}\text{U}$ освобождается энергия 200 МэВ, определить: а) энергию, выделяющуюся при сгорании 1 кг изотопа ${}^{235}_{92}\text{U}$, и массу каменного угля с теплотворной способностью 50 кДж/г, эквивалентную в тепловом отношении 1 кг ${}^{235}_{92}\text{U}$; б) массу изотопа ${}^{235}_{92}\text{U}$, подвергнувшегося делению при взрыве атомной бомбы с тротиловым эквивалентом 40 килотонн, если тепловой эквивалент тротила равен 4,2 кДж/г.

Ответ. Энергия, выделяющаяся при распаде 1 кг урана-235: $E = 8,2 \cdot 10^{13} \text{ Дж}; m_{\text{уг}} = 1,64 \cdot 10^6 \text{ кг}; m_{\text{U}} = 2,05 \text{ кг}.$

21. Препарат изотопа ^{224}Ra массой 0,74 г излучает $4,4 \cdot 10^{15}$ α -частиц в секунду. Найти период полураспада этого изотопа и активность препарата.

Ответ. $a = 4,4 \cdot 10^{15}$ Бк; $T_{1/2} = 3,63$ дня.

22. Период полураспада ^{99m}Tc $T_{1/2} = 6$ ч. Через какое время останется 1/16 часть изотопа?

Ответ. $t = 24$ ч.

23. Найти постоянную распада, период полураспада и среднее время жизни радиоактивного изотопа ^{32}P , если известно, что его активность уменьшается на 2,4% за 12 ч.

Ответ. $\lambda = 5,623 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$; $T_{1/2} = 14,32$ дня; $\tau = 1,778 \cdot 10^6$ с.

24. Рассчитать, через сколько часов кусок урана-240 весом 2,4 кг будет весить 0,75 кг.

Ответ. $T_{1/2} = 14,1$ ч.

25. Найти период полураспада ^{238}U , если анализ руды, содержащей уран и радий, показал, что отношение в ней количества радия к количеству урана равно $4,1 \cdot 10^{-10}$.

Ответ. $T_{1/2\text{U}} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет.

26. Ядра радионуклида ($T_{1/2} = 13$ ч) на 60% распадаются электронным захватом, а на 40% — β^- -распадом. Чему равны частные периоды полураспада по каждому каналу? Чему равна ширина распада по ЭЗ?

Ответ. $T_{\text{ЭЗ}} = 39$ ч; $T_{\beta} = 58,5$ ч; $\tau_{\text{ЭЗ}} = 2,026 \cdot 10^5$ с; $\Gamma = 3,25 \cdot 10^{-27}$ МэВ.

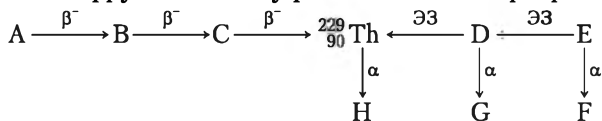
27. Как известно, 1/3 висмута-212 испускает α -частицы, а 2/3 — β -частицы. Какие частицы испускаются при распаде:
 $^{212}_{83}\text{Bi} \rightarrow ^{208}_{81}\text{Tl} + ?$

Ответ. α -частица.

28. В наличии имеется пять колб с растворами, содержащими равные количества радионуклида А. Определим, в каком случае будет получена более высокая активность радионуклида В, если выделить его из одной колбы после 5 сут накопления или если выделить его из пяти колб при времени накопления 1 сут.

Ответ. $a(t=10) = 0,722$; $5a(t=1) = 1,13$. Выгоднее выделять радионуклид В из пяти колб при времени накопления 1 сут.

29. Расшифруйте цепочку радиоактивных превращений:



30. Написать недостающие обозначения (x) в следующих ядерных реакциях: а) $^{35}\text{Cl}(x, \alpha)^{32}\text{S}$; б) $^{23}\text{Na}(d, x)^{24}\text{Mg}$; в) $X(p, n)^{37}\text{Ar}$; г) $^{14}\text{C}(p, x, n)^{12}\text{C}$.

Ответ. а) $X = p$; б) $X = \alpha$; в) $X = ^{37}\text{Cl}$; $X = n$.

31. Рассмотрим реакцию $^{59}\text{Co}(p, n)$. Что является продуктом этой реакции?

Ответ. Продукт реакции ^{59}Ni .

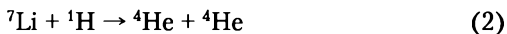
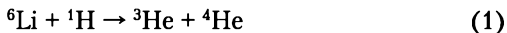
32. Найти тепловой эффект ядерной реакции $^3\text{H}(p, n)^4\text{He}$. Чему равна пороговая энергия этой реакции?

Ответ. $Q = -0,763$ МэВ, а $E_{\text{пор}} = 1,02$ МэВ.

33. Рассчитать массу нейтрона, если экзотермическая реакция $n + p \rightarrow d + \gamma$ сопровождается выделением энергии $Q = 2,23$ МэВ.

Ответ. $m_n = 1,008982$.

34. Под действием ускоренных протонов на ядрах изотопов лития возможны следующие реакции:



Во сколько раз энергетический выход ядерной реакции (2) выше выхода реакции (1) при:

1) $\Delta E = 4,0$ МэВ;

2) $\Delta E = 17,4$ МэВ.

Ответ. В $17,4/4 = 4,35$ раза.

35. При какой энергии α -частиц возможна ядерная реакция: $^7\text{Li} + ^4\text{He} \rightarrow ^{10}\text{B} + n$?

Ответ. Энергия α -частиц должна быть больше 2,8 МэВ.

36. Какую массу M воды можно нагреть от 0° до кипения, если использовать все тепло, выделяющееся при реакции $^7\text{Li} + ^1\text{H} \rightarrow ^4\text{He}$ при полном разложении $m = 1$ г лития?

Ответ. $m_{\text{H}_2\text{O}} = 5,68 \cdot 10^5$ кг.

37. Чему равен энергетический порог реакции $^{14}\text{N}(\alpha, p)^{17}\text{O}$?

Ответ. $E_\alpha = 1,53$ МэВ.

38. Определить массу нуклида ^{235}U , подвергшегося делению при взрыве атомной бомбы с тротильным эквивалентом $E_{\text{тр}} = 30$ кт, если тепловой эквивалент тротила $q_{\text{тр}} = 4,1$ кДж/г.

Ответ. Масса нуклида ^{235}U , испытавшего деление, равна 1,5 кг.

39. Выход реакции (γ, n) при облучении медной пластинки толщиной $d = 1,0$ мм γ -квантами энергией 17 МэВ составляет $X = 4,2 \cdot 10^{-4}$. Найти сечение данной реакции.

Ответ. $\sigma = 5,0 \cdot 10^{-26} \text{ см}^2 = 0,05 \text{ барн}$.

40. Рассчитать энергетическую зависимость сечения реакции $^{48}\text{Ca} + ^{208}\text{Pb}$.

Ответ. Сечение монотонно изменяется от 41,7 мбарн при энергии 208 МэВ до 729,1 мбарн при $E = 250$ МэВ.

41. Определить энергию нейтронов, образующихся при реакции $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$, протекающей под действием α -частиц с энергией 4,8 МэВ, принимая, что $m_{^4\text{He}} = 4,002603$, $m_n = 1,008665$, $m_{^9\text{Be}} = 9,012185$, $m_{^{12}\text{C}} = 12,0$.

Ответ. $E_n = 10,5 \text{ МэВ}$.

42. Рассчитать интенсивность пучка нейтронов J , которым облучали пластинку ^{55}Mn толщиной $d = 0,1$ см в течение $t_1 = 15$ мин, если спустя $t_2 = 150$ мин после окончания облучения ее активность J составила 2100 Бк. Период полураспада ^{56}Mn 2,58 ч, сечение активации $\sigma = 0,48 \text{ барн}$, плотность вещества пластины $\rho = 7,42 \text{ г/см}^3$.

Ответ. $J = 1,62 \cdot 10^7 \text{ нейтр/с}$.

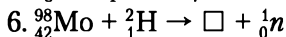
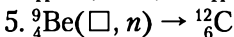
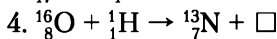
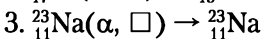
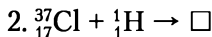
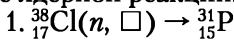
43. Тонкую пластинку из ^{113}Cd облучают тепловыми нейтронами, плотность потока которых $\Phi = 1,0 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Найти сечение реакции $\sigma(n, \gamma)$, если известно, что через $t = 6$ сут облучения содержание ядер нуклида ^{113}Cd уменьшилось на $(N_0 - N_t)/N_0 = 1\%$.

Ответ. $\sigma = 2 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2 = 2 \cdot 10^4 \text{ барн}$.

44. Золотую пластинку толщиной $d = 0,15$ мм и площадью $S = 5 \text{ см}^2$ облучали нейтронами. Плотность потока нейтронов $\Phi = 10^7 \text{ нейтр/}(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, продолжительность облучения $t = 1$ ч. Рассчитать активность пластинки в момент прекращения облучения, если эффективное сечение реакции $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$ $\sigma = 96,4 \text{ барн}$, а $T_{^{197}\text{Au}} = 2,7 \text{ сут}$, $\rho_{\text{Au}} = 19,2 \text{ г/см}^3$.

Ответ. $a = 4,55 \cdot 10^4 \text{ Бк}$.

45. Заполните прямоугольный бокс и напишите уравнение ядерной реакции:



7. ${}^7_3\text{Li}(p, \alpha) \rightarrow \square$
9. ${}^2_1\text{H}(\gamma, p) \rightarrow \square$
11. $\square(d, p) \rightarrow {}^{32}_{15}\text{P}$
13. ${}^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, n) \rightarrow \square$
15. ${}^{249}_{98}\text{Cf}(\square, 4n) \rightarrow {}^{263}_{106}\text{Unh}$
17. ${}^{23}_{11}\text{Na}(\alpha, \square) \rightarrow {}^{27}_{13}\text{Al}$
19. ${}^{23}_{11}\text{Na}(\alpha, \square) \rightarrow {}^{26}_{13}\text{Al}$
8. ${}^{11}_5\text{B} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^1_0n + \square$
10. ${}^{10}_5\text{B} + \alpha \rightarrow \square + {}^{13}_7\text{N}$
12. ${}^9_4\text{Be} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^6_3\text{Li} + \square$
14. ${}^{64}_{30}\text{Zn} + \square \rightarrow {}^{63}_{29}\text{Cu} + {}^1_0n$
16. ${}^{209}_{83}\text{Bi} + \alpha \rightarrow {}^{211}_{85}\text{At} + \square$
18. ${}^{54}_{24}\text{Cr} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^{54}_{25}\text{Mn} + \square$
20. ${}^{125}_{52}\text{Te} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^1_0n + \square$

Ответ.

1. ${}^{38}_{17}\text{Cl}(n, {}^3_2\text{He}) \rightarrow {}^{31}_{15}\text{P}$
3. ${}^{23}_{11}\text{Na}(\alpha, \alpha) \rightarrow {}^{23}_{11}\text{Na}$
5. ${}^9_4\text{Be}(\alpha, n) \rightarrow {}^{12}_6\text{C}$
7. ${}^7_3\text{Li}(p, \alpha) \rightarrow {}^4_2\text{He}$
9. ${}^2_1\text{H}(\gamma, p) \rightarrow {}^1_0n$
11. ${}^{31}_{15}\text{P}(d, p) \rightarrow {}^{32}_{15}\text{P}$
13. ${}^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, n) \rightarrow {}^{30}_{15}\text{P}$
15. ${}^{249}_{98}\text{Cf}({}^{18}_8\text{O}, 4n) \rightarrow {}^{263}_{106}\text{Unh}$
17. ${}^{23}_{11}\text{Na}(\alpha, \gamma) \rightarrow {}^{27}_{13}\text{Al}$
19. ${}^{23}_{11}\text{Na}(\alpha, n) \rightarrow {}^{26}_{13}\text{Al}$
2. ${}^{37}_{17}\text{Cl} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^{38}_{18}\text{Ar}$
4. ${}^{16}_8\text{O} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^{13}_7\text{N} + {}^4_2\text{He}$
6. ${}^{98}_{42}\text{Mo} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^{99}_{43}\text{Ar} + {}^1_0n$
8. ${}^{11}_5\text{B} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^1_0n + {}^{14}_7\text{N}$
10. ${}^{10}_5\text{B} + \alpha \rightarrow {}^1_0n + {}^{13}_7\text{N}$
12. ${}^9_4\text{Be} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^6_3\text{Li} + {}^4_2\text{He}$
14. ${}^{64}_{30}\text{Zn} + {}^0_{-1}e \rightarrow {}^{63}_{29}\text{Cu} + {}^1_0n$
16. ${}^{209}_{83}\text{Bi} + \alpha \rightarrow {}^{211}_{85}\text{At} + {}^1_0n$
18. ${}^{54}_{24}\text{Cr} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^{54}_{25}\text{Mn} + {}^1_0n$
20. ${}^{125}_{52}\text{Te} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^1_0n + {}^{125}_{53}\text{J}$

46. Даны некоторые реакции деления. Заполните прямоугольные боксы:

1. ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{141}_{56}\text{Ba} + \square\text{Kr} + 3^1_0n$
2. ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{137}_{52}\text{Te} + {}^{97}_{40}\text{Zr} + 2^1_0n$
3. ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow \square\text{Rb} + {}^{137}_{55}\text{Cs} + 3^1_0n$
4. ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{94}_{38}\text{Sr} + {}^{140}_{54}\text{Xe} + \square^1_0n$
5. ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{82}_{\square}\square + {}^{151}_{61}\text{Pm} + 3^1_0n + 4\beta^-$
6. ${}^{239}_{\square}\square + {}^1_0n \rightarrow {}^{144}_{58}\text{Ce} + {}^{94}_{36}\text{Kr} + 2^1_0n$
7. ${}^{\square}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{133}_{51}\text{Sb} + {}^{98}_{41}\text{Nb} + 3^1_0n$

Ответ.

1. ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{141}_{56}\text{Ba} + {}^{92}_{36}\text{Kr} + 3^1_0n$
2. ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{137}_{52}\text{Te} + {}^{97}_{40}\text{Zr} + 2^1_0n$
3. ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{96}_{37}\text{Rb} + {}^{137}_{55}\text{Cs} + 3^1_0n$
4. ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{94}_{38}\text{Sr} + {}^{140}_{54}\text{Xe} + 2^1_0n$
5. ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{82}_{35}\text{Br} + {}^{151}_{61}\text{Pm} + 3^1_0n + 4\beta^-$
6. ${}^{239}_{94}\text{Pu} + {}^1_0n \rightarrow {}^{144}_{58}\text{Ce} + {}^{94}_{36}\text{Kr} + 2^1_0n$
7. ${}^{233}_{92}\text{U} + {}^1_0n \rightarrow {}^{133}_{51}\text{Sb} + {}^{98}_{41}\text{Nb} + 3^1_0n$

47. На свинцовую пластину падает поток γ -квантов с энергией 1 МэВ. После прохождения пластины интенсивность потока уменьшается на 10%. Определить толщину пластины, слой половинного ослабления и массовый коэффициент ослабления свинца для γ -квантов этой энергии. Плотность Pb = 11,3 г/см³, коэффициент линейного ослабления 0,789 см⁻¹.

Ответ. Толщина экрана $d = 0,14$ см, слой половинного ослабления $\Delta_{1/2} = 0,87$ см, массовый коэффициент ослабления $\mu_m = 0,07$ см²/г.

48. Рассчитать, какой слой воздуха d необходим для поглощения β -излучения от ³⁵S, если максимальный пробег в алюминии 30 мг/см². Можно считать, что пробег β -излучения в воздухе также составляет 30 мг/см². Плотность воздуха 1,2 мг/см³.

Ответ. $d = 25$ см.

49. Максимальная энергия β -частиц, испускаемых ⁹¹Y, равна 1,55 МэВ. Рассчитать долю β -частиц, проходящих через поглотитель толщиной 5 мг/см².

Ответ. Так как $E_{\max} > 0,6$ МэВ, то доля β -частиц — 0,96.

50. Счетчик регистрирует в среднем 2 γ -кванта в секунду. Найти: а) вероятность регистрации за 2 с 3 квантов; б) вероятность регистрации за 2 с хотя бы одного кванта; в) вероятность регистрации за 2 с более 3 квантов.

Ответ. $p_2(3) = 0,195$; $p_2(1) = 0,018$; $p_2(> 3) = 0,64$.

51. Зарегистрирована скорость счета $\mu = 2200$ имп/мин, среднее квадратичное отклонение $\sigma = 47$. Определить границы интервала с условием, чтобы вероятность попадания результатов равнялась $\gamma = 0,95$.

Ответ. $J = 2200 \pm 92$ имп/мин.

52. При измерении препарата с фоном за 3 мин было зарегистрировано 3927 имп, а при измерении фона — 225 имп за 5 мин. Определить скорости счета препарата с фоном J_c , фона J_ϕ и соответствующие им значения σ .

Ответ. $J_c = 1309$ имп/мин, $J_\phi = 45$ имп/мин, $\sigma_{J_c} = 21$, $\sigma_{J_\phi} = 3$, $\delta_{J_c} = 0,016$, $\delta_{J_\phi} = 0,067$.

53. В результате однократного измерения скорости счета в течение 1 мин $J = 340$ имп/мин. Найти доверительные интервалы для 95 и 99% доверительной вероятности.

Ответ. $293 < \mu < 387$ ($\gamma = 0,99$).

54. Найти скорость счета препарата за вычетом фона $J = J_c - J_\phi$ и оценить погрешность значения J , если суммарная скорость счета препарата с фоном J_c составляла 1309 имп/мин при продолжительности измерения $t_c = 3$ мин, а скорость счета фона J_ϕ равнялась 45 имп/мин при $t_\phi = 5$ мин.

Ответ. $J = 1264$ имп/мин, $\sigma = 21$, $\delta = 0,017$.

55. При измерении препарата, приготовленного из $V = 0,5$ мл раствора, скорость счета J без (за вычетом) фона составила 1264 имп/мин, $\delta = 1,7\%$. Найти объемную удельную активность $J = J_{уд}/V$ и оценить погрешность результата при 95%-ной доверительной вероятности, если известно, что относительная погрешность отбора проб при $\gamma = 0,95$ не превышает 2%.

Ответ. $J_{уд} = 2528 + 99$ имп/(мин · мл), $\delta_{0,95} = 0,039$, $\Delta_{0,95} = 99$.

56. В результате предварительного определения скорости счета препарата с фоном и фона были получены значения $J_c = 1300$ имп/мин и $J_\phi = 47$ имп/мин. Рассчитать продолжительность измерений препарата с фоном и фона, необходимую для того, чтобы относительная флуктуация скорости счета препарата при доверительной вероятности $\gamma = 0,95$ не превышала 3%.

Ответ. $t_c = 5$ мин, $t_\phi = 1$ мин.

Глава 2

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В результате изучения данной главы и выполнения необходимого объема самостоятельных работ студент будет:

знать

- ядерно-физические, физические, химические и радиотоксикологические свойства всех радиоактивных элементов; методы получения радионуклидов, сферы их применения и относящиеся к ним гигиенические аспекты;

уметь

- предсказывать химические свойства радиоактивных элементов, исходя из их положения в периодической таблице, использовать свойства элементов для синтеза требуемых соединений и предотвращения образования вредных отходов;

владеть

- навыками выбора радионуклида для решения конкретных научно-исследовательских и технических задач в химии и ядерной промышленности.

Основы радиохимии базируются на свойствах радиоактивных элементов.

Радиоактивный элемент — *химический элемент, все изотопы которого радиоактивны.*

На 2012 г. было известно 33 радиоактивных элемента: ^{43}Tc , ^{61}Pm , ^{84}Po , ^{85}At , ^{86}Rn , ^{87}Fr , ^{88}Ra , ^{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}No , ^{103}Lr , ^{104}Rf , ^{105}Db , ^{106}Sg , ^{107}Bh , ^{108}Hs , ^{109}Mt , ^{110}Ds , ^{111}Rg , ^{112}Cn , ^{114}Fl , ^{116}Lv . Опубликованы результаты экспериментов, свидетельствующие о существовании еще 4 элементов: ^{113}Uut , ^{115}Uup , ^{117}Uus и ^{118}Uuo (эка-радон), но они пока официально не признаны. Элементы от ^{90}Th до ^{103}Lr составляют группу актинидов.

2.1. Технеций

Технеций (*technetium*) Tc — химический элемент 7-й группы 5-го периода периодической системы, $Z = 43$, атомная масса 98,906. Синтезирован Э. Сегре и К. Перье в 1937 г. по

ядерным реакциям $^{92}_{42}\text{Mo}(d, n)^{93}_{43}\text{Tc}$ и $^{92}_{42}\text{Mo}(d, 2n)^{92}_{43}\text{Tc}$. Назван технецием, поскольку он был первым искусственно синтезированным элементом.

В природных минералах обнаружены следы технеция. Он образуется в ядерных реакциях компонентов космического излучения с такими элементами, как молибден, ниобий и рутений, а также при спонтанном делении урана (при делении ядер урана образуется $5 \cdot 10^{-10}$ г технеция на 1 кг урана).

Хотя технеций — техногенный элемент, он не является редким металлом. Он довольно активно нарабатывается на ядерных реакторах АЭС, например водо-водяной энергетический реактор (ВВЭР) производит 9,3 кг ^{99}Tc на ГВт в год. Сейчас в мире производится 9,5 кг Тс в день, а при переработке ОЯТ по пурекс-процессу извлекается 3 т Тс в год. Ожидается, что производство изотопов технеция в мире будет увеличиваться.

В настоящее время известны 23 изотопа технеция. Самый легкий из них ^{85}Tc ($T_{1/2} < 110$ нс), самый тяжелый ^{118}Tc ($T_{1/2} = 30$ мс). Наиболее долгоживущими являются: ^{98}Tc ($T_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6$ л), ^{97}Tc ($T_{1/2} = 2,6 \cdot 10^6$ л) и ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,111 \cdot 10^5$ л). Технеций также имеет несколько метастабильных изомеров: ^{97m}Tc ($T_{1/2} = 90,1$ дня, $E = 0,097$ МэВ), ^{95m}Tc ($T_{1/2} = 61$ день, $E = 0,038$ МэВ), ^{99m}Tc ($T_{1/2} = 6,01$ ч, $E = 0,143$ МэВ). Для изотопов более легких, чем изотоп ^{98}Tc , основным способом распада является электронный захват. Для более тяжелых изотопов основной способ распада — β -распад, за исключением ^{100}Tc , который распадается как путем β -распада, так и путем захвата электронов.

Основными изотопами технеция считаются долгоживущий ^{99}Tc («холодный технеций») и короткоживущий ^{99m}Tc («горячий технеций»).

^{99}Tc , $T_{1/2} = 2,111 \cdot 10^5$ л, в основном β^- -излучатель, $E_{\beta} = 0,2935$ МэВ (99,9984%), слабое ($E_{\beta} = 0,203$ МэВ, $1,2 \cdot 10^{-5}\%$) β -излучение, слабое γ -излучение $E_{\gamma} = 0,089$ МэВ, относится не к ^{99}Tc , а к $3/2^+$ уровню ^{99}Ru ; атомная масса 98,9062547 а.е.м. (98,9062547 кэВ), избыток массы 87 323,1 кэВ, удельная энергия связи на нуклон 87 323,1 кэВ; энергия распада 0,2938 МэВ, спин и четность ядра $9/2^+$ ($9/2\hbar/\pi$); электрический квадрупольный момент 0,129 барн; сечение активации тепловыми нейтронами 22 барна. Технеций — один из основных продуктов деления ^{235}U , ^{238}U и ^{239}Pu .

^{99m}Tc , ядерный изомер ^{99}Tc , $T_{1/2} = 6,058$ ч, изомерный переход $E_{\gamma} = 2$ кэВ (100%), 1405 кэВ (98,6%), 1426 кэВ (1,4%),

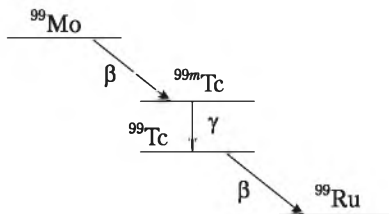
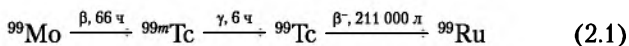


Рис. 2.1. Распады в цепочке $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99m}\text{Tc} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$

атомная масса 98,9063 а.е.м. (142,6832 кэВ), избыток массы 87327,195 кэВ, удельная энергия связи 8613,603 кэВ, энергия возбуждения: 142,6832 кэВ, спин и четность ядра $1/2^-$. Внутренняя конверсия: K^- (9,13%), L^- (1,18%) и M^- (0,39%) оболочки.

Материнским изотопом является ^{99}Mo , который образует небольшую цепочку последовательных распадов (рис. 2.1): сначала он с $T_{1/2} = 65,976$ ч путем β^- -распада превращается в ^{99m}Tc , затем изомерным переходом ($\sim 100\%$, β^- -распад 0,0037%, $T_{1/2} = 6,058$) — в ^{99m}Tc и, наконец, β^- -распадом ($T_{1/2} = 2,111 \cdot 10^5$ л) — в стабильный ^{99}Ru .

Основную схему распада ^{99}Mo можно представить в виде:



Активность 1 г ^{99}Tc равна $6,2 \cdot 10^8$ расп/с, т.е. примерно равна 630 МБк/г (37 800 расп/(мин · мкг), 17 мКи/г).

Распад ^{99m}Tc с вероятностью 98,6% происходит двумя ступенями: сначала испускается γ -квант с энергией 2 кэВ, а затем γ -квант с энергией 140 кэВ (рис. 2.2). Испускаемые при этом γ -кванты с энергией 2 кэВ сильно конвертированы. Вследствие низкой энергии изомерного перехода конверсия происходит лишь на слабо связанных электронах внешних оболочек. Поэтому изменения в структуре электронной оболочки влияют на коэффициент внутренней конверсии γ -лучей и на $T_{1/2}$: для металлического ^{99m}Tc $T_{1/2}$ на 1 с больше пе-

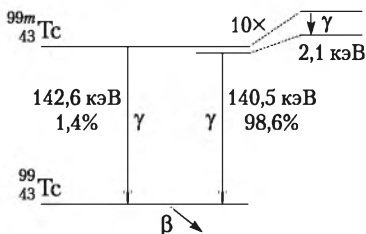


Рис. 2.2. Схема распада ^{99m}Tc

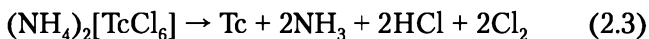
риода $T_{1/2}$ KTCO_4 и на 8,6 с меньше, чем $T_{1/2}$ в Tc_2S_7 . Таким образом, химическое состояние элемента влияет на скорость распада. Подобные изменения происходят и при увеличении давления. Например, при давлении в 10^5 атм происходит ускорение распада ^{99m}Tc на 0,025%.

Электронная конфигурация внешних оболочек Tc $[\text{Kr}] \cdot 4d^6 \cdot 5s^1$, энергия последовательной ионизации 7,28; 15,26; 29,54 эВ, кристаллохимический радиус атома Tc 0,136 нм, ковалентный радиус 0,127 нм, радиусы ионов Tc^{7+} 0,057 нм, Tc^{4+} 0,072 нм, Tc^{2+} 0,095 нм, молярный объем 8,5 кДж/моль, электроотрицательность по Полингу 1,9. Работа выхода электронов 4,4 эВ. Степени окисления от -1 до $+7$; наиболее устойчива $+7$. Кристаллическая решетка гексагональная плотноупакованная с параметрами $a = 0,2473$ нм, $c = 0,4391$ нм; плотность 11,487 кг/дм³, $T_{\text{пл}} = 2157^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 4265^\circ\text{C}$, удельная теплоемкость 0,243 Дж/(К·моль), теплота плавления 23,8 кДж/моль, теплота сублимации 585 кДж/моль. Значения стандартных электродных потенциалов: пары $\text{Tc(VI)}/\text{Tc(IV)}$ 0,83 В, пары $\text{Tc(VII)}/\text{Tc(VI)}$ 0,65 В, пары $\text{Tc(VII)}/\text{Tc(IV)}$ 0,738 В. Удельное электрическое сопротивление $6,9 \cdot 10^{-5}$ Ом·см (при 100°C), теплопроводность 50,6 Вт/(м·К). Коэффициент линейного теплового расширения $8 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. При низких температурах технеций обладает сверхпроводимостью, причем критическая температура для него является наивысшей из всех критических температур металлов и составляет 11,2 К. Парамагнитен, магнитная восприимчивость $+2,5 \cdot 10^{-6}$ (при 102 К) значительно больше, чем у рения.

Технеций находится в VII группе периодической системы и является аналогом марганца и рения. Это серебристо-коричневый, тугоплавкий, химически стойкий металл, легко подвергающийся механической обработке.

Обычно металлический технеций получают восстановлением водородом Tc_2S_7 при 1100°C или NH_4TcO_4 при 550°C . В промышленности его производят термоллизом пертехнетатов тетраалкиламмония $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}]\text{TcO}_4$ (где $n = 1-5$) примерно при 250°C в токе Ag с 5% H_2 с дополнительным отжигом при 1000°C . Металлический технеций выделяют также электролитически на меди из 0,2%-ного раствора NH_4TcO_4 в 2 н. H_2SO_4 с использованием платинового анода при плотности тока 30 мА/см². Восстановление технеция на ртутном катоде приводит к образованию амальгамы технеция.

В лабораторных условиях металлический технеций получают по реакциям:



либо путем электролиза 0,02 М раствора NH_4TcO_4 в 1 М растворе H_2SO_4 с использованием платинового анода и медного катода.

Технеций обладает гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой с параметрами $a = 0,2409$ нм, $c = 0,43983$ нм. Гексагональная кристаллическая решетка технеция имеет небольшое число плоскостей легкого скольжения, вследствие чего в литом состоянии металл хрупок и растрескивается при незначительных степенях обжата. Тем не менее технеций может быть получен в виде прутков, лент, фольги и проволоки.

Технеций образует непрерывные твердые растворы с металлами, кристаллизующимися гексагональной сингонии: Ru, Os и Re, а также двойные сплавы со Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Al, Zn, редкоземельные элементы (РЗЭ). Примерами являются Tc_3B , TcAl_6 , Tc_5Si_3 , TcTi , Tc_3Fe_2 , Tc_2Zr , Tc_3Mo_2 , TcW , Tc_2Th , TcU_2 и др. К двойным сплавам относятся: Sc—Tc, Ti—Tc, Zr—Tc, Hf—Tc, V—Tc.

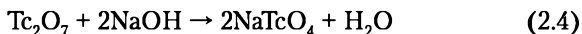
По химическим свойствам технеций в низших степенях окисления похож на марганец, в высшей — на рений. Металлический технеций медленно тускнеет во влажном воздухе, но не изменяется в сухом. Он не растворяется в холодной и горячей воде и разбавленной HCl . В отличие от рения, он нерастворим также в смеси H_2O_2 и NH_4OH , но легко растворяется в царской водке, в HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 с образованием TcO_4^- .

Гидрид технеция получают восстановлением KTcO_4 раствором калия в этилендиаминах. Его состав $[\text{TcH}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$. Реакция технеция с водородом дает отрицательно заряженный ион гидрида $[\text{TcH}_9]^{2-}$, состоящий из тригональных призм с атомом технеция в центре и шестью атомами водорода по углам. Этот комплекс имеет координационное число 9.

При горении технеция в кислороде образуется желтый Tc_2O_7 . Он получается также при выпаривании NH_4TcO_4 до суха, при добавлении к раствору пертехната концентрированной серной кислоты и последующей дистилляции или при окислении металлического технеция царской водкой и выпаривании полученного раствора. Tc_2O_7 — сильно гигроскопическое твердое вещество желтого цвета; из-за молекулярного характера связей Tc_2O_7 летуч; $T_{\text{пл}} = 119,5^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 311^\circ\text{C}$;

обладает очень слабыми парамагнитными свойствами; хорошо растворяется в воде, диоксиде.

Семиоксид технеция растворяется в щелочи:



Раствор Tc_2O_7 в воде — технециевая кислота HTcO_4 . При выпаривании ее образуются темно-коричневые кристаллы, которые летучи и хорошо растворимы в воде.

Технеций при нагревании реагирует с фтором, хлором и углеродом.

Взаимодействуя с фтором, Tc образует золотисто-желтые кристаллы гексафторида технеция TcF_6 в смеси с пентафторидом TcF_5 . Существуют галоиды Tc(III) , например TcBr_3 и TcCl_3 , а также галоиды Tc(II) , например TcCl_2 . Получены оксифториды технеция TcOF_4 и TcO_3F . Хлорирование технеция дает смесь гексахлорида TcCl_6 и тетрахлорида TcCl_4 . Синтезированы оксихлориды технеция TcO_3Cl и TcOCl_3 . Известны сульфиды технеция Tc_2S_7 и TcS_2 , карбонил $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$.

Поскольку технеций занимает центральное положение в блоке *d*-элементов, он склонен к образованию комплексных соединений, особенно в низковалентном состоянии.

Tc(-I). Комплексы Tc^- представлены карбонил анионом $[\text{Tc}(\text{CO})_5]^-$, карбонил гидридом $[\text{HTc}(\text{CO})_5]^-$ и гетероядерным карбонильным анионом $[\text{TcFe}_2(\text{CO})_{12}]^-$.

Tc(0). Наиболее известные комплексы Tc(0) : $[\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}]^0$, $[\text{TcMn}(\text{CO})_{10}]^0$, $[\text{TcRe}(\text{CO})_{10}]^0$, $[\text{TcCo}(\text{CO})_9]^0$, $[\text{Tc}_2(\text{PF}_3)_{10}]^0$, $[(\text{OC})_9\text{Tc}_2\text{C}]^0$, $[(\text{OCH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_5]^0$ и $[(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Tc}_2(\text{CO})_8]^0$.

Tc(0) существует как в виде Tc, так и в виде кластеров Tc_2 , Tc_4 , Tc_6 , Tc_8 и Tc_{13} (рис. 2.3). Стабильные кластеры имеют призматическую форму, причем вертикальные пары атомов Tc связаны тройной связью, а атомы в плоскости — одиночными связями. Каждый атом Tc имеет 6 связей, и оставшиеся валентные электроны могут быть насыщены 1 аксиальным и 2 соединенными лигандами (например, атомами галогенов).

В настоящее время известно только несколько комплексов технеция в степени окисления 0 — все они производные ди-

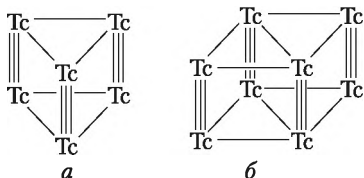


Рис. 2.3. Кластеры технеция Tc_6 (а) и Tc_8 (б)

технеция дикарбонила. При взаимодействии с СО при давлении, примерно равном 300 атм, и температурах 220—275°С технеций образует летучий дитехнеций декакарбонил $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$:



$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ — бесцветные моноклинные кристаллы, изоструктурны $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (рис. 2.4). Нерастворимые в воде кристаллы сублимируются в вакууме, на воздухе медленно разлагаются, $T_{\text{пл}} = 160^\circ\text{C}$.

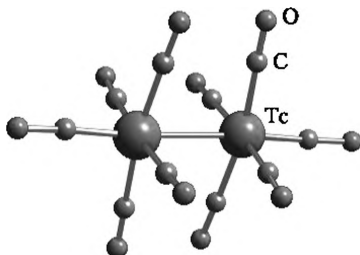


Рис. 2.4. Кристаллическая структура $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$

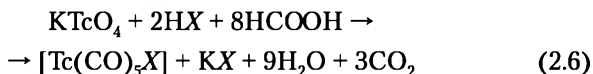
Tc(I) существует в виде Tc^+ , TcP_6^+ , $\text{Tc}(\text{CNR})_6^+$ и др. Соединения **Tc(I)** представлены исключительно комплексами, которых известно довольно много.

При восстановлении TcO_4 амальгамой калия в присутствии KCN получают оливково-зеленый комплекс **Tc(I)** $[\text{Tc}(\text{CN})_6]^{5-}$ и его калиевую соль $\text{K}_6\text{Tc}(\text{CN})_6$. Примерами циано- и изонитрильных комплексов **Tc(I)** являются: $\text{K}_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$, $[\text{Tc}[\text{CNC}(\text{CH}_3)_3]_6][\text{PF}_6]$, $[\text{Tc}[\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{COOCH}_3]_6]^+$, $[\text{Tc}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_6]^-$, $[\text{Tc}(\text{CNCH}_2\text{COOCH}_3)_6]^+$ и др. Выделены также фосфиновые, фосфитные, фосфонитные и фосфинитные комплексы **Tc(I)**, комплексы, содержащие азотные лиганды, например хлор-терпиридин-транс-бис(пиридин)-**Tc(I)** и $[\text{Tc}(\text{I})(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{N}=\text{NH})_3]^-$, комплексы, содержащие нитрозил или тионитрозил лиганды, например $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$, комплексы с ароматическими углеводородами, например катион $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ или $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Tc}(\text{I})(\text{C}_6\text{H}_7)]^0$.

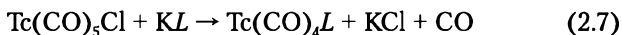
Традиционным лигандом, стабилизирующим технеций в состояниях окисления, является монооксид углерода. Известны многочисленные карбонильные соединения **Tc(I)**: три-, тетра-, пента- и гексакарбонильные комплексы технеция.

Пентакарбонилгалогениды технеция $[\text{Tc}(\text{CO})_5\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получают путем карбонилирования пертехнетата ка-

лия смесью муравьиной и галогеноводородной кислот по реакции



Тетракарбонильные комплексы синтезируют по реакции $\text{Tc}(\text{CO})_5\text{Cl}$ с бидентантными лигандами L , имеющими отрицательный заряд. Реакция идет по уравнению



Тетракарбонильные комплексы одновалентного технеция — малоустойчивые соединения, которые постепенно декарбонилируются до трикарбонильных форм.

Среди карбонильных комплексов Tc(I) трикарбонилы являются наиболее устойчивой химической формой. Комплекс $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Cl}]_4$ — типичный представитель «кубаноподобных кластеров». Остов Tc_4Cl_4 представляет собой два взаимно проникающих тетраэдра, в которых связи металл — металл отсутствуют. Трикарбонилгидроксид технеция получен нагреванием пертехнетата калия с избытком муравьиной кислоты в автоклаве до 175°C в течение 3,5 ч (рис. 2.5). Водорастворимый трикарбонилтриаква комплекс технеция $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ используется для мечения технецием различных биомолекул.

Предельным карбонильным комплексом Tc(I) является гексакарбонил Tc(I) , $[\text{Tc}(\text{CO})_6][\text{AlCl}_4]$. Пентакарбонилгалогениды позволили синтезировать карбонильные комплексы технеция: $[\text{Tc}(\text{CO})_6]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$ и CF_3SO_3^-) и $[\text{Tc}(\text{CO})_5\text{TBI}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$, а также большую группу «2 + 1» комплексов трикарбонил-технеция.

Tc(II) существует только в составе комплексов, в которых низшая степень окисления стабилизирована π -связыванием между атомом металла и лигандом. Большинство комплексных соединений получают восстановлением Tc(III) фосфор-

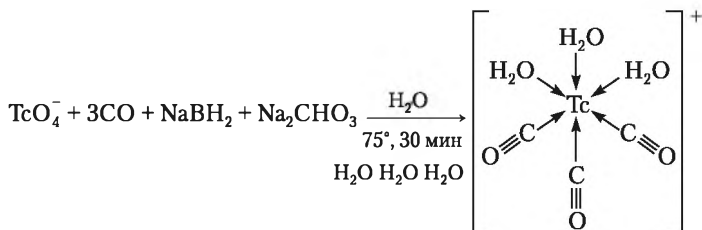
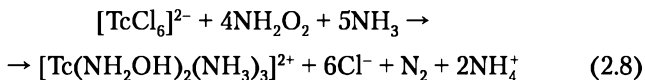


Рис. 2.5. Синтез трикарбонильного комплекса Tc(I) из соединений Tc(VII)

новатистой кислотой H_3PO_2 , хлоридом Sn(II) , электрохимически. При восстановлении гексахлоротехнетата (IV) гидроксиламиноом образуется комплексный катион Tc(II) :

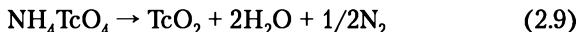


Примерами комплексов **Tc(II)** являются анионтетрабромотехнетат (II) — $[\text{TcBr}_4]^{2-}$, фосфонитный комплекс $[\text{TcCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_4]^0$, $[\text{TcCl}_2(\text{пиридин})_4]^0$, комплекс, содержащий нитрозильную группу транс- $[\text{Tc}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$, комплекс, содержащий тионитрозильную группу $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{NCS})_5]^{2-}$, и др. Двухъядерные комплексы Tc(II) имеют формальный состав $\text{K}_2[\text{Tc}_2\text{Cl}_6]$. Примерами полиядерных комплексов технеция являются: $\text{Tc}_6[(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_6]$ и $\text{Tc}_6[(\mu\text{-Br})_6\text{Br}_6]$. Комплексные соединения Tc(II) участвуют в восстановлении органических соединений, в реакциях окислительного присоединения. В твердом виде они медленно реагируют с кислородом, окисляясь вплоть до степени окисления +5 без изменений в координационной сфере.

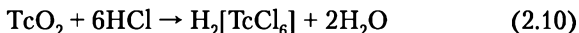
Химия **Tc(III)** представлена в основном галогенидами и комплексными соединениями. Tc(III) образует октаэдрические комплексы. Обычно их получают восстановлением пертехнетатов. Например, роданотехнетаты (III) $[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^{3-}$ синтезируют восстановлением $[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^{2-}$ гидразином.

Примерами комплексов Tc(III) являются $\text{K}_4[\text{Tc}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tc}[\text{CNC}(\text{CH}_3)_6]]^{3-}$, $[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{TcCl}_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_4]^+$ и многие другие. Из комплексных соединений Tc(III) следует упомянуть оранжевый комплекс с диарсином $[\text{TcR}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (R — диарсин As_2H_4), красный комплекс $[\text{TcR}_2\text{Br}_2]\text{Br}$ и темно-красный — $[\text{TcR}_2\text{I}_2]\text{I} \cdot \text{I}_2$. Обработывая диарсинаты Tc(III) SO_2 или подвергая их кипячению со спиртом, можно получить соответствующие комплексы технеция с диарсином, в которых металл находится в двухвалентном состоянии: желтый комплекс $[\text{TcR}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{TcR}_2\text{Br}_2]$ и коричневый $[\text{TcR}_2\text{I}_2]$. При окислении комплекса оранжевого цвета $[\text{TcR}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ газообразным хлором получается окрашенный в коричневый цвет комплекс $[\text{Tc(V)}\text{R}_2\text{Cl}_4]\text{Cl}$, который может быть вновь превращен в исходное соединение под действием TiCl_3 . Tc(III) способен образовывать двухъядерные комплексы с Tc — Tc связями (примерами являются $(\text{NH}_4)_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}[\text{Tc}_2\text{Cl}_8] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $[\text{p}-(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}]\text{Cl}_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]$ и тетрагалкогенидные кластеры: $\text{K}_4\text{Te}_6\text{S}_{12}$, $\text{Rb}_4\text{Te}_6\text{S}_{13}$, $\text{Cs}_4\text{Te}_6\text{S}_{13}$, $\text{K}_4\text{Te}_6\text{Se}_{12}$, $\text{Rb}_4\text{Te}_6\text{Se}_{12}$, $\text{Cs}_4\text{Te}_6\text{Se}_{13}$).

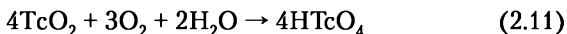
Tc(IV) довольно устойчив. Характерным соединением Tc(IV) является диоксид технеция TcO_2 — кристаллическое вещество, которое получают разложением NH_4TcO_4 при нагревании:



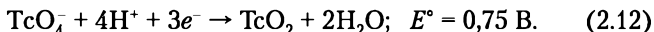
TcO_2 — амфотерный оксид со слабовыраженными основными и кислотными свойствами. Обычно он нерастворим в воде, разбавленных растворах щелочей и кислот, не проявляющих окислительных свойств. Тем не менее его можно растворить в концентрированной соляной кислоте:



В растворах едких щелочей TcO_2 растворяется с образованием иона $\text{Tc}(\text{OH})_6^{2-}$. В нейтральных и щелочных водных растворах легко окисляется до технециевой кислоты.

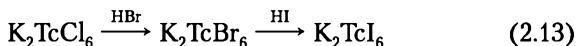


Tc(IV) — слабый окислитель. Восстановительные свойства TcO_2 выражены значительно сильнее, чем MnO_2 : сильные окислители (HNO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 , HClO_3) переводят его в анион технециевой кислоты:



В водных растворах **Tc(IV)** наиболее устойчив в виде иона $\text{Tc}\Gamma_6^{2-}$, где Γ — F, Cl, Br. Одним из широко используемых методов получения этих соединений является действие концентрированных галогеноводородных кислот на $\text{TcO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

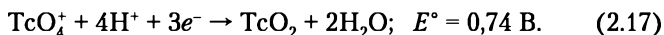
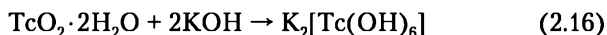
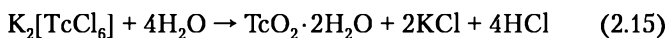
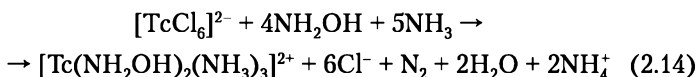
Для химии **Tc(IV)** не характерно наличие катионных форм, поэтому простые соли этого металла неизвестны. Большинство соединений представляют собой комплексы, например $[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^{2-}$. Значительно устойчивее простых солей **Tc(IV)** являются его двойные соединения с солями некоторых одновалентных металлов. Основными типами таких производных являются $\text{Tc}\Gamma_4 \cdot 2\text{M}\Gamma$ и $\text{Tc}\Gamma_4 \cdot \text{M}\Gamma$, где M — одновалентный металл и Γ — галоген. Примером может служить $\text{TcCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$, который строится из ионов K^+ и октаэдрических TcCl_6^{2-} . Для галидов технеция характерны переходы по схеме:



В водных растворах **Tc(IV)** наиболее устойчив в виде иона $\text{Tc}\Gamma_{2-6}$, где Γ — F, Cl, Br. Одним из широко используемых методов получения этих соединений является действие концентрированных галогеноводородных кислот на $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Получено большое число цианидных комплексов Tc(IV), например $Tl_3[TcO(OH)(CN)_4]$ и $Tl_3[Tc(OH)_3(CN)I]$, а также комплексные соединения технеция с купферроном, гидроксиламином и другими органическими веществами.

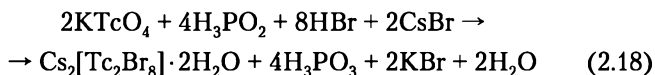
Комплексный катион Tc(IV) вступает в реакции:



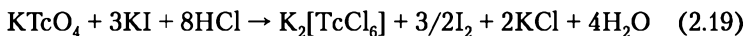
Примерами комплексов Tc(IV) являются: K_2TcF_6 , $Rb_2[TcF_6]$, $[N_2H_6][TcF_6]$, $(NH_4)_2[TcCl_6]$, $Rb_2[TcCl_6]$, $K_2[TcBr_6]$, $Rb_2[TcI_6]$, $[Tc_2Br_9]^-$ и др.

Ион TcF_6^{2-} устойчив в водных растворах в широком интервале pH, гидролизует в сильнощелочных растворах при нагревании. Соли натрия и аммония хорошо растворимы в воде. $K_2[TcCl_6]$ образует золотисто-желтые кристаллы. Ион $TcCl_6^{2-}$ устойчив только в концентрированных растворах кислот. Гексабромотехнетат калия $K_2[TcBr_6]$ — соединение темно-красного цвета, аналогичное по свойствам $K_2[TcCl_6]$. $K_2[TcI_6]$ образует кристаллы черного цвета с моноклинной структурой. Свободные кислоты типа $HTcF_6$ удобно получать пропусканием соответствующих солей натрия или калия через катионит.

При взаимодействии пертехнетатов с фосфорноватистой кислотой в солянокислом растворе либо при восстановлении хлоридных комплексов $[TcCl_6]^{2-}$ водородом в момент выделения образуются синие растворы, содержащие биядерные кластеры $[Tc_2X_8]^{2-}$. Введением в раствор крупных катионов удастся выделить сине-черные кристаллические соли:



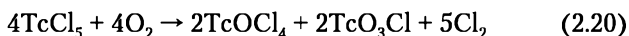
Действием на пертехнетаты сильным восстановителем в концентрированной соляной кислоте могут быть получены комплексные хлориды:



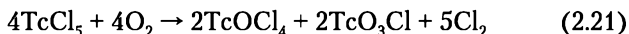
Гексахлоротехнециевая(IV) кислота выделена из раствора в виде кристаллогидрата $H_2[TcCl_6] \cdot 9H_2O$. В ее структуре

ионы $[\text{TcCl}_6]^{2-}$, имеющие форму слегка искаженного октаэдра, молекулы воды и ионы H_3O^+ соединены водородными связями в зигзагообразные цепочки. Сильная кислота $\text{H}_2[\text{TcCl}_6]$ образует соли со многими металлами. Гексахлоротехнетаты щелочных металлов и аммония растворимы в воде; с ростом размера катиона растворимость уменьшается. В растворах они гидролизуются до диоксидов $\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Tc(V) — состояние, мало характерное для технеция, хотя он может существовать в формах Tc^{3+} , $\text{Tc}_2\text{O}_3^{4+}$, TcN^{2+} , TcS^{3+} . Известны такие соединения, как TcF_5 ($T_{\text{пл}} = 50^\circ$), TcCl_5 и двойные фториды $\text{MF} \cdot \text{TcF}_5$ (где M — Cs, ..., Na), $\text{TcCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$. При нагреве на воздухе TcCl_5 превращается в оксихлориды технеция:



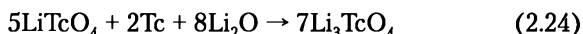
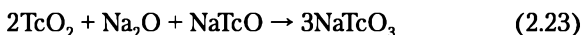
При нагреве на воздухе TcCl_5 превращается в оксихлориды технеция:



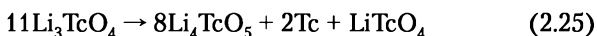
В водной среде производные Tc(V) дисмутируют по схеме:



При температурах, достигающих 500°C , идут реакции:

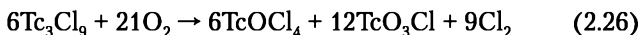


При температуре 1000°C происходит реакция диспропорционирования:



Получены и выделены в чистом виде фторидные комплексы $\text{Tc(V)}\text{M}[\text{TcF}_6]$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $[\text{N}_2\text{H}_6][\text{TcF}_6]_2$. Примером оксотетрагалогенного комплекса является $[n\text{-(C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{TcOCl}_4]$, оксициано-комплекса $\text{K}_3[\text{TcO}_2(\text{CN})_4]$, а оксоглюколятного комплекса — $[n\text{-(C}_4\text{H}_9)_4\text{N}] \cdot [\text{Tc}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]$ (фиолетовые кристаллы). Типичными представителями серосодержащих комплексов Tc(V) являются $[\text{TcO}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$, $[\text{TcO}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ и $[\text{TcO}(\text{SCH}_2\text{CHCH}_3\text{S})_2]$, а азотсодержащих комплексов $[\text{TcO}(\text{HNC}_6\text{H}_4\text{NH})_2]$. Среди других комплексов Tc(V) следует упомянуть $[\text{TcO}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$, $[\text{TcOCl}_4]^-$, $[\text{TcOCl}_5]^-$, $[\text{TcO}(\text{CN})_4(\text{NCS})]^{2-}$, $[\text{TcO}[\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}]_2]$, $[\text{TcO}(\text{MoS}_4)_2]^-$, $[\text{TcO}(\text{HNC}_6\text{H}_4\text{NH})_2]$, $[\text{TcN}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2]^0$, $[\text{TcN}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2]^0$ и др.

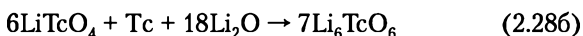
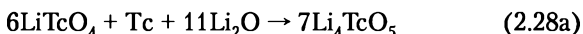
Tc(VI) может существовать в катионной (Tc^{3+}) и анионной формах, причем наиболее устойчивыми являются фториды и хлориды, например TcF_6 ($T_{\text{пл}} = 37^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 55^\circ\text{C}$), отвечающий ему октофторид TcOF_4 ($T_{\text{пл}} = 134^\circ\text{C}$), неустойчивый темно-зеленый TcCl_6 , розовый BaTcO_4^- и др. Гексахлорид технеция TcCl_6 синтезируют из простых веществ при повышенном давлении хлора. При нагревании на воздухе хлорид Tc(VI) окисляется, превращаясь в оксохлорид:



В воде соединения Tc(VI) неустойчивы вследствие диспропорционирования:



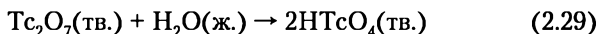
Оксосоли Tc(VI) существуют в мета- (Li_2TcO_4), мезо- (Li_4TcO_5) и ортоформах (Li_6TcO_6). Фиолетово-синий технетат K_2TcO_4 получают восстановлением раствора пертехнетата KTcO_4 на ртутном катоде. Мезо- и ортоформы образуются при твердофазных реакциях:



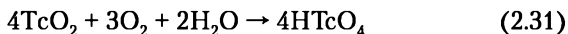
В растворе Tc(VI) существует в виде очень реакционно-способного аниона TcO_4^{2-} .

Tc(VI) весьма чувствителен к окислению и подвергается реакциям диспропорционирования, однако его комплексы довольно стабильны при нормальных условиях.

Tc(VII): в водных растворах наиболее устойчивы соединения Tc(VII) , ядро которых TcO_4^- . Технециевую кислоту получают взаимодействием ангидрида с водой:



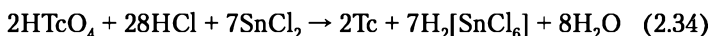
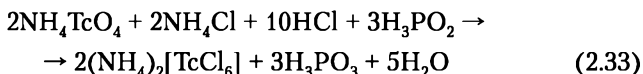
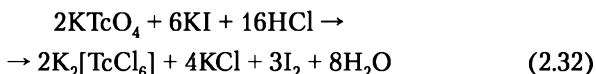
Она же образуется по реакциям:



Tc(VII) проявляет координационное число 4, образуя пертехнат-ион TcO_4^- . Ион TcO_4^- — тетраэдр с атомом Tc в центре и атомами кислорода в вершинах. Расстояние Tc—O равно 0,177 нм. HTcO_4 представляет собой темно-красные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Водные растворы HTcO_4 по мере их разбавления меняют цвет от темно-красного через желтый к бесцветному. HTcO_4 — сильная

кислота — представляет собой темно-красные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде. По силе технециевая кислота находится в ряду: $\text{HClO}_4 > \text{HMnO}_4 > \text{HTcO}_4 > \text{HReO}_4$. Соли этих кислот изоморфны. Растворимость солей каждой из этих кислот уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона. Поэтому для них характерно образование трудно растворимых солей с такими катионами, как Cs^+ , Tl^{3+} , $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+$.

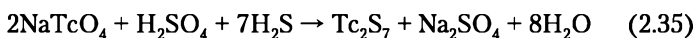
Окислительные свойства пертехнетатов в водных растворах проявляются лишь в кислой среде под действием сильных восстановителей.



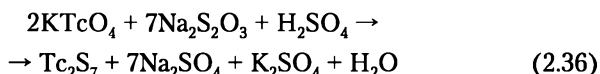
HTcO_4 может быть восстановлена относительно легко. Так, медь, никель, свинец и олово в кислых растворах восстанавливают TcO_4^- до металла.

При растворении Tc_2O_7 в концентрированных водных растворах аммиака образуется пертехнетат аммония NH_4TcO_4 — негигроскопичные кристаллы розового цвета. Это — исходное соединение для получения всех остальных производных технеция. Соли технециевой кислоты — пертехнетаты (например, пертехнетат натрия NaTcO_4) бесцветны. Пертехнетаты щелочных металлов обладают значительной термической устойчивостью. Так, например, KTcO_4 плавится при 540°C и разлагается при 1000°C .

Пертехнетат-ион устойчив в кислых, нейтральных и щелочных растворах; лишь в 12 н. растворе HCl переходит в TcCl_6^{2-} ; он характеризуется слабыми окислительными свойствами. Так, при действии на его подкисленные растворы в сероводороде выпадают черные осадки высших сульфидов:



Для препаративного получения сульфидов вместо сероводорода удобно использовать тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Мезо- и ортоформы солей получают не из растворов, а сплавлением с оксидами металлов:



Мезопертехнетаты щелочных металлов характеризуются высокой гигроскопичностью и сравнительно низкой термической устойчивостью, часто они изоструктурны аналогичным соединениям иода.

Tc(VII) образует труднорастворимые соединения с органическими катионами, в том числе ряда тетраалкиламмония. Примерами являются пертехнетаты тетрапропил-, тетрапентил- и тетранексил аммония $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NTcO}_4$ ($n = 3, 5, 6$). При выделении Tc(VII) из растворов и переводе его в твердую фазу оптимально $n = 5$.

Отметим, что имеет место изоструктурность ряда пертехнетатов и перренатов нептуния и урана (но не плутония!). Общую формулу для соединений типа пертехнетата нептунилы можно записать в виде $[(\text{AnO}_2)_2(\text{MO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$, где $\text{M} = \text{Tc, Re}$, а $\text{An} = \text{U, Np}$.

Tc(VII) не склонен образовывать комплексы, тем не менее синтезировано довольно много таких соединений. Примерами являются: $\text{K}_2[\text{TcH}_9]$, CH_3TcO_3 , $\text{Cs}[\text{TcN}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]$, $[\text{TcN}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]$, $[\text{Tc}(\text{HN}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{O}_2)_2\text{NTc})]^{2-}$, $[\text{Tc}(\text{HNC}_6\text{H}_4\text{NH})_3]\text{TcO}_4$, CH_3TcO_3 , $[\text{TcN}(\text{O}_2)_2\text{Cl}]$, $[\text{Tc}(\text{HNC}_6\text{H}_4\text{NH})_3]^+$ и др.

Известны многочисленные органические комплексы технеция. В связи с их широким применением в ядерной медицине они довольно хорошо изучены. Примеры приведены на рис. 2.6.

Перейдем теперь к рассмотрению поведения технеция в водных растворах.

Tc(VII) в растворе находится в виде пертехнетат-иона TcO_4^- , являющегося более сильным окислителем, чем ReO_4^- , и много слабее, чем MnO_4^- . В нейтральном растворе ион TcO_4^- диспропорционирует по схеме:



Электронное строение атома Tc — $[\text{Rn}]3d^{10}4s^24p^64d^65s^1$ обуславливает его свойства как переходного элемента. Такая структура электронных оболочек определяет целый ряд степеней окисления технеция от +7 до -1, склонность к диспропорционированию, а также возможность существования в растворах равновесных систем, в которых Tc находится

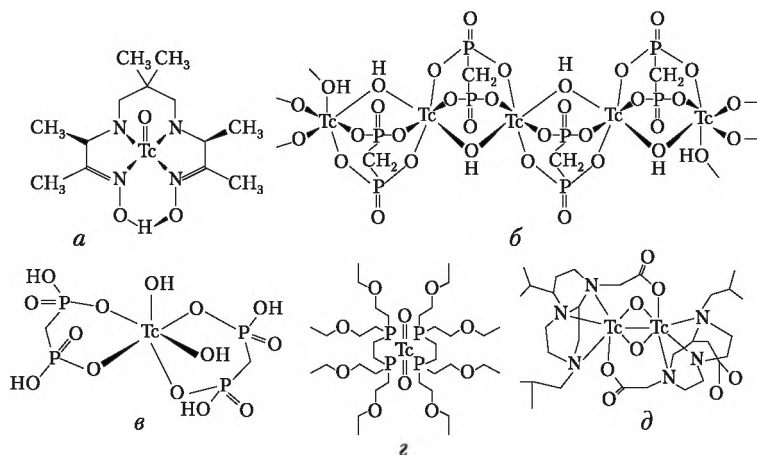


Рис. 2.6. Комплексы технеция с органическими лигандами:

a — 3,3,9,9-tetramethyl-4,8-diazaundecane-2,10-diondioxime hexamethylpropyleneamine oxime (HMPAO) Tc(V); *б* — комплекс МДП (MDP-метиленидифосфонат); *в* — дифосфонат технеция; *г* — депротеид технеция; *д* — комплекс Tc-ЭДТА

в разных степенях окисления. Это накладывает особый отпечаток на поведение технеция в химических реакциях и разных технологических процессах.

Потенциалы Латимера для технеция в кислых растворах представлены на рис. 2.7, а окислительно-восстановительные потенциалы технеция в водном растворе — на рис. 2.8.

Стандартный окислительный потенциал для пары Tc(VII)/Tc(IV) составляет 0,738 В (относительно н.в.э.).

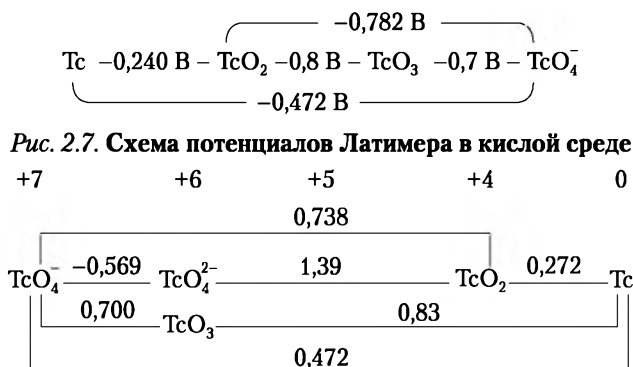


Рис. 2.7. Схема потенциалов Латимера в кислой среде

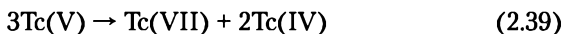
Рис. 2.8. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы технеция в растворе

По устойчивости в растворах HNO_3 ионы Tc образуют следующий ряд: $\text{Tc(VII)} > \text{Tc(IV)} > \text{Tc(V)} > \text{Tc(VI)}$.

В кислых средах Tc(IV) устойчив только в присутствии комплексообразующих веществ. Например, в растворах HCl ($6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) он образует комплекс TcCl_6^{2-} .

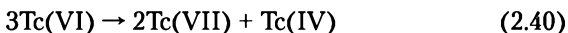
Tc(V) хоть и склонен к диспропорционированию, но более устойчив, чем Tc(VI) , поэтому его соединения могут быть выделены из водных растворов.

Tc(V) диспропорционирует в кислых средах по схеме:



В системе $\text{HCl} + \text{NaCl}$ (ионная сила 1,0) скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации Tc(V) .

Tc(VI) также подвергается диспропорционированию по реакции



причем процесс протекает с очень высокой скоростью (константа скорости при 25°C составляет $\approx 3 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

Технециевая кислота HTcO_4 является довольно сильной одноосновной кислотой: константа диссоциации технециевой кислоты при 25°C равна 0,5.

Электронейтральность технеция по шкале Полинга равна 1,9 (напомним, что шкала Полинга простирается от 0,7 для франция до 2,2 для водорода).

Ионизационный потенциал Tc(VII) 95 эВ имеет промежуточное значение между потенциалами Mn(VII) 122 эВ и Re(VII) 79 эВ. Окислительный потенциал пары $\text{TcO}_2/\text{TcO}_4^-$ в кислом растворе также занимает промежуточное положение между соответствующими потенциалами Mn и Re: ион TcO_4^- проявляет более слабые окислительные свойства, чем MnCO_4^- , но более сильные, чем ReO_4^- . Ионы TcCO_4^- устойчивы в водных растворах в отсутствие восстановителей в широком интервале концентраций кислот и щелочей. Переходу по схеме $\text{Tc}^{7+} + 7e^- = \text{Tc}$ отвечают окислительно-восстановительные потенциалы: в кислой среде +0,47 В, а в щелочной среде –0,48 В. Окисление в щелочной среде осуществляется легче, чем в кислой. Валентный переход $\text{Tc}^{7+} + 3e^- = \text{Tc}^{4+}$ в кислой среде характеризуется потенциалом +0,74 В. Стандартные электродные потенциалы для $\text{Tc(VI)}/\text{Tc(IV)}$ – 0,83 В, $\text{Tc(VII)}/\text{Tc(VI)}$ – 0,65 В, $\text{Tc(VII)}/\text{Tc(IV)}$ – 0,738 В.

В неводных средах (циклогексаноле, циклогексане и др.) Tc(VII) также присутствует в виде пертехнетат-иона.

Пертехнетат-ион устойчив в растворах. Он достаточно сильный окислитель и может быть восстановлен аскорбиновой кислотой, амином, мочевиной, ионами хлора, брома или иодом. В щелочной среде ион TcO_4^- каталитически восстанавливается в присутствии $0,001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ PdCl}_2$ до Tc(IV) за 4 дня при 65°C .

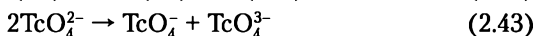
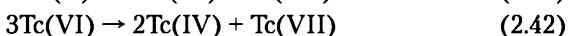
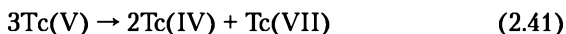
На практике важны соединения Tc(VII) и Tc(IV) , ионы которых термодинамически устойчивы и могут существовать в растворе. Именно в этих состояниях окисления технеций может находиться как в отходах химических производств, так и в объектах окружающей среды. Неустойчивые и реакционноспособные промежуточные формы — Tc(V) и Tc(VI) — не могут существовать в обычных условиях, однако они могут участвовать в окислительно-восстановительных реакциях.

Наличие в растворах сравнительно слабых восстановителей, таких как аскорбиновая и соляная кислоты, роданидионы, гидразин, гидроксилламин и др., способствует переводению Tc(VII) в более низкие валентные состояния: 6, 5, 4. Технеций в этих степенях окисления существует в растворах в основном в виде комплексных ионов. Так, в растворах $> 6 \text{ M HCl}$ ион TcCO_4^- восстанавливается вначале до Tc(V) или Tc(VI) , а затем до Tc(IV) с образованием комплексного иона гексахлортехнетата TcCl_6^- . Растворы этого соединения окрашены в желтый цвет. Ион TcCl_6^{2-} получается также при обработке солянокислых растворов технеция металлическим цинком, SnCl_2 или KI . В щелочных и нейтральных средах существуют комплексные анионы Tc(IV) типа $[\text{Tc(OH)}_6]^{2-}$.

В солянокислых растворах в присутствии аскорбиновой кислоты Tc(VII) восстанавливается до четырехвалентного состояния с образованием комплекса Tc(IV) с аскорбиновой кислотой. Tc(IV) окисляется до Tc(VII) при помощи HNO_3 , H_2O_2 , Cl_2 , Ce(IV) и MnO_4^- , а в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах также кислородом воздуха.

В слабокислых растворах пертехнетата в присутствии гидразина или гидроксилламина при нагревании раствора до 90°C образуется ион TcO_4^{2-} , в котором технеций находится в состоянии Tc(VI) . При продолжительном нагревании происходит дальнейшее восстановление Tc(VI) до Tc(IV) . Tc(VI) образуется и в щелочной среде при действии на раствор пертехнетатов гидразина. В солянокислых растворах в присутствии роданид-иона Tc(VII) восстанавливается до Tc(V) с образованием роданидного комплекса технеция.

Соединения Tc(V) и Tc(VI) в растворе проявляют склонность к диспропорционированию:



Tc(III) в растворах получено путем кулонометрического титрования Tc(VII) в буферном фосфатном растворе при pH 7 и при восстановлении в кислых растворах пертехнетата на ртутном катоде. Растворы Tc(III) окрашены в желто-зеленый цвет. Под действием кислорода воздуха Tc(III) окисляется до Tc(VII).

Технеций-99 — основной продукт деления актининов, например урана и плутония. Более легкие и более тяжелые изотопы технеция в ядерном топливе не накапливаются.

Основным источником получения ^{99}Tc является деление ядер урана; выход этого изотопа при делении ^{235}U на тепловых нейтронах составляет 6,2%. На килограмм продуктов деления урана приходится 10 г ^{99}Tc . При переработке ОЯТ технеций извлекают методами ионного обмена, экстракции или дробного осаждения. Источником получения ^{99m}Tc служит *изотопный генератор*, в котором ^{99m}Tc образуется при распаде ^{99}Mo .

Практически важны методы отделения технеция от продуктов деления и от молибдена, а также от рения — специфического носителя технеция. По степени эффективности методы выделения технеция располагаются в порядке: экстракционные > ионообменные > осадительные > дистилляционные > электрохимические.

Экстракционные методы основаны на экстракции технеция в форме TcO_4^- органическими растворителями: кетонами, аминами, фосфорорганическими экстрагентами из кислых и щелочных сред. Для селективного извлечения технеция применяют также растворы солей тетрафениларсония в хлороформе и нитробензоле. При понижении валентности технеция уменьшается коэффициент распределения; наличие в органической фазе окислителей (например, H_2O_2) способствует его экстракции. Экстракционное отделение технеция от рения основано на более легком восстановлении пертехнетата по сравнению с перренатом и осуществляется из солянокислых сред метилэтилкетон или четвертичными аммониевыми и арсониевыми основаниями. При этом технеций переходит в неэкстрагируемые низшие валентные состояния. Рений в этих условиях HCl не восстанавливается и переходит в органическую фазу.

Из смеси продуктов деления урана технеций может быть выделен экстракцией Тс(VII) из кислой среды ТБФ хлороформенным раствором тетрафениларсония и другими растворителями. Для отделения технеция от молибденовой мишени удобен хроматографический метод, основанный на поглощении технеция анионитом с последующим вымыванием его из колонки раствором NH_4CNS . Существуют методы выделения технеция, основанные на дистилляции Tc_2O_7 при 550°C или TcO_4^- из сернокислой среды в слабом токе воздуха. В качестве носителя технеция используется рений. Известны способы разделения технеция и рения, основанные на различной летучести их хлоридов, на различной растворимости сульфидов в 9 н. HCl , неодинаковой устойчивости фталоцианидных комплексов и т.д. Электрохимические методы используются для отделения технеция от Re и Mo. Они основаны на селективном восстановлении Тс(VII) до Тс(IV), в котором он осаждается на катоде в виде TcO_2 . Рений и молибден при этом остаются в растворе.

Для определения технеция используются радиометрический, активационный, масс-спектрометрический, спектрофотометрический, электрохимический и гравиметрический методы.

Мягкое β -излучение (энергия 0,29 МэВ) при значительной удельной β -радиоактивности ^{99}Tc (массовая активность $6,3 \cdot 10^2$ Бк/мкг) позволяет определять его радиометрическим анализом (чувствительность 10^{-8} г). Используют также нейтронно-активационный анализ, основанный на образовании изотопа ^{100}Tc ($T_{1/2} = 16$ с) при облучении медленными нейтронами ^{99}Tc (чувствительность $2 \cdot 10^{-11}$ г). ИК-спектроскопия дает возможность определять миллиграммовые количества технеция в виде пертехнетата тетрафениларсония. Для аналитического определения технеция используются также полярографические методы, основанные на ступенчатом восстановлении Тс(VII), и методы осаждения, основанные на осаждении сульфида технеция и некоторых труднорастворимых пертехнетатов (галлия, серебра, тетрафениларсония). Колориметрически технеций определяется в ультрафиолетовой области (289 и 247 нм) по интенсивности окраски растворов, содержащих TcO_4^- . Электрохимические методы включают в себя полярографический анализ и методы кулонометрии при контролируемом потенциале. Весовыми формами технеция являются пертехнаты тетрафениларсония, а также гептасульфид.

Применение технеция обусловлено тем, что пертехнетат-ион в кислородсодержащих средах является одним из сильнейших ингибиторов коррозии для малоуглеродистой стали. Краски с примесью технеция препятствуют обрастанию днищ кораблей ракушками. Антикоррозионная устойчивость технеция и малое сечение активации нейтронами позволяют использовать этот элемент как конструкционный материал в реакторостроении. Перспективен в качестве катализатора и сверхпроводящего материала. Высокая температура плавления дает возможность использовать технеций в высокотемпературных термоэлементах. ^{99}Tc используют как постоянный источник β -частиц в различных приборах. ^{99m}Tc применяется в качестве радиоактивного индикатора при изучении химии технеция.

Технеций в форме пертехнетата $\text{Na}^{99m}\text{TcO}_4$ применяют в медицинской диагностике. Препарат ^{99m}Tc -пертехнетат проявляет себя в организме подобно иоду. Отличие заключается в том, что он не включается в синтез гормонов, поэтому его можно использовать для определения функции щитовидной железы в отличие от применяемых с лечебной целью препаратов, блокирующих синтез гормонов. В последние годы в радионуклидной диагностике широко используются стандартные наборы реагентов, содержащие ^{99m}Tc и поставляющие его после внутривенного введения в определенный орган. Примером является генератор ^{99m}Tc на основе альбумина крови человека. Микроагрегаты альбумина применяют для диагностики инфаркта легких.

Вводимое человеку количество ^{99m}Tc зависит от вида исследований. Так, при исследовании почек и печени обычно вводят 37 Бк, при сканировании щитовидной железы — 9 МБк, головного мозга — 185 МБк, определении минутного объема сердца — 74 МБк.

Технеций не играет никакой биологической роли, но обладает радиотоксичностью.

Величина всасывания любых соединений технеция из желудочно-кишечного тракта равна 0,8. Облучение организма относительно равномерно. Максимальные дозы формируются в желудке, кишечнике, щитовидной железе и слюнных железах. В других органах дозы на порядок ниже. Из органов и тканей (кроме щитовидной железы) технеций выводится с $T_6 \approx 2\text{--}20$ сут.

Гигиенические нормативы технеция следующие: для ^{96m}Tc и ^{99m}Tc класс радиационной опасности Г, минимально значи-

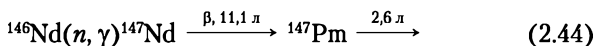
мая активность (МЗА) = $3,7 \cdot 10^6$ Бк; для ^{99}Tc , ^{97m}Tc , ^{97}Tc , ^{99}Tc группа радиационной опасности В, МЗА = $3,7 \cdot 10^5$ Бк. Допустимая концентрация ДК_А в воздухе рабочей зоны для категории работников А составляет для ^{99m}Tc — $5,2 \cdot 10^2$ Бк/л и ^{99}Tc — 2,2 Бк/л. Предельно допустимое поступление радионуклида в организм через органы дыхания ^{99m}Tc для легких ПДП = $2,7 \cdot 10^7$ Бк, для ЖКТ (Р) ПДП = $3,5 \cdot 10^9$ Бк, для ЖКТ (НР) ПДП = $1,3 \cdot 10^9$ Бк.

Дезактивация кожных покровов, зараженных технецием, осуществляется водой с мылом. При попадании внутрь — рвотные средства или промывание желудка, обильное питье, мочегонные.

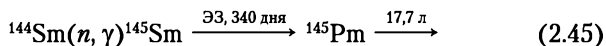
2.2. Прометий

Прометий (*promethium*) Рm — химический элемент 6-го периода периодической системы, лантанид (цериевая группа), $Z = 61$, атомная масса 144,913. В природе не найден. Образуется при делении ^{235}U в ядерных реакторах (содержание изотопов прометия в продуктах деления урана 2,6%) и при испытаниях атомного оружия. Назван по имени мифологического титана Прометея, похитившего у Зевса огонь и передавшего его людям. Выделен в 1945 г. Дж. Мариинским и Л. Гленденином из продуктов деления урана с помощью ионообменного метода.

Известны 38 изотопов прометия, самый легкий ^{126}Pm ($T_{1/2} = 0,5$ с), самый тяжелый ^{163}Pm ($T_{1/2} = 200$ с), наиболее устойчив изотоп ^{145}Pm ($T_{1/2} = 17,7$ л), существует 10 ядерных изомеров. Практическое значение имеет только ^{147}Pm ($T_{1/2} = 2,6234$ л, чистый β -излучатель, $E_{\beta} = 0,225$ МэВ). Основным источником получения ^{147}Pm является деление ядер урана; выход его как продукта деления составляет 2,6%, что позволяет получать данный изотоп в килограммовых количествах. Другим источником получения ^{147}Pm является реакция:



Самый долгоживущий изотоп ^{145}Pm нарабатывается в ядерном процессе:



Электронная конфигурация нейтрального атома прометия $[\text{Xe}]5f^5 6s^2$. Радиус атома 0,183 нм, ковалентный радиус 199 нм, радиус иона ($+3e$) 0,111 нм, электроотрицательность

по Полингу 1,1, электродный потенциал $\text{Pm} \leftarrow \text{Pm}(3+) - 2,29 \text{ В}$, степень окисления 3. Энергия ионизации (первый электрон) 536 кДж/моль (5,56 эВ). Плотность 7,26 г/см³, $T_{\text{пл}} = 1042^\circ\text{С}$, $T_{\text{кип}} \sim 3000^\circ\text{С}$, теплота плавления 7,13 кДж/моль, теплота испарения 330,5 кДж/моль, молярная теплоемкость 27,6 Дж/(К·моль) молярный объем 19,96 см³/моль, теплопроводность 17,9 Вт/(м·К) при 23°. Кристаллическая структура — гексагональная, параметры решетки $a = 0,365 \text{ нм}$, $c = 1,165 \text{ нм}$.

Прометий — типичный элемент группы лантанидов; ближайшие его химические аналоги — неодим и самарий.

Оксид Pm_2O_3 образуется при прокаливании гидроксида или оксалата прометия. Известны галогениды прометия: PmF_3 (структура гексагональная), PmCl_3 (желтый, гексагональная), PmBr_3 (орторомбическая), PmI_3 (орторомбическая).

Гидроксид прометия $\text{Pm}(\text{OH})_3$ — нерастворимый в воде коричневый аморфный осадок, получается при действии аммиака на растворы солей прометия. При прокаливании он переходит в Pm_2O_3 . Хлорид PmCl_3 , нитрат $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$ и некоторые оксигалогениды растворимы в воде. К нерастворимым соединениям прометия относятся: PmF_3 , $\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, PmPO_4 , $(\text{Pm}_2\text{MoO}_4)_3$, а также соединения типа PmXO_4 , где $\text{X} = \text{As}(\text{V})$, $\text{V}(\text{V})$ и др.

Прометий, как и другие РЗЭ, образует комплексные соединения с большим числом лигандов с координационными числами 7, 8, 9 и 12. Характер связи элемент — лиганд преимущественно ионный. Наиболее важными являются комплексы прометия с органическими кислотами: щавелевой, лимонной, винной, молочной, этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) и др. Прочность большинства комплексных соединений возрастает с ростом pH среды.

При $\text{pH} < 3$ для прометия характерно ионное состояние. В области больших значений pH имеет место образование радиоколлоидов и наблюдается значительная адсорбция прометия. При гидролизе $\text{Pm}(\text{III})$ образуются гидроксокомплексы состава PmOH^{2+} и $\text{Pm}(\text{OH})_2^+$. Из ультраразбавленных растворов прометий изоморфно соосаждается с малорастворимыми соединениями лантанидов(III).

Металлический прометий получается восстановлением PmF_3 литием в вакууме.

Выделяется ^{147}Pm из смеси радиоактивных изотопов различных элементов, образующихся в ядерных реакторах.

Основной трудностью при выделении прометия из смеси продуктов деления является отделение его от больших коли-

честв соседних редкоземельных элементов (РЗЭ) и от актиноидов. Отделение прометия от урана основано на осаждении прометия вместе с лантанидами в виде фторидов, оксалатов или карбонатов после окисления урана до $U(VI)$. Отделение прометия и других РЗЭ от тория проводится осаждением последнего в виде иодата в присутствии перекиси водорода, себазиновой кислотой при pH 2,5 или фенилуксусной кислотой.

Хроматографические методы определения прометия от других РЗЭ основаны на различии прочности их комплексных соединений с элюентами, например с ЭДТА. Разделение обычно ведут на катионитах.

Экстракцию прометия реализуют как многоступенчатый процесс. Это обусловлено близостью и низкими значениями коэффициентов распределения прометия и соседних лантанидов. При экстракции используют нейтральные фосфорорганические соединения, например трибутилфосфат (ТБФ), — экстракция из азотнокислого раствора, фосфорорганические кислоты, амины, а также хелатные соединения. Эффективность экстракции повышают введением в систему комплексообразующих веществ.

Хелатные соединения (хелаты) — комплексные соединения, в которых лиганд присоединен к центральному атому металла посредством двух или большего числа связей. Их особенность — наличие циклических группировок атомов, включающих атом металла.

В аналитической химии прометия нашел применение метод распределительной хроматографии с обращенными фазами. Из электрохимических методов наиболее эффективным является метод электромиграции, позволяющий отделять микроколичества прометия от макроколичеств неодима. Для выделения прометия используются также процессы соосаждения, основанные на изоморфизме оксалатов и фторидов РЗЭ или на адсорбции прометия на оксидах и гидроксидов металлов. Однако эти методы не являются специфичными и не позволяют отделить прометий от соседних РЗЭ. Для разделения лантанидов применяют распределительную хроматографию, бумажную хроматографию и электрофорез на бумаге.

Основным методом определения прометия является радиометрический метод. Он основан на измерении β -радиоактивности препаратов ^{147}Pm . Значительно меньшее применение

ние находят спектральный, полярографический и масс-спектрометрический способы определения этого элемента.

Применение ^{147}Pm обусловлено его ядерно-физическими характеристиками (мягкое β -излучение, отсутствие γ -радиации, большой период полураспада, $T_{1/2} = 2,64$ л). ^{147}Pm используется в качестве активатора в люминофорных составах с целью увеличения интенсивности их свечения и замедления старения. Мощность свечения в оксиде прометия $\approx 1,1$ Вт/см². ^{147}Pm применяется также для приготовления радиоизотопных ионизаторов, используемых для снятия электростатических зарядов для изготовления стандартных β -источников, в качестве источника радиоактивного излучения в различных моделях толщиномеров, в миниатюрных атомных батарейках и т.д.

В организме ^{147}Pm в значительных количествах депонируется в печени (47,9%) и скелете (20%). Коэффициент резорбции из ЖКТ равен $3 \cdot 10^{-4}$. Только 10% введенного ^{143}Pm экскретируется в течение 20 сут; период полувыведения $T_6 > 1000$ сут. Для ^{147}Pm и ^{149}Pm группа радиационной опасности В, МЗА = $3,7 \cdot 10^5$ Бк. Для ^{147}Pm критический орган — кость, растворимое соединение Р, ДС_А = $1,5 \cdot 10^6$ Бк, ПДП = $5,9 \cdot 10^6$ Бк/год, ДК_А = 2,4 Бк/л; легкие, нерастворимое соединение НР, ДС_А = $4,4 \cdot 10^5$ Бк, ПДП = $8,9 \cdot 10^6$ Бк/год.

2.3. Полоний

Полоний (*polonium*) Po — элемент 16-й группы 6-го периода периодической системы элементов, $Z = 84$, атомная масса 208,9824.

Элемент открыт в 1898 г. супругами Пьером Кюри и Марией Склодовской-Кюри в смоляной обманке — урановой руде. При этом элемент 84 концентрировался в висмутовой фракции. Элемент назван в честь родины Марии Склодовской-Кюри — Польши.

Полоний всегда присутствует в урановых и ториевых минералах. Равновесное содержание полония в земной коре $2 \cdot 10^{-14}\%$ по массе. В урановых рудах равновесное отношение урана к полонию составляет $1,9 \cdot 10^{10}$ (в равновесии с 1 г Ra находится 0,2 мг Po).

Существуют семь изотопов полония, которые образуются во всех трех естественно-радиоактивных семействах в процессе распада эманации (радона, торона, актинона) или их продуктов распада. В процессе распада они превращаются в стабильные или радиоактивные изотопы свинца.

Основным источником ^{210}Po в окружающей среде является ^{222}Rn , выделяющийся из почвы. Для средних широт Северного полушария концентрации ^{210}Po составляют ориентировочно $0,12 \cdot 10^{-3}$ Бк/м³. Концентрация ^{210}Po в почве колеблется в пределах $(7,4-22,2) \cdot 10^{-2}$ Бк/г в зависимости от типа почвы; в атмосферных осадках — $(0,37-9,2) \cdot 10^{-2}$ Бк/л; в воде открытых водоемов концентрация ^{210}Po в 10–100 раз меньше.

Известно 33 изотопа полония. Самым легким является ^{188}Po ($T_{1/2} = 430$ мс), самым тяжелым ^{220}Po ($T_{1/2} = 40$ с), 18 ядерных изомеров. Самый долгоживущий техногенный изотоп — ^{209}Po ($T_{1/2} = 102$ л), ^{210}Po — практически чистый α -излучатель ($T_{1/2} = 138,401$ дня), образующийся в радиоактивном ряду ^{238}U . В подавляющем количестве случаев ^{210}Po распадается на основное состояние ^{206}Pb с испусканием α -частиц с энергией 5,3 МэВ (рис. 2.9), и только ничтожная доля (0,00122%) ядер ^{210}Po распадается на возбужденное (803 кэВ) состояние ^{206}Pb , которое распадается с испусканием γ -квантов (выход γ -квантов $1,1 \cdot 10^{-3}\%$). Массовая активность ^{210}Po составляет $1,7 \cdot 10^{14}$ Бк/г. ^{210}Po самый распространенный изотоп полония. Он постоянно образуется в земной коре за счет цепочки распадов изотопов, которая начинается с ^{238}U . В 1 т урановой руды содержится 100 мкг Po. Источником получения ^{210}Po служит активный налет ^{222}Rn , накапливающийся в старых радоновых ампулах.

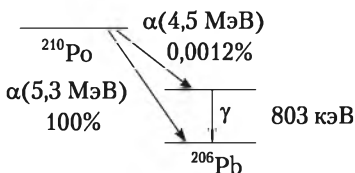


Рис. 2.9. Схема распада ^{210}Po

Сравнительно долгоживущие техногенные изотопы полония ^{208}Po ($T_{1/2} = 2,898$ л) и ^{209}Po ($T_{1/2} = 102$ л) получают бомбардировкой ускоренными в циклотроне ионами гелия, протонов или дейтронов мишеней из свинца или висмута.

Радионуклиды полония входят в состав естественных радиоактивных рядов: ^{210}Po (138,376 дня), ^{218}Po (3,10 м) и ^{214}Po ($1,643 \cdot 10^{-4}$ с) — в ряд ^{238}U ; ^{216}Po (0,145 с) и ^{212}Po ($2,99 \cdot 10^{-7}$ с) — в ряд Th; ^{215}Po ($1,781 \cdot 10^{-3}$ с) и ^{211}Po (0,516 с) — в ряд ^{235}U .

Радиус атома полония 0,176 нм, энергия ионизации (первый электрон) 813,1 кДж/моль, 8,43 эВ. Электронная конфигурация $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$, атомный диаметр 0,338 нм, плот-

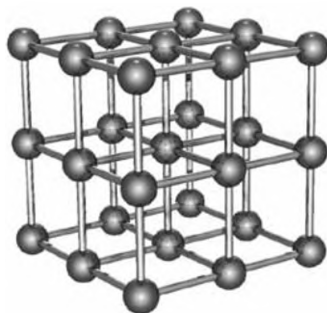


Рис. 2.10. Кристаллическая структура α -Po

ность $9,392 \text{ г/см}^3$, ковалентный радиус $0,146 \text{ нм}$, радиус иона $(+6e)$ $0,067 \text{ нм}$, электроотрицательность по Полингу $2,0$, электродный потенциал $\text{Po} \leftarrow \text{Po}^{3+}$ $0,56 \text{ В}$, $\text{Po} \leftarrow \text{Po}^{2+}$ $0,65 \text{ В}$. Степени окисления $-2, +2, +4, +6$, основная $+4$. $T_{\text{пл}} = 254^\circ\text{C}$, теплота плавления 10 кДж/моль , $T_{\text{кип}} = 962^\circ\text{C}$, теплота испарения $102,9 \text{ кДж/моль}$, молярный объем $22,7 \text{ см}^3/\text{моль}$. Кристаллическая решетка кубическая, $a = 0,335 \text{ нм}$ (рис. 2.10). Термический коэффициент линейного расширения $2,35 \cdot 10^{-5}$.

Полоний — серебристо-серый с желтоватым оттенком мягкий металл, светящийся в темноте. По своим физическим свойствам он скорее напоминает элементы, соседние по периоду (Tl и Bi), чем по группе (Te). Специфическим носителем при изучении поведения микроколичеств полония является теллур. В наибольшей степени аналогия в химическом поведении этих двух элементов проявляется в случае ковалентных соединений (оксианионы, элементоорганические соединения и др.). Более основной характер полония по сравнению с теллуrom определяет некоторое различие в поведении их ионных форм. Полоний склонен к комплексообразованию со многими лигандами, для которых комплексообразование с теллуrom нехарактерно. Полоний труднее отделить от висмута, чем от теллура. По электрохимическим свойствам полоний похож на благородные металлы.

Чистый полоний имеет две аллотропные модификации: низкотемпературную α -форму с кубической решеткой и высокотемпературную β -форму с ромбической решеткой. Фазовый переход из одной формы в другую происходит при 36°C . Интересно, что при комнатной температуре свежеприготовленный полоний находится в высокотемпературной форме. Его подогревает собственное излучение — выделение тепла

происходит в самом образце при испускании полонием α -частиц.

Наиболее применимыми методами получения металлического полония являются термическое разложение сульфида полония в вакууме при 600°C или вакуумная возгонка с поверхности электродов из благородных металлов, на которые полоний выделяется электролизом. Металлический Po получают термическим разложением в вакууме сульфида PoS или диоксида $(\text{PoO}_2)_x$ при 500°C .

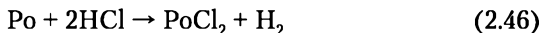
Наиболее стабильным классом соединений полония являются полониды, которые получают прямой реакцией двух элементов. Na_2Po имеет антифлуоритную структуру, полониды Ca, Ba, Hg, Pb и лантаниды — кристаллическую решетку типа NaCl, BePo и CdPo — структуру вурцита, а MgPo — структуру арсенита никеля. Большинство полонидов разлагается при нагреве до температур выше 600°C , за исключением HgPo, который разлагается приблизительно при 300°C , и лантанидных полонидов, которые не разлагаются, а плавятся при температурах выше 1000°C .

Гидрид полония PoH_2 при комнатной температуре — летучая жидкость, склонная к диссоциации.

Полоний хорошо адсорбируется на различных материалах, особенно на металлах. Обладает амфотерными свойствами. Образует коллоидальные гидроксиды или основные соли в щелочных, нейтральных или слабокислых растворах.

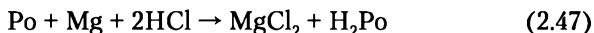
Элементарный полоний окисляется на воздухе. С кислородом полоний быстро реагирует при нагревании, образуя при 250°C диоксид PoO_2 . Существуют галоиды полония: PoX_2 , PoX_4 и PoX_6 . Дигалоиды полония образуются непосредственно из элементов или при восстановлении PoCl_4SO_2 и $\text{PoBr}_4\text{H}_2\text{S}$ при комнатной температуре. Тетрагалоиды получают реакцией диоксида полония с HCl, HBr или HI.

Металлический полоний медленно растворяется в 2 н. HCl, образуя раствор Po(II) :



Катион Po^{2+} окрашен в розовый цвет. Он под действием собственного излучения окисляется и переходит в Po(IV) .

При растворении полония в соляной кислоте в присутствии магния образуется полонowodород:



Металлический полоний легко растворяется в концентрированной азотной кислоте с выделением оксидов азота,

с разбавленной азотной кислотой реагирует медленно. Растворяется в разбавленной серной кислоте с образованием $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$, а в концентрированной серной и селеновой кислотах образуются нестойкие PoSO_3 и PoSeO_3 .

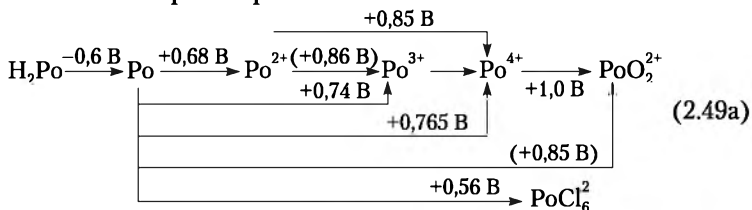
Известны следующие оксиды полония: PoO , PoO_2 и PoO_3 , наиболее устойчивым является PoO_2 . Соответствующий этому оксиду гидроксид трудно растворим в воде и обладает амфотерными свойствами. При растворении PoO_2 в щелочах образуются полонаты:



а при растворении в минеральных и некоторых органических (например, уксусной, щавелевой и др.) кислотах — соответствующие соли $\text{Po}(\text{IV})$. Получены также галогениды $\text{Po}(\text{II})$ и $\text{Po}(\text{IV})$, растворимые в избытке галогеноводородных кислот. Соединения типа $\text{Po}\Gamma_4$ образуются прямым синтезом из элементов, а соединения $\text{Po}\Gamma_2$ — термическим разложением галогенидов $\text{Po}(\text{IV})$.

Устойчивость полония в различных степенях окисления может быть представлена схематически:

- в кислых растворах:



- в щелочных растворах:



Данная схема позволяет предсказать степень окисления полония в растворе при действии различных окислителей и восстановителей. Однако следует учитывать, что в растворах галогеноводородных кислот, уксусной и щавелевой кислот полоний образует прочные комплексные соединения, в которых он находится в наиболее характерной степени окисления +4. Кроме того, для $\text{Po}(\text{IV})$ характерно образование устойчивых гидроксокомплексов. В растворах других кислот, таких как азотная, серная, хлорная, для которых нехарактерно образование комплексов с полонием, имеет место диспропорционирование $\text{Po}(\text{IV})$ с образованием соединений $\text{Po}(\text{II})$ и $\text{Po}(\text{VI})$.

В растворе полоний образует ионы PoO_4^{2-} , PoO_3^{2-} , Po_4^+ и Po_2^+ .

При взаимодействии PoO_2 с кислотами образуются соли Po(IV) . Диоксид полония растворим в воде, соляной кислоте и ацетоне. Гидроксид полония PoO(OH)_2 получается при добавлении раствора NH_3 или NaOH к кислому раствору PoCl_4 или PoBr_4 ; трудно растворим в воде и растворах NaOH , легко растворяется в разбавленных кислотах.

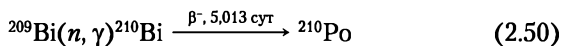
В основных растворах Po(IV) находится в виде иона PoO_3^{2-} . Соответствующая этому иону кислота амфотерна и более основная, чем H_2TeO_3 .

Получено большое число комплексных соединений Po(IV) общей формулы $\text{Me[PoX}_6\text{]}$, где $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb} - \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$, X — галоген; гексахлорополониты цезия, рубидия, калия и аммония — желтого цвета, изоморфны по отношению к аналогичным солям Te . Существуют полонийорганические соединения типа R_2PoX_2 , RPoX_3 и R_3PoX , где R — органический радикал. Четырехвалентный полоний дает большое число комплексных соединений с органическими растворителями: ацетоном, изопропиловым эфиром, метилизобутилкетонам, ТБФ и др.

Подобно теллуру полоний образует элементоорганические соединения следующих типов: PoR_2 , PoR_4 , PoR_3X , PoR_2X_2 и PoRX_3 , где R — алкил или арил, X — галоген. Большую роль в синтезе полонийорганических соединений сыграл метод, основанный на процессах β -распада ^{210}Bi в составе различных органических соединений этого элемента.

Другое валентное состояние полония — Po(II) . При медленном растворении элементарного полония в соляной кислоте образуется Po^{2+} , который получается также восстановлением Po^{4+} в солянокислой среде сернистым газом.

Полоний может быть получен из продуктов распада радона, из растворов солей радия и из урановой руды. В граммовых количествах нуклид полония ^{210}Po синтезируют искусственно, облучая природный ^{209}Bi нейтронами в ядерных реакторах. Получившийся ^{210}Bi за счет β -распада превращается в ^{210}Po :



^{209}Po получают бомбардировкой висмута протонами на циклотроне по реакции



Однако при этом образуется ^{209}Pb ($T_{1/2} = 3,3$ ч) — одна из самых трудноудаляемых примесей к полонию.

Изотоп ^{210}Po выделяют из урановых руд как побочный продукт при добывании радия. Обычно ^{210}Po получают из долгоживущего радиоактивного изотопа свинца ^{210}Pb ($T_{1/2} = 23,3$ л):



Урановую руду сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой, при этом полоний переходит в раствор. Раствор подкисляют HCl и из него осаждают сульфиды металлов с помощью сероводорода. Осадок промывают сернистым аммонием для удаления сульфидов посторонних металлов, затем растворяют в азотной кислоте и нейтрализуют. При последующем разбавлении водой висмут образует малорастворимую соль $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$, с которой соосаждается полоний. Осадок растворяют в азотной кислоте и полоний из раствора осаждают на серебре. Осадок обрабатывают горячей HNO_3 , серебро осаждают HCl . Из полученного раствора полоний выделяют электролизом на платиновых электродах.

Выделяют полоний из солей радия и старых радоновых ампул экстракцией, ионным обменом, хроматографией или возгонкой. Сначала извлекают ^{210}Pb , который и выдерживают для накопления полония. Для разделения Pb и Po либо проводят анодное выделение полония на платине, либо осаждают PbS сероводородом, а также кристаллизацию бромидов из концентрированных растворов HBr . Извлечение полония проводят экстракцией из солянокислой среды органическими растворителями (ацетилацетоном, ТБФ и др.). Часто для целей экстракционного выделения полония используют хорошую растворимость хелатных комплексов этого элемента в органических растворителях.

Для выделения полония из облученного висмута применяется вакуумная сублимация, а также методы, основанные на процессах экстракции или соосаждения полония с носителями из расплавленного висмута. Процесс экстракции полония из расплавленного висмута при 400°C NaOH в инертной атмосфере является технологическим способом извлечения его из облученного висмута. Методы ионообменного отделения полония от других элементов, в частности от теллура, основаны на образовании устойчивых ацидокомплексов типа PoX_6^{2-} .

Основным методом определения полония является радиометрический, основанный на регистрации α -излучения ^{210}Po . С этой целью раствор полония упаривают на металлическом диске и регистрируют α -спектр полупроводниковым детектором либо используют жидкосцинтилляционный счетчик. Массы полония более 1 мкг определяют с помощью γ -счета ($E_\gamma = 0,803$ МэВ) или калориметрически (удельное тепловыделение ^{210}Po составляет 140 Вт/г). Эти методы не требуют разрушения образца.

Полоний применяют для изготовления компактных и мощных, не обладающих γ -излучением источников нейтронов. Для этого его сплавляют с элементом, имеющим изотопы с высоким сечением (α, n)-реакции, например с бериллием или бором. Это герметичные металлические ампулы, в которые заключена покрытая ^{210}Po керамическая таблетка из карбида бора или карбида бериллия. Такие нейтронные источники легки, портативны, безопасны в работе и надежны. Например, латунная ампула диаметром 2 см и высотой 4 см ежесекундно дает до $90 \cdot 10^6$ нейтронов. Полоний-бериллиевые генераторы нейтронов используются в качестве источников энергии в космических аппаратах. Такой источник применяют в качестве запала атомной бомбы.

Удельное энерговыделение полония велико — 140 Вт/г. Капсула, содержащая 0,5 г полония, нагревается до 500°C (1 см^3 ^{210}Po выделяет 1320 Вт тепла). Эта мощность весьма велика, она легко приводит полоний в расплавленное состояние, поэтому его сплавляют, например, со свинцом. И хотя эти сплавы имеют заметно меньшую энергоплотность (150 Вт/см^3), тем не менее они более удобны для применения и безопасны. Такие сплавы используются в термоэлектрических источниках, которые применяются в космических аппаратах. Полоний также используется в устройствах для снятия статического электричества. В некоторых устройствах такого рода может содержаться полоний с активностью до 500 мкКи, что примерно соответствует 0,1 мг. Он применяется в электродных сплавах автомобильных свечей зажигания для уменьшения напряжения возникновения искры, а также для α -активационного анализа. Полоний используют для изучения радиационно-химических процессов в жидкостях под действием α -излучения на живые организмы. ^{210}Po в сплаве с ^6Li позволяет существенно снизить критическую массу ядерного заряда и может служить ядерным детонатором. По этой причине полоний — стратегический металл, строго учитыва-

ется, и его хранение находится под контролем государства ввиду угрозы ядерного терроризма.

При работе электростанций, работающих на органическом топливе, например угле и сланце, с летящей золой в атмосферу поступают естественные радионуклиды, в том числе полоний. Сланцевые и угольные электростанции равной мощности обуславливают эквивалентную дозу облучения легких у жителей окрестных районов в пределах 0,01—0,2 мЗв/год, что составляет не более нескольких процентов естественного фона.

В среднем за сутки в организм человека с пищей поступает $3,7 \cdot 10^{-2}$ — $3,7 \cdot 10^{-1}$ Бк ^{210}Po . В регионах, где человек потребляет пищу морского происхождения, а также питается мясом северных оленей, наблюдается повышенное поступление ^{210}Po в организм, составляющее ориентировочно 10 Бк/сут. Курение увеличивает поступление полония, поскольку ^{210}Po переходит в воздушную среду при температуре сгорания табака. В сигарете содержится примерно 10 мБк ^{210}Po . Из этого количества при курении в пепле остается 3 мБк, а в табачный дым переходит 4 мБк. При этом в легких курильщика, выкуривающего 50 сигарет в сутки, создаются концентрации ^{210}Po 1,66 мБк/г, что выше, чем у некурящих, в 8 раз и соответствует дозам мГр/год.

В зубах и других костях жителей РФ содержание ^{210}Po составляет 1,9 Бк/кг. Клетки костной поверхности за счет ^{210}Po получают дозу $29 \cdot 10^{-6}$ в Гр/год, клетки костного мозга — $3,9 \cdot 10^{-6}$ в Гр/год. Общее содержание ^{210}Po в организме человека составляет 18,5 Бк, из них 11,8 Бк в костях, 6,3 Бк в мягких тканях. На долю пищевого поступления приходится 2,78 Бк, а 85% общего содержания ^{210}Po обусловлено распадом ^{210}Pb . Коэффициент всасывания ^{210}Po из желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) при поступлении его в составе белков составляет 0,43, с минеральными солями — 0,33. Величина всасывания из ЖКТ человека равна 0,2.

Основное количество полония фиксируется в поверхностном слое кожи толщиной 500 мкм. Через кожные покровы человека за первые сутки всасывается 2% нанесенного полония. К исходу суточной экспозиции отложение ^{210}Po в организме резко возрастает и достигает 0,21%. Всасывание ^{210}Po через ссадины увеличивается в 40 раз, из кожно-мышечных ран — в 750 раз по сравнению с поступлением через неповрежденную кожу. Еще интенсивнее ^{210}Po всасывается из мышечной ткани (20% общего количества в течение первого часа). При ожоге I и II степени за 1 ч контакта радионуклида всасывается в 6 раз больше, чем за это же время через непо-

врежденную кожу. При ожоге II степени поступление полония в организм увеличивается в 2 раза. При ожоге III степени поступление полония в организм резко снижается.

Наибольшее накопление ^{210}Po (на 1 г ткани) наблюдается в почках, крови и лимфатических узлах. Полоний элиминировается с калом в 20 раз больше, чем с мочой. При поступлении с пищей ^{210}Po наибольшая экскреция с мочой наблюдается через 24 ч, с калом — через 3 сут. Из всего поступившего полония доли 0,1; 0,1; 0,1 и 0,7 переносятся в печень, почки, селезенку и все другие ткани соответственно. Из организма человека ^{210}Po выводится с $T_6 = 80$ сут.

При работе с полонием приходится соблюдать особую осторожность — это один из самых опасных радиоэлементов. По массе ^{210}Po примерно в 250 000 раз токсичнее синильной кислоты. Основная его опасность связана с интенсивной радиоактивностью (он α -излучатель). Препараты полония брать руками нельзя, результатом будет лучевое поражение кожи и, возможно, всего организма: полоний довольно легко проникает внутрь сквозь кожные покровы. Его соединения саморазогреваются, переходят в аэрозольное состояние и заражают воздух. Поэтому работают с полонием в герметичных боксах.

Как уже упоминалось, средняя летальная доза при лучевом поражении $\sim 4,4$ Зв. Для ^{210}Po эквивалент эффективной дозы 0,51 мкЗв/Бк при поступлении с пищей и 2,5 мкЗв/Бк при ингаляции. Так как удельная активность ^{210}Po $166 \cdot 10^{12}$ Бк/г фатальная доза 4,6 Дж/кг достигается при пероральном введении 8,8 МБк (примерно 50 нг), а при ингаляционном введении — 1,8 МБк (примерно 20 нг). Отметим, что реальная токсичность плутония существенно ниже, чем приведенные выше оценки, так как полоний непрерывно выводится из организма ($T_6 \approx 30$ –50 дней) и поглощенная доза является не мгновенной, а распределена во времени. Более строгие расчеты показывают, что средняя летальная доза от ^{210}Po ориентировочно равна 0,015 ГБк (0,089 мкг).

Критические органы для полония — селезенка и печень. Поскольку селезенка (150 г) и печень (1,3–3 кг) намного меньше всего тела, то концентрирование полония в этих жизненно важных органах существенно увеличивает опасность радиационного поражения.

Известно, что облучение (как внутреннее, так и внешнее) дозой в 1 Зв увеличивает в популяции число смертей от рака примерно на 5%. Согласно оценкам из-за вдыхания изотопов $^{210}, ^{214}\text{Po}$ в США от рака легких умирает около 15 000 курильщиков.

Максимально допустимое поступление ^{210}Po при дыхании 1,1 кБк (30 нКи, 6,8 пг). Максимальная допустимая концентрация ^{210}Po в воздухе на рабочем месте примерно равна 10 Бк/м³. Для ^{210}Po группа радиационной опасности А, МЗА = $= 3,7 \cdot 10^3$ Бк. ^{210}Po для категории А, Р, селезенка ДС_А = 410 Бк, ПДП = $2,4 \cdot 10^4$ Бк/год; почки 810 Бк, ПДП = $2,2 \cdot 10^4$ Бк/год; кость ДС_А = 7400 Бк, ПДП = $3,1 \cdot 10^4$ Бк/год.

При работе с закрытыми источниками γ -излучения мощность дозы за защитой не должна быть выше 0,014 мЗв/ч. В этом случае при 36-часовой рабочей неделе и постоянном пребывании в помещении экспозиционная доза не превышает 0,5 ПДД, т.е. 0,025 Зв/год. На расстоянии 0,5 м такую мощность дозы создает источник ^{210}Po активностью 2590 ГБк. При работе с источниками ^{210}Po активностью меньше указанной можно не принимать мер по защите от γ -излучения. Источник ^{210}Po активностью 7,4 ГБк на расстоянии 0,5 м создает мощность дозы, равную среднему космическому фону $4,0 \cdot 10^{-8}$ Гр/ч. Удельная активность составляет $1,66 \cdot 10^5$ ГБк/г.

При попадании плутония в организм человека неотложная помощь включает дезактивацию кожи водой с мылом, затем 5%-ным раствором унитиола или оксатиола. При попадании ^{210}Po на кожу или в рану в количествах, не поддающихся дезактивации, показано иссечение пораженных участков. Внутрь — противоядие от тяжелых металлов. Питание молока, яичного белка.

2.4. Астат

Астат (*astatium*) At — элемент 16-й группы 6-го периода периодической системы элементов, $Z = 85$, атомная масса 209,9871. Астат — наиболее тяжелый элемент группы галогенов. Впервые получен Д. Корсоном, К. Мак-Кензи и Э. Сегре в 1940 г. по реакции $^{209}\text{Bi}(\alpha, 2n)^{211}\text{At}$.

В настоящее время известны 19 изотопов астата. Самый легкий ^{200}At ($T_{1/2} = 0,9$ мин), самый тяжелый ^{219}At ($T_{1/2} = 0,9$ с), изомер ^{212m}At ($T_{1/2} = 0,12$ с), самый долгоживущий ^{210}At ($T_{1/2} = 8,3$ ч, α -0,1%, электронный захват (ЭЗ) — 99,9%). В природе существуют только три изотопа астата, которые входят в состав радиоактивных рядов ^{235}U (^{215}At , $T_{1/2} = 1 \cdot 10^{-4}$ с и ^{219}At , $T_{1/2} = 0,9$ с) и ^{238}U (^{218}At , $T_{1/2} = 1,3$ с); время жизни этих изотопов астата весьма мало, вследствие чего их равновесное содержание в земной коре ничтожно (ориентировочно 70 мг суммарно). Массовая активность ^{211}At составляет $7,4 \cdot 10^{13}$ Бк/мг.

Астат в природе содержится во всех рудах урана и тория, как дочерний продукт распада ^{235}U и ^{238}U и ^{232}Th , а также как продукт распада ^{237}Np , образующегося в урановых рудах под действием нейтронов спонтанного деления урана.

Наиболее долгоживущие изотопы: ^{210}At ($T_{1/2} = 8,1$ ч, распадается K -захватом (99%) и испускает α -частицы) и ^{211}At ($T_{1/2} = 7,21$ ч, распадается K -захватом (59,1%) и испускает α -частицы 40,9%). ^{209}At ($T_{1/2} = 5,5$ ч), ^{210}At и ^{211}At получают при облучении висмута α -частицами по уравнению реакции $^{209}\text{Bi}(\alpha, xn)\text{At}$, при облучении тория и урана протонами высоких энергий, а также в ядерных реакциях $\text{Au} + \text{C}$, $\text{Bi} + \text{He}$ и др. Тяжелые изотопы астата получают в результате α -распада искусственно полученных изотопов франция.

Нейтральный атом астата в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[\text{Xe}]4f^{14}5f^{10}6s^26p^5$. Электроотрицательность 1,96, сродство к электрону ориентировочно составляет 2,8 эВ. Энергия ионизации (первый электрон) 816,3 кДж/моль (9,5 эВ), ковалентный радиус 0,145 нм, радиус иона (+7e) 0,062 нм, электроотрицательность по Полингу 2,2, электродный потенциал $\text{At}_2 \rightarrow 2\text{At}$ 0,2 В, $T_{\text{пл}} = 302^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 337^\circ\text{C}$. Удельная теплоемкость астата при температуре 25°C $\text{Cp} = 139,55$ Дж/(кг·К). Стандартная энтальпия диссоциации молекул $\text{At}_2 \approx 1 \cdot 10^9$ кДж/моль. Удельная теплота плавления астата 113,642 кДж/кг, удельная теплота сублимации 430,62 кДж/кг. Давление пара астата при температуре плавления равно $48,118 \cdot 10^3$ Па. Энергия атомизации астата равна 90,85 кДж/моль. Связь между атомами — ковалентная неполярная. В химических соединениях астат проявляет степени окисления -1, +1, +3, +5 и +7. Наиболее устойчива из них -1.

Астат возгоняется при комнатной температуре и, что странно, возгоняется в молекулярной форме из водных растворов. По летучести немного уступает йоду, но также может легко отгоняться. Газообразный астат хорошо адсорбируется на металлах (Ag, Au, Pt). Десорбция астата происходит при нагревании металлов до 500°C на воздухе или в вакууме. Благодаря этому удается выделить астат (до 85%) из продуктов облучения висмута путем их вакуумной дистилляции с поглощением астата серебром или платиной.

По химическим свойствам астат близок как к йоду, так и к полонию, т.е. проявляет свойства и неметалла (галогена), и металла. Подобно галогенам астат дает нерастворимую соль AgAt , подобно йоду окисляется до пятивалентного со-

стояния (соль AgAtO_3 аналогична AgIO_3). Однако, как и типичные металлы, астат осаждается H_2S даже из сильноокислых растворов, вытесняется цинком из серноокислых растворов, а при электролизе осаждается на катоде. Он легко экстрагируется органическими жидкостями. Астат может образовывать радиоколлоиды, сорбируется стенками стеклянной посуды.

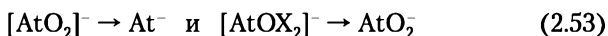
Соединения астата со степенью окисления -1 являются сильными восстановителями, со степенью окисления $+5$ — сильными окислителями. Все соединения астата обладают амфотерными свойствами.

Основной степенью окисления астата является -1 . Астатид-ион проявляет наибольшее сходство со свойствами иодид-иона. Астат в степени окисления -1 образуется в кислых и щелочных растворах $\text{At}(0)$ в присутствии сильных восстановителей (SO_2 , H_3AsO_3 , Na_2SO_3 в щелочном растворе и др.). В отличие от йодид-иона астатид количественно сорбируется из кислых растворов на поверхности серебра и таллия. В этой степени окисления астат изоморфно соосаждается с йодидами AgI и таллия и не экстрагируется органическими растворителями. Работа с At в степени окисления -1 должна проводиться с большой осторожностью из-за возможности образования летучих астатидов.

Астатид-ион получается при восстановлении элементарного астата сернистой кислотой или водородом. Из растворов астат полностью удаляется соосаждением с AgI , TlI и PbI_2 . Ион AtO^- получается при окислении бромом или бихроматионом и менее эффективно — HNO_3 и Fe(III) . Подобно астатид-иону AtO^- соосаждается с AgI . Персульфат-ион и гипохлориты окисляют астат в AtO_3^- , который количественно осаждается с AtIO_3 . Астат хорошо экстрагируется из 0,01 н. HNO_3 бензолом и CCl_4 . В положительных степенях окисления астат образует кислородсодержащую форму At^{++} (астат-тауплюс). При действии на водный раствор астата водородом в момент реакции образуется газообразный астатоводород HAt . Астат в водном растворе восстанавливается SO_2 и окисляется Br_2 .

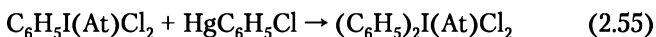
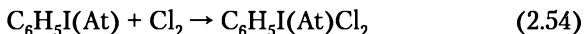
Астат в водных растворах существует в виде однозарядного положительного иона. В этой форме он образуется в растворах сильных кислот в присутствии таких окислителей, как $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, XeF_4 . Возможно, однозарядный ион астата представляет собой устойчивый аквакомплекс состава $[\text{At}(\text{H}_2\text{O})]^+$. Астат в степени окисления $+1$ соосаждается с труд-

норастворимыми солями Cs(I), Tl(I) и Ag(I), сорбируется сульфокатионитами. Положительный ион астата проявляет тенденцию к комплексообразованию с бихромат-, хлорид-, нитрат- и сульфат-ионами. Однозарядные катионы астата в растворах галогеноводородных кислот способны образовывать хорошо экстрагируемые органическими растворителями анионные комплексы состава $[\text{AtX}_2]^-$ и $[\text{AtOX}_2]^-$. В процессе гидролиза в слабощелочных средах эти комплексы разлагаются по схемам:



Астат в степени окисления +5 и +7 находится в форме астат-ионов AtO_3^- и пераастат-ионов AtO_4^- . Эти формы образуются в горячих щелочных растворах при действии XeF_2 на At(-I) и At(0) соответственно. Кроме того, AtO_3^- может быть получен при окислении At(0) в горячих щелочных растворах KClO , а также хлорамином В и периодатом. В кислых растворах ($\text{pH} < 1$) AtO_4^- неустойчив и переходит в AtO_3^- .

Астат в степени окисления +1, +3 и +5 способен образовывать многочисленные элементарорганические соединения. Элементарорганические производные At(III) и At(V) состава RAtCl_2 , R_2AtCl , RAtO_2 (где R — фенильный или *n*-толильный радикалы) были получены с использованием иода в качестве специфического носителя:



At^+ является астатирующим агентом при электрофильном замещении водорода и галогенов в бензоле и его производных. Этим методом были получены *o*-, *m*- и *n*-астатпроизводные бензола, а также ряд фармацевтических препаратов, меченных астатом (гамма-глобулин, тирозин и др.). Известна способность «горячих» атомов астата, образующихся при распаде ^{211}Rn , вступать в реакции с различными органическими соединениями. При распаде ^{211}Rn в среде жидких предельных углеводородов были получены алкиластатиды нормального и разветвленного строения.

Основным методом выделения астата из облученных урана и тория является газотермохроматография. В этом случае астат испаряется из мишени во время сгорания металлов в кислороде и адсорбируется из газового потока на серебре, золоте или платине. Другим методом выделения астата явля-

ется сорбция его на металлическом теллуре из солянокислых растворов в присутствии восстановителей с последующей десорбцией слабощелочным раствором. Преимуществом первого метода является его экспрессность (время выделения составляет всего 10 мин). При температуре $T = 310^{\circ}\text{C}$ на серебре концентрируется более 85% астата. Химическое выделение астата можно осуществить путем растворения висмутовой мишени в кислоте с последующим осаждением висмута в виде фосфата, не захватывающего астат. Возможна экстракция элементарного астата диизопропиловым эфиром из солянокислого раствора.

Единственным методом определения астата является радиометрический. Изотопы $^{209}, ^{210}, ^{211}\text{At}$ могут быть определены как по α -активности, так и по γ - или рентгеновскому K -, L -излучению. В биологических исследованиях используется также автордиографический метод определения астата ^{211}At по α -излучению.

^{211}At применяют в физиологических исследованиях и в качестве радиофармпрепарата. Это обусловлено тем, что астат, подобно йоду, концентрируется в щитовидной железе. Преимуществами его перед йодом являются малый период полураспада и локальное воздействие α -частиц и электронов Оже. Радиобиологическое действие α -частиц астата на щитовидную железу в 2,8 раза сильнее β -частиц йода. При этом следует учесть, что с помощью иона роданида можно надежно вывести астат из организма.

Астат — летучее вещество, имеет резкий запах, вдыхание его даже в небольших количествах вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек. Более значительное количество астата может вызвать сильное отравление.

Гигиенические нормативы относят ^{211}At к группе А радиационной опасности, минимально значимая активность (МЗА) = $3,7 \cdot 10^3$ Бк, для категории А, Р, щитовидная железа $ДС_A = 8,5$ Бк, ПДП = $3,3 \cdot 10^5$ Бк/год.

В организме заражение ^{211}At диагностируется по α -излучению от биосубстратов и γ -излучению от щитовидной железы. При работе с астатом необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ. При поступлении внутрь — рвотные средства или промывание желудка. Внутрь йодид натрия. Обильное питье.

2.5. Радон

Радон (*radon*) Rn — элемент 18-й группы 6-го периода периодической системы элементов, $Z = 86$, атомная масса 222,0176. Радон — самый тяжелый элемент нулевой (VIIIA) группы периодической системы.

В 1899 г. М. Кюри обнаружила, что воздух, в контакте с которым находятся соединения радия, становится радиоактивным. Впервые изотоп эманации — торон, т.е. $^{220}\text{Rn}(\text{Tn})$ — открыли Э. Резерфорд и Р. Б. Оуэнс в 1899 г. В 1900 г. Ф. Дорн (и независимо почти одновременно А. Дебьерн) открыл основной изотоп радона $^{222}\text{Rn}(\text{Rn})$, т.е. радон. В 1903 г. А. Дебьерн открыл $^{219}\text{Rn}(\text{An})$, т.е. актинон. В 1908 г. Р. У. Рамзай, Ф. Содди и В. Грей выделили радон в чистом виде. В 1923 г. эманация была названа радоном.

Ядра радона постоянно возникают в природе при радиоактивном распаде материнских ядер. Он в ничтожных количествах постоянно присутствует в земной коре. Радон — редкий элемент. Содержание его в земной коре глубиной до 1,6 км составляет ориентировочно 115 т. В 1 м³ воздуха при нормальных условиях содержится $7 \cdot 10^{-6}$ г Rn. Средняя концентрация радона в атмосфере $6 \cdot 10^{-17}$ мас.%, равновесное содержание в земной коре $7 \cdot 10^{-16}\%$ по массе, в морской воде — до 0,001 пКи/л.

В настоящее время известно 34 изотопа радона. Самый легкий изотоп ^{195}Rn ($T_{1/2} = 6$ мс), самый тяжелый — ^{229}Rn (12 с), 5 ядерных изомеров, самый долгоживущий — ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,8235$ дня). Природные изотопы радона: ^{222}Rn , ^{220}Rn и ^{219}Rn . В одну из побочных ветвей (коэффициент ветвления $2 \cdot 10^{-7}$) семейства U-Ra входит также очень короткоживущий ($T_{1/2} = 35$ мс) ^{218}Rn . Распадаясь с испусканием α -частиц, все эти нуклиды образуют изотопы полония. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов (барн) для ^{222}Rn — 0,72 и ^{220}Rn — 0,2.

Радон-219 (актинон) An — эманация актиния — член радиоактивного семейства ^{235}U (*ряд актиния*), материнские нуклиды: ^{219}At (β^- , 3%, $T_{1/2} = 31,1$ м) и ^{223}Ra (α , $T_{1/2} = 11,43$ дня), $T_{1/2} = 3,96$ с, продукт распада ^{215}Po ($T_{1/2} = 1,781$ мс), энергия распада 6,9461 МэВ.

Радон-220 (торон) Tn — эманация тория — член радиоактивного семейства ^{232}Th (*ряд тория*), материнский изотоп ^{224}Ra (α , $T_{1/2} = 3,66$ дней), $T_{1/2} = 55,6$ с, продукт распада ^{216}Po ($T_{1/2} = 145$ мс), энергия распада 6,40467 МэВ.

Радон-222 (радон) Rn — эманация радия — член радиоактивного семейства ^{238}U (*ряд урана-радия*), материнский изо-

топ ^{226}Ra (α , $T_{1/2} = 3,8235$ дня), продукт распада ^{218}Po ($T_{1/2} = 3,10$ м), энергия распада 5,5903 МэВ.

Радиоактивная цепочка ^{226}Ra состоит из многих радиоактивных продуктов распада радия, которые в зависимости от условий хранения (герметичность) и вида радиевых препаратов (жидкие или твердые) присутствуют в равновесном или неравновесном с радием количествах. Если препарат ^{226}Ra находится в герметично закрытом сосуде (ампуле), то короткоживущие γ -излучающие продукты распада через один месяц приходят в равновесие с радием. Равновесное состояние ^{226}Ra со всеми продуктами распада достигается через 140 лет.

Препараты солей радия испускают нейтроны, образующиеся в результате реакции (α , n), протекающей на ядрах анионов легких элементов при бомбардировке их α -частицами радия и его дочерних продуктов. Так, RaBr_2 испускает 4–8, RaSO_4 11–21 и RaCl_2 65–120 н/(с·мг). Препараты радия испускают также образующиеся в результате взаимодействия γ -излучения со стенками ампул по реакции (γ , n) фотонейтроны. Энергия этих нейтронов меньше, чем нейтронов реакции (α , n). Сечение захвата тепловых нейтронов для реакции $^{226}\text{Ra}(n, \gamma)^{227}\text{Ra}$ составляет 23 барна. Сечение деления ^{226}Ra нейтронами с энергией 2–23 МэВ лежит в пределах $\sigma = 0,5\text{--}37$ мбарн. Сечения реакций $^{226}\text{Ra}(n, 2n)$ и $^{226}\text{Ra}(n, 3n)$ под действием нейтронов с энергией 14,5 МэВ равны 1,60 и 0,63 барн соответственно. Период полураспада по спонтанному делению ^{226}Ra составляет не менее 10^{14} л, что соответствует 0,6 акта деления на 1 г ^{226}Ra в 1 с.

Радон — бесцветный слегка флуоресцирующий газ, состоящий из одноатомных молекул. Спектр радона аналогичен спектру ксенона и других элементов нулевой группы.

Радиус атома 0,214 нм, энергия ионизации (первый электрон) 1036,5 кДж/моль (10,74 эВ), электронная конфигурация $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$, ковалентный радиус 0,14 нм. Степени окисления +2, +4, +6, +8. Удельная теплоемкость 20,79 Дж/(К·моль), теплопроводность (газ, при 0°C) 0,0036 Вт/(К·моль), теплопроводность, $T_{\text{пл}} = -71,15^\circ\text{C}$, теплота плавления 2,7 кДж/моль, теплота испарения 181,1 кДж/моль, $T_{\text{крит}} = -61,85^\circ\text{C}$, критическая структура кубическая гранецентрированная. При нормальных условиях плотность газа радона 9,73, жидкого — 4,4 (при -62°C), твердого — 4 г/см³, критическая температура 104,35°C при критическом давлении 6,3 МПа, тройная точка соответствует -71°C и давлению 0,07 МПа. Удельная теплота испарения 73,9 кДж/(кг·К), теплоемкость $C_p = 90$ Дж/(кг·К) при 25°C.

На холодных поверхностях радон легко конденсируется в бесцветную фосфоресцирующую жидкость. Твердый радон светится бриллиантово-голубым цветом. Радон малорастворим в воде, хотя несколько лучше, чем другие благородные газы. Растворимость радона в 100 г воды 51,0 мл (0°C). В жировой ткани человека растворимость радона в десятки раз выше, чем в воде. Хорошо растворяется в органических жидкостях. Растворимость радона в спиртах и жирных кислотах возрастает с увеличением их молекулярных весов. Газ хорошо просачивается сквозь полимерные пленки. Легко адсорбируется активированным углем и силикагелем.

Радон химически инертен, непосредственно реагирует только с F₂. RnF₂ образуется как при непосредственном взаимодействии газообразных радона и фтора при 400°C, так и при окислении его дифторидом криптона, ди- и тетрафторидами ксенона и некоторыми другими окислителями. Дифторид радона устойчив до 200°C и восстанавливается до элементарного радона водородом при 500°C и давлении H₂ 20 МПа. Идентификация RnF₂ осуществлена путем изучения его сокристаллизации с фторидами и другими производными ксенона. С фтором радон при высоких температурах образует соединения состава RnF_n, где n = 4, 6, 2. Так, дифторид радона RnF₂ является белым нелетучим кристаллическим веществом (сублимируется при 250°C). Фториды восстанавливаются водородом при 500°C, давая элементарный радон. При гидролизе тетрафторида RnF₄ и гексафторида RnF₆ образуется оксид радона RnO₃. Получены также соединения с катионом RnF⁺. Подтверждением образования соединений радона в высших валентных состояниях является сокристаллизация ксеноатов и радонатов бария.

Полагают, что ион [RnF]⁺ образуется по реакции:



Радон дает молекулярные соединения определенного состава, в образовании которых значительную роль играют силы Ван-дер-Ваальса. Эти соединения отвечают формулам Rn · 2C₆H₅OH, Rn · 2CH₃C₆H₅ · 6H₂O. Из них первые два изоморфны аналогичным соединениям сероводорода. Радон получают обычно из солей радия. В равновесии с 1 г ²²⁶Ra при 0°C и 760 мм рт. ст. находится 0,66 мм³ ²²²Rn. Образующаяся при этом газовая смесь (в которой радон составляет 1 : 500 000) содержит также гелий, гремучую смесь (продукт действия радиоактивного препарата на воду), пары воды,

CO₂ и углеводороды (продукты разложения вакуумной смазки).

Радон извлекают из водных растворов солей радия. Обычно растворы радия оставляют на некоторое время в ампуле для накопления радона; через определенные промежутки времени радон откачивают. Выделение радона после очистки осуществляется физическими методами, например адсорбцией активированным углем с последующей десорбцией при 350°C.

Техника получения и дальнейшей очистки радона должна включать строгие меры предосторожности, исключающие утечку газа: радон является одним из наиболее токсичных и опасных ядов. Для получения радона через водный раствор любой соли радия продувают воздух, который уносит с собой образующийся при радиоактивном распаде радия радон. Далее воздух тщательно фильтруют для отделения микрокапель раствора, содержащего соль радия, которые могут быть захвачены током воздуха. Радон извлекают сорбированием на пористых телах или химическими методами. Радон получают также кипячением или откачиванием растворов солей радия, в которых элемент накапливается в результате распада радия.

Методы очистки радона от примесей основаны на его химической инертности. Кислород и водород удаляются из газовой смеси пропусканием ее над медью или окисью меди при повышенной температуре. Пары органических веществ окисляются при прохождении газов над нагретым бихроматом свинца, а пары воды поглощаются фосфорным ангидридом. CO₂ и пары кислот удаляются щелочью, после чего радон замораживается жидким азотом, а гелий и водород откачиваются. Удобный метод очистки радона основан на связывании примесей барием.

Помимо физических методов улавливания радона (адсорбционные, криогенные и др.), эффективное выделение радона из газовой смеси может быть достигнуто путем превращения его под действием окислителей в нелетучую химическую форму. Так, радон практически полностью (количественно) может быть поглощен солями состава ClF₂SbF₆, BrF₂SbF₆, O₂SbF₆ и некоторыми жидкими фторгалоидами в результате образования нелетучих солей состава RnF⁺X⁻, где X⁻ — сложный анион.

Определение изотопов радона, находящихся в естественных радиоактивных рядах, производится с большой чувстви-

тельностью по α -излучению, испускаемому ими самими и их короткоживущими продуктами радиоактивного распада. Приборы для измерения изотопов радона называются эманометрами. Применение специальных камер, внутренняя поверхность которых покрыта слоем сцинтиллятора, дает возможность наиболее полно использовать его α -излучение. Радиоактивность короткоживущих изотопов радона (торон, актинон) измеряют при непрерывном продувании воздуха через источник эманации и сцинтилляционный детектор внутреннего наполнения. При концентрациях радона в воздухе значительно ниже предельно допустимых определение его целесообразно проводить после предварительного концентрирования путем химического связывания подходящими окислителями. Удобным методом определения радона в воде является экстракция его толуолом с последующим измерением активности толуольного раствора с помощью жидкостного сцинтилляционного счетчика.

В лечебных целях применяют радоновые ванны, а также орошение и ингаляции. Растворенный в воде радон оказывает положительное воздействие на центральную нервную систему, на многие функции организма. Радоновые ванны используются при лечении ряда заболеваний, связанных с обменом веществ, заболеваниях суставов и периферической нервной системы, сердечно-сосудистых, кожных заболеваниях, ревматизме, радикулите и др.

В сельском хозяйстве радон применяется для активации кормов домашних животных, в металлургии — в качестве индикатора при определении скорости газовых потоков в доменных печах, газопроводах. В геологии радоновой съемкой осуществляют поиск месторождений урана и тория, путем измерения радонопроницаемости определяют плотность горных пород. Засасывая воздух из буровых скважин с разных горизонтов, по содержанию радона определяют свойства горных пород на больших глубинах. Измерение повышения концентрации радона в подземных водах, находящихся близ эпицентра землетрясения, обеспечивает эффективный прогноз землетрясений.

Хорошие адсорбционные способности радона позволяют использовать его для декорирования неоднородностей поверхности материалов. Эманирование — выделение радона твердыми телами, содержащими материнский элемент, зависит от температуры, влажности и структуры тела и меняется в очень широких пределах. Отсюда большие возможно-

сти эманационного метода исследования твердых веществ и твердофазных превращений, происходящих при термических, механических, химических и радиационных воздействиях на изучаемый материал. Радон используют для проверки герметичности. Он применяется при изучении диффузии и явлений переноса в твердых телах, при исследовании скорости движения и обнаружения утечек газов в трубопроводах.

Радон относится к элементам с наивысшей токсичностью (группа А токсичности). Продукты распада радона (изотопы Po, Bi, Tl и Pb) с большим трудом выводятся из организма. Поэтому при работе с радонем необходимо использовать герметичные боксы и соблюдать меры предосторожности.

Главный источник поступления в организм человека эманации и короткоживущих продуктов их распада — воздух; второстепенные источники — питьевая вода, распад изотопов радия, инкорпорированного в скелете, радоновые процедуры, применяемые в медицинских учреждениях. Основной путь их проникновения в организм — органы дыхания, но в зависимости от обстановки (например, при питье радоновой воды) эту роль может выполнять ЖКТ и редко — при приеме радоновых ванн — кожа. Суточное поступление с пищей продуктов распада радона колеблется от 0,22 Бк для жителей юга России до 1,48 Бк для оленеводов Крайнего Севера.

Изотопы радона — инертные газы, и поэтому распределение в организме существенно отличается от поведения их продуктов распада. Радон легко растворяется в крови, воде и других жидкостях организма, значительно лучше растворяется в жирах, что обуславливает эффективное поглощение его жировыми тканями при поступлении в организм. Концентрация изотопов радона в крови после достижения стационарного состояния (через 1 ч после начала ингаляции для ^{222}Rn и 5 мин для ^{220}Rn) определяется их содержанием в воздухе и не зависит от времени экспозиции, составляя для ^{222}Rn приблизительно 30% концентрации во вдыхаемом воздухе.

При ингаляции радон распределяется сравнительно равномерно во всем теле, за исключением жира, надпочечников и костей. Доза радона составляет 1% дозы, создаваемой дочерними продуктами его распада. При питье воды преимущественное накопление радона происходит в ЖКТ, жировой ткани и мозге. В первые 10 мин после введения наблюдается резкое увеличение содержания радиоактивности во всех ор-

ганах и тканях, при этом основная часть ее быстро выделяется из организма с выдыхаемым воздухом. Через 3 ч в большинстве органов и тканей остаются лишь следы радона и продуктов его распада. Радон может проникать в организм и через неповрежденную кожу. Выведение радона из организма осуществляется через легкие (90% общего количества при ингаляции, 60% — после купания), а также через кожу (около 40% после купания) и отчасти с мочой (0,25%). Около 90% радона выделяется из организма человека за 1 ч, полностью за 7 ч. $T_{\frac{1}{2}}$ ^{220}Rn (торона) из крови составляет 4,5 мин, поэтому почти весь он распадается прежде, чем вновь попадает в легкие. Концентрация ^{220}Rn в воздухе легких из-за небольшого $T_{\frac{1}{2}}$ никогда не достигает его концентрации в атмосфере.

Попадая в организм человека, радон способствует процессам, приводящим к раку легких. Распад ядер радона и его дочерних изотопов в легких вызывает микроожог, поскольку вся энергия α -частиц поглощается практически в точке распада. Особенно опасно сочетание воздействия радона и курения. Радионуклиды радона обуславливают более половины всей дозы радиации, которую в среднем получает организм человека от природных и техногенных радионуклидов окружающей среды.

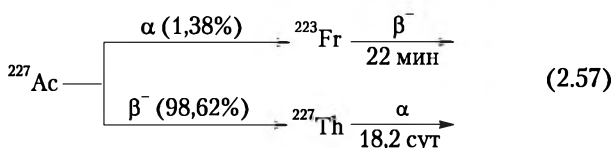
Для работников категории А значения ПДП и ДК_А ^{219}Am , ^{220}Th и ^{222}Rn (без продуктов их распада) равны 146 МБк/год и 55,5 Бк/л соответственно; для короткоживущих продуктов распада этих радионуклидов при любом сдвиге равновесия ПДП = 0,22 МБк/год, ДК_А = 0,0877 Бк/л.

Годовой предел эффективной эквивалентной дозы для работающих составляет 0,05 Зв. Применение фильтрующих респираторов эффективно защищает дыхательные пути от проникновения в организм дочерних продуктов распада радона. Противогазовые коробки, содержащие 900 см³ сухого активированного угля, поглощают 96% поступающего радона в течение 1 ч. Защита от радона, обеспечиваемая активированным углем, увеличивается с понижением температуры и снижается с возрастанием скорости потока воздуха, влажности и содержания воды в угле.

При работе с радоном необходимо использовать герметичные боксы и соблюдать меры радиационной безопасности. Неотложная помощь состоит в срочном выводе пострадавшего из загрязненной атмосферы на свежий воздух, вдыхании карбогена, промывании полости рта и носоглотки 2%-ным раствором NaHCO_3 .

2.6. Франций

Франций (*francium*) Fг, химический элемент 1-й группы 7-го периода периодической системы элементов, $Z = 87$, атомная масса 223,0197. Назван по имени Франции, родины М. Перей, обнаружившей (по радиоактивности) элемент (открытие — 1939 г.; присвоение названия — 1964 г.) среди продуктов распада ряда ^{235}U . М. Перей удалось доказать, что ядра ^{227}Ac в 12 случаях из 1000 испускают α -частицы и при этом переходят в ядра элемента № 87 с массовым числом 223. Франций образуется при α -распаде ^{227}Ac по схеме:



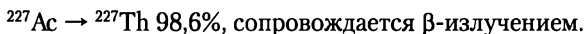
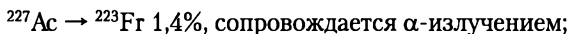
Один из редчайших и наименее устойчивых из всех радиоактивных элементов, встречающихся в природе.

У франция имеется 34 изотопа. Самый легкий ^{199}Fr ($T_{1/2} = 16$ мк), самый тяжелый — ^{232}Fr ($T_{1/2} = 5$ с). Все изотопы очень неустойчивы (периоды полураспада от 22 мин до $5 \cdot 10^{-3}$ с). Из них ^{223}Fr и ^{224}Fr встречаются в природе, являясь членами естественных радиоактивных семейств ^{235}U и ^{232}Th . Наиболее долгоживущий β -радиоактивный ^{223}Fr ($T_{1/2} = 21,8$ мин, испускает β -лучи, $E_{\text{макс}} = 1,2$ МэВ и α -частицы с пробегом в воздухе 3,5 см) — член одной из побочных ветвей радиоактивного ряда ^{235}U и может быть выделен из природных урановых минералов.

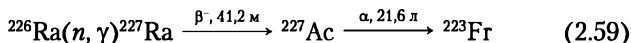
Изотоп ^{210}Fr ($T = 3,18$ м) получают по ядерной реакции:



Другой важный изотоп франция ^{222}Fr (α , ЭЗ, $T_{1/2} = 19,3$ мин) может быть получен в результате реакций глубокого расщепления урана и тория протонами высоких энергий:



Наиболее важным источником ^{223}Fr являются препараты актиния, получающиеся при нейтронном облучении радия по схеме:



Как член радиоактивного ряда ^{235}U , ^{223}Fr в ничтожных количествах присутствует в природе, причем 1 атом Fr приходится на $3 \cdot 10^{18}$ атомов природного урана. В равновесии с 1 Ки ^{227}Ac находится $2,5 \cdot 10^{-8}$ г ^{223}Fr . Согласно расчету в поверхностном слое Земли толщиной 1,6 км содержится около 24,5 г Fr. По оценкам, его равновесное содержание в земной коре равно 340 г. Кроме того, в одной из побочных ветвей радиоактивного ряда тория содержится ^{224}Fr с $T_{1/2} = 3,0$ мин. Его равновесное содержание в земной коре составляет лишь 0,5 г. Микроскопические количества ^{223}Fr и ^{224}Fr могут быть химически выделены из минералов урана и тория. Другие изотопы франция получают искусственным путем с помощью ядерных реакций. Изотопы франция образуются при реакциях глубокого отщепления ядер тория, а также в реакциях многозарядных ионов, ускоренных до высоких энергий, с различными элементами, например $^{197}\text{Au}(^{16}\text{O}, xn)^{213}\text{Fr}$, $^{203}\text{Tl}(^{12}\text{C}, xn)^{215}\text{Fr}$, $^{208}\text{Pb}(^{11}\text{B}, xn)^{219}\text{Fr}$. ^{221}Fr является продуктом распада ряда нептуния.

Единственной степенью окисления франция является +1.

Франций — щелочной металл, химически более активный, чем цезий. Всегда сокристаллизуется с соединениями цезия.

Конфигурация электронной оболочки атома франция $[\text{Rn}]7s^1$, атомный радиус 0,277 нм, атомный объем $80,5 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{атом})$, радиус иона Fr^+ 0,181 нм, электроотрицательность по Полингу 0,7, электродный потенциал $\text{Fr} \leftarrow \text{Fr}^+ -2,92$, плотность $1,87 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 27^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 677^\circ\text{C}$, потенциал ионизации $\text{Fr}^0 \rightarrow \text{Fr}^+ \rightarrow \text{Fr}^{2+}$ 3,98 и 21 эВ, соответственно теплота плавления 15 кДж/моль , кристаллическая решетка кубическая объемноцентрированная.

Оптический спектр Fr^+ состоит из широкого дублета в красной и тесного дублета в фиолетовой области спектра. В растворах франций ведет себя как типичный щелочной металл, по свойствам он больше всего напоминает цезий. Почти все соли франция хорошо растворимы в воде; при кристаллизации франций изоморфно осаждается с гетерофосфорновольфрамовой и гетерофосфориомолибденовой кислотами из сильноокислых растворов HCl и HNO_3 , с перхлоратом, пикратом, тартратом, гексахлорплатинатом и другими солями цезия, а также кобальтонитритом натрия и цезия из углекислого раствора.

Являясь самым активным щелочным металлом, франций проявляет пониженную способность к комплексообразова-

нию и гидролизу. Большинство солей франция хорошо растворимы в воде. К трудно растворимым соединениям франция относятся перхлорат, хлороплатинат и некоторые другие соли, которые изоморфно соосаждаются с солями цезия. Из сильноокислых растворов франций количественно выделяется с гетерополикислотами состава $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ и $H_7[P(W_2O_6)] \cdot nH_2O$. Франций изоморфно соосаждается с перхлоратом, гексахлороплатинатом, гексанитрокабальтинатом и кремневольфрамом цезия, т.е. образует соединения: $FrClO_4$, Fr_2PtCl_6 , Fr_2SnCl_6 , $Fr_2SbCl_5 \cdot 2,5H_2O$, $Fr_2BiCl_5 \cdot 2,5H_2O$, $Fr_2Na[Co(NO_2)_6]$, $FrSiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$.

Важным свойством хлорида франция является его летучесть; температура начала возгонки $FrCl$ составляет в воздухе $225^\circ C$, в вакууме $110^\circ C$. Поведение хлоридов франция и цезия при различных температурах позволило создать методы разделения этих элементов в виде летучих хлоридов.

Франций получают в микроколичествах, выделяя его из смеси продуктов распада ряда ^{235}U , облученных препаратов радия, из смеси продуктов глубокого расщепления тория или других тяжелых элементов. Достаточно сложной проблемой является также отделение франция от его специфического носителя цезия.

Независимо от пути получения франция первой стадией его выделения является соосаждение с гетерополикислотами. Дальнейшая очистка производится методами ионного обмена и распределительной хроматографии. Метод ионного обмена с применением катионитов КУ-1 и Дауэкс-50 используется как для выделения франция из продуктов распада ряда ^{235}U , так и для отделения франция от Cs. Элюентами служат растворы HCl различной концентрации. В последнее время выделение франция осуществляется методом экстракционной хроматографии, основанным на экстракции тетрафенилбората франция нитробензолом, нанесенным на силикагель. Франций и цезий элюируются из колонки растворами соляной или азотной кислот различной концентрации. Отделение франция от актиния достигается осаждением последнего аммиаком, сульфидом аммония, карбонатом натрия или фтористоводородной кислотой, с использованием лантана как носителя. Франций при этом остается в растворе. Препараты франция без носителя получают с помощью ионообменной колонки со смолой Дауэкс-50. Франций может быть выделен также электрофорезом на бумаге при потенциале 80 В/см или методом хроматографии на бумаге.

Количественное определение франция осуществляют измерением его радиоактивности. ^{212}Fr определяют сцинтилляционным методом по α -активности. ^{223}Fr преимущественно регистрируют по β -излучению ($E_\beta = 1,15 \text{ МэВ}$).

Франций нашел практическое применение в биологии при изучении распределения щелочных металлов в организме животных. Было показано, что он фиксируется в злокачественных опухолях в начальный период заболевания. Это наряду с крайне малым временем жизни изотопов франция делает его перспективным для ранней диагностики раковых заболеваний. ^{223}Fr (дочерний продукт распада ^{227}Ac) применяется для количественного определения актиния в природных объектах (по β -излучению дочернего ^{223}Fr), а также для исследования миграции ионов тяжелых щелочных металлов в биологических объектах. FrCl используется для обнаружения раковых опухолей.

В организме определение содержания изотопов франция проводят по γ -излучению от тела и β -, γ -излучению от биосубстратов (моча, кровь, кал). При работе с францием необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности. Неотложная помощь включает дезактивацию рук и лица водой с мылом, моющими порошками. Внутрь в качестве сорбентов — бентонит или ферроцин с последующим вызыванием рвоты, обильное промывание желудка.

2.7. Радий

Радий (*radium*) Ra — элемент 2-й группы 7-го периода периодической системы элементов, $Z = 88$, атомная масса 226,0254. Выделен в 1898 г. в виде солей П. и М. Склодовской-Кюри и Г. Бемоном из урановой смолки (минерал уранинит, месторождение Яхимов, Австрия, теперь Чехия). Эти исследователи идентифицировали новый элемент в бариевой фракции, получаемой при переработке урановой смоляной руды. В ходе выделения радия за поведением нового элемента следили по его излучению, поэтому и назвали элемент от лат. *radius* — луч.

Известно 34 изотопа радия. Самый легкий ^{202}Ra ($T_{1/2} = 2,6 \text{ мс}$), самый тяжелый — ^{234}Ra ($T_{1/2} = 30 \text{ с}$), 11 ядерных изомеров. В природе как члены естественных радиоактивных рядов встречаются 4 изотопа: ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1617 \text{ л}$ — самый долгоживущий, ряд ^{238}U), ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,66 \text{ дня}$, ряд ^{232}Th), ^{226}Ra и ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,76 \text{ л}$), ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,43 \text{ дня}$, ряд ^{235}U).

Радий-224 (ThX) ^{224}Ra — член радиоактивного семейства ^{232}Th (α , $T_{1/2} = 3,66$ дня), энергия распада 5,78885 МэВ, средняя энергия α -излучения 5,78 МэВ, дочерний нуклид ^{220}Rn . Активность 1 г этого нуклида составляет порядка $5,892 \cdot 10^{15}$ Бк. Материнский изотоп ^{228}Th (α -распад, $T_{1/2} = 1,9116$ л), кроме того, ^{224}Ra образуется при β^- -распаде нуклида ^{224}Fr ($T_{1/2} = 3,33$ м, энергия распада 2,83 МэВ) и β^+ -распаде ^{224}Ac ($T_{1/2} = 2,78$ ч, энергия распада 1,408 МэВ). С крайне низкой вероятностью ($4,0 \cdot 10^{-9}\%$) ^{224}Ra испытывает кластерный распад с образованием нуклида ^{14}C :



^{224}Ra выделяется из ^{228}Th сорбционным методом.

Радий-226 принадлежит к радиоактивному семейству ^{238}U . Активность 1 г этого нуклида $3,6577 \cdot 10^{10}$ Бк (примерно равно 1 Ки). $T_{1/2} = 1600$ л, α -распад, энергия распада 4,87062 МэВ, энергия испускаемых α -частиц 4,7843 МэВ (в 94,45% случаев) и 4,601 МэВ (в 5,55% случаев), при этом часть энергии выделяется в виде γ -кванта (в 3,59 % случаев происходит испускание γ -кванта с энергией 186,21 кэВ), дочерний нуклид ^{220}Rn . ^{226}Ra образуется в результате распада ^{230}Th (α , $T_{1/2} = 75\,380$ лет), кроме того, ^{226}Ra образуется при β^- -распаде ^{226}Fr ($T_{1/2} = 49$ с, энергия распада 3,7 МэВ) и осуществлении электронного захвата нуклидом ^{226}Ac (энергия распада 1,113 МэВ). С крайне низкой вероятностью ($2,6 \cdot 10^{-9}\%$) ^{226}Ra испытывает кластерный распад с образованием нуклида ^{14}C :



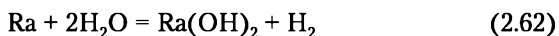
Пробег α -частиц ^{226}Ra в воздухе ориентировочно составляет 3,9 см. За счет радиоактивного распада ядер ^{226}Ra и дочерних продуктов распада 1 г Ra выделяет 550 Дж/ч теплоты. При радиоактивном распаде ^{226}Ra превращается в ^{222}Rn . За одни сутки из 1 г ^{226}Ra образуется около 1 мм³ Rn. Сечение захвата тепловых нейтронов ^{226}Ra 20 барн.

Радий-228 (мезоторий I, MsTh I) — член радиоактивного семейства ^{232}Th . Образуется при α -распаде ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,405 \cdot 10^{10}$ л, энергия распада 4,0816 МэВ). ^{228}Ra претерпевает β^- -распад ($T_{1/2} = 5,75$ л, энергия распада 0,0458 МэВ), продукт распада ^{228}Ac (β^- -распад, $T_{1/2} = 6,15$ ч, энергия распада 2,1238 МэВ). Активность 1 г $^{228}\text{Ra} \approx 1,01 \cdot 10^{13}$ Бк.

Нейтральный атом радия в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $[\text{Rn}]7s^2$. Единственная степень окисления +2. Энергии ионизации: 1-й электрон ~509 кДж/моль

(5,28 эВ), 2-й электрон 979 кДж/моль (10,15 эВ), радиус иона (+2e) 0,143 нм, электроотрицательность по Полингу 0,9, электродный потенциал $\text{Ra} \leftarrow \text{Ra}^{2+} - 2,916 \text{ В}$, плотность 5,5 г/см³, удельная теплоемкость 0,12 Дж/(К·моль), теплопроводность 18,6 Вт/(м·моль), $T_{\text{пл}} = 699,85^\circ\text{С}$, теплота плавления 8,5 кДж/моль, $T_{\text{кип}} = 1736,85^\circ\text{С}$, теплота испарения 113 кДж/моль, молярный объем 45,0 см³/моль, молярная теплоемкость 29,3 Дж/(К·моль), теплопроводность (при 27°С) 18,6 Вт/(м·К). Расчетное значение потенциала выделения радия из раствора его солей — 1,718 В по отношению к нормальному каломельному электроду. Кристаллическая решетка объемноцентрированная, параметр решетки 0,5148 нм.

Радий — серебристо-белый блестящий металл, быстро тускнеющий на воздухе из-за образования на его поверхности оксида и нитрида. Более летуч, чем барий, обладает слабыми парамагнитными свойствами: удельная магнитная восприимчивость $+1,05 \cdot 10^{-6}$ (при 20°). Соединения радия обладают бледно-голубоватым свечением за счет собственного излучения. Радий непрерывно выделяет теплоту (1 г ²²⁶Ra выделяет 550 Дж/ч), и если нет условий для теплоотвода, металл быстро нагревается и может даже расплавиться. Из-за самопоглощения α- и β-частиц, испускаемых при радиоактивном распаде ²²⁶Ra и его дочерних продуктов, температура препаратов радия всегда немного выше окружающей среды. Благодаря высокой радиоактивности радий и его соединения светятся в темноте. Все соли радия белого цвета, но под действием собственного излучения быстро желтеют, а затем приобретают коричневую, вплоть до черной, окраску; водные растворы солей радия высокой удельной активности разлагают воду, выделяя из нее водород и кислород.



По химическим свойствам радий больше всего похож на барий, но более активен.

Впервые металлический радий был получен М. Склодовской-Кюри и А. Дебьерном выделением на ртутном катоде при электролизе раствора RaCl_2 с последующим разложением амальгамы радия в токе водорода при нагревании до 700°С. Металлический радий получают разложением его азида в вакууме при 200°С, восстановлением в вакууме оксида радия алюминием при 1200°С и другими методами. При восстановлении смеси AgCl , RaSO_4 и CaCO_3 углеродом при высокой температуре образуется сплав радия с серебром. В чистом виде радий сохраняется только в вакууме, но на воздухе по-

крывается черной пленкой Ra_3N_2 . Металлический радий энергично разлагает воду с образованием гидроксида $Ra(OH)_2$ и выделением водорода.

При комнатной температуре радий соединяется с кислородом, давая оксид RaO , и с азотом, давая нитрид Ra_3N_2 . С водой радий бурно реагирует, выделяя H_2 , причем образуется сильное основание $Ra(OH)_2$. Хорошо растворимы в воде хлорид, бромид, йодид, нитрат и сульфид радия, плохо растворимы карбонат, сульфат, хромат, оксалат. Гидроксид $Ra(OH)_2$ — сильная щелочь. RaO — типичный основной оксид. При сгорании его на воздухе или в кислороде образуется смесь оксида RaO и пероксида RaO_2 . Синтезированы сульфид RaS , нитрид Ra_3N_2 , гидрид RaH_2 , карбид RaC_2 . По сравнению с другими щелочноземельными металлами ион Ra^{2+} обладает более слабой склонностью к комплексообразованию.

Наиболее важными соединениями радия являются его галогениды: хлорид и бромид. Хлорид $RaCl_2$ получается нагреванием сульфата радия в смеси паров соляной кислоты и CCl_4 при температуре красного каления; плотность безводной соли 4,9; $T_{пл} = 900^\circ C$; между 830 и $920^\circ C$, по-видимому, происходит фазовое превращение. Растворимость в воде меньше, чем $BaCl_2$, и составляет 24,5 г в 100 г воды. Дигидрат $RaCl_2 \cdot 2H_2O$ получается растворением карбоната радия в HCl . Бромид $RaBr_2$ получается нагреванием хлорида радия в газообразном HBr при температуре красного каления; плотность безводной соли 5,78; $T_{пл} = 728^\circ C$, при более высокой температуре образуется стекловидная масса, нерастворимая в соляной кислоте; при $900^\circ C$ возгоняется. Известны два кристаллогидрата бромидра радия: $RaBr_2 \cdot 2H_2O$ и $RaBr_2 \cdot 6H_2O$. Фторид RaF_2 получается растворением $RaCO_3$ в HF с последующим упариванием раствора досуха. RaF_2 имеет решетку типа флюорита с периодом $a = 0,6369$ нм, с плотностью 6,75. При добавлении раствора K_2BeF_4 к горячему раствору RaF_2 в 0,2 н. HCl образуется белый осадок состава $RaBeF_4$. Это одна из немногих солей радия, для которой производился анализ с целью определения состава.

Наименее растворимыми солями радия являются сульфат и карбонат. Сульфат $RaSO_4$ получается при осаждении из растворов солей радия серной кислотой. Растворимость $RaSO_4$ в воде $2,1 \cdot 10^{-4}$ г в 100 г воды (при $20^\circ C$). Значительно лучше $RaSO_4$ растворяется в щелочных растворах этилендиаминтетрауксусной кислоты. Карбонат $RaCO_3$ получается осаждением из нейтральных солей радия при действии на

них карбоната аммония. Оксид радия может быть получен разложением нитрата и карбоната радия при 1200° . Сульфид радия получается восстановлением сульфата радия древесным углем при высокой температуре, водородом, оксидом углерода и другими восстановителями. Растворимость сульфида радия в HCl использовалась в различных технологических схемах для перевода радия в раствор.

К труднорастворимым соединениям радия относятся сульфат, фторид, хромат, оксалат, карбонат, фосфат и др. Все соли радия и бария изоморфны. Растворимость соединений радия (за исключением гидроксида и нитрата) меньше растворимости соответствующих производных бария. Радий в растворах в основном находится в виде ионов Ra^{2+} . В ряду щелочноземельных элементов радий проявляет наименьшую склонность к комплексообразованию и гидролизу. Ионы радия в растворах не гидролизуются.

Известны нерастворимые комплексные соединения радия с алкилендиаминтетрауксусными кислотами (C_2-C_6), с трилоном Б, с лимонной, яблочной и винными кислотами, а также с анионом нитрилтриуксусной кислоты. Комплекс радона с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты $[RaA]^{2-}$ образуется при pH 5,5 и имеет pK 7,12. Состав комплекса радия с нитрилтриуксусной кислотой отвечает формуле $[RaX]^{-}$, где X — анион нитрилтриуксусной кислоты.

Основная проблема при выделении радия из урановых руд состоит в отделении его от больших количеств урана и продуктов распада радия. Для этого используется сокристаллизация радия с изоморфными солями бария или свинца. При получении препаратов чистого радия необходимо также решать проблему отделения радия от этих двух элементов. Наиболее широко распространенным методом выделения радия из урановых руд является сокристаллизация его с труднорастворимыми солями бария (в основном сульфатом и фторидом). Отделение радия от бария осуществляется методом дробной кристаллизации. При выделении радия из богатых урановых руд более выгодно в качестве специфического носителя использовать нитрат свинца, труднорастворимый в холодных сильнокислых растворах. Свинец и радий остаются в водном растворе после кислотного вскрытия руды кипящей азотной кислотой и экстракции урана и тория трибутилфосфатом. Отделение радия от свинца значительно легче, чем от бария, и основано на различной растворимости хлоридов и сульфидов радия и свинца.

Для выделения радия из природных минералов сульфатные остатки от переработки урановой смоляной руды после добавления в них в качестве носителя соли бария превращают в карбонаты кипячением с концентрированным раствором соды и полученный продукт растворяют в разбавленной HCl . Полоний и висмут осаждают сероводородом, после чего, добавляя NH_4OH , осаждают актиний и РЗЭ. Затем растворы обрабатывают разбавленной серной кислотой с целью осаждения радия и бария в виде сульфатов, которые вновь переводят в растворимые хлориды.

Отделение радия от бария связано с большими трудностями, поскольку оба эти элемента обладают близкими химическими свойствами. Основные методы разделения радия и бария: 1) дробная кристаллизация или дробное осаждение, основанные на различии растворимости солей обоих элементов, особенно их хлоридов, бромидов, хроматов и йодатов; 2) ионообменные методы, используемые для окончательного отделения радия от бария после предварительного обогащения дробным осаждением или дробной кристаллизацией. Лучшим ионообменным способом отделения радия от других щелочноземельных элементов является поглощение их на сульфостирольных катионитах с последующим элюированием раствором цитрата или ацетата аммония возрастающей концентрации. Вымывание катионов происходит в следующей последовательности: Ca , Ba , Ra . Радий вымывается лишь при концентрации аммония, равной 4М. Использование этого метода затруднительно при работе с большими количествами радия из-за разложения смолы и выделения газа под действием излучения. Для разделения бария и радия на смоле КУ-2 используют 5%-ный раствор цитрата аммония с рН 8 при скорости элюирования 2 см/мин. Хорошие результаты дает ионообменный метод разделения на катионитах с растворами солей ЭДТА в качестве элюента. Высокая стабильность комплексов радия и бария с ЭДТА позволяет вымывать их из колонки разбавленными растворами ЭДТА.

От своих дочерних продуктов радий отделяют с помощью бумажной электрорадиохроматографии, основанной на различии в миграции элементов в электрическом поле. Радий обладает наибольшей скоростью миграции ($\text{Ra} > \text{Pb} > \text{Bi} > \text{Po}$). Эффективное разделение достигается также бумажной хроматографией: 80% ацетона, 10% соляной кислоты, 10% азотной кислоты. Возможны и чисто химические методы отделения радия от дочерних продуктов. Отделение радия от долгожи-

вущего осадка ^{210}Pb - ^{210}Bi -(^{210}Po) основано на способности свинца, висмута и полония образовывать прочные комплексы с комплексоном III. Из солянокислого раствора в присутствии ацетатного буфера с pH 4,5 и комплексона III сульфат аммония осаждает только радий в форме сульфата (в присутствии бария в качестве носителя). Осадок растворяется в 5%-ном аммиачном растворе ЭДТА.

Определение радия проводят α - и γ -спектрометрическими методами, эманационным, радиометрическим, автордиографическим, а также методами изотопного разбавления и активационного анализа.

Предел обнаружения радиохимических методик, оканчивающихся радиометрическим измерением ^{226}Ra , ограничивается величиной 10^{-2} Бк. При определении радия методом изотопного разбавления в качестве носителя используется свинец, а в качестве радиоактивного индикатора — ^{223}Ra . Для быстрого обнаружения ^{226}Ra в различных объектах, а также в растворах используются α - и γ -спектрометры, с помощью которых можно определять до $10^{-6}\%$ радия без его предварительного выделения.

Изотопы радия могут быть обнаружены и идентифицированы в любой смеси тяжелых радиоактивных элементов методом ядерной спектроскопии. Анализ проводится не по собственному γ -излучению радия, а по γ -излучениям короткоживущих продуктов его распада. В цепочке ^{226}Ra γ -кванты с энергиями 1,76 и 0,609 МэВ являются наиболее характерными, так как они не перекрываются излучением других γ -активных веществ. γ -кванты с энергией 2,62 МэВ, испускаемые ^{208}Tl , находящимся в одной генетической цепочке с ^{224}Ra , наиболее жесткие среди всех γ -излучений естественных радиоэлементов и потому являются надежным индикатором присутствия родоначальника данной цепочки. Для идентификации ^{223}Ra используют γ -излучение ^{211}Pb с энергиями 0,404; 0,425 и 0,829 МэВ.

Характерной особенностью α -активных изотопов радия является существование у них газообразного продукта распада — радона. Радон регистрируется достаточно надежно, а по нему можно обнаружить его предшественника — радия. По нарастанию и уменьшению α -активности радоновой фракции, выделенной из образцов в герметичный сосуд, можно установить присутствие того или иного изотопа радия. В первые часы после выделения ^{222}Rn из образца его активность растет до момента наступления равновесия между ко-

роткоживущими продуктами распада и радоном. Затем происходит уменьшение активности, определяемое распадом ^{222}Rn ($T_{1/2} = 3,823$ дня).

Активность торона (^{220}Rn) и актинона (^{219}Rn), находящихся в запаянной ампуле, в первый момент времени уменьшается в соответствии с периодом полураспада торона $T_{1/2} = 55,6$ с и актинона $T_{1/2} = 3,96$ с. По прошествии времени, соответствующего десяти периодам полураспада указанных изотопов радона, активность препаратов спадает в соответствии с $T_{1/2} = 10,64$ ч (цепочка ^{224}Ra) и $T_{1/2} = 36,1$ м (цепочка ^{223}Ra) до периодов полураспада ^{212}Pb и ^{211}Pb соответственно.

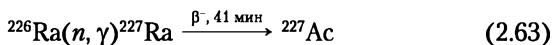
В тех случаях, когда анализируемая проба содержит смесь изотопов радия, их идентификацию производят, наблюдая за изменением активности газовой компоненты, выделенной из образца, с последующим разложением полученной кривой распада на ее составляющие в соответствии с постоянными радиоактивного распада. По форме кривой изменения активности выделенной порции газа можно определить, содержится ли здесь один изотоп радона или их несколько. При этом следует иметь в виду, что ^{219}Rn практически полностью распадается менее чем за 1 минуту ($T_{1/2} \approx 3,96$ с), а ^{220}Rn распадается с $T_{1/2} \approx 55,6$ с, так что его активность примерно постоянна только в течение первых минут после выделения.

Несколько сложнее обстоит дело с идентификацией ^{228}Ra , когда он находится в смеси с другими изотопами радия, ввиду того что γ -спектр препаратов ^{228}Ra , относящегося к дочернему ^{228}Ac ($T_{1/2} = 6,13$ ч), почти совпадает со спектрами продуктов распада ^{226}Ra и ^{224}Ra . В таких случаях получающийся спектр смеси может быть расшифрован методом разложения, с вычитанием γ -спектра ^{224}Ra , нормированного к пику ^{208}Tl с энергией 2,62 МэВ, и затем спектра ^{226}Ra , нормированного к пику ^{214}Bi с $E = 1,76$ МэВ.

При определении ^{226}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra регистрируется изменение во времени α -активности. Обработка подобной кривой методом наименьших квадратов (с учетом известных постоянных распада и вида соответствующих радиоактивных рядов) позволяет определить содержание изотопов радия в смеси. Наблюдение за β -активностью радиевых препаратов не является столь эффективным способом идентификации, поскольку β -активность, характеризующая распад некоторых дочерних продуктов, по мере их накопления быстро растет, и наличие небольших количеств β -излучающих примесей сильно искажает форму начальной части кривой накопления.

α -Излучающие изотопы радия могут быть идентифицированы по энергетическому спектру α -частиц, испускаемыми как ими самими, так и продуктами их распада. α -Спектр получают с помощью полупроводникового детектора высокого разрешения. Полученные α -спектры радиевых препаратов сопоставляют с эталонным спектром.

В медицине радий применяется как источник радона (для радоновых ванн), также в некоторых видах радиотерапии, например в брахитерапии. Его также используют для кратковременного облучения при лечении злокачественных заболеваний кожи, слизистой оболочки носа, мочеполового тракта. Радий расходуется на приготовление нейтронных источников (в смеси с бериллием) и при производстве светосоставов — светящихся красок (в смеси с ZnS). Радием пользуются в метрологии (^{226}Ra является одним из основных γ -радиоактивных стандартов, представляющих широкий набор энергий γ -квантов, а также в качестве γ -источника при просвечивании металлических изделий). ^{226}Ra используется как стартовый материал для получения ^{227}Ac путем облучения в реакторе по схеме:



с сечением захвата нейтронов $^{226}\text{Ra} \approx 20$ барн.

Многие области применения радия обусловлены его проникающим γ -излучением (определение дефектов литья, измерение толщин изделий, разведка месторождений урана и т.д.). Установлено положительное влияние малых количеств радия на развитие и урожайность многих растений (хлопчатника, подсолнечника, свеклы, моркови, огурцов и др.). Под влиянием малых концентраций радия усиливается ферментативное образование сахарозы в листьях. В геохимии ^{226}Ra и ^{228}Ra используются в качестве индикаторов смешения и циркуляции вод океанов и для определения возраста океанических осадочных пород.

Радий относится к нуклидам с высокой радиотоксичностью; накапливается преимущественно в костной ткани (около 80% поступившего в организм радия накапливается в костной ткани). Радий неравномерно распределен в различных участках биосферы. Существуют геохимические провинции с повышенным содержанием радия. Накопление радия в органах и тканях растений зависит от вида растения и условий его произрастания. В корнях и листьях травянистых растений радия больше, чем в стеблях и органах размножения; больше

всего радия в коре и древесине. Среднее содержание радия в цветковых растениях $(0,3-9,0) \cdot 10^{-11}$ Ки/кг, в морских водорослях $(0,2-2) \cdot 10^{-11}$ Ки/кг.

Радий поступает в организм через органы дыхания, ЖКТ и неповрежденную кожу. Поступление радия в организм человека с воздухом составляет порядка $1 \text{ фг} \cdot \text{сут}^{-1}$. Содержание ^{226}Ra в отдельных компонентах рациона колеблется от 0,1 до 5 пг/кг. ^{226}Ra всегда присутствует в питьевой воде. Его содержание составляет 0,3–8,0 пг/л в разных районах мира, за исключением небольшого числа районов с высоким содержанием радия в воде. 90% этого элемента поступает в организм с пищей и 10% с водой.

Среднее поступление ^{226}Ra с жидкостями и пищей 2,3 пг/дня. В ЖКТ радий может попадать с загрязненных рук, при курении, приеме пищи (в пшенице $20 \cdot 10^{-15}$ г/г, в картофеле $125 \cdot 10^{-15}$ г/г, в мясе $8 \cdot 10^{-15}$ г/г), а также с питьевой водой. Суточное поступление в организм человека ^{226}Ra с пищей и водой составляет $2,3 \cdot 10^{-12}$ Ки, а потери с мочой и калом — $0,8 \cdot 10^{-13}$ и $2,2 \cdot 10^{-12}$ Ки. Содержание радия в организме человека зависит от района проживания и характера питания.

Данные по условному человеку (в пг): содержание радия в организме человека — 31, в скелете — 27; суточное поступление — 2,3. Радий быстро покидает кровеносное русло, но небольшие количества его длительно циркулируют в крови: через 14 л после поступления радия в крови циркулирует примерно 0,03% элемента, содержащегося в организме. Независимо от химической формы соединения радия при поступлении в организм депонируются в костной ткани. Возможны два типа распределения радия: образование участков интенсивного отложения — «горячих пятен» и сравнительно равномерное диффузное распределение. «Горячие пятна» содержат ориентировочно в 200 раз больше радия на единицу костной массы, чем участки диффузного распределения.

^{226}Ra выводится из скелета человека с $T_6 = 17$ л, из легких — 180 дней. Выведение радия из организма происходит через ЖКТ. В течение 48 ч большая часть принятого с пищей радия выводится с калом, с мочой (5%). Выведение радия через почки ограничено. Характерным для поражения радием является патология костного мозга. Отмечены случаи поражения кожи, ломкости ногтей, выпадения волос у людей, проработавших в контакте с радием 2 года. У лиц, контакти-

¹ 1 фг (фемтограмм) = 10^{-15} г.

рующих с радием, возникают боли в костях рук и ног, грудине, ребрах, иногда позвоночнике. У таких больных наблюдаются изменения в нервной, сердечно-сосудистой, эндокринной системах, ЖКТ, нарушается обмен веществ.

В отдаленные сроки после поражения радием развиваются злокачественные новообразования, наиболее часто остеосаркомы. При медицинском обследовании 1933 красильщиц циферблатов, покрытых фосфором с ^{226}Ra , обнаружено 56 случаев остеосарком, 29 — карцином параназальных синусов и воздушных клеток сосцевидного отростка; у 5 человек развились оба типа опухолей. Минимальная средняя доза в скелете, приводящая к гибели людей от остеосарком при инкорпорации ^{226}Ra и ^{228}Ra , равна или больше 11,6 Гр, ^{224}Ra — 0,9 Гр.

Излучение радия не только разрушает здоровые ткани, но и убивает злокачественные новообразования, излечивая поверхностный рак кожи. Поэтому радий был использован для лечения онкологических больных.

Для ^{223}Ra , ^{224}Ra группа радиационной опасности Б, МЗА = $3,7 \cdot 10^4$ Бк; для ^{226}Ra , ^{228}Ra группа радиационной опасности А, МЗА = $3,7 \cdot 10^3$ Бк. ^{226}Ra для категории А, Р, кость $\text{ДС}_A = 1,9 \cdot 10^3$ Бк, ПДП = $1,4 \cdot 10^4$ Бк/год; почки $\text{ДС}_A = 410$ Бк, ПДП = $1,3 \cdot 10^6$ Бк/год; НР, легкие $\text{ДС}_A = 1,3 \cdot 10^2$ Бк, ПДП = $2,3 \cdot 10^3$ Бк/год, $\text{ДК}_A = 9,2 \cdot 10^{-4}$ Бк/л.

Содержание радия в питьевой воде строго лимитируется. Так, Агентство по охране окружающей среды США (USEPA) установило норму суммарного содержания в воде ^{228}Ra и ^{226}Ra на уровне 0,185 Бк/л. Такой уровень активности радионуклида соответствует концентрации в воде на уровне $4,5 \cdot 10^{-11}$ г/л.

В организме заражение радием диагностируется по γ -излучению от тела, выдыхаемому радону, а также α - и β -излучению от крови. Неотложная помощь включает дезактивацию открытых участков кожи водой с мылом, каолиновой пастой с 20%-ным цитратом натрия. Внутрь рекомендован адсорбар или сернокислый барий. Рвотные средства или обильное промывание желудка раствором сернокислого натрия или магния. После очистки желудка назначение слабительных средств: сернокислый натрий или магний.

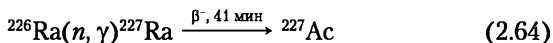
2.8. Актиний

Актиний (*actinium*) Ас — элемент 3-й группы 7-го периода периодической системы элементов, $Z = 89$, атомная масса 227,0278. ^{227}Ac открыт в 1899 г. А. Дебьерном в отходах пере-

работки урановой руды и независимо от него в 1908 г. — Ф. Гизелем. Содержание в земной коре составляет около $6 \cdot 10^{-10}\%$ по массе. Постоянное присутствие ^{227}Ac и более короткоживущего ^{228}Ac в земной коре связано с их вхождением в состав радиоактивных рядов ^{235}U и ^{232}Th . ^{238}Ac открыт в 1906 г. О. Ганом, нуклид ^{225}Ac впервые обнаружен в 1947 г. как продукт распада ^{233}U .

Существует 31 изотоп актиния, а также 8 возбужденных изомерных состояний. Самый легкий изотоп ^{206}Ac ($T_{1/2} = 25$ мс), самый тяжелый — ^{236}Ac ($T_{1/2} = 2$ м), самый долгоживущий — ^{227}Ac ($T_{1/2} = 21,772$ л). Три изотопа актиния встречаются в природе (входят в состав радиоактивных рядов): ^{225}Ac ($T_{1/2} = 10,0$ дней, ряд нептуния), ^{227}Ac ($T_{1/2} = 21,772$ года, ряд ^{235}U) и ^{228}Ac (MsThII), $T_{1/2} = 6,15$ ч, массовая активность $7,95 \cdot 10^{10}$ Бк/мкг, ряд ^{232}Th). Средняя энергия α -излучения ^{223}Ac ($T_{1/2} = 2,1$ мин), ^{224}Ac ($T_{1/2} = 2,78$ ч), ^{225}Ac , ^{226}Ac ($T_{1/2} = 29,37$ с), ^{227}Ac равна соответственно 6,55; $6,2 \cdot 10^{-1}$; 5,86; $3,3 \cdot 10^{-4}$; $6,91 \cdot 10^{-2}$ МэВ/(Бк·с). Большинство изотопов актиния получено при бомбардировке тория различными частицами. Изотоп ^{227}Ac получают облучением радия нейтронами в реакторе. Выход — около 2,15% от исходного количества радия. Изотоп ^{228}Ac синтезируют облучением изотопа ^{227}Ac нейтронами.

Актиний-227 ($T_{1/2} = 21,772$ л) встречается во всех урановых рудах, однако его количества невелики из-за низкого содержания материнского вещества — ^{235}U . При радиоактивном равновесии на 1 г урана приходится $2 \cdot 10^{-10}$ г ^{227}Ac . ^{227}Ac непосредственно образуется в результате α -распада нуклида ^{231}Pa ($T_{1/2} = 3,276 \cdot 10^4$ л) и β^- -распада нуклида ^{227}Ra ($T_{1/2} = 42,2$ м, дочерний нуклид ^{223}Fr , энергия распада 5,0422 МэВ), но в основном он (вероятность 98,62%) претерпевает β^- -распад, в результате распада образуется нуклид ^{227}Th ($T_{1/2} = 18,68$ дней). Выделяемая энергия 44,8 кэВ. Добыча ^{227}Ac из природных источников чрезвычайно затруднена из-за близости химических свойств актиния и РЗЭ, поэтому миллиграммовые количества ^{227}Ac получают облучением нейтроном ^{226}Ra :



Актиний-228 (мезоторий II, MsTh II , $T_{1/2} = 6,15$ ч) принадлежит к ряду тория. ^{228}Ac непосредственно образуется в результате β^- -распада ^{228}Ra (мезоторий I, $T_{1/2} = 5,75$ л). ^{228}Ac претерпевает β^- -распад, в результате распада образуется нуклид ^{228}Th

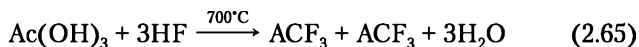
(радиоторий, $T_{1/2} = 19,11$ л), выделяемая энергия 2,124 МэВ. Очень редко (коэффициент ветвления составляет $5,5 \cdot 10^{-8}$) ^{228}Ac испытывает α -распад в ^{224}Fr (выделяемая энергия 4,83 МэВ).

Актиний — металл с гранецентрированной кубической решеткой (форма β -Ac). Параметр решетки 0,567 нм. Атомный радиус актиния ненамного превышает атомный радиус лантана и составляет 0,188 нм, металлический радиус 0,203 нм, радиус иона Ac^{3+} 0,111 нм, энергия ионизации (первый электрон) 665,5 кДж/моль (6,9 эВ), электронная конфигурация $[\text{Rn}]6d^1 7s^2$, радиус иона (+3) 0,118 нм, энергии последовательной ионизации соответственно равны 6,9; 12,06; 20 эВ, электроотрицательность по Полингу 1,1, электродный потенциал $\text{Ac} \leftarrow \text{Ac}^{3+} -2,13\text{В}$, степень окисления 3, плотность 10, $T_{\text{пл}} \approx 1050^\circ\text{C}$, теплота плавления 10,5 кДж/моль, $T_{\text{кип}} = 3198^\circ\text{C}$, теплота испарения 292,9 кДж/моль, молярная теплоемкость 27,2 Дж/(К·моль), молярный объем 22,54 см³/моль.

Металлический актиний на воздухе быстро покрывается оксидной пленкой Ac_2O_3 , которая препятствует разрушению металла. Испускает слабое голубоватое свечение. Металлический актиний получают восстановлением AcCl_3 парами калия или лития при 350°C и из AcF_3 , действуя на него паробразным литием. Он также может быть получен восстановлением оксида металлическим торием при высоких температурах.

По химическим свойствам актиний похож на лантан, но отличается высокой реакционной способностью и более основными свойствами. Легко окисляется на воздухе. Оксид актиния Ac_2O_3 получают нагревом гидроксида при 500°C или оксалата при 1100°C . Актиний растворяется в соляной и азотной кислотах. Гидроксид актиния $\text{Ac}(\text{OH})_3$ является основанием и приближается по свойствам к щелочноземельным гидроксидам. В соединениях проявляет +3 (Ac_2O_3 , AcBr_3 , $\text{Ac}(\text{OH})_3$) и существует в виде иона Ac^{3+} . Гидроксид, фторид, оксалат, фосфат и фторосиликат актиния трудно растворимы в воде. В качестве носителя актиния используют $\text{La}(\text{III})$ и $\text{Ce}(\text{III})$. Актиний мало склонен к гидролизу и комплексообразованию.

Фторид актиния может быть получен добавлением при комнатной температуре HF в щелочной раствор актиния:

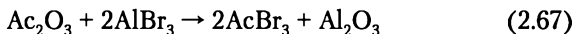


Его также получают обработкой металлического актиния парами HF при 700°C .

Реакция AcF_3 с гидроксидом аммония при 1000°C дает оксифторид:



Трибромид актиния получают по реакции:



В кислых растворах ($\text{pH} < 3$) актиний присутствует в виде бесцветного иона. При $\text{pH} > 3$ образуются коллоидные растворы. Актиний соосаждается из растворов с гидроксидами иттрия, алюминия и железа, а также с карбонатом лантана. Он образует хорошо растворимый не только в воде, но и в этиловом спирте нитрат, а в присутствии сульфата калия — двойную соль $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. Малорастворимы фторид, оксалат, карбонат, фосфат и фторосиликат актиния.

Методы получения актиния из руд направлены на отделение его от урана и продуктов распада последнего. При искусственном получении актиния его отделяют от радия, а также от сопутствующих и используемых в качестве носителей РЗЭ. Отделение актиния от РЗЭ осуществляется методами экстракции или хроматографии после предварительного концентрирования актиния в этой фракции путем дробной кристаллизации двойных нитратов состава $(\text{NH}_4)_2[\text{Me}(\text{Ac}) \cdot (\text{NO}_3)_5]$ (где Me — РЗЭ) или дробного осаждения гидроксидов, оксалатов или фосфатов этих элементов.

Выделение актиния из облученного нейтронами радия осуществляется путем осаждения последнего в виде RaBr_2 из концентрированных растворов HBr с последующим использованием методов хроматографии и экстракции. При использовании для этой цели комплексообразовательной ионообменной хроматографии в качестве элюентов применяются растворы солей органических кислот (цитраты, лактаты и др.). Актиний в этом случае вымывается последним. При отделении актиния от Me^{4+} и Me^{2+} с помощью катионита в качестве элюента используются растворы азотной кислоты различной концентрации.

Экстракционные методы отделения актиния от РЗЭ элементов основаны на различии коэффициентов экстракции этих элементов ТБФ при различном составе водной фазы. Оптимальным условием экстракции РЗЭ является концентрация HNO_3 в водной фазе 15 моль/л; актиний экстрагируется из растворов низкой кислотности в присутствии значи-

тельных количеств высаливателей (нитраты аммония, алюминия и др.).

²²⁷As обладает β-излучением очень малой энергии, и поэтому он не может быть определен непосредственной регистрацией активности. Анализ на актиний ведут измерением радиоактивности продуктов распада ²²⁷As, находящихся с ним в радиоактивном равновесии. Такими продуктами являются ²²³Fr и ²¹⁹Rn. При работе с чистыми препаратами актиния для его определения по ²¹⁹Rn препарат необходимо выдерживать в течение 3 мес для установления радиоактивного равновесия между ²²⁷As и ²²⁷Th.

²²⁸As, используемый в качестве радиоактивного индикатора, обладает жестким β-излучением и определяется радиометрически путем непосредственного измерения интенсивности его излучения. Смесь ²²⁷As и ⁹Be используется для изготовления ампульных нейтронных источников (нейтроны образуются при облучении ядер ⁹Be α-частицами, испускаемыми ²²⁷As). Получены As-Be источники с выходом нейтронов в $1 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9$ н/с, средняя энергия нейтронного спектра равна 4,6 МэВ. По сравнению с Ra-Be источниками As-Be источники более удобны для применения, так как характеризуются меньшим отношением γ-излучения к нейтронному потоку. В силу высокого удельного энерговыделения (14,5 Вт/г) и возможности получения значительных количеств термически устойчивых соединений ²²⁷As может использоваться для создания термоэлектрических генераторов длительного действия.

Актиний и его соединения токсичны.

Для всех соединений актиния коэффициент резорбции из ЖКТ человека равен 10^{-3} . Актиний, введенный внутривенно, концентрируется в печени, скелете и почках. Из минеральной кости актиний выводится с $T_6 = 100$ л, из печени — 40 л. После введения ²²⁷As в равновесие с продуктами распада в виде комплекса с сывороточными белками 40% введенного количества экскретируется в течение 28 дней, остальная часть с $T_6 \approx 700$ дней.

При проникновении ионов актиния в организм они быстро гидролизуются, образуют полимерные формы, взаимодействуя с различными биологическими соединениями, включая белки, аминокислоты и фосфолипиды. Распределение ²²⁷As мало зависит от химической формы вводимого соединения. Диэтилентриаминпентауксусная кислота с триэтилентриаминогексаацетатом снижают содержание актиния в ор-

ганизме на 60%, но только в том случае, если лечение начинается через 30 мин после воздействия.

Для ^{227}Ac группа радиационной опасности А, МЗА = $3,7 \cdot 10^3$ Бк, для ^{228}Ac группа радиационной опасности В, МЗА = $3,7 \cdot 10^4$ Бк. ПДК в воздухе ^{227}Ac $1,3 \cdot 10^{-6}$ Бк. ^{227}Ac , Р, кость $\text{ДС}_A = 2,1 \cdot 10^2$ Бк, ПДП = $1,1 \cdot 10^2$ Бк/год; почки $\text{ДС}_A = 70$ Бк, ПДП = $1,2 \cdot 10^3$ Бк/год, легкие $\text{ДС}_A = 63$ Бк, ПДП = $1,1 \cdot 10^3$ Бк/год.

2.9. Актиниды

В развитии радиохимии тяжелых элементов важную роль сыграла актинидная гипотеза Г. Сиборга. Остановимся на ней несколько подробнее.

Актиниды (актиноиды) Ап — семейство из 14 химических элементов с атомными номерами Z 90—103, расположенных в 7-м периоде периодической системы элементов за актинием и относящихся, как и актиний, к III группе системы. Актиниды — элементы, располагающиеся за актинием (актиний часто для удобства сравнения рассматривается вместе с этими элементами, однако к актинидам он не относится). Это — торий ($_{90}\text{Th}$), протактиний ($_{91}\text{Pa}$), уран ($_{92}\text{U}$), нептуний ($_{93}\text{Np}$), плутоний ($_{94}\text{Pu}$), америций ($_{95}\text{Am}$), кюрий ($_{96}\text{Cm}$), берклий ($_{97}\text{Bk}$), калифорний ($_{98}\text{Cf}$), эйнштейний ($_{99}\text{Es}$), фермий ($_{100}\text{Fm}$), менделевий ($_{101}\text{Md}$), нобелий ($_{102}\text{No}$) и лоуренсий ($_{103}\text{Lr}$). Следующий элемент — резерфордий ($_{104}\text{Rf}$) — аналог гафния (IV группа периодической системы) — уже относится к трансактинидным элементам. Все актиниды радиоактивны, т.е. не имеют стабильных изотопов. Th, Pa и U принадлежат к природным радиоактивным рядам. Остальные получены искусственным путем при помощи ядерных реакций. Из них только Np и Pu обнаружены в ничтожно малых количествах в некоторых радиоактивных рудах.

В 1942 г. американский химик Гленн Теодор Сиборг (под руководством или при участии которого были синтезированы ядра девяти новых химических элементов) выдвинул гипотезу о существовании элементов, которые можно отнести к одной группе — группе актинидов (вначале она называлась группой актиноидов). Выделение актинидов в специальное семейство связано со схожестью химических свойств этих элементов между собой и с актинием, что объясняется сходным строением наружных электронных оболочек их атомов. В настоящее время все актиниды, как и лантаниды,

принято размещать в отдельном ряду внизу периодической таблицы.

Название «актиноиды» означает по-гречески «подобные актинию» (этот термин был предложен В. Гольдшмидтом в 1937 г.). Более корректным представляется название «актиниды» (следующие за актинием).

Идея выделения 14 элементов в отдельную группу базировалась на некоторых экспериментальных данных, в частности на том факте, что если актиниды находятся в трехвалентном состоянии, они при этом проявляют близкие свойства как между собой, так и с лантанидами. Так, трехвалентные актиниды An(III) образуют те же нерастворимые соединения (гидроксиды, фториды, карбонаты, оксалаты и др.), что и трехвалентные лантаниды; трифториды, трихлориды и другие аналогичные соединения An(III) образуют изоструктурные ряды со сходными кристаллическими решетками, параметры которых постепенно уменьшаются по мере роста атомного номера атома актинида. По склонности к гидролизу соединения An(V) очень близки между собой. В растворах An(VI) существуют в виде AnO_2^{2+} -ионов. Имеет место некоторое сходство кристаллографических, спектроскопических и магнитных характеристик соединений элементов, следующих за актинием. Если бы уран и заурановые элементы были аналогами не лантанидов, а W, Re, Os и т.д., то по мере перехода к более тяжелым элементам устойчивость высших валентностей возрастала бы. На самом же деле, наоборот, от U к Am возрастают трудности перехода от низших валентностей к высшим. Актинидная гипотеза в значительной мере способствовала успехам открытия Am, Cm и последующих актинидов, так как из нее следовало, что наиболее характерная валентность этих элементов должна быть равна 3, а не 4 и 6, как первоначально предполагали, и, следовательно, в этом валентном состоянии их и надо искать.

Вскоре у актинидной гипотезы появилось теоретическое обоснование.

Семейство актинидов вводилось по аналогии с семейством лантанидов. Как известно, число электронных оболочек равно номеру периода элемента в таблице элементов (у актинидов электронных оболочек 7). Отличие актинидов от других элементов состоит в том, что при переходе от первого актинида — Th ($Z = 90$) ко второму — Pa ($Z = 91$) и т.д. вплоть до последнего актинида — Lr ($Z = 103$) каждый новый элект-

рон, появляющийся в атомах при увеличении атомного номера (Z), попадает не на внешние оболочки (6-ю и 7-ю от ядра), как это обычно бывает, а заполняет более близкую к ядру 5-ю оболочку (5*f*-элементы). У лантанидов (число оболочек 6) также заполняется электронами более близкая к ядру 4-я оболочка (4*f*-элементы), а не наружные 5-я и 6-я. Таким образом, у элементов обоих семейств происходит заполнение 3-й снаружи электронной оболочки, а строение двух наружных оболочек оказывается сходным. Число электронов на этих наружных оболочках у актинидов и лантанидов, как правило, не отличается более чем на 1, причем почти во всех случаях представители каждого из семейств, равноудаленные соответственно от лантана и актиния, содержат на двух наружных оболочках строго одинаковое число электронов. Число возможных *f*-электронов (14) определяет число переходных элементов как в группе лантанидов, так и в группе актинидов.

У актинидной гипотезы сразу же появились непримиримые противники, базирующиеся на экспериментальных фактах, противоречащих основным положениям актинидной гипотезы. Оказалось, что если утверждение: «основной валентностью лантанидов является +3» в первом приближении является справедливым, то утверждение «основной валентностью актинидов является +3» является ошибочным. Легкие актиниды находятся в следующих основных окислительных состояниях: Th(IV), Pa(V), U(VI), Np(V), Pu(IV); валентность (III) характерна только для актинидов, расположенных после Am.

Из всех актинидов лишь Cm предпочитает всегда находиться в окислительном состоянии (III). Тяжелые актиниды Fm, Md, No и Lr скорее находятся в состоянии (II), чем в (III), а у Md недавно обнаружена валентность (I). Протактиний вообще никогда не существует в состоянии Pa(III)! Таким образом, лишь менее половины актинидов в качестве основного валентного состояния выбирает (III). Уран по химическим свойствам вовсе не аналог Nd, под которым он находится, и тем более не аналог Ac — его свойства близки к W. Свойства же Np и Pu гораздо ближе к U, чем к более тяжелым актинидам. Не выдерживает критики и утверждение «из-за близости химических свойств актинидов их чрезвычайно трудно разделить». Трудно разделить Cm^{3+} и Am^{3+} , так как их ионные радиусы почти не отличаются (разница — тысячные доли ангстрема), но на практике отделить кюрий от америция довольно легко: нужно лишь перевести америций в высшее валентное состояние, поскольку разница в поведе-

нии ионов Sm^{3+} и $(\text{AmO}_2)^{2+}$ уже достаточно ощутима. Смесь Th-U-Np-Pu разделить просто, причем любым известным способом. Не представляет труда выделить эти элементы из смеси с другими актинидами или лантанидами. Именно на легкости разделения минорных актинидов базируются все достижения ядерной индустрии.

Физические свойства некоторых актинидов представлены на рис. 2.11.

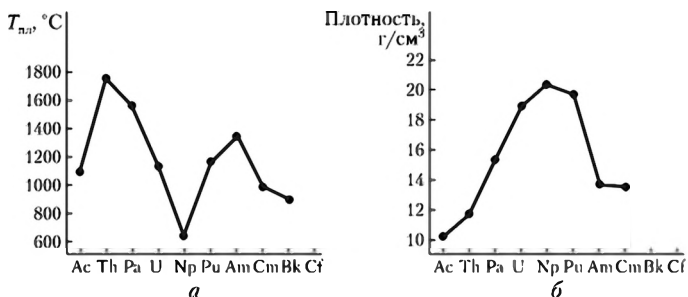


Рис. 2.11. Физические свойства некоторых актинидов:

а — температура плавления; б — плотность

Борьбу с гипотезой Сиборга возглавил известный радиохимик М. Гайсинский, который считал, что ряд химических элементов, для которых трехвалентное состояние — основное, начинается с кюрия. Группу элементов от 96-го до 103-го он называл кюридами в отличие от более легких урапидов. Современные достижения теоретиков, рассматривающих заполнение атомных оболочек актинидов, скорее свидетельствуют против актинидной гипотезы, чем за нее; изложенная выше схема заполнения электронных оболочек у атомов в обоих семействах оказалась излишне примитивной: реальный порядок заполнения намного сложнее. Экспериментальные данные также демонстрируют различие в поведении $4f$ - и $5f$ -элементов. До сих пор не получено доказательств наличия у металлического тория или его соединений $5f$ -электронов, зато обнаружено, что протактиний содержит два $5f$ -электрона, тогда как это ожидалось для третьего элемента семейства.

Металлические актиниды обычно получают взаимодействием AnF_3 или AnF_4 с парами Li, Mg, Ca или Ba при $1100\text{--}1400^\circ\text{C}$. Температуры плавления и плотности некоторых актинидов представлены на рис. 2.12. Можно выделить следующие общие свойства актинидов: все они радиоактивны, склонны к различным ядерным реакциям, высокоэлектроположительны, все металлы серебристые, быстро темнеют на воздухе,

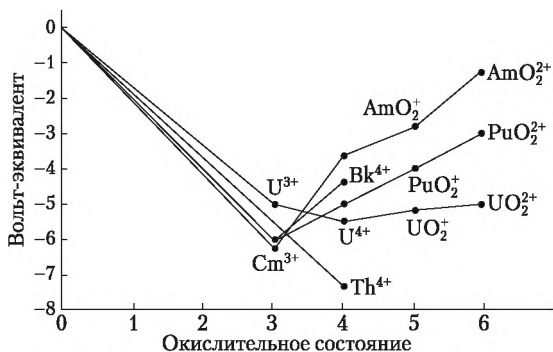


Рис. 2.12. Диаграмма Фроста, показывающая окислительные состояния некоторых актинидов в водном растворе при pH 0

в компактном состоянии устойчивы на воздухе, относятся к тяжелым металлам (плотность — около 20), имеют много полиморфных модификаций, склонны к аллотропным превращениям, относительно плохо проводят электрический ток и тепло, ионы актинидов парамагнитны, растворяются в кислотах, при комнатной температуре с водой реагирует только актиний ($2\text{Ac} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ac}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$), актиниды реагируют с кипящей водой и с разбавленными кислотами с выделением газообразного водорода (Pa — наименее активный металл, не реагирует с разбавленными кислотами), непосредственно реагируют с галогенами, O_2 , H_2 , N_2 и S. Все они устойчивы к действию щелочей, образуют устойчивые комплексы с такими лигандами, как хлор, сульфат, карбонат и ацетат, пиррофорны, радиотоксичны, способны образовывать критические массы и вызывать цепные реакции деления; для всех *актинидов* характерны высокие координационные числа; элементы от Th до Cm проявляют разнообразие степеней окисления; для тяжелых актинидов характерна устойчивая степень окисления +3; легкие актиниды похожи на *d*-металлы с тем же числом валентных электронов: образуют устойчивые комплексы и проявляют высокие степени окисления.

Актиниды могут иметь переменную степень окисления (табл. 2.1) от +2 (Cf и No) до +7 (Np, Pu). Наиболее устойчивая степень окисления +3 для Am и следующих за ним актинидов. Для актинидов с атомными номерами меньшими, чем у Am, характерно образование соединений с более высокими степенями окисления: у Th, Pa, U, Np и Pu наиболее характерные степени окисления равны соответственно +4, +5, +6, +5 и +4. Устойчивость An(III) быстро возрастает от U к Am.

Степени окисления ионов некоторых актинидов в водных растворах

Степень окисления	Актиниды и их окислы										
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99
+3	Ac ³⁺	Th ³⁺	Pa ³⁺	U ³⁺	Np ³⁺	Pu ³⁺	Am ³⁺	Cm ³⁺	Bk ³⁺	Cf ³⁺	Es ³⁺
+4		Th ⁴⁺	Pa ⁴⁺	U ⁴⁺	Np ⁴⁺	Pu ⁴⁺	Am ⁴⁺	Cm ⁴⁺	Bk ⁴⁺	Cf ⁴⁺	
+5			PaO ₂ ⁺	UO ₂ ⁺	NpO ₂ ⁺	PuO ₂ ⁺	AmO ₂ ⁺				
+6				UO ₂ ²⁺	NpO ₂ ²⁺	PuO ₂ ²⁺	AmO ₂ ²⁺				
+7					NpO ₂ ³⁺	PuO ₂ ³⁺	[AmO ₆] ⁵⁻				

Для юрия трудно добиться какого-либо состояния, кроме Cm(III).

В семействе актинидов максимальная степень окисления +7 достигается в смешанных оксидах Li₅AnO₆ (An = Np, Pu). Оксокатионы AnO₂⁺ и AnO₂²⁺, характерные для An(V) и An(VI) с An = U, Np, Pu и Am, находятся в более сильно окисленных состояниях. В растворе имеют место сложные равновесия: у Pu, например, все состояния от +3 до +6 могут присутствовать одновременно.

Зависимости радиусов атомов актинидов от порядкового номера представлены на рис. 2.13. Имеет место актинидное сжатие: у нейтральных атомов и ионов актинидов одинаковой валентности при увеличении атомного номера радиусы

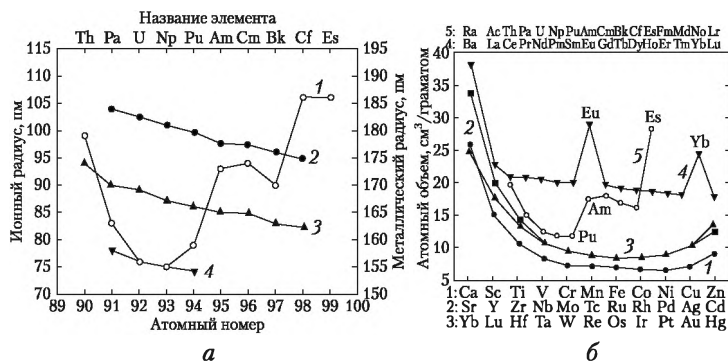


Рис. 2.13. Размеры ионов актинидов и лантанидов:

a — радиусы актинидов и 5f-элементов: 1 — металлический радиус; 2 — радиусы ионов M³⁺; 3 — радиусы ионов M⁴⁺; 4 — радиусы ионов M⁵⁺; *б* — атомные объемы некоторых химических элементов

не увеличиваются, как это обычно бывает, а даже несколько уменьшаются (например, радиус U^{3+} равен 0,103 нм, Np^{3+} — 0,101 нм, Pu^{3+} — 0,1 нм, Am^{3+} — 0,099 нм и т.д.).

Электронные структуры атомов актиния и актинидов в основном состоянии (сверх структуры радона), а также их степени окисления и ближайшие химические аналоги представлены в табл. 2.2.

Актиниды в пятивалентном состоянии существуют в растворах и соединениях преимущественно в виде линейных катионов AcO_2^+ , в которых центральный атом обладает повышенным эффективным положительным зарядом, а атомы кислорода имеют отрицательный заряд. Благодаря такому распределению плотности эти катионы проявляют аномаль-

Таблица 2.2

**Электронная структура и степени окисления
актиния и актинидов***

Порядковый номер и символ элемента	Электронная структура	Степень окисления	Ближайший химический аналог
⁸⁹ Ac	$6d^1 7s^2$	+2, +3	La
⁹⁰ Th	$6d^2 7s^2$	+2, +3, +4	Cl, Zr, Hf
⁹¹ Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	+2, +3, +4, +5	La-Pa(III); Hf, Zr-Pa(IV); Nb, Ta-Pa(V)
⁹² U	$5f^3 6d^1 7s^3$	+2, +3, +4, +5, +6	La-U(III); W-U(VI); Th-U(IV)
⁹³ Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	+2, +3, +4, +5, +6, +7	La-Np, Pu(III); U-Np, Pu(VI)
⁹⁴ Pu	$5f^6 7s^3$	+2, +3, +4, +5, +6, +7	Re, Mn-Np, Pu(VII)
⁹⁵ Am	$5f^7 7s^2$	+2, +3, +4, +5, +6, +7	La-Am(III)
⁹⁶ Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	+3, +4	TR**
⁹⁷ Bk	$5f^9 7s^2$	+3, +4	
⁹⁸ Cf	$5f^{10} 7s^2$	+2, +3, +4	
⁹⁹ Es	$5f^{11} 7s^2$	+2, +3	
¹⁰⁰ Fm	$5f^{12} 7s^2$	+2, +3	
¹⁰¹ Md	$5f^{13} 7s^2$	+1, +2, +3	
¹⁰² No	$5f^{14} 7s^2$	+2, +3	
¹⁰³ Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	+3	

* Выделены наиболее устойчивые степени окисления. В скобках приведены наиболее характерные валентные состояния.

** TR — лантанид, имеющий наиболее близкий ионный радиус.

но высокую комплексообразующую способность и могут выделяться из растворов в виде координационных соединений с разнообразными лигандами в экваториальной плоскости. Катион-катионное взаимодействие диоксикатионов является важным структурообразующим фактором в случае соединений Np(V) , U(V) и в меньшей степени Pu(V) .

В технологических процессах, препаративной и аналитической химии актинидов широко применяются водные растворы, содержащие органические кислоты и их соли. Взаимодействие Am(VI) с органическими кислотами в растворах приводит к образованию комплексных ионов. Комплексы уранил-ионов устойчивы вследствие низкого окислительно-восстановительного потенциала пары U(VI)/U(V) . Ионы Am(VI) имеют стандартный потенциал 1,6 В и достаточно быстро окисляют большинство анионов органических кислот. Имеет место комплексообразование Np(V) с анионами органических кислот и последующее его восстановление до Np(V) . Аналогичные процессы происходят в растворах, содержащих Pu(VI) и фенил-гикولات натрия или салицилат аммония.

Актиниды активно образуют хелатные соединения.

Хелатирующие соединения (например, пиколиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, *HPic*) способны выщелачивать радионуклиды из хранилищ и могильников радиоактивных отходов и изменять способность радионуклидов к миграции. Примерами комплексов актинидов(VI) (U , Np , Pu) с пиколиновой кислотой в растворах являются $[\text{AnO}_2 \cdot (\text{HPic})]^{2+}$, $[\text{AnO}_2(\text{Pic})]^+$ и $[\text{AnO}_2(\text{Pic})_2]$.

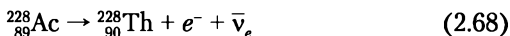
2.10. Торий

Торий (*Thorium*) Th — химический элемент 3-й группы, 7-го периода периодической системы, первый член семейства актинидов, $Z = 90$, атомная масса 232,0381. Открыт в 1828 г. (в виде оксида) Й. Берцелиусом. Назван торием в честь всемогущего скандинавского божества Тора — бога войны, грома и молнии. Металлический торий получен в 1882 г. Л. Нильсоном. Радиоактивность тория открыта в 1898 г. независимо друг от друга одновременно М. Склодовской-Кюри и Г. Шмидтом.

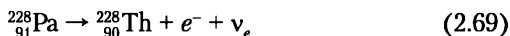
На данный момент известны 30 изотопов тория и еще 3 возбужденных изомерных состояния. Самый легкий изотоп ^{209}Th ($T_{1/2} = 7$ мс), самый тяжелый ^{238}Th ($T_{1/2} = 9,4$ м). Только ^{232}Th ($T_{1/2} = 14,05 \cdot 10^9$ л) обладает достаточно большим перио-

дом полураспада по отношению к возрасту Земли, поэтому практически весь природный торий состоит только из этого нуклида. Некоторые из его изотопов могут определяться в природных образцах в следовых количествах, так как входят в радиоактивные ряды: ^{227}Th ($T_{1/2} = 18,68$ дней), ^{228}Th ($T_{1/2} = 1,9116$ л), ^{229}Th ($T_{1/2} = 7340$ л), ^{230}Th ($T_{1/2} = 75\,380$ л), ^{231}Th ($T_{1/2} = 25,52$ ч), ^{234}Th ($T_{1/2} = 24,1$ дня). Средняя энергия α -излучения ^{226}Th , ^{227}Th , ^{228}Th , ^{229}Th , ^{230}Th , ^{232}Th равна соответственно 6,42; 5,95; 5,49; 4,95; $1,38 \cdot 10^{-2}$; 4,07 МэВ/(Бк·с).

Торий-228 — историческое название радиотория (RdTh) — открыт в 1905 г. Отто Ганом. Принадлежит к радиоактивному семейству ^{232}Th . ^{228}Th непосредственно образуется в результате β^- -распада нуклида ^{228}Ac (MsTh2 — дочерний MsTh1 (^{228}Ra); $T_{1/2} = 6,15$ ч):



Кроме того, ^{228}Th образуется при β^+ -распаде ^{228}Pa и α -распаде ^{232}U :



^{228}Th α -радиоактивен ($T_{1/2} = 1,9116$ л, энергия распада 5,52 МэВ) дочерним нуклидом является ^{224}Ra :



Энергия α -частиц: $E_{\alpha_1} = 5,42$ МэВ, 72,2% и $E_{\alpha_2} = 5,34$ МэВ, 27,2%.

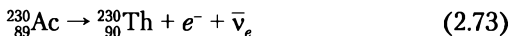
Для ^{228}Th существует также чрезвычайно низкая вероятность кластерного распада (с испусканием ядра ^{20}O и образованием ^{208}Pb ; вероятность события $1,13 \cdot 10^{-11}\%$):



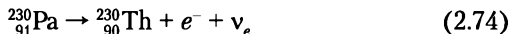
Торий-230 — историческое название ионий (Io) — открыт в 1907 г. Б. Болтвудом. Принадлежит к радиоактивному семейству ^{238}U .

^{230}Th образуется в результате следующих распадов:

- β^- -распад ^{230}Ac ($T_{1/2} = 122$ с):



- β^+ -распад ^{230}Pa ($T_{1/2} = 17,4$ дней):



• α -распад ^{234}U ($T_{1/2} = 2,455 \cdot 10^5$ л):



^{230}Th α -радиоактивен ($T_{1/2} = 7,538 \cdot 10^4$ л, энергия распада 4,77 МэВ), дочерний нуклид ^{226}Ra (энергия распада 4,77 МэВ):



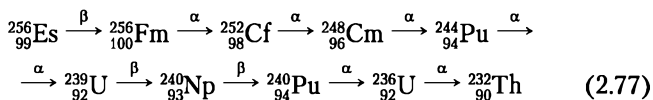
Энергия испускаемых α -частиц 4,687 МэВ (76,3%) и 4,620 МэВ (23,4%).

Для этого нуклида существует также чрезвычайно низкая вероятность кластерного распада (с испусканием ядра ^{24}Ne и образованием ядра ^{206}Hg ; вероятность события $5,6 \cdot 10^{-11}\%$). Спонтанное деление нуклида разрешено законами сохранения, но экспериментально не обнаружено (вероятность менее $5 \cdot 10^{-11}\%$).

Торий-231 (UY) — продукт α -распада ^{235}U , $T_{1/2} = 25,5$ ч, испытывает β^- -распад, дочерний нуклид ^{231}Pa . В промышленности получают по реакции $^{232}\text{Th}(n, 2n)^{231}\text{Th}$.

Торий-232 — основной изотоп тория. Относится к обширному радиоактивному $4n$ -семейству (массовый номер каждого из нуклидов в этом ряду может быть представлен в виде $A = 4n$) генетически связанных радионуклидов, начинающемуся с ^{256}Es ($T_{1/2} = 25,4$ м), и сам является родоначальником природного радиоактивного семейства тория, в котором имеет место цепочка радиоактивных превращений, заканчивающаяся образованием стабильного ^{208}Pb . В ряду тория имеется радиоактивный газ — торон (^{220}Rn). Активность 1 г Th равна 4070 Бк. С ^{232}Th в равновесии находится ^{228}Th ($T_{1/2} = 1,91$ л, α - и γ -излучатель).

В настоящее время родоначальником ряда тория ($4n$ -семейства) считается ^{256}Es , распадающийся по схеме:

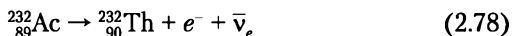


Предшественником ториевого семейства является ^{248}Cm ($T_{1/2} = 3,39 \cdot 10^5$ л).

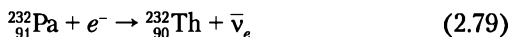
Сечение захвата тепловых нейтронов изотопом ^{232}Th 7,31 барн/атом.

^{232}Th образуется в результате следующих распадов:

• β^- -распад нуклида ^{232}Ac ($T_{1/2} = 119$ с):



- K -захват, осуществляемый нуклидом ^{232}Pa ($T_{1/2} = 1,31$ дня):



- α -распад нуклида ^{236}U ($T_{1/2} = 2,342 \cdot 10^7$ л):



^{232}Th подвергается ядерному делению под действием быстрых нейтронов и может использоваться в качестве воспроизводящего материала для получения ^{233}U . Сечение захвата тепловых нейтронов изотопом ^{232}Th 7,31 барн/атом.

Распад ^{232}Th происходит по следующим направлениям (рис. 2.14):

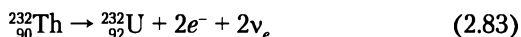
- α -распад в ^{228}Ra (вероятность 100%, энергия распада 4,081 МэВ), энергия испускаемых α -частиц 3,947 МэВ (в 21,7% случаев) и 4,012 МэВ (в 78,2% случаев):



- спонтанное деление (вероятность $11 \cdot 10^{-10}\%$);
- кластерный распад с образованием нуклидов ^{24}Ne и ^{26}Ne (вероятность распада менее $2,78 \cdot 10^{-10}\%$):



- двойной β^- -распад (с чрезвычайно малой вероятностью, энергия распада 0,838 МэВ):



Торий-234 (UX_1) — изотоп ряда ^{238}U , $T_{1/2} = 24,1$ дня, образуется при α -распаде ^{238}U ($T_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$ л, энергия распада 4,27 МэВ), β^- -излучатель, дочерний нуклид ^{234}Pa ($T_{1/2} = 6,7$ ч, энергия распада 2,197 МэВ), распадается ($T_{1/2} = 1,17$ м) на ^{234}U .

В природных объектах под влиянием нейтронной бомбардировки постоянно образуются изотопы ^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{231}Th , ^{232}Th и ^{234}Th .

Торий — один из источников радиоактивного фона Земли. Содержание тория в минерале торианите составляет 45—88%, в минерале торите — до 62%. Содержание тория в речной воде $8,1 \cdot 10^{-4}$ Бк/л. Это на порядок ниже, чем урана, и на два порядка ниже, чем ^{40}K ($3,7 \cdot 10^{-2}$ Бк/л).

Тория в природе больше, чем урана. Содержание тория в земной коре $8 \cdot 10^{-4}$ вес.% — столько же, сколько свинца.

Z	Элемент	Изотопы			
98	Cf	^{252}Cf 2,645 л	β	^{248}Cf 333,5 дня	
97	Bk	α ↓	^{248}Bk 9 л	↓	
96	Cm	^{248}Cm 348 тл	β ↓	^{244}Cm 18,1 л	
95	Am	↓	^{244}Am 10,1 ч	↓	
94	Pu	^{244}Pu $8 \cdot 10^7$ л	↓	^{240}Pu 6561 л	^{236}Pu 2,858 л
93	Np	99,88% ↓	^{240}Np 61,9 м	↓	^{236}Np $1,54 \cdot 10^5$ л
92	U	^{240}U 14,1 ч	↓	^{236}U $2,34 \cdot 10^7$ л	^{232}U 68,9 л
91	Pa	↓	^{236}Pa 9,1 м	↓	^{232}Pa 1,31 дня
90	Th	^{236}Th 37,5 м	↓	^{232}Th $1,4 \cdot 10^7$ л	^{228}Th 1,912 л
89	Ac		↓	^{228}Ac 6,15 ч	↓

Z	Элемент	Изотопы			
90	Th	^{232}Th $1,4 \cdot 10^{10}$ л	β	^{228}Th 1,912 л	
89	Ac	α ↓	^{228}Ac 6,15 ч	↓	
88	Ra	^{228}Ra 5,75 л	↓	^{224}Ra 3,632 дня	
87	Fr		^{224}Fr 3,33 м	↓	
86	Rn			^{220}Rn 56,6 с	
85	At			↓	^{216}At $1 \cdot 10^{-4}$ с
84	Po			^{216}Po 0,145 с	^{212}Po 299 нс
83	Bi		↓	^{212}Bi 60,55 м	↓
82	Pb			^{212}Pb 10,64 ч	^{208}Pb
81	Tl			^{208}Tl 3,05 м	

Рис. 2.14. Радиоактивное семейство 4n (включая природный ряд ^{232}Th)

В природных соединениях торий связан с ураном, РЗЭ и цирконием, относится к типично литосферным элементам и концентрируется преимущественно в верхних слоях литосферы. Торий обнаружен более чем в 100 минералах, представляющих собой кислородные соединения, преимущественно оксиды и значительно реже — фосфаты и карбонаты. Основными промышленными минералами тория являются монацит (Ce, La, Th, ...) PO_4 , торит ThSiO_4 и торианит $(\text{Th, U})\text{O}_2$. Торит очень богат торием (45 до 93% ThO_2), но редок, так же, как и другой богатый ториевый минерал — торианит $(\text{Th, U})\text{O}_2$, содержащий от 45 до 93% ThO_2 . Важный минерал тория — монацитовый песок. В общем виде его формулу записывают в виде $(\text{Ce, Th})\text{PO}_4$, но он содержит кроме церия еще лантан, празеодим, неодим и другие РЗЭ, а также уран. Тория в монаците от 2,5 до 12%. Богатые монацитовые россыпи есть в Бразилии, Индии, США, Австралии, Малайзии. Известны и жильные месторождения этого минерала — на юге Африки.

Монацит — минерал прочный, устойчивый против выветривания. Ручьи и реки уносят его к морю вместе с другими устойчивыми минералами — цирконом, кварцем, минералами титана. Волны морей и океанов довершают работу по разрушению и сортировке минералов, накопившихся в прибрежной зоне. Под их влиянием происходит концентрирование тяжелых минералов, отчего пески пляжей приобретают темную окраску. Так на пляжах формируются монацитовые россыпи — радиоактивные «черные пески».

Электронная конфигурация тория $[\text{Rn}]6d^27s^2$, работа выхода электронов 3,51 эВ, радиус атома 0,18 нм, ковалентный радиус 0,165 нм, радиус иона ($+4e$) 0,102 нм, электроотрицательность по Полингу 1,3, энергия ионизации 670,4 кДж/моль (6,95 эВ), степени окисления 4, 3, 2, 1 (основная 4+), плотность 11,724, $T_{\text{пл}} = 1842^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 4788^\circ\text{C}$, теплота плавления 16,11 кДж/моль, теплота испарения 513,7 кДж/моль, молярная теплоемкость 26,23 Дж/(К·моль), молярный объем 19,8 см³/моль, температура Дебая 100 К, теплопроводность (27°C) 54 Вт/(м·К), удельное электросопротивление $15 \cdot 10^{-6}$ Ом·см (25°C). До 1400°C устойчива кубическая гранецентрированная решетка, $a = 0,5086$ нм, выше этой температуры кубическая объемно-центрированная, $a = 0,41$ нм. При температуре 1,3 К торий становится сверхпроводником.

Торий — серебристо-белый, пластичный, мягкий, вязкий, ковкий металл, легко подвергающийся механической обработке, стойкий к окислению в чистом виде, но обычно мед-

ленно тускнеющий до темного цвета с течением времени. Химически активен.

Торий медленно разрушается холодной водой, но в горячей воде скорость коррозии тория и сплавов на его основе в сотни раз выше, чем у алюминия. Порошок металлического тория пирофорен (его хранят под слоем керосина). При нагреве в воздухе он загорается и горит ярким белым светом. При сильном нагреве он взаимодействует с водородом, галогенами, серой, азотом, кремнием, алюминием и рядом других элементов. Торий плохо растворяется в основных кислотах, за исключением соляной. Он малорастворим в серной и азотной кислотах. Металлический торий растворим в концентрированных растворах HCl и HNO_3 в присутствии иона фтора.

Торий по внешнему виду и температуре плавления напоминает платину, по удельному весу и твердости — свинец. Хотя торий относится к семейству актинидов и должен быть аналогом церия, по химическим свойствам он близок к Ti , Zr и Hf . В соединениях ионного или ковалентного типа торий почти исключительно четырехвалентен. При образовании полуметаллической связи (например, в сульфидах, карбидах и др.) наблюдаются иногда значительные отклонения от нормальной валентности. Ион Th^{4+} отличается сильной склонностью к гидролизу и образованию комплексных соединений.

ThO_2 имеет структуру флюорита, получается при сжигании тория на воздухе. Прокаленный ThO_2 почти не растворяется в растворах кислот и щелочей; процесс растворения в азотной кислоте резко ускоряется при добавлении незначительных количеств ионов фтора. Оксид тория является довольно тугоплавкой субстанцией — его температура плавления 3300°C — самая высокая из всех оксидов и выше большинства других материалов, за несколькими исключениями.

Известно много галогенидов тория: три хлорида, три бромида, три иодида и фторид (валентности тория в этих соединениях: $4+$, $3+$ и $2+$). Хлориды и фторид бесцветны, бромиды и иодиды желтого цвета. Безводный ThCl_3 очень гигроскопичен. Для практики наиболее важны ThF_4 и ThI_4 . Первый используют для получения тория электролизом и для растворения его в азотной кислоте: чистый торий в чистой HNO_3 не растворяется, необходима добавка фторида. Тетраиодид же используют для получения тория высокой чистоты, так как при температуре выше 90°C это соединение способно к термической диссоциации:



При нагревании тория в атмосфере водорода до 400...600°С образуется его гидрид ThH_2 . Если, не меняя условий, начать снижать температуру, то при 250...320°С происходит дальнейшее насыщение тория водородом и образуется гидрид состава Th_4H_{15} . Иногда гидриды тория применяют для получения высокочистого тория.

Нитрат тория известен в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 12 молекулами воды; есть указания на существование безводной соли. Товарный нитрат представляет собой соль состава $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, хорошо растворим в воде и во многих кислородосодержащих органических растворителях — спиртах, кетонах, эфирах. Это обстоятельство используется в технике для извлечения нитрата тория из водных растворов несмешивающимися с водой органическими растворителями, при наличии в водной фазе высаливателей — нитратов некоторых металлов первых трех групп периодической системы. В связи со значительным различием коэффициента распределения нитратов тория и РЗЭ между водной и органической фазами обеспечивается эффективное их разделение.

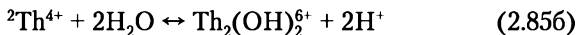
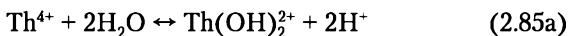
Фосфаты тория известны в виде средней $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и кислой $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ солей, выделяющихся из водных солей тория при добавлении соответственно H_3PO_4 и Na_2HPO_4 . Фосфаты нерастворимы в воде, но растворяются в кислотах. Описан также гипофосфат $\text{ThP}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, выделяющийся в виде аморфного осадка при взаимодействии раствора нитрата тория с гипофосфатом натрия.

При взаимодействии растворов солей тория со щелочами или аммиаком выделяется осадок гидрооксида $\text{Th}(\text{OH})_4$, причем осаждение начинается при pH 3,5, в то время как гидрооксиды трехвалентных РЗЭ осаждаются при pH 7, что используется для грубого разделения тория и РЗЭ. Гидрооксид тория отличается основным характером — растворяется в разбавленных кислотах и не растворяется в щелочах; легко растворим в растворах некоторых солей, например карбонатов щелочных металлов, оксалатов аммония и др. с образованием комплексных соединений. При нагреве выше 470°С $\text{Th}(\text{OH})_4$ превращается в ThO_2 .

При растворении гидроксида тория в кислотах или солей тория в воде образуется ион Th^{4+} , который обладает большим зарядом, относительно малым радиусом и большим числом электронных уровней, свободных для образования донорно-акцепторных связей с электронодонорными лигандами. Это объясняет склонность тория к образованию многочисленных

интерметаллических (с Na, Cu, Hg, Zn, Al и другими металлами) и комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами.

В кислых растворах с $pH < 3$ Th(IV) гидролизован мало, но при больших значениях pH имеет место сильный гидролиз:



При $pH > 3,5$ торий в микроконцентрациях образует коллоидный гидроксид.

Торий образует растворимые в воде комплексные соединения с анионами различных кислот, например хлоридами, нитратами, карбонатами, оксалатами, цитратами и др., причем кристаллогидраты содержат до 9 молекул воды. С анионами Cl^- , ClO_3^- и BrO_3^- торий образует только катионные комплексы состава $[\text{ThA}]^{4-n}$, где $n = 1, 2, 3$. В присутствии всех других лигандов торий в зависимости от условий может находиться в форме как катионных, так и анионных комплексов. Торий образует много двойных солей: нитраты тория и щелочных металлов или аммония, например $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Примерами нерастворимых солей тория являются $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{OH})_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др.

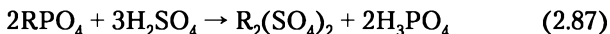
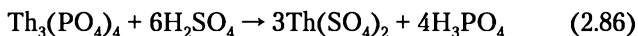
С одноосновными кислотами торий образует комплексные ионы состава ThA^{3+} , ThA_2^{2+} , ThA_3^+ , где A — анион кислоты. Наиболее устойчивые комплексные ионы тория получаются с наиболее слабыми кислотами. С азотной кислотой торий образует комплекс состава $\text{H}[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]$, со фтористоводородной кислотой — $\text{H}[\text{ThF}_5]$ и $\text{H}_2[\text{ThF}_6]$. Основной карбонат тория растворяется в избытке осадителя с образованием карбонатного комплекса $\text{H}_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$. Оксалат тория растворим в оксалатах аммония и щелочных металлов с образованием комплексов составов: $(\text{NH}_4)_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ и $\text{Me}^I_4[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$, где Me^I — одновалентный (щелочной) металл. Для Th(IV) характерны координационные числа 6, 8 и реже 10 и 12. Большое число комплексных соединений торий образует с малонатами, тартратами, цитратами и солями других органических кислот. Эти комплексные соединения разрушаются в сильных кислотах, но устойчивы в щелочных растворах.

Характерным свойством тория является также его способность образовывать соединения с альдегидами, кетонами, аминами, внутрикомплексные соединения с 8-оксихинолином, ацетилацетоном, комплексонами (например, с ЭДТА) и др.

Торий получают переработкой монацитового песка, который перемешан с кварцевым, цирконовым, рутиловым. Поэтому первая стадия производства тория — получение чистого монацитового концентрата. Для отделения монацита используют разные способы и приспособления. Первоначально грубо отделяют его на дезинтеграторах и концентрационных столах, используя разницу в плотности минералов и их смачиваемости различными жидкостями. Тонкого разделения достигают путем электромагнитной и электростатической сепарации. Полученный таким образом концентрат содержит 95...98% монацита. Отделение тория затруднено, поскольку монацит содержит элементы, по свойствам близкие к торию, — РЗЭ и уран.

Из многочисленных методов вскрытия монацитовых концентратов промышленное значение имеют лишь два:

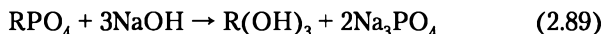
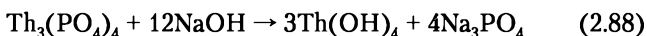
1. Обработка крепкой серной кислотой при 200°C (сульфатизация):



где R — сумма редкоземельных элементов.

Образующиеся сульфаты тория, урана и РЗЭ растворимы в воде.

2. Обработка тонкоизмельченного концентрата 45%-ным раствором NaOH при 140°:



Здесь ценнейшие компоненты монацита остаются в осадке в виде твердых гидроксидов, которые затем превращают в растворимые соединения.

Отделение урана и тория от РЗЭ происходит на стадии процесса экстракции. Чаще всего из водных растворов торий и уран экстрагируют несмешивающимся с водой трибутилфосфатом (ТБФ). Разделение урана и тория происходит на стадии избирательной реэкстракции. При определенных условиях торий из органического растворителя перетягивается в водный раствор HNO_3 , а уран остается в органической фазе. После отделения тория его соединения превращают в металл. Распространены два способа: восстановление ThO_2 или ThF_4 металлическим кальцием и электролиз расплавленных галогенидов тория. Продуктом этих превращений является

ториевый порошок, который спекают в вакууме при 1100...1350°C.

Отделение тория от большинства элементов, кроме Y, Sc и РЗЭ, производится в виде оксалата. При осаждении тория иодатом калия с ним соосаждаются Sc, Ti и Zr, а также четырехвалентные Ce и U. При предварительном введении H_2O_2 Ce восстанавливается до трехвалентного, а U окисляется до шестивалентного, что предотвращает их осаждение. Для отделения тория применяется также ряд органических реагентов — себациновая, фениларсоновая, и м-нитробензойная кислоты. Методы выделения тория из минералов типа монацита и отделения его от сопутствующих РЗЭ основаны на экстракции тория ТБФ из азотнокислых растворов после его отделения от основной массы РЗЭ дробным осаждением менее растворимого сульфата тория. Для количественного извлечения тория необходимо проведение многоступенчатого процесса экстракции.

В аналитической химии для экстракционного выделения тория широкое применение нашли хелатообразующие реагенты (8-оксихинолин и др.) и высокомолекулярные амины. Кроме того, для аналитического выделения тория могут быть использованы методы осаждения и соосаждения, а также метод ионообменной хроматографии. Последний основан на том, что Th^{4+} сильно адсорбируется катионитами и в отличие от Me^{3+} , Me^{2+} и Me^{+} не вымывается растворами соляной и азотной кислот любой концентрации. В качестве элюента для тория используются растворы комплексообразующих реагентов (чаще всего раствор щавелевой кислоты концентрацией 0,5 моль/л). Малая устойчивость анионных комплексов тория с хлорид- и нитрат-ионами позволяет отделять его от урана, нептуния и плутония, а также других переходных элементов, образующих комплексы, адсорбируемые анионитами. Методы соосаждения со специфическими (La, Ce) и неспецифическими ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, BiPO_4 и др.) носителями используются для получения препаратов ^{228}Th , ^{230}Th , ^{234}Th , применяемых в качестве радиоактивных индикаторов.

При весовом определении тория используется осаждение щавелевой кислотой с прокаливанием оксалата до диоксида или же осаждение и взвешивание двойного иодата тория и калия. Из объемных методов применяют комплексометрическое титрование в присутствии ряда индикаторов. В основу колориметрических методов положены реакции образования окрашенных соединений тория с органическими реаген-

тами, чаще всего с реактивом «ТОРОН» красно-фиолетового цвета и арсеназо III (сине-красного цвета).

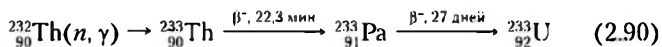
При определении тория используются гравиметрические, объемные, колориметрические и радиометрические методы. Стандартным гравиметрическим методом является осаждение тория растворами аммиака или щавелевой кислоты с последующим прокаливанием до ThO_2 . Объемные методы основаны на титровании трилоном-Б или осаждении тория в виде труднорастворимых соединений постоянного состава и определении его по избытку осадителя. Для определения малых количеств тория применяются колориметрические методы с использованием реактива «ТОРОН» или *n*-арсоновой кислоты, а также радиометрические методы. Известен также метод радиометрического титрования тория. Титрование в этом случае производится фосфатом натрия, меченным радиоактивным изотопом фосфора ^{32}P . В связи с этим радиометрическое определение тория производится по продуктам его распада при наличии радиоактивного равновесия. Качественно и полуколичественно торий можно определять методами оптического спектрального рентгеноспектрального анализа. Чувствительность рентгеноспектрального определения тория достигает 0,1%.

Непосредственное радиометрическое определение тория (^{232}Th) затруднено из-за его очень большого периода полураспада. Радиохимическое определение тория в случае равновесия с его продуктами распада возможно по накоплению торона. Используется также радиометрический метод определения тория по α -излучению продуктов распада. Часто аналитическое определение тория проводится по торону. При этом через раствор исследуемого препарата продувают непрерывную струю воздуха, увлекающую эманацию тория в эманационную камеру, в которой измеряется радиоактивность газа и сравнивается с эталоном тория.

Сейчас торий используется для легирования некоторых сплавов. Торий заметно повышает прочность и жаростойкость сплавов на железной, никелевой, кобальтовой, медной, магниевой или алюминиевой основе. Большое значение имеют многокомпонентные сплавы на магниевой основе, содержащие торий, а также Zn, Zr и Mn; сплавы отличаются небольшим удельным весом, хорошей прочностью, высокой стойкостью при повышенных температурах. Эти сплавы применяют для деталей реактивных двигателей, управляемых снарядов, электронной и радарной аппаратуры.

ThO₂ применяют в производстве газонакалильных сеток ламп газового освещения. Колпачки из оксидов церия и тория увеличивают яркость и преобразовывают спектр пламени газовых горелок — свет их становится ярче, ровнее. Торий применяется как катализатор в процессах органического синтеза, крекинга нефти, при синтезе жидкого топлива из каменного угля, гидрирования углеводородов, а также в реакциях окисления NH₃ до HNO₃ и SO₂ до SO₃. Торий используется как геттер в электронной промышленности.

Важнейшей областью применения тория является ядерная техника. Существуют атомные реакторы, в которых в качестве топлива используются металлический торий, карбид тория, Th₃Bi₅ и др., часто в смеси с ураном и его соединениями. ²³²Th не способен делиться тепловыми нейтронами, но он является источником вторичного ядерного горючего (²³³U), получаемого по ядерной реакции на тепловых нейтронах.



²³³U — ядерное горючее, поддерживающее цепное деление и имеющее некоторое преимущество перед ²³⁵U: при делении его ядра выделяется больше нейтронов. Каждый нейтрон, поглощенный ядром ²³⁹Pu или ²³⁵U, дает порядка 2,05 новых нейтронов, а ²³³U — 2,37.

Определение тория в почве, иле и растительности с реактивом арсеназо III основано на предварительном извлечении тория из пробы путем соосаждения с кальцием в виде оксалата, очистке от примесей на анионите АВ-17 с последующим фотометрическим определением с арсеназо III. Чувствительность метода 2 · 10⁻⁶ г/проба; погрешность ±10%. В природных и сточных водах торий определяют фотометрическим методом с арсеназо III. Чувствительность метода 2 · 10⁻³ мг Th/л; погрешность ±10%. Метод определения тория в почве, золе костей и молоке основан на соосаждении тория с оксалатом и последующем фотометрическом определении с реактивом «ТОРОН». Чувствительность метода 10⁻⁵ г/проба; погрешность ±20%. Определение суммы изотопов тория в почве, иле и растительности основано на выделении изотопов на катионообменной смоле с последующей сорбцией на люминофоре и измерении их α-активности. Для определения выхода изотопов тория используют радиоактивный индикатор — β-активный ²³¹Th, который добавляют в пробу перед проведением анализа. Чувствительность метода 1,85 · 10⁻³ Бк/проба.

Как ни странно, поступление тория в желудочно-кишечный тракт (тяжелый металл, к тому же радиоактивный!) не вызывает отравления. Объясняется это тем, что в желудке — кислая среда, и в этих условиях соединения тория гидролизуются. Конечный продукт — нерастворимый гидроксид тория — выводится из организма. Острое отравление способна вызвать лишь нереальная доза в 100 г тория. Чрезвычайно опасно попадание тория в кровь. При работе с торием и его соединениями возможно поступление в организм как самого тория, так и его дочерних продуктов. Наиболее вероятным путем проникновения аэрозольных частиц или газообразного продукта являются органы дыхания. Торий может поступать в организм также через ЖКТ и кожу, особенно поврежденную, имеющую мелкие ссадины, царапины. Торий образует прочные комплексы с белками, аминокислотами и органическими кислотами.

Гигиенические нормативы изотопов тория: ^{227}Th — группа Б, МЗА $3,7 \cdot 10^4$ Бк; $^{228}, ^{230}\text{Th}$ группа А, МЗА = $3,7 \cdot 10^3$ Бк; ^{231}Th — группа В, МЗА = $3,7 \cdot 10^5$ Бк; $^{232}, ^{234}\text{Th}$ — группа Г, МЗА = $3,7 \cdot 10^6$ Бк, торий естественный — группа Г, МЗА $3,7 \cdot 10^6$ Бк (900 г).

Поступление тория в организм в течение суток составляет от 0,05 до 4 мг, а выделение его с мочой и калом — 0,1 и 2,9 мкг соответственно. Величина всасывания тория из ЖКТ составляет $1 \cdot 10^{-4}$. Для растворимых комплексных соединений тория в концентрации 1–200 мг/мл она колеблется от $7 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$. Нерастворимые соединения тория могут длительное время задерживаться в легких. Значительные количества тория концентрируются в пульмональных лимфатических узлах. Распределение в организме тория зависит от пути введения. При внутривенном введении содержание радионуклида в почках, печени, селезенке и крови относительно больше, чем при подкожном или внутриартериальном введении. При введении небольших количеств тория он в основном откладывается в костях. При высоких дозах увеличивается депонирование тория в костном мозге. ^{228}Th депонируется исключительно на поверхности костей, в то время как продукты распада накапливаются во всем объеме минеральной части кости. При нанесении на неповрежденную кожу нерастворимых соединений тория незначительные количества их обнаруживаются в крови; в случае растворимых соединений — в крови и внутренних органах. Наибольшее количество тория выделяется в первые дни после поступления в организм.

При поступлении тория через органы дыхания его количество в организме определяется измерением концентрации торона (^{220}Rn) в выдыхаемом воздухе. Поведение торона в организме существенно отличается от других продуктов распада. При вдыхании он смешивается с легочным воздухом, диффундирует из легких в ток крови со скоростью, примерно равной 20% в 1 мин, и разносится по организму. T_6 торона из крови составляет 4,5 мин.

Меры профилактики: предупреждение поступления в воздух аэрозолей и газообразных продуктов распада тория. При работе с изотопами тория необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ. В качестве неотложной помощи проводится дезактивация рук и лица водой с мылом, промывание полости рта и носоглотки. Внутрь противоядие от тяжелых металлов или активированный уголь. Рвотные, мочегонные средства, промывание желудка водой. При ингаляционном поражении (пыль, аэрозоль) — внутрь отхаркивающие. Внутривенно 10 мл 5%-ного раствора пентацина.

2.11. Протактиний

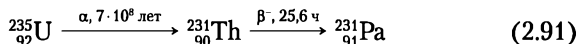
Протактиний (*Protactinium*) Pa — актирид, элемент 7-го периода периодической системы элементов, $Z = 91$, атомная масса 231,03588.

Первый изотоп протактиния (точнее, ядерный изомер) — короткоживущий ^{234m}Pa ($T_{1/2} = 1,18$ м) был обнаружен в 1913 г. К. Фаянсом и О. Герингом в радиоактивном ряду урана. В 1918 г. О. Ган и Л. Майтнер и независимо от них Ф. Содди и Дж. Кранстон открыли долгоживущий изотоп ^{231}Pa ($T_{1/2} = 32\,400$ л), относящийся к радиоактивному ряду ^{235}U . В этом ряду протактиний — предшественник актиния (изотоп ^{227}Ac образуется при α -распаде ^{231}Pa), что и отражено в названии «протактиний». В 1921 г. ^{234}Pa О. Ган открыл явление ядерной изомерии (нуклиды ^{234}Pa , $T_{1/2} = 1,17$ м и ^{234m}Pa , $T_{1/2} = 6,7$ ч).

В настоящее время известно 13 изотопов протактиния. Самый легкий из них ^{224}Pa ($T_{1/2} = 0,6$ с), самый тяжелый ^{237}Pa ($T_{1/2} = 10,5$ м). Имеется ядерный изомер ^{234m}Pa ($T_{1/2} = 1,18$ м). Наиболее устойчивый изотоп ^{231}Pa ($T_{1/2} = 32\,500$ л) входит в радиоактивный ряд ^{235}U . В природе как члены естественных радиоактивных рядов встречаются ^{231}Pa и ^{234}Pa (UZ), а также ^{234m}Pa (UX₂). Техногенные изотопы образуются в це-

почках радиоактивных распадов, идущих при облучении ^{238}U и ^{232}Th протонами, дейтронами или α -частицами.

По сравнению с возрастом Земли — $4,5 \cdot 10^9$ л — время жизни любого изотопа протактиния очень мало. Первичный протактиний, образовавшийся в период формирования нашей планеты, уже давно распался. Но протактиний в природе существует, хотя его очень мало, порядка $10^{-10}\%$. ^{231}Pa образуется при распаде ^{235}U :



Этот процесс идет постоянно, поэтому ^{231}Pa присутствует во всех рудах, содержащих уран, но так как доля порождающего протактиний ^{235}U в природной смеси изотопов этого элемента всего 0,7%, то протактиний принадлежит к числу наименее распространенных на Земле элементов. Из 5,5 т богатой богемской урановой руды можно получить 0,5 г относительно чистого ^{231}Pa . В равновесии с 1 г природного урана находится $3,7 \cdot 10^{-7}$ г протактиния. Средняя энергия α -излучения ^{227}Pa , ^{228}Pa , ^{230}Pa , ^{231}Pa равна соответственно 5,57; $1,22 \cdot 10^{-1}$; $1,73 \cdot 10^{-4}$; 5,04 МэВ/(Бк·с).

О нахождении и миграции протактиния в биосфере известно очень мало. В морской воде концентрация ^{234}Pa составляет $1 \cdot 10^{-19}$ г/л, в грунтах его значительно больше. Технологичный ^{233}Pa интенсивно аккумулируется растениями и животными: его коэффициент накопления (т.е. отношение концентрации протактиния в организме к его концентрации во внешней среде) составляет у планктонной водоросли *Coscinodiscus janischii* 1 000 000, у донной *Ulva rigida* — 2000, у крабов и мидий — 3000.

Радиус атома протактиния 0,161 нм, электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^2 6d^1 7s^2$, радиус иона (+5e) 0,089 (+3e) 0,113 нм, электроотрицательность по Полингу 1,5, электродный потенциал $\text{Th} \leftarrow \text{Th}^{4+} -1,83$ В, степени окисления 2, 3, 4 и 5 (основная +5), плотность 15,37 г/см³, удельная теплоемкость 0,121 Дж/(К·моль), $T_{\text{пл}} = 1568^\circ\text{C}$, теплота плавления 16,7 кДж/моль, $T_{\text{кип}} = 4027^\circ\text{C}$, теплота испарения 481,2 кДж/моль, молярный объем 15,0 см³/моль, кристаллическая решетка тетрагональная, период решетки 0,392 нм, при 1170°C металл переходит в модификацию с ОЦК-решеткой.

Протактиний — светло-серый ковкий металл. По твердости Pa близок к U. Металлический протактиний существует в двух модификациях. При температурах от комнатной и до 1170° устойчив α -протактиний с тетрагональной решеткой,

параметры $a = 0,3925$ нм и $c = 0,3238$ нм. При температурах от 1170° и до температуры плавления существует β -Pa с кубической гранецентрированной решеткой. Ниже 2 К становится сверхпроводником.

Металлический протактиний может быть получен термическим разложением его галогенидов на вольфрамовой нити при высокой температуре и давлении $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ Па, восстановлением PaF_4 парами бария или кальция при высокой температуре или путем электролитического выделения на благородных металлах. Металлический протактиний легко реагирует при нагревании с водородом, образуя гидрид PaH_3 , изоструктурный с UH_3 . Поверхность металла обычно покрыта пленкой PaO с кубической структурой.

По своим химическим свойствам протактиний является аналогом, с одной стороны Ta и Nb, а с другой — Ti, Zr и лантанидов. До сих пор известно немного соединений протактиния, состав которых установлен точно. Связано это со склонностью многих соединений Pa к гидролизу. В водной среде они существуют в самых разнообразных формах — ионных, коллоидных, полимерных. Форма нахождения протактиния в растворе зависит не только от начального состава раствора, но и от того, каким способом и как давно этот раствор приготовлен. Нередко протактиний вообще исчезает из раствора: многие его соединения сорбируются стенками стеклянных сосудов.

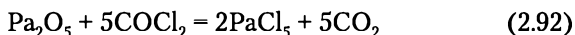
Если для большинства актинидов характерна валентность $3+$, то протактиний чаще всего пятивалентен, а в трехвалентном состоянии до сих пор не получен. Известны, правда, соединения Pa(IV) , которые синтезируют с помощью восстановителей в атмосфере водорода. Эти соединения подобны аналогичным соединениям некоторых лантанидов и актинидов в четырехвалентном состоянии.

Pa(V) в большей мере является аналогом тантала и ниобия, чем соседних актинидов (U, Np, Pu). Получено большое число различных соединений Pa(V) : оксид Pa_2O_5 , гидроксид $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и пероксид $\text{Pa}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, галогениды и оксигалогениды состава $\text{Pa}\Gamma_5$ и $\text{Pa}_2\text{O}\Gamma_3$, в последнем атомы Pa связаны через кислородный мостик $\Gamma_4\text{Pa}-\text{O}-\text{Pa}\Gamma_4$, а также соли неорганических и органических кислот. При этом проявляется аналогия в поведении Pa(V) и актинидов в степени окисления $+4$ при образовании труднорастворимых соединений (пероксида, двойных сульфатов и фосфатов).

В зависимости от условий окисления могут быть получены оксиды PaO_2 , Pa_6O_{14} , Pa_2O_5 , а также три фазы перемен-

го состава. Приготовить высший оксид протактиния можно нагреванием до 500° $\text{Pa}(\text{OH})_5$, добавляя раствор NH_3 к раствору соли $\text{Pa}(\text{V})$. Pa_2O_5 можно сплавить с кислым сульфатом калия (проявляет основные свойства) и с оксидами щелочных и щелочноземельных элементов (кислотные свойства Pa_2O_5).

Существует две модификации Pa_2O_5 — кубическая и орторомбическая. Из Pa_2O_5 получают пентагалогениды протактиния PaCl_5 , PaBr_5 и PaI_5 :

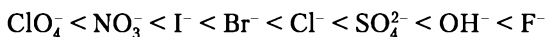


Восстановлением Pa_2O_5 получают диоксид протактиния PaO_2 . В области PaO_2 — $\text{PaO}_{2,5}$ существует непрерывный ряд твердых растворов.

Известны галогениды и оксигалогениды протактиния, карбид PaC , гидрид PaH_4 и др. Тетрафторид PaF_4 образуется при действии фтористого водорода на PaO_2 при 500° ; он может быть также получен в виде нерастворимого осадка при действии фтор-иона на водные растворы $\text{Pa}(\text{IV})$. Известны также пентафторид PaF_5 , хлориды PaCl_4 и PaCl_5 .

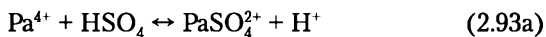
В водных растворах ионы, содержащие $\text{Pa}(\text{V})$ или $\text{Pa}(\text{IV})$, склонны к гидролизу и полимеризации, их поведение невоспроизводимо, что затрудняет изучение элемента.

Устойчивость комплексных соединений, образуемых $\text{Pa}(\text{V})$ с неорганическими лигандами, возрастает в ряду:



$\text{Pa}(\text{V})$ проявляет в этих соединениях координационные числа 6, 7, 8. Известны комплексные соединения $\text{Pa}(\text{V})$ анионного типа с органическими кислотами (щавелевой, лимонной и др.) и хелатообразующими реагентами (ТТА, ЭДТА и др.). В образовании этих соединений проявляется аналогия $\text{Pa}(\text{V})$ с актинидами в той же степени окисления +5 (одинаковый состав ионов, близкие значения констант устойчивости).

Соединения $\text{Pa}(\text{IV})$ образуются в растворах при восстановлении соединений $\text{Pa}(\text{V})$ амальгамой цинка или треххлористым титаном. $\text{Pa}(\text{IV})$ образует растворимые комплексы с карбонатами, цитратами и тартратами аммония. $\text{Pa}(\text{IV})$ в разбавленной солянокислой среде находится в виде иона Pa^{4+} . В других кислотах идет образование комплексных ионов:



Ион Pa^{4+} обладает большей, чем ион Pa(V) , комплексообразующей способностью. Гидролиз Pa(IV) идет до Pa(OH)^{3+} , Pa(OH)_2^{2+} , Pa(OH)_3^+ . При $\text{pH} \approx 5$ образуется гидроксид. В растворе ионы Pa(V) сильно гидролизуются и поляризуются с образованием кислород- и гидроксилсодержащих ионов. Pa(V) иона MeO_2^+ не образует и при $\text{pH} > 5$ в растворе находится в коллоидном состоянии. В ионной и молекулярной формах Pa(V) существует только в концентрированных растворах (>3 моль/л) сильных минеральных кислот или в растворах, содержащих комплексообразующие агенты.

Pa(IV) относительно устойчив в растворах только в отсутствие кислорода воздуха. Он может быть получен действием сильных восстановителей (Cr^{2+} , Ti^{3+} , V^{2+} , амальгама цинка) на растворы Pa(V) в атмосфере инертного газа.

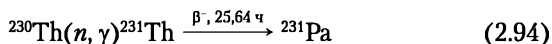
По своим химическим свойствам Pa(IV) ближе к актинидам в той же степени окисления, чем к Nb(IV) и Ta(IV) . Это проявляется в изоструктурности большинства соединений U(IV) , Pa(IV) и Th(IV) и в сходстве их химического поведения в водных растворах, например в образовании растворимых карбонатных комплексов и нерастворимых фторидов, иодатов, фосфатов. Pa(IV) менее склонен к гидролизу, чем Pa(V) . С другой стороны, он гидролизуется в большей степени, чем U(IV) и Np(IV) , и в этом отношении он ближе к Zr(IV) и Hf(IV) . Получены следующие соединения Pa(IV) : оксид PaO_2 , гидроксид $\text{PaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, галогениды $\text{Pa}\Gamma_4$ (где $\Gamma = \text{Cl}, \text{F}$), соли некоторых других кислот, а также комплексы анионного типа с F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , органическими кислотами и хелатообразующими агентами. При этом Pa(IV) является более сильным комплексообразователем, чем Pa(V) , который в водных растворах в значительной степени гидролизован.

В водных растворах стандартный электродный потенциал пары $\text{Pa(V)}-\text{Pa(IV)}$ равен 0,1 В, пары $\text{Pa(IV)}-\text{Pa(III)}$ — 1,8 В, пары $\text{Pa(III)}-\text{Pa}^0$ — 1,6 В, пар $\text{PaO}_2^+-\text{Pa(IV)}$ и $\text{PaO}_2^+-\text{Pa}^0$ — 1,35 В.

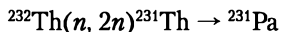
Основным источником получения ^{231}Pa являются отходы переработки урансодержащих руд после выделения из них урана и радия. ^{231}Pa вместе с сопутствующими элементами (ниобием, танталом, гафнием, титаном, железом) концентрируется в осадке кремниевой кислоты.

Ожидается, что ^{231}Pa будет нарабатываться в энергетических реакторах с ториевым циклом как побочный продукт при производстве ядерного горючего — ^{233}U , в которых ^{231}Pa обра-

зуется при облучении ^{230}Th медленными нейтронами по реакции:



При облучении тория с целью получения ^{233}U в качестве побочного продукта также образуется ^{231}Pa по реакции:



которая протекает под действием быстрых нейтронов. Производство β -активного ^{233}Pa ($T_{1/2} = 27,4$ дней) осуществляется облучением нейтронами ^{232}Th . При этом сначала образуется ^{233}Th , который β -распадом превращается в ^{233}Pa .

Сложность выделения протактиния обусловлена трудностью удержания его в водных растворах в ионном состоянии. Его соединения склонны к гидролизу и образованию коллоидных частиц и малорастворимы в воде, что затрудняет использование хроматографии и экстракции для извлечения протактиния.

Основными методами выделения протактиния являются: соосаждение, экстракция и хроматография. Наилучшими носителями для выделения протактиния из сильноокислых растворов служат фосфат циркония и гидроксид Mn(IV) . Эти носители являются избирательными и позволяют отделить протактиний от большинства сопутствующих элементов. Отделение протактиния от циркония осуществляют методами дробного осаждения иодата или оксихлорида циркония с отделением остатков последнего возгонкой его хлорида или экстракцией циркония раствором 2-теноилтрифторацетона в бензоле из азотнокислых растворов, содержащих H_2O_2 . Отделение Pa от Mn проводят избирательным растворением протактиния смесью HNO_3 и NH_4F или с помощью анионообменной хроматографии.

Концентрирование и очистка протактиния проводятся экстракционными методами. Для отделения протактиния от урана и тория может быть использована экстракция ТБФ, при которой в органическую фазу переходят U и Pa . Селективная реэкстракция протактиния осуществляется раствором $\text{HCl} + \text{HF}$. Ионообменные методы используются для выделения протактиния на конечных стадиях очистки. Для этой цели чаще производится поглощение протактиния из сильноокислых растворов в виде отрицательно заряженных анионных комплексов (с зарядом ионов -2 и -3) на аниони-

тах типа сильных оснований. Элюирование протактиния с анионита осуществляется раствором HCl, содержащим HF.

Металлический протактиний получают восстановлением PaF_4 металлическим барием при 1400°C , термическим разложением галогенидов, а также бомбардировкой PaF_4 или Pa_2O_5 пучком электронов в вакууме.

Для быстрого качественного определения ^{231}Pa используется α - и γ -спектрометрия, позволяющая обнаруживать $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}\%$ Pa без предварительного его выделения. Особенно удобно для этой цели использовать характерное для ^{231}Pa γ -излучение с энергией 27 кэВ, которое отсутствует в спектрах γ -излучений других природных радиоактивных элементов. Количественное определение протактиния в природных объектах сопряжено с большими трудностями. Большинство химических и спектрометрических методов определения этого элемента неспецифичны и имеют низкую чувствительность. Основным методом количественного определения протактиния является радиометрический метод. При этом ^{231}Pa в субмикрочколичествах удобно определять путем регистрации как γ -, так и α -излучения после его выделения в радиохимически чистом виде. Определение ^{233}Pa осуществляется по β - и γ -излучениям методом сравнения с эталонными препаратами. Менее распространены гравиметрические, спектрофотометрические, спектральные, электрохимические методы, а также метод активационного анализа. В последнем методе используется ядерная реакция $^{231}\text{Pa}(n, \gamma)^{232}\text{Pa}$, и измерение активности производится по дочернему продукту $^{232}\text{Pa} - ^{232}\text{U}$.

^{231}Pa применяется для наработки ^{232}U по ядерной реакции:



^{232}U — α -излучатель, используемый в автономных источниках энергии. Удельное энерговыделение ^{232}U в 9 раз больше, чем у ^{238}Pu , а периоды полураспада этих изотопов близки. Протактиний можно использовать как ядерное горючее. Предложен метод датирования океанических осадков по соотношению в них ^{231}Pa и ^{230}Th .

Протактиний и его соединения чрезвычайно токсичны. ПДК для ^{231}Pa в воздухе рабочих помещений $5,6 \cdot 10^{-4}$ Бк/м³. Для ^{230}Pa группа радиационной опасности Б, МЗА = $3,7 \cdot 10^4$ Бк; для ^{231}Pa группа радиационной опасности А, МЗА = $3,7 \cdot 10^3$ Бк. ^{231}Pa для категорий А, Р, кость ДС_А = $2,7 \cdot 10^2$ Бк, ПДП = $4,4 \cdot 10^3$ Бк/год, допустимая концентрация в воздухе рабо-

чей зоны $ДК_A = 2,2 \cdot 10^{-3}$ Бк/л; НР, допустимое содержание радионуклида в критическом органе (легкие) $ДС_A = 2,8 \cdot 10^2$ Бк.

Коэффициент резорбции из ЖКТ человека $\approx 3 \cdot 10^{-4}\%$. Протактиний при поступлении в организм накапливается в скелете и печени. Введение ^{230}Pa способствует отложению в скелете 40% введенного количества. При интратрахеальном введении ^{233}Pa всасывается из легочной ткани: через час после введения в легких обнаруживается 44% введенного количества. В отличие от других актинидов печень не является основным органом депонирования ^{233}Pa при резорбции из ЖКТ. Из мышц ^{233}Pa выводится с $T_0 = 18$ сут.

2.12. Уран

Уран (*uranium*) U — актинид, элемент 7-го периода периодической системы элементов, $Z = 92$, атомная масса 238,029, самый тяжелый элемент из встречающихся в природе. Открыт (в виде оксида) М. Клапротом.

Известно 25 изотопов урана. Самый легкий ^{217}U ($T_{1/2} = 26$ мс), самый тяжелый ^{242}U ($T_{1/2} = 16,8$ м), самый долгоживущий ^{238}U ($T_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ л). Имеется шесть ядерных изомеров. В природном уране три радиоактивных изотопа: ^{238}U (99,2739%,), ^{235}U (0,7205%, $T_{1/2} = 7,04 \cdot 10^8$ л) и ^{234}U (0,0056%, $T_{1/2} = 2,48 \cdot 10^5$ л). Нуклиды ^{235}U и ^{238}U являются родоначальниками радиоактивных рядов — ряда актиния и ряда радия соответственно. Удельная радиоактивность природного урана 0,67 мКи/г, разделяется практически пополам между ^{234}U и ^{238}U ; ^{235}U вносит малый вклад (удельная активность изотопа ^{235}U в природном уране в 21 раз меньше активности ^{238}U). Поперечные сечения захвата тепловых нейтронов равны 46, 98 и 2,7 барн для ^{233}U , ^{235}U и ^{238}U соответственно; сечение деления тепловыми нейтронами изотопов ^{233}U и ^{235}U — 527 и 584 барн соответственно; сечение деления природной смеси изотопов тепловыми нейтронами равно 4,2 барн.

Средняя энергия α -частиц ^{230}U , ^{231}U , ^{232}U , ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U равна соответственно 5,97; $3,05 \cdot 10^{-4}$; 5,4; 4,89; 4,84; 4,47; 4,58; 4,26 МэВ.

Шесть изотопов урана способны к спонтанному делению: ^{232}U , ^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U и ^{238}U (табл. 2.3). С точки зрения практических приложений важно, что природные изотопы ^{233}U и ^{235}U делятся под действием как тепловых, так и быстрых нейтронов, а ядра ^{238}U способны к делению только при захвате нейтронов с энергией более 1,1 МэВ. При захвате

**Особенности спонтанного деления изотопов урана,
плутония и калифорния**

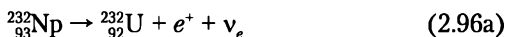
Ядро	Период полураспада, лет	Вероятность деления на распад, %	Число нейтронов на одно деление	Интенсивность, нейтроны/(г·с)
^{235}U	$7,04 \cdot 10^8$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	1,86	$1,0 \cdot 10^{-5}$
^{238}U	$4,47 \cdot 10^9$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	2,07	0,0136
^{239}Pu	$2,41 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^{-10}$	2,16	$2,2 \cdot 10^{-2}$
^{240}Pu	6569	$5,0 \cdot 10^{-6}$	2,21	920
^{252}Cf	2,638	3,09	3,73	$2,3 \cdot 10^{12}$

нейтронов с меньшей энергией ядра ^{238}U превращаются в ядра ^{239}U , которые далее испытывают β -распад и переходят сначала в ^{239}Np , а затем — в ^{239}Pu . Сечения захвата тепловых нейтронов ядрами ^{234}U , ^{235}U и ^{238}U равны 98,683 и 2,7 барн соответственно. Деление ^{235}U приводит к «тепловому энергетическому эквиваленту» $2 \cdot 10^7$ кВт·ч/кг. В качестве ядерного топлива используют изотопы ^{235}U и ^{233}U , способные поддерживать цепную реакцию деления.

Уран-232 — техногенный нуклид, α -излучатель, $T_{1/2} = 68,9$ л, материнские изотопы $^{236}\text{Pu}(\alpha)$, $^{232}\text{Np}(\beta^+)$ и $^{232}\text{Pa}(\beta^-)$, дочерний нуклид ^{228}Th . Интенсивность спонтанного деления 0,47 дел/(с·кг).

^{232}U образуется в результате следующих распадов:

- β^+ -распад нуклида ^{232}Np ($T_{1/2} = 14,7$ м):



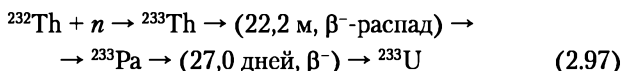
- β^- -распад нуклида ^{232}Pa ($T_{1/2} = 1,31$ дня):



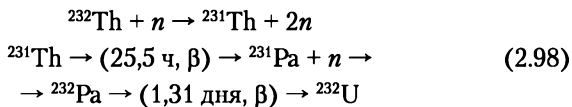
- α -распад нуклида ^{236}Pu ($T_{1/2} = 2,858$ л):



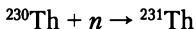
В ядерной индустрии ^{232}U нарабатывается как побочный продукт при синтезе делящегося (оружейного) нуклида ^{233}U в ториевом топливном цикле. При облучении ^{232}Th нейтронами происходит основная реакция:



и побочная двухстадийная реакция:



Наработка ${}^{232}\text{U}$ из тория идет только на быстрых нейтронах ($E_n > 6$ МэВ). Если в исходном веществе находится ${}^{230}\text{Th}$, то образование ${}^{232}\text{U}$ дополняется реакцией:



Эта реакция идет на тепловых нейтронах.

Распад ${}^{232}\text{U}$ происходит по следующим направлениям:

- α -распад в ${}^{228}\text{Th}$ (вероятность 100%, энергия распада 5,414 МэВ):



где энергия испускаемых α -частиц 5,263 МэВ (31,6%) и 5,320 МэВ (68,2%);

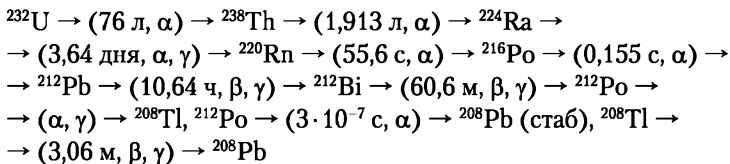
- спонтанное деление (вероятность менее $1 \cdot 10^{-12}\%$);
- кластерный распад с образованием нуклида ${}^{28}\text{Mg}$ (вероятность распада менее $5 \cdot 10^{-120}\%$):



- кластерный распад с образованием нуклида ${}^{24}\text{Ne}$ (вероятность распада $8,9 \cdot 10^{-100}\%$):



Уран-232 является родоначальником длинной цепочки распада, в которую входят нуклиды-излучатели жестких γ -квантов:



Накопление ${}^{232}\text{U}$ неизбежно при производстве ${}^{233}\text{U}$ в ториевом энергетическом цикле. Интенсивное γ -излучение, возникающее при распаде ${}^{232}\text{U}$, сдерживает развитие ториевой энергетики. ${}^{232}\text{U}$ имеет высокое сечение деления под действием нейтронов (для тепловых нейтронов 75 барн), а также высокое сечение захвата нейтронов — 73 барн. Этот изотоп применяется в методе радиоактивных индикаторов.

Уран-233 — техногенный радионуклид, α -излучатель (энергии 4,824 (82,7%) и 4,783 МэВ (14,9%), $T_{1/2} = 1,585 \cdot 10^5$ лет, материнские нуклиды $^{237}\text{Pu}(\alpha) \rightarrow ^{233}\text{Np}(\beta^+) \rightarrow ^{233}\text{Pa}(\beta^-)$, дочерний нуклид ^{229}Th). Уран-233 получается в атомных реакторах из тория: ^{232}Th захватывает нейтрон и превращается в ^{233}Th , который распадается на ^{233}Pa , а затем в ^{233}U . Ядра ^{233}U способны как к спонтанному делению, так и к делению под действием нейтронов любых энергий, что делает его пригодным к производству как атомного оружия, так и реакторного топлива. Эффективное сечение деления 533 барн, сечение захвата — 52 барн, выход нейтронов: на один акт деления — 2,54, на один поглощенный нейтрон — 2,31. Критическая масса ^{233}U в 3 раза меньше критической массы ^{235}U (составляет около 16 кг). Интенсивность спонтанного деления 720 дел/(с · кг).

Уран-233 образуется в результате следующих распадов:

- β^+ -распад нуклида ^{233}Np ($T_{1/2} = 36,2$ м):



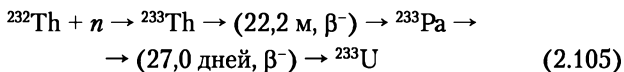
- β^- -распад нуклида ^{233}Pa ($T_{1/2} = 26,967$ дней):



- α -распад нуклида ^{237}Pu ($T_{1/2} = 45,2$ дней):



В промышленных масштабах ^{233}U получают из ^{232}Th облучением нейтронами:



При поглощении нейтрона ядро ^{233}U обычно делится, но изредка захватывает нейтрон, переходя в ^{234}U .

Наработку ^{233}U проводят как в быстрых, так и в тепловых реакторах. Этот изотоп можно использовать ^{233}U в ядерном заряде. С оружейной точки зрения ^{233}U сравним с ^{239}Pu : критическая масса ^{233}U на 60% выше, чем у ^{239}Pu , а скорость спонтанного деления выше в 20 раз ($6 \cdot 10^{-9}$ против $3 \cdot 10^{-10}$). Но так как его удельная радиоактивность в 7 раз ниже, то нейтронная плотность ^{233}U в 3 раза выше, чем у ^{239}Pu . Создание ядерного заряда на основе ^{233}U требует больших усилий, чем на ^{239}Pu : наличие в ^{233}U примеси ^{232}U , которая затрудняет работы с ^{233}U и позволяет легко обнаружить готовое оружие.

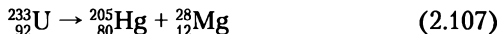
Распад ^{233}U происходит по следующим направлениям:

- α -распад в ^{229}Th (вероятность 100%, энергия распада 4,909 МэВ):

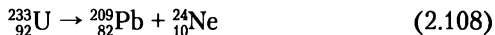


где энергия испускаемых α -частиц 4,729 МэВ (в 1,61% случаев); 4,784 МэВ (в 13,2% случаев) и 4,824 МэВ (в 84,4% случаев);

- спонтанное деление (вероятность $< 6 \cdot 10^{-9}\%$);
- кластерный распад с образованием нуклида ^{28}Mg (вероятность распада менее $1,3 \cdot 10^{-13}\%$):



- кластерный распад с образованием нуклида ^{24}Ne (вероятность распада $7,3 \cdot 10^{-11}\%$):

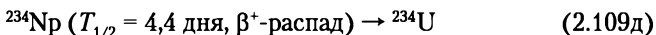
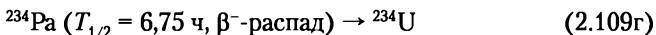
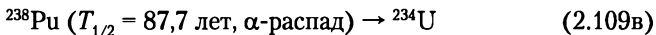
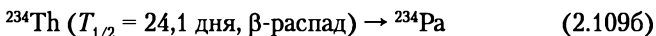
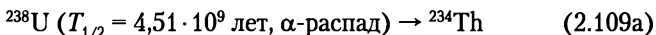


Цепочка распада ^{233}U относится к нептуниевому ряду.

Удельная радиоактивность ^{233}U 9,636 мКи/г, что соответствует α -активности, примерно равной 15% от активности плутония. Всего 1% ^{232}U увеличивает радиоактивность до 212 мКи/г.

Уран-234 (уран II, UII) входит в состав природного урана (0,0055%), $T_{1/2} = 2,455 \cdot 10^5$ лет, α -излучатель (энергия α -частиц 4,777 (72%) и 4,723 (28 %) МэВ), материнские радионуклиды: $^{238}\text{Pu}(\alpha)$, $^{234}\text{Pa}(\beta^-)$, $^{234}\text{Np}(\beta^+)$, дочерний изотоп в ^{230}Th ($T_{1/2} = 75\,380$ л).

^{234}U образуется по реакциям:

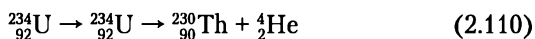


Обычно ^{234}U находится в равновесии с ^{238}U , распадаясь и образуясь с одинаковой скоростью. Примерно половину радиоактивности природного урана составляет вклад ^{234}U . ^{234}U можно выделить из урановой руды только методами разделения изотопов. Обычно ^{234}U получают ионно-обменной хроматографией старых препаратов чистого ^{238}Pu . При α -распаде ^{238}Pu получается ^{234}U , поэтому старые препараты ^{238}Pu представляют собой хорошие источники ^{234}U . 100 г ^{238}Pu содержат через год 776 мг ^{234}U , через 3 года — 2,2 г ^{234}U .

Концентрация ^{234}U в высокообогащенном уране довольно высока из-за предпочтительного обогащения легкими изотопами. Поскольку ^{234}U является сильным γ -излучателем, имеются ограничения на его концентрацию в уране, предназначенном для переработки в топливо. Повышенный уровень ^{234}U приемлем для современных реакторов, но подвергнутое переработке ОЯТ содержит уже неприемлемые уровни этого изотопа.

Распад ^{234}U происходит по следующим направлениям:

- α -распад в ^{230}Th (вероятность 100%, энергия распада 4,857 МэВ):



где энергия испускаемых α -частиц 4,722 МэВ (28,4%) и 4,775 МэВ (71,4);

- спонтанное деление (вероятность $1,73 \cdot 10^{-9}\%$);
- кластерный распад с образованием нуклида ^{28}Mg (вероятность распада $1,4 \cdot 10^{-11}\%$, по другим данным $3,9 \cdot 10^{-11}\%$):



- кластерный распад с образованием нуклидов ^{24}Ne и ^{26}Ne (вероятность распада $9 \cdot 10^{-12}\%$, по другим данным $2,3 \cdot 10^{-11}\%$):



Известен единственный ядерный изомер ^{234m}U ($T_{1/2} = 33,5$ мкс).

Сечение поглощения ^{234}U тепловых нейтронов 100 барн, а для резонансного интеграла, усредненного по различным промежуточным нейтронам 700 барн. Поэтому в реакторах на тепловых нейтронах он конвертируется в делящийся ^{235}U с большей скоростью, чем намного большее количество ^{238}U ($\sigma = 2,7$ барн) конвертируется в ^{239}Pu . В результате отработанное ядерное топливо содержит меньше ^{234}U , чем свежее.

Уран-235 (актиноуран) относится к семейству $4n + 3$ (рис. 2.15), способен давать быстроразвивающуюся цепную реакцию деления. Открыт Демпстером в 1935 г. Это — первый изотоп, на котором была открыта реакция вынужденного деления ядер под действием нейтронов. Поглощая нейтрон, ^{235}U переходит в ^{236}U , который делится на две части, выделяя энергию и испуская несколько нейтронов. Делящийся нейтронами любых энергий, способный к самопроизвольному

Z	Эле- мент	Изотопы			
92	U	^{235}U 7,04·10 ⁸ лет			
91	Pa	α ↓ ^{231}Pa 3,28·10 ⁴ лет			
90	Th	^{231}Th 1,068 дня	↓ β	^{227}Th 72 дня	
89	Ac		^{227}Ac 22 лет	↓	
88	Ra		↓ ^{223}Ra	↓ 11,2 дня	
87	Fr		^{223}Fr 21 м	↓	
86	Rn		↓ ^{219}Ra	↓ 3,92 с	
85	At		^{219}At 0,9 м	↓ ^{215}At 10 ⁻⁸ с	
84	Po		↓ ^{215}Po 1,83·10 ⁻³ с	↓ ^{211}Po 5·10 ⁻³ с	
83	Bi		^{215}Bi 7,4 м	↓ ^{211}Bi 2,14 м	↓ ^{207}Pb
82	Pb			^{211}Pb 36,1 м	↓ ^{207}Pb
81	Tl			^{207}Tl 4,77 м	

Z	Эле- мент	Изотопы			
98	Cf	β ↓ ^{251}Cf 898 лет	^{247}Cf 3,11 ч		
97	Bk	^{251}Bk 55,6 м	α ↓ ^{247}Bk 1380 лет	↓ ЭЗ	
96	Cm	^{247}Cm 1,56·10 ⁵ л	↓ ^{243}Cm 29,1 лет	↓ ЭЗ	
95	Am	↓ ^{243}Am 7370 лет	↓ ^{239}Pu 2,411·10 ⁴ лет	↓ 0,24%	
94	Pu	^{243}Pu 4,956 ч	↓ ^{239}Pu 2,411·10 ⁴ лет	↓ ^{235}Pu 25,3 м	
93	Np	^{239}Np 2,356 дня	↓ ^{235}Np 396,1 дня	↓ 0,003%	
92	U	^{239}U 23,45 м	↓ ^{235}U 7,04·10 ⁸ лет	↓ 0,0014%	↓ ^{231}U 4,2 дня

Ряд
 ^{235}U

Рис. 2.15. Радиоактивное семейство 4n + 3 (включая природный ряд ^{235}U)

Z	Элемент	Изотопы			
98	Cf		^{250}Cf 13,08 лет	^{250}Cf 13,08 лет	^{246}Cf 35,7 ч
97	Bk		^{250}Bk 3,212 ч	α \downarrow 1,80 дня	^{246}Bk 5·10 ⁻⁴ % α \downarrow
96	Cm	^{250}Cm 8300 лет	β 9% \downarrow ^{246}Cm 4760 лет	0,2% \downarrow ^{242}Cm 162,8 дня	^{242}Cm 82,7% \downarrow
95	Am	\downarrow ^{246}Am 39 м	\downarrow ^{242}Am 141 лет	\downarrow ^{238}Pu 3,75·10 ⁵ лет	^{238}Pu 87,7 лет \downarrow
94	Pu	^{246}Pu 10,84 дня	\downarrow ^{242}Pu 3,75·10 ⁵ лет	\downarrow ^{238}Np 2,117 дня	^{238}Np 2,117 дня \downarrow
93	Np		\downarrow ^{238}Np 2,117 дня	\downarrow ^{234}U 2,455·10 ⁵ лет	^{234}U 2,455·10 ⁵ лет \downarrow
92	U		^{238}U 4,468·10 ⁹ лет	\downarrow ^{234}Th 24,1 дня	^{234}Th 24,1 дня \downarrow

Z	Элемент	Изотопы			
92	U	^{238}U 4,47·10 ⁹ лет	β \downarrow ^{234}Pa 6,7 ч	^{234}U 2,46·10 ⁵ лет	^{234}U 2,46·10 ⁵ лет
91	Pa	α \downarrow	β \downarrow ^{230}Th 7,54·10 ⁴ лет	α \downarrow	α \downarrow
90	Th	^{234}Th 24,1 дня	β \downarrow ^{230}Th 7,54·10 ⁴ лет	α \downarrow	α \downarrow
89	Ac		β \downarrow ^{230}Th 7,54·10 ⁴ лет	α \downarrow	α \downarrow
88	Ra		β \downarrow ^{230}Th 7,54·10 ⁴ лет	α \downarrow	α \downarrow
87	Fr		β \downarrow ^{230}Th 7,54·10 ⁴ лет	α \downarrow	α \downarrow
86	Rn		β \downarrow ^{230}Th 7,54·10 ⁴ лет	α \downarrow	α \downarrow
85	At		β \downarrow ^{230}Th 7,54·10 ⁴ лет	α \downarrow	α \downarrow
84	Po		β \downarrow ^{230}Th 7,54·10 ⁴ лет	α \downarrow	α \downarrow
83	Bi		β \downarrow ^{230}Th 7,54·10 ⁴ лет	α \downarrow	α \downarrow
82	Pb		β \downarrow ^{230}Th 7,54·10 ⁴ лет	α \downarrow	α \downarrow
81	Tl		β \downarrow ^{230}Th 7,54·10 ⁴ лет	α \downarrow	α \downarrow

Рис. 2.16. Радиоактивное семейство $4n + 3$ (включая природный ряд ^{238}U)

делению изотоп ^{235}U входит в состав природного урана (0,72%), α -излучатель (энергии 4,397 (57%) и 4,367 (18%) МэВ), $T_{1/2} = 7,038 \cdot 10^8$ л, материнские нуклиды ^{235}Pa ($T_{1/2} = 24,44$ м), ^{235}Np ($T_{1/2} = 396,1$ дня) и ^{239}Pu ($T_{1/2} = 2,411 \cdot 10^4$ л), дочерний — ^{231}Th ($T_{1/2} = 25,52$ ч). Интенсивность спонтанного деления ^{235}U 0,16 делений/(с·кг). При делении одного ядра ^{235}U выделяется 200 МэВ энергии = $3,2 \cdot 10^{-11}$ Дж, т.е. 18 ТДж/моль = 77 ТДж/кг. Поперечное сечение деления тепловыми нейтронами составляет 545 барн, а быстрыми нейтронами — 1,22 барн, выход нейтронов: на один акт деления — 2,5, а на один поглощенный нейтрон — 2,08.

Поперечное сечение захвата медленных нейтронов с образованием изотопа ^{236}U (100 барн), так что общее поперечное сечение поглощения медленных нейтронов составляет 645 барн.

Уран-235 образуется в результате следующих распадов:

- β^- -распад нуклида ^{235}Pa ($T_{1/2} = 24,44$ м):



- К-захват, осуществляемый нуклидом ^{235}Np ($T_{1/2} = 396,1$ дня):

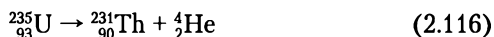


- α -распад нуклида ^{239}Pu ($T_{1/2} = 2,411 \cdot 10^4$ л):



Распад ^{235}U происходит по следующим направлениям:

- α -распад в ^{231}Th (вероятность 100%, энергия распада 4,678 МэВ):



- спонтанное деление (вероятность $7 \cdot 10^{-9}\%$);
- кластерный распад с образованием нуклидов ^{20}Ne , ^{25}Ne и ^{28}Mg (вероятности соответственно составляют $8 \cdot 10^{-10}\%$, $8 \cdot 10^{-10}\%$, $8 \cdot 10^{-10}\%$):



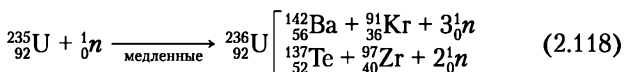
Известен единственный изомер ^{235m}U (энергия возбуждения 76,5 эВ, $T_{1/2} = 26$ м).

Удельная активность ^{235}U всего 2,1 мкКи/г; загрязнение его 0,8% ^{234}U поднимают ее до 51 мкКи/г. Критическая масса

оружейного урана (93,5% ^{235}U) в водных растворах составляет менее 1 кг, для открытого шара — около 50 кг, для шара с отражателем — 15–23 кг.

Деление ^{235}U используется в атомном оружии, для производства энергии и для синтеза важных актинидов.

Уран-236 встречается на Земле в следовых количествах (на Луне его больше), α -излучатель ($E_\alpha = 4,522$ (26,1%) и 4,571 МэВ (73,8%)), слабое γ -излучение, $T_{1/2} = 2,3415 \cdot 10^7$ л, распадается на ^{232}Th (на основное и 49 кэВ состояние). Способен на спонтанное деление (вероятность $9,3 \cdot 10^{-8}\%$). Уран-236 образуется при бомбардировке нейтронами ^{235}U , затем делится на изотоп бария и изотоп криптона с выделением двух нейтронов, γ -лучей и высвобождением энергии:



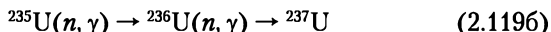
Сечение реакции $^{235}\text{U}(n, \gamma)^{236}\text{U}$ 98,3 барн.

В атомном реакторе ^{235}U поглощает тепловой нейтрон, после чего он с вероятностью 82% делится, а с вероятностью 18% испускает γ -квант и превращается в ^{236}U (на 100 разделившихся ядер ^{235}U приходится 22 образовавшихся ядер ^{236}U).

Образующийся в энергетическом реакторе ^{236}U — нейтронный яд, его присутствие в ядерном топливе приходится компенсировать более высоким уровнем обогащения ^{235}U .

^{236}U используется как трассер смешения океанических вод.

Уран-237, $T_{1/2} = 6,75$ дня, β - и γ -излучатель, может быть получен по ядерным реакциям:



Распадается по реакции:



Энергия распада 0,519 МэВ.

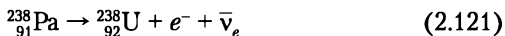
Детектирование ^{237}U проводят по линиям с $E_\gamma = 0,06$ МэВ (36%); 0,114 МэВ (0,06%); 0,165 МэВ (2,0%); 0,208 МэВ (23%).

^{237}U применяется в методе радиоактивных индикаторов в химических и физических исследованиях. Измерение концентрации ^{237}U (^{240}Am) в осадках, выпадающих после испытания атомного оружия, дает информацию о типе заряда и использованной аппаратуре.

Уран-238 (уран I) — относится к семейству $4n + 2$ (см. рис. 2.16), делится нейтронами высоких энергий ($> 1,1$ МэВ), способен к самопроизвольному делению, составляет основу природного урана (99,27%), α -излучатель, $T_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$ л, непосредственно распадается на ^{234}Th , образует ряд генетически связанных радионуклидов и через 18 продуктов превращается в ^{206}Pb . Период полураспада ^{238}U по спонтанному делению составляет порядка 10^{16} лет, так что вероятность деления по отношению к основному процессу — испусканию α -частицы — составляет всего 10^{-7} . Один килограмм урана дает 10 спонтанных делений в секунду, а энергия испускаемых за это же время α -частиц составляет $2 \cdot 10^7$ МэВ. Материнские нуклиды: ^{242}Pu ($T_{1/2} = 3,75 \cdot 10^5$ л), ^{238}Pa ($T_{1/2} = 2,27$ м), дочерний ^{234}Th ($T_{1/2} = 24,10$ дня).

Уран-238 образуется в результате следующих распадов:

- β^- -распад нуклида ^{238}Pa ($T_{1/2} = 2,27$ м):



- α -распад нуклида ^{242}Pu ($T_{1/2} = 3,75 \cdot 10^5$ л):



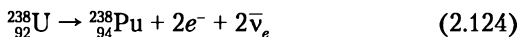
Распад ^{238}U происходит по следующим направлениям:

- α -распад в ^{234}Th (вероятность 100%, энергия распада 4,269 МэВ):



где энергия испускаемых α -частиц 4,151 МэВ (в 21% случаев) и 4,198 МэВ (в 79% случаев);

- спонтанное деление (вероятность $5,45 \cdot 10^{-5}\%$);
- двойной β^- -распад в ^{238}Pu (вероятность $2,2 \cdot 10^{-10}\%$, энергия распада 1,144 МэВ):



Известен единственный изомер ^{238m}U (энергия возбуждения 2,558 МэВ, $T_{1/2} = 280$ нс). Распад изомерного состояния осуществляется путем изомерного перехода в основное состояние, спонтанного деления (вероятность 2,6%), α -распада (вероятность менее 0,5%).

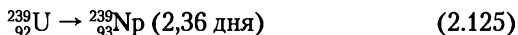
Хотя ^{238}U не может быть использован как топливо в тепловых реакторах, он занимает важное место в ядерной промышленности, в первую очередь как топливо быстрых реакторов. ^{238}U пригоден для изготовления из него оболочек заряда/рефлек-

тора в атомной и водородной бомбах. Тот факт, что он делится быстрыми нейтронами, увеличивает энерговыход заряда. Чистый ^{238}U имеет удельную радиоактивность 0,333 мкКи/г. ^{238}U применяется при производстве оружейного ^{239}Pu . Плутоний образуется в ходе нескольких реакций, начинающихся после захвата атомом ^{238}U нейтрона ($\sigma = 2,4$ барн).

Уран-239 — техногенный изотоп, $T_{1/2} = 23,45$ мин, β -излучатель.

Образуется в атомном реакторе по реакции: $^{238}\text{U}(n, \gamma)^{239}\text{U}$, а также при взрыве атомной бомбы (последовательные процессы: $^{237}\text{U}(n, 2n) \rightarrow ^{238}\text{U}$ ($4,4 \cdot 10^9$ л) (n, γ) $\rightarrow ^{239}\text{U}$ (23 м).

Схема распада:



Уран, получаемый из переработанного уранового топлива, помимо ^{238}U содержит довольно большие количества ^{236}U и все изотопы от ^{232}U до ^{238}U , за исключением ^{237}U .

Ядерные свойства некоторых изотопов урана допускают возможность снятия γ -резонансных (мёссбауэровских) спектров. При этом изотопы ^{234}U , ^{236}U и ^{238}U используют в качестве поглотителей, а их материнские нуклиды ^{238}Pu , ^{240}Pu и ^{242}Pu — в качестве источников.

Ядерная промышленность выпускает различные виды урана, отличающиеся изотопным составом.

Природный уран. Продукция из природного урана выпускается в виде порошка металлического урана, оксида или тетрафторида урана. Природный уран состоит (табл. 2.4) из смеси трех изотопов: ^{238}U , ^{235}U (0,7%) и ^{234}U (0,0055%). Последний изотоп является не первичным, а радиогенным, он входит в состав радиоактивного ряда ^{238}U . Радиоактивность природного урана обусловлена в основном изотопами ^{238}U и его дочерним нуклидом ^{234}U . Удельная радиоактивность природного урана 0,67 мкКи/г разделяется практически пополам между ^{234}U и ^{238}U ; ^{235}U вносит малый вклад (удельная активность изотопа ^{235}U в природном уране в 21 раз меньше активности ^{238}U). Природный уран достаточно радиоактивен для засвечивания фотопластики за время 1 ч.

Слабообогащенный (низкообогащенный, НОУ, реакторный) уран. U_3O_8 природного изотопного состава поступает на заводы по обогащению урана изотопом ^{235}U . Субликатный завод выпускает два вида урана: уран, обогащенный по изотопу ^{235}U , и обедненный уран. Уран, обогащенный по изотопу ^{235}U до 2—5% (обычно в виде оксида), поступает на произ-

Изотопный состав природного урана

Изотопы урана	Содержание в природном уране, %	$T_{1/2}$, лет
^{238}U	99,2742	$4,46 \cdot 10^9$
^{235}U	0,7202	$7,04 \cdot 10^8$
^{234}U	0,0055	$2,44 \cdot 10^5$

водство топлива для энергетических реакторов на тепловых нейтронах.

Рециклированный уран. Отработавшее ядерное топливо поступает на радиохимический завод, где его очищают от продуктов деления и минорных актинидов, дообогащают по ^{235}U и вновь отправляют как свежее топливо в реактор. Уран, получаемый из переработанного уранового топлива, помимо ^{238}U содержит довольно большие количества ^{236}U и все изотопы от ^{232}U до ^{238}U , за исключением ^{237}U . Выделенный из ОЯТ уран содержит изотоп ^{236}U (0,5%), который при его использовании в свежем топливе стимулирует наработку изотопа ^{238}Pu . Это приводит к ухудшению качества плутония, что затрудняет его использование в энергетике (что плохо) и в атомном оружии (что хорошо в контексте нераспространения ядерного оружия). При многократном циклировании топлива оно сильно обогащается по изотопу ^{234}U , что крайне нежелательно, так как свежее топливо, поступающее в реактор, становится γ -излучателем, что серьезно осложняет работу с ним. Рециклированное топливо также содержит ^{99}Tc (в топливе, приготовленном из природного урана, технеция нет вовсе).

Уран, годный к оружейному использованию, — уран, обогащенный по ^{235}U от 20% и выше (до 90%). Такой уран используется как топливо судовых реакторов, исследовательских и быстрых энергетических реакторов. Компактные медицинские и энергетические реакторы малой мощности также работают на топливе среднего обогащения. Считается, что из такого топлива невозможно изготовить атомную бомбу современной конструкции, но его можно использовать для наработки оружейного плутония. Поэтому в мире его распространение ограничивается, что крайне отрицательно сказывается на внедрении в энергетику реакторов малой мощности.

Оружейный уран — уран, обогащенный по ^{235}U до 90% и выше, т.е. это высокообогащенный уран (ВОУ), использо-

вался для изготовления атомных бомб. К концу XX в. производство оружейного урана в основных ядерных странах было прекращено, но в мире его запасы еще велики. По договору США — Россия большое количество оружейного урана было переработано в реакторный (программа ВОУ — НОУ). В некоторых странах оружейный уран продолжает нарабатываться. В ВОУ концентрация изотопа ^{234}U довольно высока, поскольку при разделении изотопов уран предпочтительно обогащается легкими изотопами.

Обедненный уран. После извлечения ^{235}U из природного урана оставшийся материал носит название «обедненный уран», так как он обеднен изотопами ^{235}U и ^{234}U . Уменьшенное содержание ^{234}U (порядка 0,001%) снижает радиоактивность почти вдвое по сравнению с природным ураном, при этом уменьшение содержания ^{235}U слабо сказывается на радиоактивности обедненного урана. В мире практически весь обедненный уран хранится в виде UF_6 . Из-за того, что основное использование урана — производство энергии на атомных реакторах тепловыми нейтронами, обедненный уран — бесполезный продукт с низкой экономической ценностью.

Обедненный уран применяется в качестве радиационной защиты и как балластная масса в аэрокосмической технике. Обедненный уран используется при бурении нефтяных скважин в виде ударных штанг, его вес погружает инструмент в скважины, наполненные буровым раствором. Этот материал применяется в высокоскоростных роторах гироскопов, больших маховиках, как балласт в космических спускаемых аппаратах и гоночных яхтах. Самое известное применение обедненного урана — в качестве сердечников для бронебойных снарядов. При сплаве с Al или Ti и специальной термической обработке уран становится тверже и прочнее стали. В сочетании с большой плотностью это делает закаленный уран чрезвычайно эффективным для пробивания брони. Процесс разрушения брони сопровождается измельчением в пыль основной части урана, проникновением пыли внутрь защищенного объекта и воспламенением его там. Обедненный уран используется в танковой броне. Некоторое количество обедненного урана идет на возведение защитных барьеров хранилищ радиоактивных отходов. Предполагается, что после внедрения в энергетику быстрых реакторов обедненный уран найдет применение как топливо.

Уран — характерный элемент для гранитного слоя и осадочной оболочки земной коры. Среднее содержание урана

в земной коре (кларк) $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, в кислых изверженных породах $3,5 \cdot 10^{-4}\%$, в глинах и сланцах $3,2 \cdot 10^{-4}\%$, в основных породах $5 \cdot 10^{-5}\%$, в ультраосновных породах мантии $3 \cdot 10^{-7}\%$. Общее количество урана $1,3 \cdot 10^{14}$ т, т.е. урана на Земле больше, чем серебра, висмута или ртути. По мере продвижения к центру Земли концентрация урана падает. В морской воде концентрация урана менее 10^{-9} г/л, всего в морской воде содержится от $1 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^{10}$ т урана.

В свободном виде уран в земле не встречается. Известно порядка двухсот минералов урана, промышленное значение имеют 12 из них. В ходе геологической истории содержание урана в земной коре уменьшилось за счет радиоактивного распада; с этим процессом связано накопление в земной коре атомов Рb и He. Радиоактивный распад урана играет важную роль в энергетике земной коры, являясь источником глубинного тепла.

Минералы урана делят на первичные, образовавшиеся при формировании земной коры, и вторичные, образовавшиеся на более поздних стадиях ее развития под действием тех или иных природных факторов. Урановые минералы образуются на всех стадиях эндогенного минералообразования. Минералы подразделяются на соединения U(IV) и U(VI). Минералы группы оксидов представлены уранинитом (рис. 2.17), браннеритом и давидитом. Уранинит UO_2 и настуран U_3O_8 — одна минеральная фаза переменного состава UO_x , где x изменяется от 2 до 2,6. Обманкой этот минерал называют за переменчивость цвета: темно-серый, черный, зеленовато-черный, а смолкой — за то, что его зерна похожи на капли застывшей смолы. Часто урану в минералах сопутствуют другие элементы — титан, тантал, РЗЭ. Поэтому естественно стремление к комплексной переработке урансодержащих руд. Основные физические свойства урана: атомная масса 238,0289 а.е.м. (г/моль); радиус атома 0,138 нм; энергия ионизации (первый электрон 7,11 эВ); электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^3 6d^1 7s^2$;



Рис. 2.17. Кристаллы уранинита

степени окисления 6, 5, 4, 3 (в растворе основная степень окисления 6+); $T_{\text{пл}} = 1132,2^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{кип}} = 4131^{\circ}\text{C}$; плотность 19,05; удельная теплоемкость 0,115 Дж/(К·моль); прочность на разрыв 450 МПа, теплота плавления 12,6 кДж/моль, теплота испарения 417 кДж/моль, удельная теплоемкость 0,115 Дж/(К·моль); молярный объем 12,5 см³/моль; характеристическая температура Дебая $\Theta_{\text{д}} = 200$ К; температура перехода в сверхпроводящее состояние 0,68 К.

Уран — тяжелый, серебристо-белый глянцеватый металл. Он немного мягче стали, ковкий, гибкий, обладает небольшими парамагнитными свойствами, в порошкообразном состоянии пирофорен. Уран имеет три аллотропные формы: альфа (ромбическая, α -U, параметры решетки $a = 285$, $b = 587$, $c = 496$ пм, стабильна до $667,7^{\circ}$), бета (тетрагональная, β -U, стабильна от $667,7$ до $774,8^{\circ}$), гамма (с кубической объемноцентрированной решеткой, γ -U, существующей от $774,8^{\circ}$ до точки плавления), в которых уран наиболее податлив и удобен для обработки.

При комнатной температуре устойчива ромбическая α -фаза, призматическая структура состоит из волнистых атомных слоев, параллельных плоскости abc , в чрезвычайно асимметричной призматической решетке. В пределах слоев атомы тесно связаны, в то время, как прочность связей между атомами смежных слоев намного слабее (рис. 2.18). Такая анизотропная структура затрудняет сплав урана с другими металлами. Только молибден и ниобий могут создавать с ураном твердофазные сплавы.

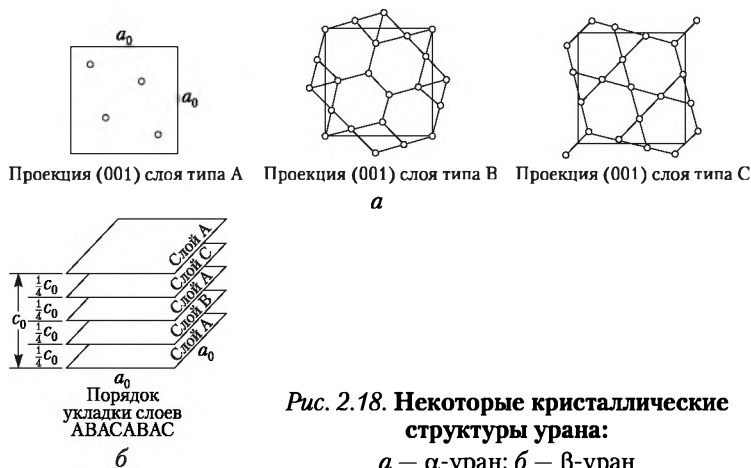


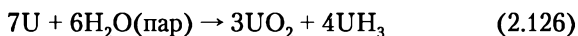
Рис. 2.18. Некоторые кристаллические структуры урана:

а — α -уран; б — β -уран

Все же металлический уран может вступать во взаимодействия со многими сплавами, образуя интерметаллические соединения. В интервале 668—775°С существует β-уран. Тетрагонального типа решетка имеет слоистую структуру со слоями, параллельными плоскости *ab* в позициях 1/4с, 1/2с и 3/4с элементарной ячейки. При $T > 775^{\circ}\text{C}$ образуется γ-уран с объемно центрированной кубической решеткой. Добавление молибдена позволяет иметь γ-фазу при комнатной температуре. γ-Уран намного мягче и более ковкий, чем хрупкие α- и β-фазы. При сильном встряхивании металлические частицы урана начинают светиться. Существенное влияние на физико-механические свойства урана оказывает облучение нейтронами, вызывающее увеличение размеров, изменение формы, а также ухудшение механических свойств (ползучесть, охрупчивание) урановых блоков в процессе работы ядерного реактора. Увеличение объема обусловлено накоплением в уране при делении примесей элементов с меньшей плотностью (перевод 1% урана в продукты деления увеличивает объем на 3,4%).

Металлический уран получают восстановлением их фторидов щелочными или щелочноземельными металлами или электролизом расплавов их солей. Он может быть получен металлотермическим восстановлением из карбидов вольфрамом или танталом.

Быстро окисляясь на воздухе, металлический уран покрывается радужной пленкой оксида. Мелкий порошок урана самовоспламеняется на воздухе, он загорается при температуре 170°С, образуя U_3O_8 . При 1000°С уран соединяется с азотом, образуя желтый нитрид урана. Вода способна разъедать металл: медленно при низкой температуре и быстро при высокой. Уран бурно реагирует с кипящей водой и водяным паром с выделением водорода, который с ураном образует гидрид:



Эта реакция проходит более энергично, чем горение урана в кислороде. Такая химическая активность урана заставляет защищать уран в ядерных реакторах от контакта с водой.

По химическим свойствам уран близок к вольфраму, лишь по некоторым характеристикам его можно отнести к актинидам. Уран отличается высокой химической активностью и реагирует со всеми элементами, за исключением благородных газов. В ряду напряжения он стоит вблизи алюминия и бериллия.

Уран образует соединения с валентностью 2, 3, 4, 5 и 6. Наиболее устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах соединения четырех- и шестивалентного урана. Соединения U(VI) включают в себя триоксид уранила UO_3 и уранилхлорид урана UO_2Cl_2 . Тетрахлорид урана UCl_4 и диоксид урана UO_2 — примеры U(IV). Вещества, содержащие U(IV), обычно нестабильны и обращаются в соединения U(VI) при длительном пребывании на воздухе. Уран растворяется в соляной, азотной и других кислотах, образуя соли U(IV), но не взаимодействует со щелочами. Уран вытесняет водород из неорганических кислот и солевых растворов таких металлов, как Hg, Ag, Cu, Sn, Pt и Au. Ураниловые соли распадаются в присутствии яркого света или органики.

В системе уран-кислород установлены шесть оксидов: UO , UO_2 , U_4O_9 , U_3O_8 , UO_3 . Для них характерна широкая область гомогенности. UO_2 — основной оксид, тогда как UO_3 — амфотерен. UO_3 взаимодействует с водой с образованием ряда гидратов, из них важнейшие — диурановая кислота $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и урановая кислота H_2UO_4 . Со щелочами UO_3 образует соли этих кислот — уранаты. При растворении UO_3 в кислотах образуются соли двухзарядного катиона уранила UO_2^{2+} .

Диоксид урана UO_2 стехиометрического состава имеет коричневый цвет. При увеличении содержания кислорода в оксиде цвет изменяется от темно-коричневого до черного. Наилучший способ определения чистоты продукта — рентгенографический. Кристаллическая структура (рис. 2.19) типа CaF_2 ($a = 0,547$ нм; плотность 10,96 — самая большая плотность среди оксидов урана). $T_{\text{пл}} = 2875^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 3450^\circ\text{C}$, $\Delta H_{298}^0 = -1084,5$ кДж/моль. Диоксид урана является полупроводником с дырочной проводимостью, сильный парамагнетик. Нерастворим в воде.

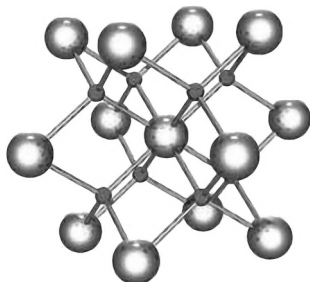
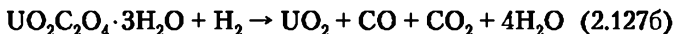
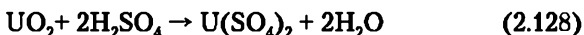


Рис. 2.19. Кристаллическая структура UO_2
(уран — маленькие шарики)

Диксид урана(IV) можно получить по реакциям:

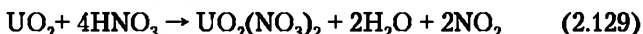


Диоксид урана проявляет только основные свойства, ему соответствует основной гидроксид $\text{U}(\text{OH})_4$, который далее превращается в гидроксид $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Диоксид урана медленно растворяется в сильных кислотах-неокислителях в отсутствие кислорода воздуха с образованием ионов U^{4+} :



Он растворим в концентрированных кислотах, причем скорость растворения можно значительно увеличить добавлением фтор-иона.

При растворении в азотной кислоте происходит образование уранил-иона UO_2^{2+} :



Триурана октаоксид U_3O_8 — порошок, окраска которого меняется от черной до темно-зеленой; при сильном измельчении — оливково-зеленого цвета. Крупные кристаллы черного цвета оставляют на фарфоре зеленые штрихи. Известны три кристаллические модификации U_3O_8 : α - U_3O_8 — кристаллическая структура ромбическая ($a = 0,671$ нм; $b = 1,197$ нм; $c = 0,83$ нм; $d = 0,839$ нм, рис. 2.20); β - U_3O_8 — кристаллическая структура ромбическая ($a = 0,705$ нм; $b = 1,172$ нм; $c = 0,829$ нм). Начало разложения 1000° с переходом в UO_2 .

U_3O_8 можно получить по реакции:

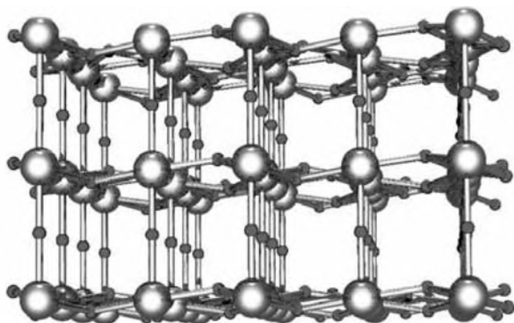


Рис. 2.20. Кристаллическая структура U_3O_8

Прокаливанием UO_2 , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ и других соединений при 750°C на воздухе или в атмосфере кислорода ($p = 150\text{--}750$ мм рт. ст.) получают стехиометрически чистый U_3O_8 .

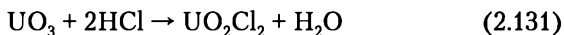
U_3O_8 растворим только в концентрированных сильных кислотах. В соляной и серной кислотах образуется смесь в степенях окисления +4 и +6, а в азотной кислоте — нитрат уранила. Разбавленная серная и соляная кислоты очень слабо реагируют с U_3O_8 даже при нагревании, добавка к этим растворам окислителей (азотной кислоты, пиролюзита) резко увеличивает скорость растворения. Азотная кислота вскрывает U_3O_8 с образованием уранилнитрата.

Триоксид урана UO_3 — кристаллическое или аморфное вещество ярко-желтого цвета с плотностью 6,8; реагирует с водой.

Получается при прокаливании полиуранатов аммония, пероксида урана, оксалата уранила при $300\text{--}500^\circ\text{C}$ и шестиводного уранилнитрата. При этом образуется оранжевый порошок аморфной структуры. Кристаллическая форма UO_3 может быть получена окислением U_3O_8 урана при температуре около 550°C в токе кислорода. Существуют шесть кристаллических модификаций UO_3 (α , β , γ , δ , ϵ , η). Он гигроскопичен и во влажном воздухе превращается в гидроксид уранила. Его нагрев до 600°C позволяет получить U_3O_8 .

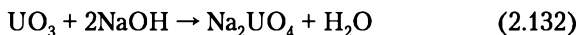
Для UO_3 характерны реакции восстановления. Водород, аммиак, углерод, щелочные и щелочноземельные металлы восстанавливают UO_3 до UO_2 . При пропускании смеси газов HF и NH_3 образуется UF_4 .

В высшей валентности уран проявляет амфотерные свойства. При действии кислот на триоксид урана или на его гидраты образуются соли уранила (UO_2^{2+}), окрашенные в желто-зеленый цвет:



Большинство солей уранила хорошо растворимы в воде.

Со щелочами при сплавлении триоксид урана образует соли урановой кислоты — уранаты M_2UO_4 :



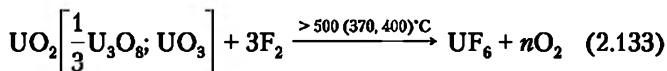
Со щелочными растворами триоксид урана образует соли полиурановых кислот — полиуранаты $x\text{M}_2\text{O}_y\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Соли урановой кислоты практически нерастворимы в воде.

Кислотные свойства U(VI) выражены более слабо, чем оснóвные.

С фтором уран реагирует при комнатной температуре. Стабильность высших галогенидов падает от фторидов к йодидам. Получено шесть фторидов урана, из которых UF_3 , U_4F_{17} , U_2F_9 и UF_4 нелетучи, а UF_6 летуч. Важнейшими из фторидов являются UF_4 и UF_6 .

Фторирование оксида урана протекает по реакции:



Реакция в кипящем слое осуществляется по уравнению:



или



Для лабораторных целей удобно фторирование фторидом кобальта(III):



Возможно использование фторирующих агентов: BrF_3 , CCl_3F (фреон-11) или CCl_2F_2 (фреон-12):



Фторид урана(IV) UF_4 («зеленая соль») — порошок от голубовато-зеленоватого до изумрудного цвета. $T_{\text{пл}} = 1036^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип}} \approx 1730^\circ\text{C}$. $\Delta H_{298}^0 = -1856$ кДж/моль. Кристаллическая структура (рис. 2.21) моноклинная ($a = 1,273$ нм; $b = 1,075$ нм; $c = 0,843$ нм; $d = 6,7$ нм; $\beta = 126^\circ 20'$); плотность 6,72.

В химическом отношении UF_4 является устойчивым, довольно неактивным, нелетучим соединением. Растворимость в воде очень мала. Лучший растворитель для UF_4 — дымящая

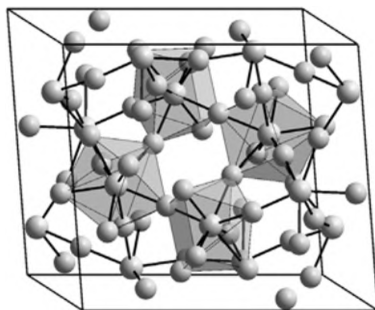
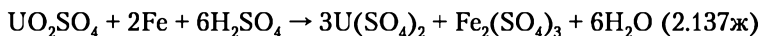
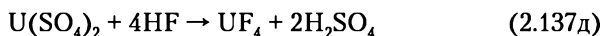
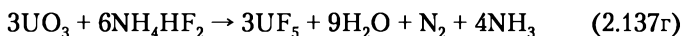
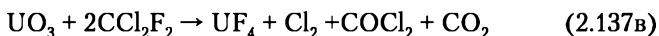
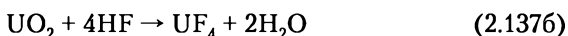


Рис. 2.21. Кристаллическая структура UF_4

хлорная кислота HClO_4 . В кислотах-окислителях растворяется с образованием соли уранила; быстро растворяется в горячем растворе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ или AlCl_3 , а также в растворе борной кислоты, подкисленной H_2SO_4 , HClO_4 или HCl . Комплексообразователи, связывающие фторид-ионы, например Fe^{3+} , Al^{3+} или борная кислота, также способствуют растворению UF_4 . С фторидами других металлов образует ряд малорастворимых двойных солей (MeUF_6 , Me_2UF_6 , Me_3UF_7 и др.). Промышленное значение имеет NH_4UF_5 — аммоний уран пентафторид. Кристаллогидрат $2\text{UF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в результате высушивания на воздухе при 100°C переходит в моногидрат $\text{UF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

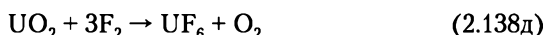
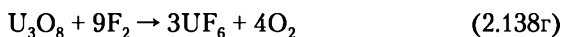
UF_4 — промежуточный продукт при получении как UF_6 , так и металлического урана. Его можно синтезировать по реакциям:



или путем электролитического восстановления фторида уранила.

Гексафторид урана UF_6 — при комнатной температуре кристаллы цвета слоновой кости с высоким коэффициентом преломления. Плотность 5,09, плотность жидкого UF_6 — 3,63. Летучее соединение: $T_{\text{возг}} = 56,5^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл}} = 64,5^\circ\text{C}$ (под давлением). Давление насыщенных паров этого соединения достигает атмосферы при 560°C . Энтальпия образования $\Delta H_{298}^0 = -2116$ кДж/моль. Кристаллическая структура ромбическая ($a = 0,999$ нм; $b = 0,8962$ нм; $c = 0,5207$ нм); $d = 5,06$ нм (25°C).

Получается при действии фтора на U и его соединения:



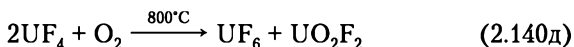
UF₆ может быть получен при действии кислорода на UF₄ при 600–900°C:



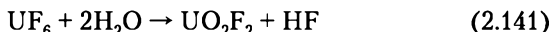
Помимо газофазных реакций существуют и жидкофазные реакции получения гексафторида урана с помощью галогенфторидов, например:



Существует способ получения UF₆ без использования фтора — окислением UF₄:



UF₆ не реагирует с сухим воздухом, кислородом, азотом и CO₂, но при контакте с водой, даже с ее следами, подвергается гидролизу:



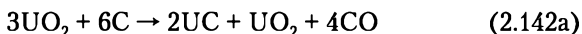
Взаимодействует он с большинством металлов, образуя их фториды, что осложняет способы его хранения. В качестве материалов сосудов для работы с UF₆ пригодны: при нагревании Ni, монель и Pt, на холоде — тефлон, абсолютно сухие кварц и стекло, медь и алюминий. При температурах 25–100°C образует комплексные соединения с фторидами щелочных металлов и серебра типа 3NaF·UF₆, 3KF·2UF₆. Хорошо растворяется в различных органических жидкостях, в неорганических кислотах и во всех галогенфторидах, инертен к сухим O₂, N₂, CO₂, Cl₂, Br₂. С углеводородами и другими органическими веществами энергично реагирует, поэтому закрытые сосуды с UF₆ могут взрываться. Нужно избегать попадания UF₆ на кожу, так как образующийся при этом вследствие гидролиза HF вызывает тяжелые ожоги, которые отягчаются дополнительным воздействием урана. Надо особенно остерегаться вдыхания паров UF₆. Работу следует проводить в закрытых системах, держать в готовности маски с фильтрами, защищающими от газообразных кислот.

Гидриды урана UH₂ и UH₃ занимают промежуточное положение между солеподобными гидридами и гидридами типа твердых растворов водорода в металле.

При взаимодействии урана с азотом образуются нитриды. В системе U—N известны четыре фазы: UN (нитрид урана), α -U₂N₃ (сесквинитрид), β -U₂N₃ и UN_{1,90}. Достичь состава UN₂ (динитрид) не удастся. Синтез моонитрида урана UN обычно осуществляют непосредственно из элементов. Нитриды урана — порошкообразные вещества, окраска которых меняется от темно-серой до серой; в компактном состоянии — серого цвета, похожи на металл. UN обладает кубической графическцентрированной кристаллической структурой типа NaCl ($a = 0,48892$ нм); плотность 14,324, $T_{пл} = 2855^\circ\text{C}$, устойчив в вакууме до 1700°C . Его получают взаимодействием U или гидрида U с N₂ или NH₃, разложением высших нитридов U при 1300°C или их восстановлением металлическим ураном. U₂N₃ известен в двух полиморфных модификациях: кубической α и гексагональной β ($a = 0,3688$ нм, $b = 0,5839$ нм), выделяет N₂ в вакууме выше 800°C . Его получают восстановлением UN₂ водородом. Динитрид UN₂ синтезируют реакцией U с N₂ при высоком давлении N₂. Нитриды урана легко растворимы в кислотах и в растворах щелочей, но разлагаются расплавленными щелочами.

Нитрид урана получают двустадийным карботермическим восстановлением оксида урана:

- нагрев в аргоне при $T > 1450^\circ\text{C}$ в течение 10–20 ч:

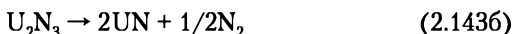
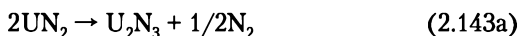


- нагрев в атмосфере азота:



Получить нитрид урана состава, близкого к динитриду UN₂, можно воздействием аммиака на UF₄ при высокой температуре и давлении.

Динитрид урана при нагреве разлагается:



Нитрид урана, обогащенный по ²³⁵U, обладает более высокой плотностью деления, теплопроводностью и температурой плавления, чем оксиды урана — традиционное топливо современных энергетических реакторов. Он также обладает хорошей механической стабильностью, превышающей традиционное топливо. Поэтому это соединение рассматривается как перспективная основа для ядерное горючего реакторов на быстрых нейтронах (поколение IV ядерных реакторов).

UN весьма полезно обогатить по ^{15}N , так как ^{14}N склонен захватывать нейтроны, генерируя по реакции (n, p) радиоактивный изотоп ^{14}C , что нежелательно.

В системе U—C (карбиды урана) существуют UC_2 (ζ -фаза), UC_2 (δ_2 -фаза), U_2C_3 (ϵ -фаза), UC (δ_2 -фаза) — карбиды урана. Дикарбид урана UC_2 может быть получен по реакциям:



Трикарбид диурана получают по реакциям:



а монокарбид урана UC — по реакции:



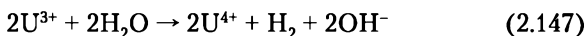
UC_2 (ζ -фаза) — светло-серое с металлическим блеском кристаллическое вещество. Состав UC_2 в препаратах, как правило, не достигается; полученные обычными способами продукты имеют состав от $\text{UC}_{1,85}$ до $\text{UC}_{1,9}$. Реагирует с горячей водой с образованием H_2 , CH_4 , парафиновых углеводородов с большим числом C-атомов и следов C_2H_2 , CO , CO_2 . Кристаллическая структура тетрагональная ($a = 0,3527$ нм; $c = 0,6002$ нм). Область существования: от комнатной температуры до 1800° ; выше 1800° превращается в кубическую модификацию δ_2 ($a = 0,5488$ нм). $T_{\text{пл}} = 2375^\circ\text{C}$; $\Delta H_{298}^0 = -88,3$ кДж/моль; плотность 11,68. U_2C_3 (ϵ -фаза) — черное с металлическим блеском вещество. Кристаллическая структура кубическая ($a = 0,8088$ нм; $\Delta H_{298}^0 = 205$ кДж/моль). UC (δ -фаза) — серо-черное кристаллическое вещество с блестящей поверхностью. Кристаллическая структура типа NaCl; имеется область гомогенности ($a = 0,4961$ нм); $d = 13,6$; $T_{\text{пл}} \sim 2400^\circ\text{C}$, $\Delta H_{298}^0 = 87,9$ кДж/моль ($\text{UC}_{1,00}$). Карбиды урана используются как топливо атомных реакторов, они также считаются перспективными как топливо для космических ракетных двигателей. Возможны соединения урана с РЗЭ, например $\text{UEr}_2\text{O}_2\text{S}_3$.

Уран способен образовывать металлорганические соединения. Примерами являются производные состава $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ и их галогензамещенные $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Г}$ или $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Г}_2$.

В водном растворе уран может находиться в виде следующих простых ионов: U^{3+} , U^{4+} , UO_2^+ , UO_2^{2+} . Ионы урана в рас-

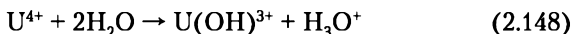
творе гидролизуются, степень гидролиза $U^{4+} > UO_2^{2+} > U^{3+}$. В водных растворах уран наиболее устойчив в состоянии U(VI) в виде иона уранила UO_2^{2+} . В меньшей степени для него характерно состояние U^{4+} , но он может находиться даже в виде U^{3+} . U(V) может существовать как ион UO_2^+ , но это состояние встречается редко из-за его склонности к диспропорционированию и гидролизу.

Ион U(III) образуется при растворении в воде UCl_3 . Он неустойчив и в водном растворе гидролизуеться:



В растворе по отношению к молекулам воды U(III) проявляет координационное число 8.

Уран(IV) в растворе находится в виде ионов U^{4+} , которые сильно гидролизованы и гидратированы:

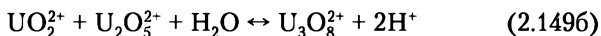
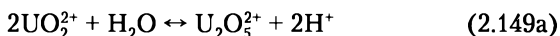


В кислых растворах гидролиз подавляется. Малорастворимыми соединениями U(IV) являются йодат, оксалат, пирофосфат, гипофосфит, купферронат и гидроксид урана(IV).

Уран(VI) в растворе образует оксокатион уранил — UO_2^{2+} . Известны соединения уранила, примерами которых являются: UO_3 , $UO_2(C_2H_3O_2)_2$, $UO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$, UO_2CO_3 , UO_2Cl_2 , $UO_2(OH)_2$, $UO_2(NO_3)_2$, UO_2SO_4 , $ZnUO_2(CH_3COO)_4$ и др.

В растворе по отношению к молекулам воды U(VI) проявляет координационное число между 7 и 8.

При гидролизе уранил-иона образуется ряд многоядерных комплексов:



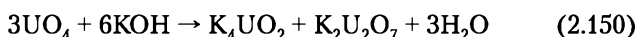
При дальнейшем гидролизе возникает $U_3O_8(OH)_2$ и затем $U_3O_8(OH)_4^{2-}$.

В нейтральных и кислых растворах U(VI) существует в виде UO_2^{2+} — иона уранила, окрашенного в желтый цвет. Гидроксид U(VI) $UO_2(OH)_2$ амфотерен и образует два ряда солей — соли уранила и уранаты. Соли уранила появляются благодаря основным свойствам гидроксидов уранила и содержат в своем составе ион уранила. К хорошо растворимым солям уранила относятся нитрат $UO_2(NO_3)_2$, сульфат UO_2SO_4 , хлорид UO_2Cl_2 , фторид UO_2F_2 , ацетат $UO_2(CH_3COO)_2$. Эти соли выделяются из растворов в виде кристаллогидратов

с различным числом молекул воды. Малорастворимыми солями уранила являются: оксалат $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$, фосфаты UO_2HPO_4 и $\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_4$, уранилфосфат аммония $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, уранилванадат натрия NaUO_2VO_4 , ферроцианид $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Уранаты — соли урановой кислоты — результат кислотной функции гидроксида уранила. Уранаты Me^+UO_4 получают сплавлением оксидов урана со щелочами или карбонатами. При действии щелочей на растворы солей уранила осаждаются труднорастворимые осадки диуранатов типа $\text{Me}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Известны полиуранаты, формула которых $\text{Me}_2\text{U}_n\text{O}_{3n+1}$ (например, $\text{Na}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$).

При действии на перекись урана щелочей образуются соли надурановой кислоты:



U(VI) восстанавливается в кислых растворах до U(IV) железом, цинком, алюминием, гидросульфитом натрия, амальгамой натрия. Растворы окрашены в зеленый цвет. Щелочи осаждают из них гидрооксид $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, плавиковая кислота — фторид $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, щавелевая кислота — оксалат $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

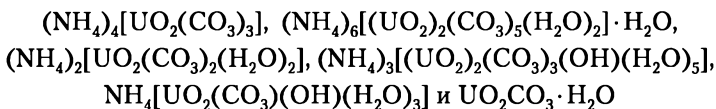
Ион U(IV) и ион уранила образуют большое количество комплексных ионов и комплексных соединений. Чем выше положительный заряд иона, тем более он склонен к комплексообразованию. Комплексообразование осуществляется лучше с анионами слабых кислот. Уран (IV) с рядом ионов кислот образует положительно заряженные комплексные ионы, например: UCl_3^+ , UBr_3^+ , UI_3^+ , UCl_2^{2+} , $\text{U}(\text{SO}_4)^{2+}$, $\text{U}(\text{SCN})_2^{2+}$, $\text{U}(\text{SCN})_3^+$ и др.

С кислотами идет также образование отрицательных ионов, например: $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$, $\text{U}(\text{SO}_4)_4^{4-}$, UF_8^{4-} , UF_6^{2-} , UCl_6^{2-} , $\text{U}(\text{NO}_3)_6^{2-}$.

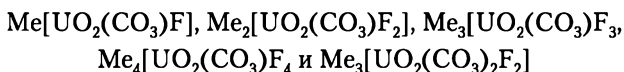
Уран (VI) дает большое число комплексных ионов, например: UO_2F^+ , UO_2F_3^- , $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$, $\text{UO}_2\text{F}_6^{4-}$, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CN})_4^{2-}$ и др.

Комплексообразование уранил-иона с Cl^- , Br^- и NO_3^- идет слабо, и ионы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$, $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ получают только в присутствии высаливающих агентов, например, при большой концентрации солей азотной кислоты. Существуют пероксокарбонатные комплексы (например, $\text{Na}-\text{U}(\text{VI})-\text{CO}_3-\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$), а также комплексные соединения уранила с жирными и ароматическими кислотами. В генетических

рядах комплексных соединений, уранил-ион всегда проявляет координационное число 6, примером является ряд аммонийных производных:

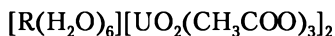


Существует и гомологический ряд смешанных фторидно-карбонатных комплексов U(VI):

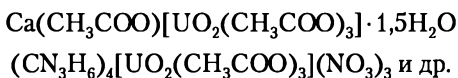


где Me — катион щелочного металла или аммония.

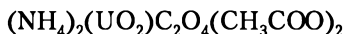
Известны многочисленные ацетатсодержащие комплексы уранила UO_2^{2+} , например:



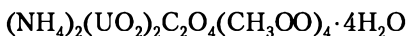
где $\text{R} = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+} \text{ и } \text{Zn}^{2+}$



В этих соединениях атомы урана проявляют координационное число 8. Взаимодействие оксалата уранила с ацетатом аммония приводит к образованию комплексов:



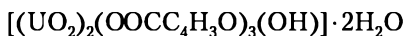
а при испарении этого же раствора при комнатной температуре выделяется



Существуют и комплексы с бутират-анионами, например:



U(VI) образует комплексы с гетероциклическими карбоновыми кислотами, например, U(VI) с фуран-2-карбоновой кислотой дает комплекс



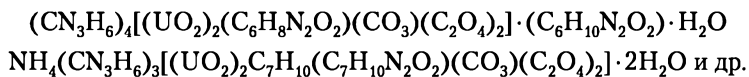
и комплексный анион



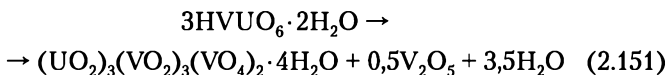
а с тиофен-2-карбоновой кислотой —



При взаимодействии диоксалатных комплексов уранила с метилпроизводными α -диоксимонов образуются комплексы:

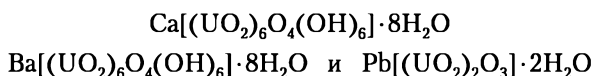


Фосфаты, арсенаты и ванадаты уранила вида $(\text{UO}_2)_3(\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где $\text{B}^{\text{V}} = \text{P}, \text{As}(\text{V})$ имеют слоистое строение. Синтез ортованадата уранила проводят в гидротермальных условиях при 200°C в водном растворе по реакции:



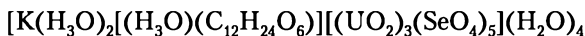
Ураносиликаты и ураногерманаты также характеризуются слоистой структурой. Они принадлежат к обширному классу соединений с общей формулой $\text{M}^k(\text{HB}^{\text{IV}}\text{UO}_6)_k \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где M^k — одно-, двух- и трехвалентные элементы, $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}$. Ураносиликаты встречаются в природе в виде минеральных образований. Эти соединения привлекли внимание в связи с возможностью их образования на различных стадиях ЯТЦ и попадания урана техногенного происхождения в окружающую среду.

$\text{U}(\text{VI})$ склонен к образованию полиуранатов, обладающих высокой химической активностью. В природных условиях образуются такие полиуранаты, как:



Триуранаты состава $\text{M}^{\text{II}}\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ синтезируют в гидротермальных условиях при 200°C взаимодействием скупита $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$ с водными растворами нитратов M^{II} .

Сравнительно недавно было показано, что актиниды способны образовывать наноструктурные соединения (например, нанотрубулены). Примером уранилселенатных нанотрубуленов является



Для качественного обнаружения урана применяют методы химического, люминисцентного, радиометрического и спектрального анализов. Химические методы преимущественно основаны на образовании окрашенных соединений (например, красно-бурая окраска соединения с ферроцианидом, желтая — с перекисью водорода, голубая — реактивом

арсеназо). Люминисцентный метод основан на способности многих соединений урана под действием УФ-лучей давать желтовато-зеленоватое свечение. В настоящее время наиболее распространены спектральные методы анализа урана.

Качественный анализ основан на том факте, что ионы, представляющие четыре окислительных состояния урана, растворимы и существуют в водных растворах. К ним относятся: U^{3+} (красный), U^{4+} (зеленый), UO_2^+ (нестабильный) и UO_2^{2+} (желтый).

Уранил-ион UO_2^{2+} — положительный двухзарядный ион $U(VI)$, выполняющий роль иона металла в ряде соединений урана. Для определения уранил-иона используют соединения и реакции: H_2O_2 в среде Na_2CO_3 — желтая окраска; роданид калия $KSCN$ или аммония NH_4SCN — желтая окраска; ферроцианид калия $K_4Fe(CN)_6$ — красно-бурая окраска; салициловая кислота $C_6H_4(OH)COOH$ — оранжево-красное окрашивание; окрезотиновая кислота (2-окси-3-метилбензойная) — интенсивное красное окрашивание; асеназо I (розовый) + $U(IV)$ — сине-фиолетовая окраска, + $U(VI)$ — сине-голубая; арсеназо III (розовый) + $U(VI)$ — изумрудно-зеленая.

Спектрометрические методы малопригодны к количественному анализу урана из-за невысокой точности. Однако точность определения U спектрометрическими методами можно существенно повысить путем многократного сканирования спектров и использования принципа внутренней стандартизации. На двухканальном анализаторе этим методом можно осуществить прецизионное определение в растворах U , Pu , Th и других элементов ЯТЦ с погрешностью 0,1%.

При количественном определении урана применяют для его отделения от других элементов осаждение малорастворимых соединений (диуранатов аммония или натрия, пероксида, осаждение органических комплексов с оксихинолином, купферроном и др.); экстракцию органическими растворителями (например, хлороформом в присутствии комплексона III); хроматографию; электролиз растворов. В минералах уран обычно определяется комплексно-фосфатным методом.

Количественное определение урана производится различными методами. Важнейшие из них: объемные методы — восстановление $U(VI)$ до $U(IV)$ с последующим титрованием растворами окислителей; весовые методы — осаждение уранатов в виде пероксида, купферранатов $U(IV)$, 8-оксихинолята, оксалата и т.п. с последующей их прокалкой при $900^\circ C$ и взвешиванием U_3O_8 ; полярографические методы в раство-

ре нитрата позволяют определить $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-9}$ г урана; многочисленные колориметрические методы (например, с H_2O_2 в щелочной среде, с реактивом арсеназо в присутствии ЭДТА, с дибензоилметаном, в виде роданидного комплекса и др.); люминесцентный метод, позволяющий определить при сплавлении с NaF до 10^{-11} г урана. Уран(IV) определяют титрованием в кислой среде ванадатом аммония или комплексом II (ЭДТА) с индикатором арсеназо I. Уран(VI) определяют титрованием комплексом III с индикатором 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом.

Титриметрические методы нашли широкое применение в урановой промышленности благодаря простоте пробоподготовки и доступности оборудования. Метод автоматического окислительно-восстановительного потенциометрического титрования позволяет избежать применения индикаторов и ускоряет анализ. Появилась возможность определения урана в присутствии органических веществ, что важно при исследовании экстракционных процессов.

В микроколичествах ($1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-8}\%$) уран обнаруживается в тканях растений, животных и человека. Соединения урана всасываются в желудочно-кишечном тракте (1%), в легких (50%). Основные депо в организме: селезенка, почки, скелет, печень и легкие. Уран и его соединения токсичны. Особенно опасны их аэрозоли. Для аэрозолей растворимых в воде соединений урана ПДК в воздухе $0,015 \text{ мг/м}^3$, для нерастворимых форм урана ПДК $0,075 \text{ мг/м}^3$. При попадании в организм уран действует на все органы, являясь общеклеточным ядом. В первую очередь поражаются почки. При хронической интоксикации возможны нарушения кроветворения и нервной системы.

Величина всасывания урана в организме при различных путях поступления зависит от растворимости его соединений. У взрослых людей в организме задерживается в среднем 1,1%, у подростков — 1,8% суточного поступления. Нитрат уранила, фторид уранила, оксид U(VI), хлорид U(V), диураты аммония и натрия могут в значительных количествах всасываться через кожу. Нерастворимые соединения урана ($^{238}\text{UO}_2$, $^{238}\text{UO}_4$, $^{238}\text{U}_3\text{O}_8$) практически через кожу не всасываются. Растворимые соединения урана быстро всасываются в кровь и разносятся по органам и тканям. По удельному содержанию урана в ранние сроки (1–4 ч) почки занимают первое место по сравнению с другими органами. В скелете в ранние сроки уран откладывается не более 0,1%. До 4 сут происходит

накопление урана в значительных количествах. Через 16 сут происходит медленное выведение его из организма с T_6 , равным 150–200 сут. В отдаленные сроки кости (критический орган) содержат более 90% всего отложившегося в организме урана.

Критическими органами для растворимых соединений урана являются почки и кости, для нерастворимых — легкие. На характер распределения урана в организме существенное влияние оказывает его валентность. При внутривенном введении $U(VI)$ накапливается в почках до 20%, в костях — от 10 до 30%; совсем незначительные количества откладываются в печени. $U(IV)$, наоборот, накапливается в большем количестве в печени и селезенке — до 50%, в костях и почках — 20%. Независимо от путей поступления в организм выделение урана происходит в основном с калом и мочой. Большая часть урана, поступившего в организм, выделяется в первые 24 ч. В легких человека, случайно вдохнувшего $^{238}U_3O_8$, через 1,5 года остается 3% поступившего количества.

В ранние сроки воздействия преобладает химическая токсичность урана, в поздний период оказывает действие радиационный фактор. При длительном поступлении в организм труднорастворимых соединений урана (табл. 2.5) развивается хроническая лучевая болезнь.

Неотложная помощь при попадании в организм человека соединений урана: дезактивация кожи водой с мылом или содовым раствором. Внутрь рекомендован раствор двузамещенного фосфата натрия, молоко, яичный белок. Промывание желудка. После очистки желудка — повторно двузамещенный фосфат натрия. При ингаляционном поражении — вдыхание аэрозоля 5% пентафацина или фосфицина.

Таблица 2.5

Гигиенические нормативы урана

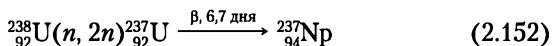
Изотопы U	Группа радиационной опасности	Минимально значимая активность МЗА, Бк
^{230}U , ^{233}U , ^{234}U и уран, обогащенный ^{235}U	Б	$3,7 \cdot 10^4$
^{232}U	А	$3,7 \cdot 10^3$
^{238}U	Г	$3,7 \cdot 10^6$ (300 г)
^{240}U	В	$3,7 \cdot 10^5$
Уран естественный	Г	$3,7 \cdot 10^6$ (300 г)

2.13. Нептуний

Нептуний (*neptunium*) Np, актинид, 7-й период периодической системы элементов, $Z = 93$, атомная масса 237,048. Первый изотоп — ^{239}Np открыт в 1940 г. Э. М. Макмилланом и Ф. Х. Эйблсоном.

Известно 19 изотопов нептуния, самый легкий ^{225}Np ($T_{1/2} = 3$ мс), самый тяжелый ^{244}Np ($T_{1/2} = 2,29$ м), самый долгоживущий изотоп ^{237}Np ($T_{1/2} = 2,144 \cdot 10^6$ л).

Нептуний-237 открыт в 1942 г. Г. Сиборгом и А. Ваалем (Беркли, Калифорния) при облучении ^{238}U тепловыми нейтронами. При этом протекала ядерная реакция:



α -Излучатель (небольшая β -активность), $E_{\alpha} = 4,8$ МэВ, $E_{\beta} = 0,07$ МэВ, $E_{\gamma} = 0,035$ МэВ, удельная активность 1545 расп/(мин·мкг). Активность 1 г $^{237}\text{Np} \approx 26,03$ МБк.

^{237}Np образуется в результате следующих распадов: β^{-} -распад нуклида ^{237}U ($T_{1/2} = 6,75$ дня); осуществление электронного захвата нуклидом ^{237}Pu ($T_{1/2} = 45,2$ дня); α -распад нуклида ^{241}Am ($T_{1/2} = 432,2$ л, энергия распада 4,9583 МэВ).

^{237}Np претерпевает α -распад в ^{233}Pa (вероятность 100%, энергия распада 4,958 МэВ, $T_{1/2} = 26,975$ дня). Спектр испускаемых при распаде α -частиц является сложным и состоит из более чем 20 моноэнергетических линий, наиболее вероятны каналы распада с энергиями α -частиц: 4,788; 4,771 и 4,766 МэВ (соответствующие вероятности: 47,64, 23,2, 9,3%). Распад также сопровождается излучением γ -квантов (и конверсионных электронов) с энергиями от 5,5 до 279,7 кэВ (наиболее характерны линии 29,37 и 86,48 кэВ с вероятностями 14,12 и 12,4%) и квантов рентгеновского излучения дочерним ^{233}Pa .

Период полураспада этого нуклида мал по сравнению с возрастом Земли, поэтому в природных минералах нептуний встречается лишь в ничтожных количествах; первичный ^{237}Np давно распался, и в настоящее время в природе существует лишь радиогенный нептуний. Источником изотопов нептуния в природе являются ядерные реакции, протекающие в урановых рудах под воздействием нейтронов космического излучения и спонтанного деления ^{238}U . Максимальное соотношение ^{237}Np к урану в природе составляет $1,2 \cdot 10^{-12}$.

^{237}Np — родоначальник радиоактивного ряда изотопов с $A = 4n + 1$ (рис. 2.22). Семейство нептуния отличают от трех других природных семейств две особенности: в нем нет изо-

Z	Эле- мент	Изотопы			
98	Cf		^{249}Cf 351 лет	^{245}Cf 45 м	
97	Bk	^{249}Bk 320 дней	α	^{245}Bk 4,95 дня	β
96	Cm	^{249}Cm 1,096 ч	β	^{245}Cm 0,0014% 8500 лет	α 30%
95	Am	^{245}Am 2,05 ч		^{241}Am 432,1 лет	^{241}Cm 32,8 дня
94	Pu	^{241}Pu 14,4 лет		^{237}Pu 45,3 дня	^{237}Am 1,22 ч
93	Np			^{237}Np 2,14·10 ⁶ лет	0,02%
92	U	^{237}U 6,8 дня		^{233}U 1,59·10 ⁵ лет	^{233}Np 38,2 м

Ряд
Np

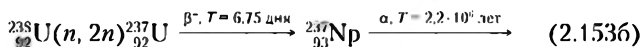
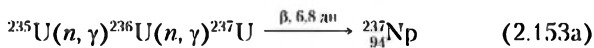
Z	Эле- мент	Изотопы			
93	Np	α	^{237}U 6,75 дня	^{237}Np 2,14·10 ⁶ лет	
92	U		^{233}U 1,59·10 ⁵ лет		
91	Pa	β	^{233}Pa 27 дня	^{233}Pa 1,4 дня	
90	Th	β	^{233}Th 22,3 м	^{233}Th 7340 лет	
89	Ac			^{225}Ac 10 дней	
88	Ra			^{225}Ra 14,8 дня	
87	Fr			^{221}Fr 4,9 м	
86	Rn				
85	At			^{217}At 0,032 с	
84	Po			^{213}Po 4,2·10 ⁻⁸ с	
83	Bi			^{213}Bi 45,59 м	^{203}Bi
82	Pb			^{209}Pb 3,25 ч	
81	Tl			^{209}Tl 2,2 м	

Рис. 2.22. Радиоактивное семейство $4n + 1$ (включая ряд ^{237}Np)

топов радона и конечный продукт распада не изотоп свинца, а ^{209}Bi . Значительная часть природного висмута обязана своим происхождением исчезнувшему ряду нептуния. Строго говоря, нептуниевый ряд начинается не с нептуния, а с ^{241}Cm (истинный родоначальник семейства $A = 4n + 1$ в настоящее время не установлен). Ряд назван нептуниевым из-за того, что нептуний ^{237}Np в нем — наиболее долгоживущий элемент, а предшествующие ему материнские нуклиды сравнительно быстро распадаются (у ^{241}Cm $T_{1/2} = 32,8$ дня).

Период спонтанного деления ^{237}Np весьма велик ($T_{1/2} > 10^{18}$ л). Сечение активации ^{237}Np тепловыми нейтронами равно 170 барн, а сечение деления — 19 барн. Сечения деления ^{237}Np при облучении нейтронами с энергией 2,5–27 МэВ колеблются от 1,5 до 3 барн. ^{237}Np способен к цепному ядерному делению. Критическая масса ^{237}Np — 90 кг. Он обладает очень низким уровнем спонтанного деления ($< 0,05$ дел/(с · кг)). Высокое значение критической массы (почти удвоенное по отношению к ^{235}U) и высокая стоимость производства делают его непривлекательным для оружейного использования. Из-за низкого сечения деления тепловыми нейтронами как топливо в атомных реакторах не применяется.

Нептуний-237 образуется в ядерных реакторах по реакциям:

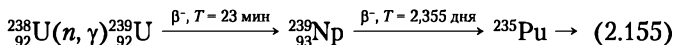


Содержание ^{237}Np в облученном урановом топливе невелико: около 0,2–0,3% от образовавшегося плутония или примерно $1 \cdot 10^{-5}\%$ по массе от содержания урана. Основным сырьем для получения нептуния являются отходы плутониевого производства, получаемые при переработке облученного уранового топлива. Энергетический реактор способен дать 0,4 кг ^{237}Np на тонну горючего, реакторы на быстрых нейтронах могут произвести значительно большее количество. При хранении отработанного ядерного топлива ^{237}Np накапливается в нем по мере распада ^{241}Am . ^{237}Np высокой чистоты получают из препаратов ^{241}Am .

Нептуний-238, β -излучатель, $T_{1/2} = 2,117$ дня, получается по реакции:



Нептуний-239, β -излучатель, $T_{1/2} = 2,346$ дня, получается при облучении естественного урана медленными нейтронами:



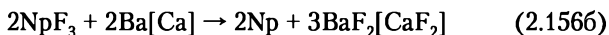
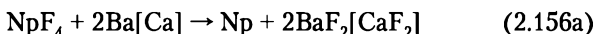
а также как дочерний продукт при распаде ${}^{243}\text{Am}$.

Сечение активации нейтронами ${}^{239}\text{Np}$ равно 31 барн.

Нептуний — серебристый металл, электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^4 6d^1 7s^2$, радиус атома 130 пм, энергии последовательных ионизаций 5,9, 11,7 и 22,0 эВ, металлический радиус 0,155 нм, радиусы ионов Np^{3+} , Np^{4+} и Np^{6+} 0,0986, 0,087 и 0,082 нм соответственно. Окислительные состояния: 7, 6, 5, 4, 3, в растворах основное состояние $5+$. Электроотрицательность по Полингу 1,36. Электродный потенциал $\text{Np} \leftarrow \text{Np}^{4+} - 1,3$ В, $T_{\text{пл}} = 637^\circ\text{C}$, $\text{Np} \leftarrow \text{Np}^{3+} - 1,79$ В, $T_{\text{кип}} = 4174^\circ\text{C}$, теплота плавления 9,6 кДж/моль, теплота испарения 336 кДж/моль, молярная теплоемкость 29,62 Дж/(К·моль), молярный объем 21,1 см³/моль, теплопроводность (25°C) 6,3 Вт/(м·К). Теплота плавления 5,23 кДж/моль, теплопроводность 7,7 Вт/(м·К) (при 25°C). Большая величина теплоемкости обусловлена значительным электронным вкладом. Коэффициент линейного теплового расширения α -Np $4,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (при 273 К). Электрическое сопротивление: $120 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{м}$. В α -Np не обнаружено магнитного упорядочения вплоть до температуры 1,7 К.

Нептуний существует в виде трех модификаций α , β и γ . Ниже 280°C устойчива α -модификация с орторомбической решеткой $a = 0,6663$, $b = 0,4723$, $c = 0,4887$ нм, плотность 20,45 (при 20°C), молярный объем 11,59 см³. От 280°C до 576°C устойчива β -модификация с тетрагональной решеткой (параметры: $a = 0,489$ нм, $c = 0,338$ нм). Выше 576°C и до температуры плавления устойчива γ -модификация с кубической объемноцентрированной решеткой ($a = 0,353$ нм). Энтальпии аллотропных превращений $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ металлического нептуния равны 5607 и 5277 Дж/моль.

Элементарный нептуний — хрупкий серебристо-белый сравнительно мягкий металл. Его получают восстановлением фторидов нептуния парами бария:

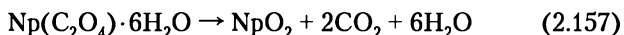


Металлический нептуний быстро окисляется кислородом воздуха, но благодаря образованию окисной пленки на воздухе устойчив. При комнатной температуре на воздухе он

слабо реагирует с кислородом и азотом, мелкодисперсный нептуний на воздухе самопроизвольно возгорается, хорошо растворяется в большинстве разбавленных минеральных кислот. Концентрированные серная и соляная кислоты пассивируют металл. Нептуний образует соединения с кислородом, водородом, углеродом, кремнием, азотом, фосфором и галогенами. Оксиды, фториды, карбиды, силициды, нитриды и фосфиды нептуния — нерастворимые в воде соединения, но растворимые в кислотах. Тугоплавкие соединения нептуния растворяются только в присутствии окислителей. Малорастворимыми в воде солями Np^{4+} являются оксалат, гидрофосфат, иодат, фениларсонат и комплексные фториды. Образует сплавы с ураном, плутонием и другими металлами.

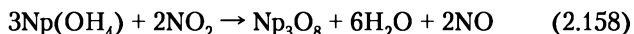
В твердых соединениях нептуний устойчив в состоянии Np(IV) : при прокаливании многих соединений нептуния обычно получается диоксид. Среди актинидов только нептуний в водном растворе имеет форму Np(V) , весьма устойчивую в широком диапазоне pH, и форму Np(VII) , устойчивую в щелочной среде.

Нептуний реакционноспособен. Растворяется в соляной кислоте с образованием солей Np(III) (в инертной среде) и солей Np(IV) (на воздухе). При прокаливании при 900°C соединений нептуния, способных к термолизу, образуется оксид NpO_2 . Но обычно его получают прокаливанием гидроксида Np(V) при 800°C . Он получается также путем термического разложения гидроксида или нитрата Np(IV) и Np(V) . Чаще всего его получают по реакции:



По этому способу получается темный оливково-зеленый кристаллический порошок. Кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке типа флюорита. Плотность $11,1 \text{ г/см}^3$. NpO_2 изоструктурен с диоксидами других актинидов и при низких температурах сохраняет ГЦК решетку.

Закись-окись нептуния Np_3O_8 получается при окислении четырех-, пяти- и шестивалентных гидроксидов нептуния диоксидом азота при $300\text{—}450^\circ\text{C}$. Например, нагреванием гидроксида $\text{NpO}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в токе O_2 при $300\text{—}450^\circ\text{C}$ или по реакции:



Оксиды нептуния при сплавлении с оксидами активных металлов образуют нептунаты, где нептуний входит в состав анио-

на. Взаимодействием NpO_2 с HF , CCl_4 , AlBr_3 или AlI_3 в присутствии восстановителей получены тригалогениды нептуния NpHal_3 :



Взаимодействием NpO_2 с HF , CCl_4 или AlBr_3 при 300–500° получены NpF_4 , NpCl_4 и NpBr_4 . При взаимодействии со фтором NpF_4 при 250°С образует летучий NpF_6 .

Синтезированы оксигалогениды нептуния NpOX_2 ($\text{X} = \text{F}$, Cl или Br) и оксигалогениды, содержащие нептуний в степенях окисления выше +4. Получены гидриды нептуния переменного состава и гидрид NpH_3 , сульфиды нептуния Np_2S_3 и NpS_3 , нитрид нептуния NpN , карбид нептуния NpC_2 .

Нептуний в растворе обладает всеми степенями окисления от +2 до +7, причем может одновременно находиться в нескольких из них. Соответствующие ионы имеют вид: Np^{3+} , Np^{4+} , NpO^{2+} , NpO_2^{2+} и NpO_5^{3-} . Ионы гидратированы. Np(V) диспропорционирует в сильноокислых растворах. Ионы нептуния склонны к гидролизу и комплексообразованию.

В слабокислых растворах существуют ионы $[\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ и $[\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ионы нептуния в растворах имеют характерную окраску: Np^{3+} — фиолетовую или пурпурную, Np^{4+} — желто-зеленую, NpO^{2+} — зелено-голубую, NpO_2^{2+} — розовую или красную и NpO_2^{3+} — Np(VII) — зеленую в щелочных растворах и коричневую в растворе HClO_4 . Окраска растворов зависит от концентраций нептуния, кислоты и природы аниона.

Ион Np(III) в некомплексирующих средах существует в виде гидратированных катионов $\text{Np}^{3+} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Он неустойчив в растворе и быстро окисляется на воздухе до Np(IV) , а затем до Np(V) . В кислой среде идет реакция с выделением водорода и окислением Np(III) до Np(IV) .

Ион Np(IV) устойчив в растворах. В хлорноокислых растворах (1–10 М) он существует в виде гидратированного катиона $\text{Np}^{4+} \cdot (8–10)\text{H}_2\text{O}$, а в соляно- и серноокислых растворах — в виде комплексных ионов. Np(IV) образуется при окислении на воздухе Np(III) или при восстановлении Np(V) и Np(VI) ионом I^- или сернистым газом. Он может также получаться при растворении солей Np(IV) в воде или кислоте. Np(IV) осаждается из раствора щелочью в виде основного гидроксида $\text{Na}(\text{OH})_4$, а при воздействии H_2O_2 в кислой среде — в виде перекиси $\text{NpO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Гидролиз ионов Np^{3+} и Np^{4+} происходит ступенчато и связан с образованием полимерных форм типа $[\text{Np}(\text{OH})_2] \cdot (n-2)^+$ и $[\text{Np}(\text{OH})_3] \cdot (n-3)^+$.

В растворах наиболее устойчивы соединения Np(V) . Самая устойчивая в растворах форма нептуния NpO_2^+ (в виде аквакомплекса $\text{NpO}_2^+ \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и нептуноил-ион стабильны в растворах разбавленных кислот, но при высокой кислотности наблюдается ее диспропорционирование:



Гидролиз Np(V) идет по реакции:

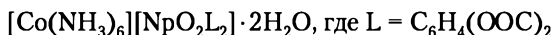


Гидроксид Np(V) $\text{NpO}_2(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, осаждающийся из растворов аммиаком, амфотерен. Получены растворимые в воде соли $\text{NpO}_2\text{ClO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NpO}_2\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Малорастворим нептуноилкарбонат калия и цезия. Нерастворимым в воде, но растворимым в избытке осадителя является оксалат. Np(V) образует комплексы с ацетатом натрия, с анионами щавелевой, молочной, гликолиевой, лимонной, этилендиаминтетрауксусной и винной кислотами.

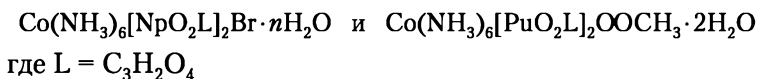
Линейный катион NpO_2^+ проявляет аномально высокую комплексующую способность, причем во многих соединениях Np(V) обнаружено катион-катионное (ККВ) взаимодействие диоксикатионов, т.е. способность ионов NpO_2^+ к взаимной координации через «ильные» атомы кислорода.

Примерами комплексов нептуноила являются следующие соединения:

- фталатные



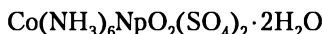
- мономалонатные



- монооксалатные



- бисульфатные



- моноацетатные

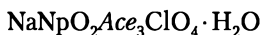


где $\text{Ace} = \text{CH}_3\text{COO}$

- триацетатные



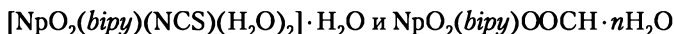
- смешанные



- двойные ацетаты



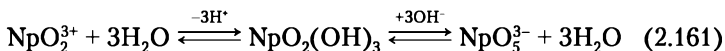
- смешаннолигандные



где $\text{bipy} = 2,2'$ -бипиридин $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$.

Ион нептунил $\text{Np(VI)} \text{ NpO}_2^{2+}$ (существует в виде аква-комплекса $\text{NpO}_2^{2+} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) получают окислением низших степеней окисления нептуния не только сильными (Ce^{4+} , Ag^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-), но и слабыми окислителями (IO_3^- , BrO_3^-) при нагревании. В солянокислых растворах Np(VI) медленно восстанавливается Cl^- . Ион нептуния Np(VI) является более основным, чем уранил-ион. Гидролиз начинается при pH 3,9, а начало осаждения гидроксида — при pH 4,7. Np(VI) в растворе медленно переходит в Np(V) . Гидроксид $\text{Np(VI)} \text{ NpO}_2(\text{OH})_2$ амфотерен и ему соответствуют два ряда солей — соли нептунил-иона и нептунаты (полинептунаты). Малорастворимыми солями являются динептунат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{NpO}_7$ и нептунилтриацетат натрия $\text{NaNpO}_2 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$. Растворимые соли — нитрат, хлорат, хлорид, сульфат нептунилы. Сплавлением NpO_2 с оксидами элементов 2-й группы в присутствии кислорода получен ряд полинептунатов типа $\text{Me}^{\text{II}}\text{NpO}_4$, $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{Np}_2\text{O}_7$, $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{NpO}_6$. 8-Оксихинолин осаждает NpO_2^{2+} и не осаждает NpO_2^+ .

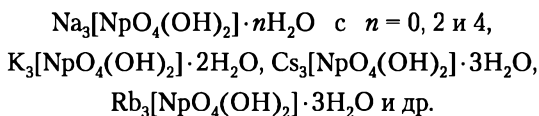
Полагают, что Np(VII) в растворе существует в форме Np(OH)_6^+ . Для получения в растворе соединений Np(VII) , на соединения Np(VI) в щелочных растворах действуют сильными окислителями (озон, гипохлориты, гипобромиты). В кислой среде соединения ион NpO_5^{3-} неустойчив и переходит в NpO_2^{2+} . Со щелочными и РЗЭ Np(VII) образует в растворе окрашенные соединения, например $\text{Co(NH}_3)_6\text{NpO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt(NH}_3)_5\text{Cl}]\text{NpO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ион NpO_5^{3-} гидратирован и имеет состав $[\text{NpO}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ или $\text{NpO}_2(\text{OH})_6^{3-}$. В растворах существует равновесие:



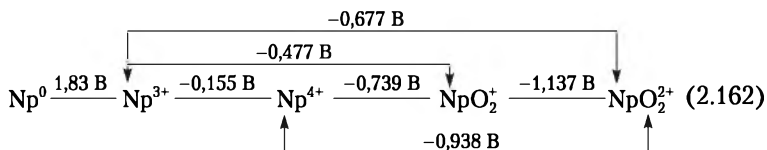
Ион NpO_2^{3+} стабилен при pH < 3, при pH от 4 до 10 образуется амфотерная $\text{NpO}_2(\text{OH})_3$, а при pH > 11 устойчив ион

NpO_5^{3-} . Из растворов Np(VI) фосфорной кислотой осаждается $\text{NpO}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

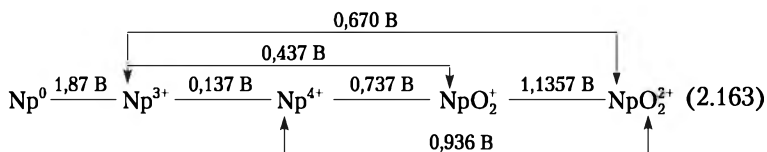
Известны соли щелочных металлов с трехзарядными анионами Np(VII) , например:



Соотношения устойчивости отдельных степеней окисления нептуния устанавливают путем измерения окислительно-восстановительных потенциалов:



Окислительно-восстановительные потенциалы нептуния в 1 М растворе соляной кислоты:



Стандартный окислительный потенциал пары Np(IV)/Np(III) 0,155 В, пары Np(V)/Np(IV) 0,739 В, пары Np(VI)/Np(V) 1,137 В, пары Np(VII)/Np(VI) 2,04 В, пары Np(V)/Np(III) 0,477 В, пары Np(VI)/Np(III) 0,677 В, пары Np(VI)/Np(IV) 0,938 В.

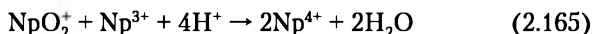
Большую роль в химии водных растворов нептуния играют реакции, обратные диспропорционированию Np(V) и Np(IV) .

Реакция



протекает быстро в слабокислых растворах.

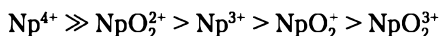
Еще быстрее идет реакция



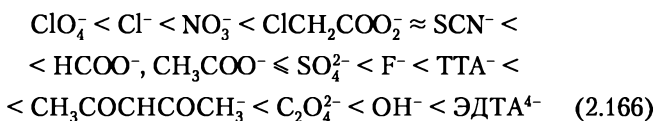
Присутствие в растворе окислителей способно существенно изменить окислительное состояние нептуния. Кислород окисляет Np(III) в кислом растворе, Np(III) и Np(IV) —

в щелочных средах. H_2O_2 проявляет двойственную природу: в слабокислых растворах он превращает Np(III) и Np(IV) в Np(V) , в растворах 0,75—1 моль/л NaHCO_3 окисляет Np(V) до Np(VI) , тогда как в разбавленных HClO_4 и HNO_3 , а также в карбонатных и щелочных растворах он восстанавливает Np(VI) , а в щелочных растворах восстанавливает Np(VII) . В растворах HNO_3 окисление ионов нептуния наблюдается только в присутствии HNO_2 , возникающей при радиолизе.

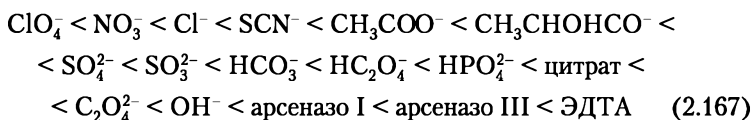
По способности к комплексообразованию ионы нептуния располагаются в ряд:



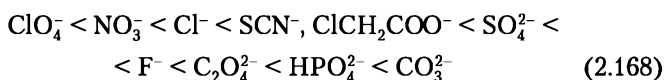
Нептуний склонен образовывать заряженные комплексы: $\text{NpO}_2(\text{OH})_{2-1}$; $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)^-$; $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$; $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$. Наибольшей прочностью обладают комплексы Np(IV) , координационное число которых равно 8 (например, оксалатные комплексы). Комплексы Np(VI) и Np(V) значительно менее прочны. Комплексообразование Np(III) не установлено. Катион Np^{4+} относится к сильным комплексообразователям, для которых в водных растворах весьма характерно состояние ассоциации с большинством анионов. Он образует комплексы с F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- и др. Ассоциации нет только в растворах хлорной кислоты. В водных азотно-кислых растворах образуются комплексы с числом анионов больше трех. Сравнение величин констант устойчивости, характеризующих присоединение первого лиганда к Np^{4+} , позволяет расположить лиганды по возрастанию прочности образующихся комплексов в следующий ряд:



Нептуноил-ион (NpV) обладает повышенной склонностью к комплексообразованию в растворах по сравнению с другими крупными однозарядными катионами. Анионы по возрастанию прочности образующихся комплексов с Np(V) располагаются в ряд:



Имеет место комплексообразование иона NpO^{2+} с анионами винной, лимонной, салициловой, фталевой, уксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот, причем при pH, близком к 6, т.е. в области, где начинает проявляться гидролиз NpO^{2+} . При наличии в растворе комплексообразователей устойчивость пятивалентной формы понижается, а четырех- и шестивалентной формы повышается, так как у большого однозарядного катиона нептуноила тенденция к комплексообразованию мала и происходит диспропорционирование Np(V) с образованием комплексных ионов Np(IV) и Np(VI) . При наличии в растворе восстановителей (например, в растворах, содержащих трилон Б) весь нептуний переходит в Np(IV) . Однако это справедливо для pH 6–6,5. При более высоких pH Np(V) образует устойчивые комплексные ионы. По возрастанию величин констант устойчивости (первой степени) комплексов Np(VI) анионы можно расположить в следующий ряд:



Качественный анализ на нептуний — окраска ионов различной валентности нептуния в водном растворе (от +3 до +7): Np(III) — фиолетовый (как прометий), Np(IV) — желтовато-зеленый, Np(V) — зелено-голубой, Np(VI) — розовый.

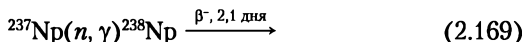
Радиометрические методы являются главными для идентификации и количественного определения нептуния. Это более чувствительные методы, чем химические и спектральные. Определение ^{237}Np ведут методами α -радиометрии, а ^{239}Np — γ -спектроскопией.

Ввиду низкой удельной α -активности ^{237}Np радиометрический метод определения отличается невысокой чувствительностью и малой избирательностью, так как определению ^{237}Np мешает ^{239}Pu . Для повышения избирательности определяют нептуний с помощью γ -спектрометрии по γ -линии ^{237}Np и дочернего ^{233}Pa в области 90 кэВ, правда, тогда чувствительность метода снижается в 100 раз. Эффективнее повышать избирательность измерением α -спектров или α -спектров в совпадении с γ -квантами с энергией, примерно равной 90 кэВ.

Чувствительность радиометрического определения ^{239}Np и ^{238}Np в пересчете на вес нептуния высока ($1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ пг этих изотопов), но из-за более высоких уровней фона β -излучения по сравнению с фоном α -излучения она значительно

ниже по числу распадов в минуту, чем при измерении ^{237}Np , и составляет $1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3$ расп./мин. Для уменьшения влияния продуктов деления предпочитают определять ^{239}Np и ^{239}Np с помощью γ -спектрометрии по γ -линиям в области 100 и 1000 кэВ соответственно. ^{239}Np определяют также по γ -линиям с энергией в области 200 кэВ.

Для увеличения чувствительности определения ^{237}Np можно использовать радиоактивационный метод. При облучении медленными нейтронами происходит следующая ядерная реакция (сечение активации 170 барн):



При этом образуется короткоживущий изотоп ^{238}Np , удельная активность которого превышает удельную активность ^{237}Np в $4 \cdot 10^8$ раз. Вследствие этого для увеличения чувствительности радиометрического определения нептуния в 100 раз достаточно превратить в ^{238}Np всего $1 \cdot 10^{-3}\%$ ^{237}Np . Определение ^{238}Np ведут по его γ -линии в области 1,0 МэВ. Измерению ^{238}Np мешают короткоживущие продукты деления ^{239}Pu и ^{235}U , отчасти продукты активации La и Al. Для увеличения избирательности метода выделяют нептуний как из проб перед облучением, так и из растворов облученных препаратов.

При использовании химических методов отделения нептуния радиоактивационный метод позволяет определять сотые доли микрограмма нептуния в присутствии до 10^6 -кратных количеств Pu и до 10^8 -кратных количеств естественного урана. Ошибка определения нептуния этим методом составляет примерно 20%. Время облучения зависит от мощности нейтронного источника; время выдержки после облучения равно двум дням.

Спектрофотометрические методы применяются ограничено вследствие низкой чувствительности, но они позволяют получать количественную информацию по концентрациям нептуния в разных окислительных формах при их совместном присутствии. Количественные измерения проводят при длинах волн, соответствующих нескольким узким полосам поглощения.

Водные и органические растворы нептуния имеют характерные спектры светопоглощения. По этим спектрам можно определять как состояние нептуния, так и его количество. Аналитически важные полосы светопоглощения ионов неп-

туния лежат в ультрафиолетовой области. Светопоглощение растворов подчиняется закону Бера, и оно может быть использовано для количественного анализа. Для количественного определения нептуния наиболее пригодна интенсивная полоса Np(V) при длине волны 983 нм, так как в инфракрасной области поглощение, обусловленное примесями, значительно слабее.

Большой чувствительностью (примерно равной 2 мкг Np) обладают методы, основанные на реакциях с органическими реагентами. Чувствительность спектрофотометрического определения нептуния повышают использованием его окрашенных комплексов с очень высокими молярными коэффициентами поглощения. Наибольшее применение нашли о-арсоно-(или о-фосфоно-)-о'-оксиазосоединения: реагенты групп арсеназо — «ТОРОН» и хлорфосфоназо. Эти реагенты образуют прочные внутрикомплексные соединения с ионами нептуния, особенно с Np(IV) , давая контрастные и высокочувствительные цветные реакции. Прочный, окрашенный в зеленый цвет комплекс образует Np(IV) с арсеназо (III). В связи с наибольшей устойчивостью Np(V) используют цветные реакции с ним. Нашли применение цветные реакции Np(IV) . Наиболее чувствительными и оптически селективными являются реакции с арсеназо III, хлорфосфоназо III и 4-(2-пиридилазо) резорцином.

Чувствительный метод определения Np(IV) основан на образовании в слабокислых растворах прочного комплексного соединения Np(IV) с ЭДТА состава 1 : 1. В качестве индикатора использован ксиленоловый оранжевый (КО). Титрование проводят при pH 1,3–2,0 растворами комплексона III с концентрацией не менее $2 \cdot 10^{-3}$ М.

Электрохимические методы определения нептуния (полярографический, методы амперометрического, потенциометрического и кулонометрического титрования) основаны на окислительно-восстановительных реакциях типа $\text{Np(IV)} \leftrightarrow \text{Np(III)}$ и $\text{Np(V)} \leftrightarrow \text{Np(VI)}$. Сравнивая электродные потенциалы соответствующих пар ионов с потенциалами аналогичных пар ионов других элементов, можно заметить, что лишь немногие из прочих элементов склонны претерпевать превращения в области потенциалов пар ионов нептуния. Поэтому избирательность этих методов определения нептуния довольно высока.

Гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия — важный метод исследования электронного строения, струк-

туры и магнитных свойств твердых соединений и металлических фаз нептуния. Метод основан на резонансном поглощении ядрами ^{237}Np в основном состоянии γ -квантами с энергией 59 кэВ, испускаемых этим изотопом при переходе из возбужденного $5/2^+$ состояния в основное $5/2^-$ состояние. Разрешение метода настолько велико, что позволяет измерять очень незначительные изменения энергии ядерных уровней при взаимодействии с электронными облаками (сверхтонкие взаимодействия).

^{237}Np используется как стартовый материал для наработки (путем облучения его нейтронами) изотопно чистого ^{238}Pu , который применяется в малогабаритных радиоизотопных источниках энергии (например, в радиоизотопных термоэлектрических генераторах, кардиостимуляторах, аппаратах искусственного сердца, космической аппаратуре). Этот изотоп используется также в аппаратуре регистрации высокоэнергетичных нейтронов.

^{239}Np применяется как радиоактивная метка для ^{237}Np .

Нептуний и его соединения высокотоксичны.

Предельно допустимые количества изотопов нептуния в организме: ^{237}Np — 0,06 мкКи (100 мкг), ^{238}Np , ^{239}Np — 25 мкКи (10^{-4} мкг).

Для ^{237}Np ПДК в воздухе рабочих помещений $2,6 \cdot 10^{-3}$ Бк/м³.

Физиологическое действие нептуния зависит от его валентного состояния и пути попадания в организм. Нептуний в 60–80% откладывается в костях, а радиобиологический период полувыведения нептуния из организма составляет 200 лет. Это приводит к серьезному радиационному поражению костной ткани. Радиотоксичность нептуния ниже, чем у плутония, ввиду меньшей удельной активности.

При всех путях поступления резорбированная доля ^{237}Np распределяется между скелетом, печенью и почками. Хорошо растворимые соединения $^{237}\text{Np(V)}$ — цитрат, хлорид, нитрат — имеют скелетный тип распределения. При внутривенном введении этих соединений радионуклид накапливается преимущественно в скелете — 68% введенного количества; в печени содержится до 12%, в почках — менее 5%. При внутривенном введении оксалата или цитрата $^{237}\text{Np(IV)}$ максимальное содержание радионуклида отмечено в печени (50%) и скелете (22–44% введенного количества). $^{237}\text{Np(VI)}$ в меньшей степени, чем Np(V) , накапливается в скелете (52%) и в большей — в печени (23%), но сохраняет скелетный тип распределения. Тип распределения $^{237}\text{Np(IV)}$, кото-

рый первоначально является печеночным, изменяется на скелетный в отдаленные сроки, что объясняется более быстрым выведением радионуклида из печени.

При поступлении в органы дыхания в больших количествах ^{237}Np обладает острой токсичностью, причем оксалат ^{237}Np по критерию смертности эффективнее нитрата в 6 раз. Повреждение легких выражается обширными кровоизлияниями, массивной деструкцией альвеолярных перегородок и эпителиального слоя. Причиной летальных исходов является закупорка дыхательных путей некротизированными массами. При различных путях поступления растворимых соединений ^{237}Np в первые сутки в крови отмечаются увеличение числа лейкоцитов за счет снижения числа лимфоцитов, которое при больших дозах достигает 30% исходного значения. При одинаковых дозах в скелете в опытах с регулярным введением ^{236}Np остеосаркомы возникают в 3 раза чаще, чем при однократном введении. Выявлена высокая частота опухолей печени и почек (2–4 % при дозе 0,01–0,42 Гр), а также лейкозов (2–9 % при дозе в скелете 1–7 Гр).

Для ^{237}Np группа А, минимально значимая активность, МЗА = $3,7 \cdot 10^3$ Бк; для ^{239}Np группа В, МЗА = $3,7 \cdot 10^5$ Бк. ^{237}Np для категорий А, Р, кость $\text{ДС}_A = 8,1 \cdot 10^2$ Бк, ПДП = $1,9 \cdot 10^2$ Бк/год, $\text{ДК}_A = 7,4 \cdot 10^{-5}$ Бк/л; НР, легкие $\text{ДС}_A = 2,9 \cdot 10^2$ Бк, ПДП = $5,6 \cdot 10^3$ Бк/год.

При работе с радиоактивными изотопами нептуния необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ.

2.14. Плутоний

Плутоний (*plutonium*) Pu — элемент семейства актинидов, 7-й период периодической системы элементов, $Z = 94$, атомная масса 244,0642. Изотоп ^{238}Pu открыт Г. Сиборгом, Э. Макмилланом, Дж. Кеннеди и А. Уолхом в декабре 1940 г. в Беркли при бомбардировке мишени из ^{238}U дейтронами, ускоренными на шестидесятидюймовом циклотроне до энергии 22 МэВ. При этом был получен ^{239}Np , который путем β -распада перешел в ^{239}Pu . В 1941 г. синтезирован более важный изотоп плутония — ^{239}Pu .

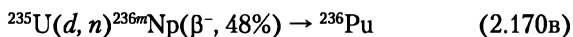
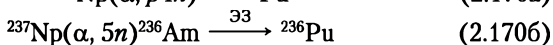
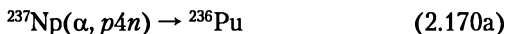
В настоящее время известно 19 изотопов плутония. Самый легкий из них ^{228}Pu ($T_{1/2} = 1,1$ с), самый тяжелый ^{247}Pu ($T_{1/2} = 2,27$ дня) имеет 8 ядерных изомеров. Наиболее устой-

чив изотоп ^{244}Pu ($T_{1/2} = 8,05 \cdot 10^7$ л), следы его обнаружены в природе.

Для синтеза плутония используются заряженные частицы большой энергии, такие, как дейтроны и ионы гелия, ускоренные в циклотроне. Легкие изотопы обычно можно получить путем реакции с заряженными частицами. Более тяжелые изотопы получаются в результате нейтронных реакций в ядерных реакторах. Средняя энергия α -излучения изотопов ^{234}Pu , ^{235}Pu , ^{236}Pu , ^{237}Pu ; ^{238}Pu ; ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , ^{244}Pu равна соответственно $3,78 \cdot 10^{-1}$; $1,61 \cdot 10^{-4}$; $5,85$; $2,74 \cdot 10^{-4}$; $5,58$; $5,23$; $5,24$; $1,22 \cdot 10^{-4}$; $4,97$; $4,65$ МэВ. Легкие изотопы плутония (^{232}Pu , ^{234}Pu , ^{235}Pu , ^{237}Pu) претерпевают электронный захват.

Плутоний-236 ($T_{1/2} = 2,851$ л), α -излучатель: $5,72$ МэВ ($30,56\%$) и $5,77$ МэВ ($69,26\%$), дочерний нуклид ^{232}U , удельная активность 540 Ки/г. Вероятность спонтанного деления 10^{-6} . Скорость самопроизвольного деления $5,8 \cdot 10^7$ делений на 1 г/ч соответствуют периоду полураспада для этого процесса $3,5 \cdot 10^9$ л.

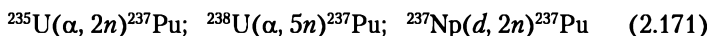
^{236}Pu может быть получен по реакциям:



Этот изотоп образуется также при распаде α -излучателя ^{240}Cm ($T_{1/2} = 27$ дней) и β -излучателя ^{236m}Np ($T_{1/2} = 22$ ч).

^{236}Pu распадается по следующим направлениям: α -распад, вероятность 100% , энергии α -частиц: $5,721$ МэВ ($30,56\%$), $5,767$ МэВ ($69,26\%$), рентгеновское излучение $13,5$ ($4,6\%$), $16,41$ ($1,07\%$), $\sim 17,1$ ($4,5\%$), $20,5$ ($1,2\%$) кэВ и др. Вероятность самопроизвольного деления менее $1 \cdot 10^{-6}\%$.

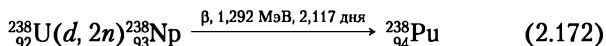
Плутоний-237 ($T_{1/2} = 45,2$ дня), дочерний продукт ^{237}Np . Может быть получен бомбардировкой природного урана ионами гелия с энергией 40 МэВ по ядерным реакциям:



Он в небольших количествах образуется и при облучении урана реакторными нейтронами.

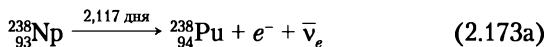
Основной тип распада — электронный захват (99% , характеристическое рентгеновское излучение, дочерний продукт ^{237}Np), но имеет место α -распад с образованием ^{233}U и слабое γ -излучение.

Плутоний-238 — первый открытый изотоп плутония ($T_{1/2} = 87,74$ л, α -распад). Для его синтеза использовалась реакция:

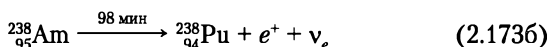


${}^{238}\text{Pu}$ образуется в результате следующих распадов:

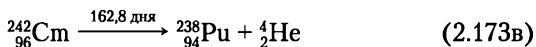
- β^- -распад нуклида ${}^{238}\text{Np}$:



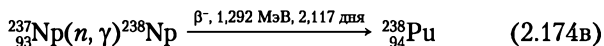
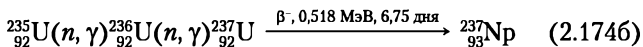
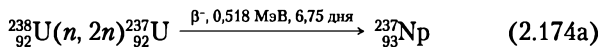
- β^+ -распад нуклида ${}^{238}\text{Am}$:



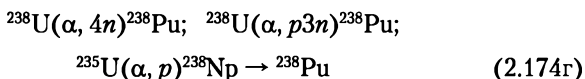
- α -распад нуклида ${}^{242}\text{Cm}$:



${}^{238}\text{Pu}$ генерируется в любом ядерном реакторе, работающем на природном или малообогащенном уране, содержащем в основном изотоп ${}^{238}\text{U}$. При этом происходят следующие ядерные реакции:



Он также образуется при бомбардировке урана ионами гелия с энергией 40 МэВ:



Весовые количества изотопно чистого ${}^{238}\text{Pu}$ получают путем облучения нейтронами ${}^{237}\text{Np}$, который в свою очередь добывают из ОЯТ.

При α -распаде ${}^{238}\text{Pu}$ (вероятность 100%, энергия распада 5,593 МэВ) образуется ${}^{234}\text{U}$ ($T_{1/2} = 2,455 \cdot 10^5$ л).

Вероятность спонтанного деления $1,9 \cdot 10^{-7}\%$.

${}^{238}\text{Pu}$ — α -излучатель (энергии 5,495 (76%), 5,453 (24%) и 5,351 (0,15%) МэВ, слабый γ -излучатель (энергии от 0,044 до 0,149 МэВ). Активность 1 г этого нуклида составляет примерно 633,7 ГБк (удельная активность 17 Ки/г); каждую се-

кунду в этом же количестве вещества происходит около 1200 актов спонтанного деления.

Скорость самопроизвольного деления ^{238}Pu $5,1 \cdot 10^6$ делений на 1 г/ч соответствует периоду полураспада для этого процесса $3,8 \cdot 10^{10}$ л. При этом развивается очень высокая тепловая мощность — 567 Вт/кг. Сечение захвата тепловых нейтронов $\sigma = 500$ барн, сечение деления под действием тепловых нейтронов примерно равно 18 барн. Он обладает очень сильной α -радиоактивностью (в 283 раза сильнее ^{239}Pu), что делает его много более серьезным источником нейтронов от реакций (α, n).

При α -распаде ^{238}Pu выделяется 5,5 МэВ энергии. 1 кг ^{238}Pu развивает тепловую мощность порядка 560 Вт. Максимальная мощность такого же по массе химического источника тока — 5 Вт. Существует немало излучателей с подобными энергетическими характеристиками, но одна особенность ^{238}Pu делает этот изотоп незаменимым. Обычно α -распад сопровождается сильным γ -излучением. ^{238}Pu — исключение. Энергия γ -квантов, сопровождающих распад его ядер, невелика, защититься от нее несложно: излучение поглощается тонкостенным контейнером. Мала и вероятность самопроизвольного деления ядер этого изотопа.

Плутоний-239 — практически самый важный изотоп, $2,44 \cdot 10^4$ л. Входит в радиоактивное семейство $4n + 3$, называемое рядом актиния (или рядом ^{235}U — дочернего элемента ^{239}Pu). Известен единственный изомер ^{239m}Pu (энергия возбуждения — 391,584 кэВ, $T_{1/2} = 193$ нс).

В природе плутоний встречается в чрезвычайно малых количествах в урановых рудах. Радиогенный ^{239}Pu образуется из ^{238}U при захвате нейтронов, возникающих при спонтан-

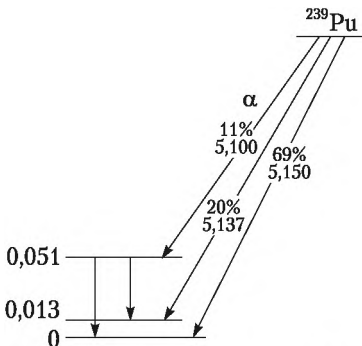


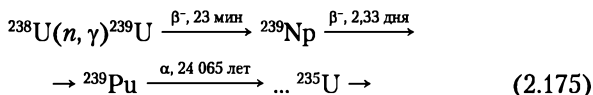
Рис. 2.23. Схема распада ^{239}Pu

ном делении урана (^{235}U и ^{238}U) и в результате реакций (α , n) на легких элементах, входящих в состав руд; еще одним источником нейтронов является космическое излучение. Активность 1 г этого нуклида составляет около 2,3 ГБк.

Плутоний-239 образуется в результате следующих распадов: β^- -распад нуклида ^{239}Np ($T_{1/2} = 2,356$ дня); K -захват, осуществляемый нуклидом ^{239}Am ($T_{1/2} = 11,9$ ч); α -распад ^{243}Cm ($T_{1/2} = 29,1$ л).

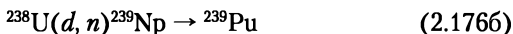
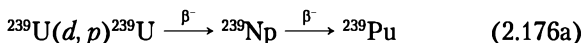
Основным распадом ^{239}Pu является α -распад (вероятность 100%, энергия распада 5,244 МэВ), продукт распада ^{235}U . Испускает α -частицы с энергиями: 5,106 МэВ (в 11,94 % случаев); 5,144 МэВ (в 17,11% случаев); 5,157 МэВ (в 70,77% случаев) и слабое γ -излучение (рис. 2.23). Он также способен на самопроизвольное деление (вероятность $3,1 \cdot 10^{-10}\%$). Скорость самопроизвольного деления: 36 делений на 1 г/ч соответствуют периоду полураспада для этого процесса $5,5 \cdot 10^{15}$ л. 1 кг ^{239}Pu эквивалентен $2,2 \cdot 10^7$ кВт·ч тепловой энергии.

^{239}Pu делится под действием нейтронов любых энергий, способен к цепной реакции деления, используется в ядерных реакторах в качестве горючего и в атомных бомбах в качестве ядерного заряда. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $\sigma = 271$ барн. Он — первый искусственный элемент, производство которого началось в промышленных масштабах. ^{239}Pu получается в ядерных реакторах по реакции:

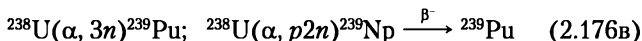


Поперечное сечение реакции примерно равно 455 барн.

^{239}Pu образуется также при бомбардировке урана дейтронами с энергией выше 8 МэВ по ядерным реакциям:



а также при бомбардировке урана ионами гелия с энергией 40 МэВ:



Когда ядро ^{239}Pu делится нейтронами на два осколка примерно равной массы, выделяется около 200 МэВ энергии. Способен поддерживать цепную реакцию деления.

Относительно короткий период полураспада ^{239}Pu (по сравнению с ^{235}U) подразумевает значительное выделение энергии при радиоактивном распаде (1,92 Вт/кг). Хорошо теплоизолированный блок плутония разогревается до температуры свыше 100°C за 2 ч и вскоре до точки перехода α -в β -фазу. Такой разогрев представляет проблему для конструирования оружия из-за изменения объема, фазовых переходов плутония. Удельная активность ^{239}Pu 61,5 мКи/г. ^{239}Pu легко делится тепловыми нейтронами. Делящийся изотоп ^{239}Pu при полном распаде дает тепловую энергию, эквивалентную 25 000 000 кВт·ч/кг; поперечное сечение деления на медленных нейтронах 748 барн, сечение радиационного захвата 315 барн.

^{239}Pu имеет большие сечения рассеивания и поглощения, чем уран, и большее число нейтронов при делении (3,03 нейтрона на один акт деления по сравнению с 2,47 у ^{235}U), и соответственно меньшую критическую массу. Чистый ^{239}Pu имеет среднюю величину испускания нейтронов от спонтанного деления, примерно равную 30 нейтр/(с·кг).

Плутоний-240, α -распад, $T_{1/2} = 6564$ л, удельная активность 0,23 Ки/г. Скорость самопроизвольного деления $1,6 \cdot 10^6$ делений на 1 г/ч соответствует периоду полураспада $1,2 \cdot 10^{11}$ л. ^{240}Pu имеет вдвое меньшее эффективное сечение захвата нейтрона, чем у ^{239}Pu , и в большинстве случаев превращается в ^{241}Pu .

^{240}Pu образуется при распаде некоторых радионуклидов: β -распад ^{240}Np ($T_{1/2} = 61,9$ м), β^+ -распад ^{240}Am ($T_{1/2} = 50,8$ ч), α -распад ^{244}Cm ($T_{1/2} = 18,1$ л).

^{240}Pu претерпевает α -распад ($T_{1/2} = 6564$ л) с образованием ^{236}U ($T_{1/2} = 23,42 \cdot 10^7$ л). Энергия α -распада 5,255 МэВ, α -частицы с энергиями 5,168 (72,8%), 5,123 (27,10%) МэВ. Этот изотоп способен и к спонтанному делению (вероятность $5,7 \cdot 10^{-6}$).

^{240}Pu может быть получен по следующим ядерным реакциям:



— облучение тепловыми нейтронами;



— при облучении ионами гелия с $E = 40$ МэВ.

В атомном реакторе ^{240}Pu образуется при захвате нейтроном ядром ^{239}Pu . В урановом топливе содержание ^{240}Pu увеличивается в процессе работы реактора. В отработанном топли-

ве ядерного реактора 70% ^{239}Pu и 26% ^{240}Pu , что затрудняет изготовление атомного оружия, поэтому оружейный плутоний получается на специально предназначенных для этого реакторах путем переработки урана после 10 дней облучения.

Плутоний-240 — основной изотоп, загрязняющий оружейный ^{239}Pu . Уровень его содержания важен из-за интенсивности спонтанного деления — 415 000 делений/с·кг, при этом испускается 1 000 000 нейтр/с·кг, что в 30 000 раз больше, чем у ^{239}Pu . Наличие 1% ^{240}Pu делает неприменимой пушечную схему атомной бомбы — возможна преждевременная детонация ядерного заряда, и он будет распылен до того, как взорвется основная масса заряда. Пушечная схема возможна только при 100%-ном содержании ^{239}Pu ; добиться этого практически нереально. Поэтому плутониевые бомбы собирают по имплозивной схеме, которая допускает использование плутония, довольно сильно загрязненного изотопом ^{240}Pu (примерно до 7% ^{240}Pu). ^{240}Pu хорошо делится, несколько лучше ^{235}U . Однако высокие концентрации такого изотопа увеличивают требуемую критическую массу, создавая проблему нейтронного фона. Вследствие короткого времени жизни ($1/4$ от ^{239}Pu) тепловой выход выше и составляет 7,1 Вт/кг, обостряя проблему перегрева. Удельная активность ^{240}Pu 227 мКи/г. Содержание ^{240}Pu в оружейном (0,7%), в топливном (7–19%) и реакторном (>19%) плутонии. В топливе для тепловых реакторов присутствие ^{240}Pu нежелательно, но этот изотоп может служить топливом в быстрых реакторах.

^{240}Pu имеет втрое меньшее эффективное сечение захвата нейтрона, чем ^{239}Pu , и в большинстве случаев превращается в ^{241}Pu .

Плутоний-241, $T_{1/2} = 14$ л, дочерний продукт ^{241}Am , β^- (99%, $E_{\beta\text{ макс}} = 0,014$ МэВ), α^- (1%, две линии: 4,893 (75%) и 4,848 (25%) МэВ) и γ -излучатель, удельная активность ^{241}Pu 10^6 Ки/г. Получается при сильном облучении плутония нейтронами, а также в циклотроне по реакции $^{238}\text{U}(\alpha, n)^{241}\text{Pu}$. Этот изотоп делится нейтронами любых энергий (поперечное сечение поглощения нейтронов у ^{241}Pu на $1/3$ больше, чем у ^{239}Pu , сечение деления тепловыми нейтронами составляет порядка 1000 барн, вероятность деления при поглощении нейтрона 73%), имеет низкий нейтронный фон и умеренную тепловую мощность и потому непосредственно не влияет на удобство применения плутония. Он распадается через 14 лет в ^{241}Am , который очень плохо делится и создает много тепла: $1 \cdot 10^6$ Вт/кг. Если оружие первоначально содержит ^{241}Pu , то через не-

сколько лет его реакционная способность падает, что уменьшает мощность заряда и увеличивает самонагрев. Сам ^{241}Pu сильно не нагревается (всего 3,4 Вт/кг), несмотря на свой очень короткий период полураспада из-за очень слабого β -распада. При поглощении нейтрона ядром ^{241}Pu , если оно не делится, то переходит в ^{242}Pu .

Плутоний-242 ($T_{1/2} = 373\,300$ л), α -излучатель (4,88 МэВ), удельная активность ^{242}Pu 4,93 мКи/г (в 15 раз меньше радиоактивности ^{239}Pu). Подвержен самопроизвольному делению. Интенсивность испускания нейтронов ^{242}Pu 840 000 дел/(с · кг) (вдвое выше, чем у ^{240}Pu). Скорость самопроизвольного деления $2,9 \cdot 10^6$ делений на 1 г/ч соответствует периоду полураспада для этого процесса $6,7 \cdot 10^{10}$ л. Тепловыми нейтронами не делится, но способен к делению под действием быстрых нейтронов. Наличие ^{242}Pu серьезно увеличивает требуемую критическую массу и нейтронный фон. Имея большую продолжительность жизни и маленькое сечение захвата, ^{242}Pu накапливается в переработанном реакторном топливе. В реакторе ^{242}Pu образуется при захвате нейтронов ^{239}Pu , ^{240}Pu и ^{241}Pu . Поперечное сечение реакции $^{241}\text{Pu}(n, \gamma)^{242}\text{Pu}$ на медленных нейтронах составляет примерно 250 барн. ^{242}Pu редко захватывает нейтроны и тепловыми нейтронами не делится и потому «выгорает» в реакторе медленнее остальных изотопов; он сохраняется и после того, как остальные изотопы плутония почти полностью перешли в осколки или превратились в ^{242}Pu . ^{242}Pu важен как «сырье» для накопления высших трансурановых элементов (от калифорния до эйнштейния) в ядерных реакторах. ^{242}Pu не сгорает в тепловом реакторе, его используют как топливо в быстром реакторе.

Плутоний-243 ($T_{1/2} = 4,956$ ч), β^- - (энергия 0,56 МэВ) и γ -излучатель (несколько линий в интервале 0,09—0,16 МэВ). Поперечное сечение реакции $^{242}\text{Pu}(n, \gamma)^{243}\text{Pu}$ на медленных нейтронах 100 барн. Образуется при β -распаде ^{243}Am , может быть получен облучением нейтронами ^{242}Pu . Из-за своего короткого периода полураспада присутствует в облученном реакторном топливе в незначительных количествах.

Плутоний-244 ($T_{1/2} = 8,0 \cdot 10^7$ л), α -излучатель, $E_\alpha = 4,6$ МэВ, способен на самопроизвольное деление, удельная активность 0,000018 Ки/г, поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $\sigma = 19$ барн. Это не только самый долгоживущий изотоп плутония, но и самый долгоживущий из всех изотопов трансурановых элементов. Удельная активность ^{244}Pu в 3000 раз меньше удельной активности ^{244}Pu . В отработанном урановом

топливе ^{244}Pu мало, так его предшественник ^{242}Pu захватывает нейтрон и переходит в ^{243}Pu , который быстро ($T_{1/2} = 5 \text{ ч}$) β -распадом переходит в ^{243}Am . Поэтому в реакторе ^{244}Pu накапливается в незначительных количествах. Однако при взрыве плутониевой атомной бомбы возникает некоторое количество ^{244}Pu .

Еще более тяжелые изотопы плутония подвержены β -распаду, и их время жизни лежит в интервале от нескольких дней до нескольких десятых секунды. В термоядерных взрывах образуются все изотопы плутония, вплоть до ^{257}Pu . Но их время жизни — десятые доли секунды, и изучить многие короткоживущие изотопы плутония пока не удалось.

Ядерная индустрия выпускает различные сорта плутония (табл. 2.6). К концу XX в. в мире было произведено в общей сложности порядка 1300 т плутония, из которого около 300 т для оружейного использования, остальное — побочный продукт АЭС (реакторный плутоний).

Согласно классификации, принятой в США (табл. 2.6), изотопные составы плутония подразделяются:

- плутоний оружейного качества ($WGPu$), если содержание изотопа ^{240}Pu составляет менее 7% (в некоторых зарядах используется плутоний с содержанием ^{240}Pu менее 1,7%);
- плутоний «топливного» качества ($FGPu$), если содержание изотопа ^{240}Pu составляет от 7 до 18%;
- плутоний «реакторного» качества ($RGPu$), если содержание изотопа ^{240}Pu составляет более 18%.

Таблица 2.6

Характеристика типов плутония

Сверхчистый плутоний	Практически чистый ^{239}Pu (содержание нерасщепляющегося $^{240}\text{Pu} < 3\%$)
Оружейный плутоний	Содержание $^{240}\text{Pu} < 7\%$
Плутоний, используемый в виде реакторного топлива	Содержание ^{240}Pu от 7 до 18%
Реакторный (энергетический) плутоний	Содержание $^{240}\text{Pu} > 18\%$

Оружейный плутоний отличается от реакторного не столько степенью обогащения и химический состав, сколько изотопный состав, зависящий как от времени облучения урана нейтронами, так и от времени хранения после облучения. Особенно важно содержание изотопов ^{240}Pu и ^{241}Pu . Хотя атомную бомбу можно создать при любом содержании этих изотопов, тем не менее наличие ^{240}Pu в ^{239}Pu определяет каче-

ство оружия, ибо именно от него зависит нейтронный фон и такие явления, как рост критической массы и тепловой выход. Нейтронный фон влияет на взрывное устройство ограничением общей массы плутония и необходимостью достижения высоких скоростей имплозии. Поэтому бомбы старых схем требовали низкого содержания ^{240}Pu . Но в проектах «высокого» класса используется плутоний любой чистоты. Поэтому термин «оружейный плутоний» военного значения не имеет; это — экономический параметр: «высокий» класс бомбы существенно дороже «низкого».

С ростом доли ^{240}Pu , стоимость плутония падает, а критическая масса увеличивается. Содержание 7% ^{240}Pu делает стоимость плутония минимальной. Средний состав оружейного плутония: 93,4% ^{239}Pu , 6,0% ^{240}Pu и 0,6% ^{241}Pu . Тепловая мощность такого плутония 2,2 Вт/кг, уровень спонтанного деления 27 100 дел/с. Этот уровень позволяет использовать в оружии 4 кг Pu с низкой вероятностью преддетонации в хорошей имплозионной системе. Через 20 лет большая часть ^{241}Pu превратится в ^{241}Am , существенно увеличив тепловыделение до 2,8 Вт/кг. Поскольку ^{241}Pu прекрасно делится, а ^{241}Am — нет, это приведет к снижению «запаса реактивности» плутония. Нейтронное излучение 5 кг оружейного плутония 300 000 нейт/с создает уровень излучения 0,003 рад/ч на 1 м. Фон снижается отражателем и взрывчатым веществом, окружающим его, в 10 раз. Тем не менее длительный контакт обслуживающего персонала с ядерным взрывным устройством приводит к дозе радиации, равной предельной годовой.

Из-за малой разницы в массах ^{239}Pu и ^{240}Pu эти изотопы не разделяются промышленными способами обогащения. Хотя их можно разделить на электромагнитном сепараторе. Проще, однако, чистый ^{239}Pu получить путем сокращения времени пребывания в реакторе ^{238}U . Нет причин для снижения содержания ^{240}Pu менее 6%, так как эта концентрация не мешает создавать эффективные триггеры термоядерных зарядов.

Помимо оружейного существует и реакторный плутоний. Плутоний из ОЯТ состоит из множества изотопов. Состав зависит от типа реактора и рабочего режима. Типичные значения для реактора на легкой воде: ^{238}Pu — 2%, ^{239}Pu — 61%, ^{240}Pu — 24%, ^{241}Pu — 10%, ^{242}Pu — 3%. Из реакторного плутония бомбу изготовить трудно, но можно.

Некоторые характеристики оружейного и реакторного плутония представлены в табл. 2.7.

Изотопный состав плутония, накапливающегося в реакторе, зависит от степени выгорания топлива. Из пяти основных

Некоторые характеристики оружейного и реакторного плутония

Изотопы плутония	Период полураспада, лет	Активность, Ки/г	Количество оружейного плутония, %	Количество реакторного плутония, %
^{238}Pu	87,74	17,3	—	1,3
^{239}Pu	24 110	0,063	93,0	56,6
^{240}Pu	6537	0,23	6,5	23,2
^{241}Pu	14,4	104	0,5	13,9
^{242}Pu	379 000	0,004	—	4,9

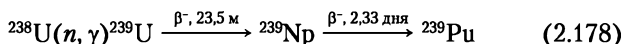
образовавшихся изотопов два с нечетными Z — ^{239}Pu и ^{241}Pu являются расщепляющимися, т.е. способными к расщеплению под действием тепловых нейтронов, и могут быть использованы в качестве реакторного топлива.

Если извлеченный из ОЯТ плутоний повторно использовать в реакторах на быстрых нейтронах, его изотопный состав становится менее пригодным для оружейного использования. После нескольких топливных циклов накопление ^{238}Pu , ^{240}Pu и ^{242}Pu делает его неподходящим для этой цели. Подмешивание такого материала — удобный метод «денатурировать» плутоний, гарантируя нераспространение делящихся материалов.

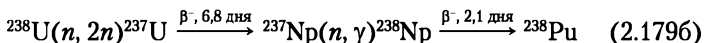
Как оружейный, так и реакторный плутоний содержат некоторое количество ^{241}Pu , который распадается на ^{241}Am путем излучения β -частицы. Поскольку дочерний ^{241}Am обладает значительно бóльшим периодом полураспада (432 л), чем материнский ^{241}Pu (14,4 л), его количество в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ) возрастает по мере распада ^{241}Pu . γ -Радиация, образующаяся в результате распада ^{241}Am , значительно сильнее, чем у ^{241}Pu , следовательно, со временем она также нарастает. Концентрация ^{241}Pu и период его хранения прямо коррелируют с уровнем γ -радиации, образующейся в результате увеличения содержания ^{241}Am .

Таким образом, плутоний долго хранить нельзя — после его наработки его надо как можно скорее пустить в дело, иначе его придется снова повергнуть трудоемкому и весьма дорогому рециклингу.

Наиболее важный в практическом отношении изотоп ^{239}Pu получают в ядерных реакторах при длительном облучении нейтронами природного или обогащенного урана:



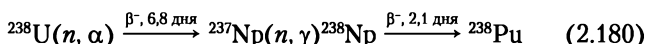
К сожалению, идут и другие ядерные реакции, приводящие к возникновению других изотопов плутония: ^{238}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu и ^{242}Pu , отделение которых от ^{239}Pu , хоть и разрешимая, но весьма сложная задача:



Обычно содержание ^{239}Pu в оружейном плутонии составляет 90–95%, ^{240}Pu — 1–7%, содержание других изотопов не превышает десятых долей процента.

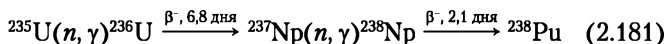
При облучении урана реакторными нейтронами в нем образуются как легкие, так и тяжелые изотопы плутония.

Небольшая часть нейтронов, испускаемых в процессе деления, обладает энергией, достаточной для возбуждения реакции $^{238}\text{U}(n, 2n)^{237}\text{U}$. ^{237}U — β -излучатель и с $T_{1/2} = 6,8$ дня превращается в долгоживущий ^{237}Np . Этот изотоп в графитовом реакторе на природном уране образуется в количестве 0,1% от общего количества одновременно образующегося ^{239}Pu . Захват медленных нейтронов ^{237}Np приводит к образованию ^{238}Np . Поперечное сечение этой реакции 170 барн. Цепочка реакций имеет вид:



Поскольку здесь участвуют два нейтрона, выход пропорционален квадрату дозы облучения и отношение количеств ^{238}Pu к ^{239}Pu пропорционально отношению ^{239}Pu к ^{238}U . Пропорциональность соблюдается не совсем точно из-за отставания в образовании ^{237}Np , связанного с 6,8-суточным периодом полураспада ^{237}U . Менее важным источником образования ^{238}Pu в ^{239}Pu является распад ^{242}Cm , образующегося в урановых реакторах.

^{238}Pu образуется также по реакциям:

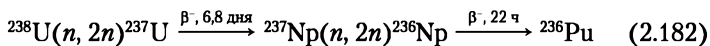


Поскольку это нейтронная реакция третьего порядка, отношение количества ^{238}Pu , образовавшегося таким путем, к ^{239}Pu пропорционально квадрату отношения ^{239}Pu к ^{238}U . Однако эта цепочка реакций становится относительно более существенной при работе с ураном, обогащенным ^{235}U .

Расчеты показывают, что концентрация ^{238}Pu в образце, содержащем 5,6% ^{240}Pu , составляет 0,0115%. Эта величина

вносит довольно значительный вклад в суммарную α -активность препаратов, поскольку у ^{238}Pu $T_{1/2} = 86,4$ л.

Наличие ^{236}Pu в плутонии, получаемом в реакторе, связано с рядом реакций:

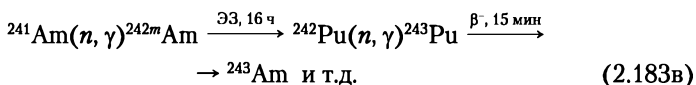
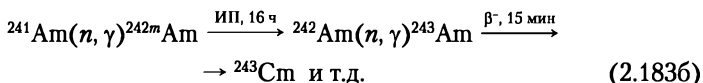
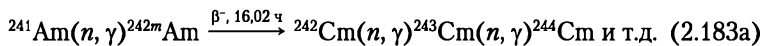


Выход ^{236}Pu в процессе облучения урана составляет ориентировочно $10^{-9} - 10^{-8}\%$.

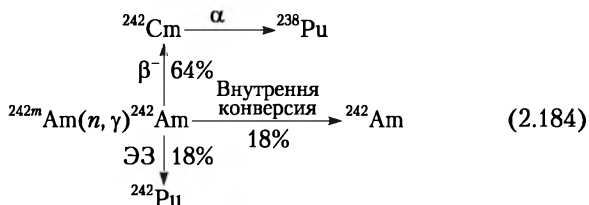
С точки зрения накопления в уране плутония основные превращения связаны с образованием изотопа ^{239}Pu . Но важны и другие побочные реакции, поскольку ими определяются выход и чистота целевого продукта. Относительное содержание тяжелых изотопов ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu , а также ^{238}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am и других трансплутониевых элементов зависит от дозы нейтронного облучения урана (времени пребывания урана в реакторе). Сечения захвата нейтронов изотопами плутония достаточно велики, чтобы вызвать последовательные реакции (n, γ) даже при малых концентрациях ^{239}Pu в уране.

Образовавшийся при облучении урана нейтронами ^{241}Pu переходит в ^{241}Am , который сбрасывается в процессе переработки урановых блоков (^{241}Am , однако, снова накапливается в очищенном плутонии). Так, например, α -активность металлического плутония, содержащего 7,5% ^{240}Pu , через год увеличивается на 2% (за счет образования ^{241}Am). ^{241}Pu обладает большим сечением деления на нейтронах реактора, составляющим 1100 барн, что важно при использовании плутония в качестве реакторного горючего.

Если уран или плутоний подвергнуть сильному нейтронному облучению, то начинается синтез минорных актинидов:



Образовавшийся из ^{241}Pu ^{241}Am , в свою очередь, вступает в реакции с нейтронами, образуя ^{238}Pu и ^{242}Pu :



Этот процесс открывает возможность получения препаратов плутония с относительно низкой удельной активностью, поскольку выгорает ${}^{241}\text{Am}$ — сильный γ -излучатель.

Цепочка превращения урана и плутония под действием реакторных нейтронов представлена на рис. 2.24.

Таким образом, долгоживущие изотопы плутония — ${}^{242}\text{Pu}$ и ${}^{244}\text{Pu}$ образуются при длительном (около 100 дней и более) облучении нейтронами ${}^{239}\text{Pu}$. При этом выход ${}^{242}\text{Pu}$ достигает нескольких десятков процентов, в то время как количество образовавшегося ${}^{244}\text{Pu}$ составляет доли процента от ${}^{242}\text{Pu}$ (табл. 2.8). Одновременно получают Am, Cm и другие трансплутониевые, а также осколочные элементы.

При производстве плутония уран (как правило, в виде металла) облучают в промышленном реакторе, преимущества которого заключаются в высокой плотности нейтронов, невысокой температуре (нет нужды в труднорастворимых оболочках типа циркония) и в возможности облучения в течение заданного времени.

Основная проблема, возникающая при наработке в реакторе оружейного плутония, заключается в выборе оптимального времени облучения урана. Дело в том, что составляющий основную часть естественного урана изотоп ${}^{238}\text{U}$ захватывает нейтроны, образуя ${}^{239}\text{Pu}$, тогда как ${}^{235}\text{U}$ поддерживает цепную реакцию деления. Поскольку для образования тяжелых изотопов плутония необходим дополнительный захват нейтро-

Таблица 2.8

**Изотопный состав плутония,
выделенного из облученного нейтронами природного урана**

Количество образовавшегося плутония Pu/кг U, г	Содержание изотопов в плутонии, вес %			
	${}^{239}\text{Pu}$	${}^{240}\text{Pu}$	${}^{241}\text{Pu}$	${}^{242}\text{Pu}$
0,5	97	2,9	0,14	—
1,0	93,6	5,6	0,60	0,02
1,5	90	8,4	1,4	0,06

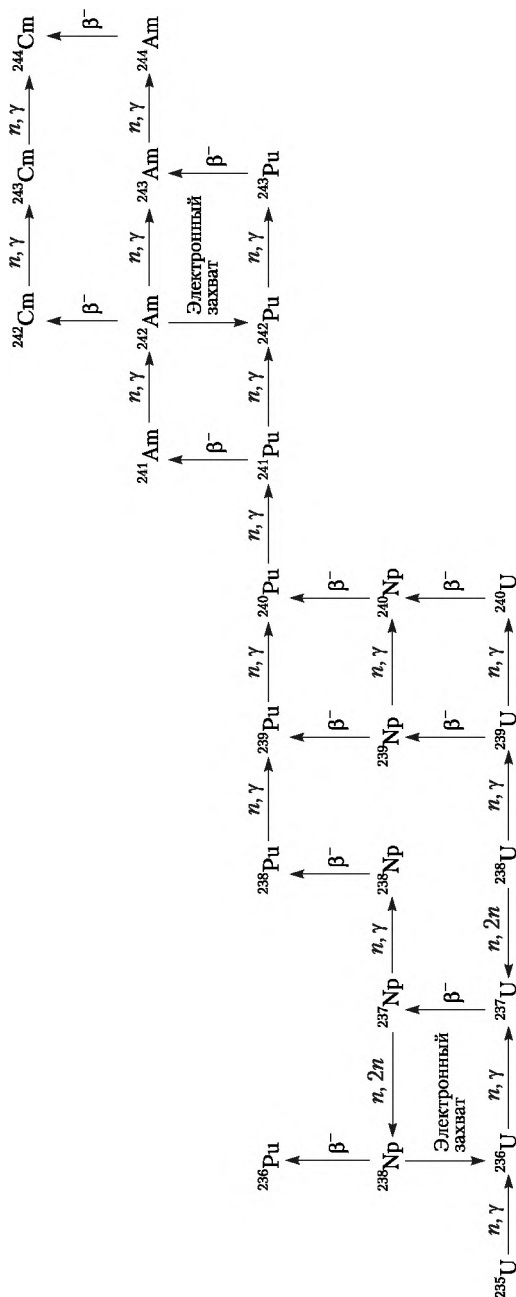


Рис. 2.24. Некоторые ядра, образующиеся в уране и плутонии при нейтронном облучении

нов, то их количество в уране растет медленнее, чем количество ^{239}Pu . Уран, облученный в реакторе короткое время, содержит небольшое количество ^{239}Pu , зато более чистого, чем при длительных выдержках, так как вредные тяжелые изотопы не успевают накопиться. Однако ^{239}Pu сам подвержен делению, и при увеличении его концентрации в реакторе скорость его трансмутации возрастает. Поэтому уран надо извлекать из реактора не позднее, чем через две недели после начала облучения.

Из рис. 2.25 видно, что при увеличении времени облучения урана растет выход ^{239}Pu , но при этом растет и выход ^{240}Pu . В результате чем дольше пребывает плутоний в реакторе, тем больше в нем доля паразитного ^{240}Pu . Поэтому уран находится в промышленном реакторе всего 10 дней, а не 6–8 мес, как в энергетическом реакторе. Плутония получается мало, но зато он — изотопно чистый. Плутоний, производящийся в промышленных реакторах, содержит относительно небольшой процент ^{240}Pu (<7%). Это — оружейный плутоний. ОЯТ реакторов АЭС имеет концентрацию ^{240}Pu более 20%.

Общую меру облученности топливного элемента выражают в МВт·дней/т. Кинетика накопления изотопов плутония в ядерном реакторе представлена на рис. 2.25. Оружейный плутоний получается из элементов с небольшим количеством МВт·дней/т, в нем образуется меньше побочных изотопов. Топливные элементы в современных ВВЭР достигают уровня в 33 000 МВт·дней/т. Типичная экспозиция в бродерном реакторе 1000 МВт·дней/т. Во время Манхэттенского проекта топливо из природного урана получало всего 100 МВт·дней/т, поэтому производился очень высококачественный ^{239}Pu (всего 1% ^{240}Pu , остальные изотопы еще в меньших количествах).



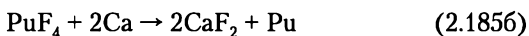
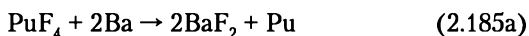
Рис. 2.25. Накопление изотопов плутония в реакторе (изменение изотопного состава от оружейного к реакторному, т.е. к негодному для оружейного использования):

1 — ^{239}Pu ; 2 — ^{240}Pu

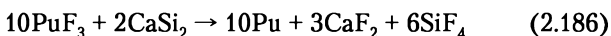
Плутоний — тяжелый серебристо-белый блестящий металл. Радиус атома 0,162 нм, радиус Ван-дер-Ваальса 0,2 нм, энергия ионизации (первый электрон) 491,9 кДж/моль (5,10 эВ), электронная конфигурация $[Rn]5f^67s^2$. Радиус иона: (+3e) 0,108 нм, (+4e) 0,086 нм, (5+) 0,074 нм, (6+) 0,071 нм, энергия ионизации (первый электрон) 584,7 кДж/моль, электроотрицательность (по Полингу) 1,28, электродный потенциал $Pu \leftarrow Pu^{4+} -1,25$ В, $Pu \leftarrow Pu^{3+} -2,0$ В, $Pu \leftarrow Pu^{2+} -1,2$ В, степени окисления 2, 3, 4, 5, 6, 7 (основная 4+). Плотность 19,816 (α-фаза), $T_{пл} = 639,4^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 3228^\circ\text{C}$, теплота плавления 2,8 кДж/моль, теплота испарения 343,5 кДж/моль, молярная теплоемкость 32,77 Дж/(К·моль), молярный объем 12,12 см³/моль. Давление пара плутония значительно выше давления пара урана (при 1540°C в 300 раз). Плутоний может быть отогнан от расплавленного урана. Температура Дебая 162 К, теплопроводность (27°C) 6,74 Вт/(м·К).

Известны шесть аллотропных модификаций металлического плутония. При комнатной температуре существует α-фаза — структура решетки моноклинная, параметры решетки: $a = 0,613$, $b = 0,4822$, $c = 1,0963$, $\beta = 101,8$ нм.

В лабораторных условиях металлический плутоний может быть получен по реакциям восстановления галогенидов плутония Li, Ca, Ba или Mg при 1200°:



Металлический плутоний получают также при восстановлении в паровой фазе при 1300° трифторида плутония посредством силицида кальция по реакции:



или термическим разложением галогенидов плутония в вакууме.

Химическое поведение плутония имеет большое значение при переработке и очистке плутония для получения чистого металла, при использовании ядерных отходов, при прогнозировании поведения плутония в окружающей среде, при оценке влияния старения на боеспособность ядерного оружия и его безопасность.

Плутоний имеет множество специфических свойств. Он обладает самой низкой теплопроводностью из всех металлов, самой низкой электропроводностью, за исключением мар-

ганца. В своей жидкой фазе это самый вязкий металл. При изменении температуры плутоний подвергается самым сильным и неестественным изменениям плотности.

Плутоний обладает шестью различными кристаллическими структурами в твердой форме (табл. 2.9), больше чем любой другой элемент. Некоторые переходы между фазами сопровождаются разительными изменениями объема. В двух из этих фаз — дельта и дельта прим — плутоний обладает уникальным свойством сжиматься при повышении температуры, а в остальных — имеет чрезвычайно большой температурный коэффициент расширения. При расплавлении плутоний сжимается, позволяя нерасплавленному плутонию плавать. В своей максимально плотной форме, α -фазе, плутоний шестой по плотности элемент (тяжелее его только Qs, Ir, Pt, Re и Nr). В α -фазе чистый плутоний хрупок, но существуют его гибкие сплавы. Известно большое число сплавов и интерметаллических соединений Pu с Al, Ga, Be, Co, Fe, Mg, Ni, Ag. Соединение PuBe_{13} является источником нейтронов с интенсивностью $6,7 \cdot 10^7$ нейтронов/(с · кг).

Плутоний образует соединения со степенями окисления от +2 до +7. Основная валентность IV. Плутониевые соли легко гидролизуются при контакте с нейтральными или щелочными растворами, создавая нерастворимый гидроксид плутония. Концентрированные растворы плутония нестабильны из-за радиолитического разложения, ведущего к выпадению осадка. Вследствие своей радиоактивности плутоний теплый на ощупь. Большой кусок плутония в термоизолированной оболочке разогревается до $T > 100^\circ\text{C}$.

Мелкоизмельченный плутоний — пироморфен, при 300°C самовозгорается. Взаимодействует с галогенами и галогеноводородами, образуя галогениды, с водородом — гидриды, с углеродом — карбид, с азотом реагирует при 250°C с обра-

Таблица 2.9

Плотности и температурный диапазон фаз плутония

Фаза	Плотность	Диапазон существования ($^\circ\text{C}$)
Альфа	19,84 (20°)	Стабильна ниже 122
Бета	17,8 (122°)	122–206
Гамма	17,2 (206°)	224–300
Дельта/дельта прим	15,9 (319°)	319–476
Эпсилон	17,0 (476°)	476–641 (точка плавления)
Жидкая	16,65 (641°)	641 — до точки кипения

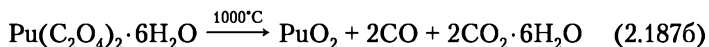
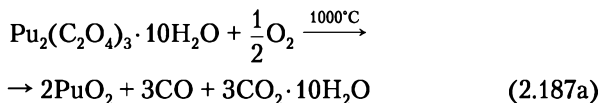
зованием нитрида, при действии аммиака также образует нитриды. Взаимодействует с газообразными соединениями серы. Плутоний легко растворяется в соляной, 85%-ной фосфорной, йодистоводородной, хлорной и концентрированной хлоруксусной кислотах. Разбавленная H_2SO_4 растворяет плутоний медленно, а концентрированная H_2SO_4 и HNO_3 его пассивируют и не реагируют с ним. Щелочи на металлический плутоний не действуют.

Это крайне электроотрицательный, химически активный элемент, гораздо в большей степени, чем уран. Он быстро тускнеет, образуя радужную пленку, вначале светло-желтую, со временем переходящую в темно-пурпурную. Если окисление довольно велико, на его поверхности появляется оливково-зеленый порошок оксида (PuO_2).

Плутоний легко окисляется, и быстро корродирует даже в присутствии незначительной влажности. При нагревании на воздухе быстро окисляется, а при 300°C самовозгорается. При нагревании плутония в присутствии водорода, углерода, азота, кислорода, фосфора, мышьяка, фтора, кремния, теллура образует с этими элементами твердые нерастворимые в воде соединения.

Из оксидов плутония известны PuO , Pu_2O_3 и PuO_2 .

Диоксид плутония PuO_2 — оливково-зеленый порошок, черные блестящие кристаллы или шарики от красно-коричневого до янтарно-желтого цвета. Кристаллическая структура типа флюорита (Pu^{4+} формируют ГЦК, а O^{2-} -тетраэдр). Плотность 11,46, $T_{\text{пл}} = 2400^\circ\text{C}$. Он образуется почти из всех солей (например, оксалата, пероксида) плутония при нагревании на воздухе или в атмосфере O_2 при температурах $700\text{—}1000^\circ\text{C}$, независимо от того, в какой степени окисления находится в этих солях плутоний. Например, его можно получить кальцинацией гексагидрата оксалата плутония(IV) $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (образуется при переработке ОЯТ) при 600°C :



Диоксид плутония, полученный при низких температурах, легко растворяется в концентрированной соляной и азотной кислотах. Напротив, прокаленный PuO_2 трудно растворим в воде и органических растворителях. Медленно

взаимодействует с горячей смесью концентрированной HNO_3 с HF . Это устойчивое соединение применяют в качестве весовой формы при определении плутония. Его используют также для приготовления топлива в ядерной энергетике.

Реакционноспособный PuO_2 получают разложением $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $130\text{--}300^\circ\text{C}$. Он нашел применение в смешанном уран-плутониевом (МОКС) топливе для ядерных реакторов. Диоксид ^{238}Pu применяется в качестве долговременного источника энергии для космических аппаратов, а также в качестве ядерного заряда мощностью до 1 кт.

Гидрид PuH_3 может быть получен из элементов при $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Плутоний образует галогениды и оксигалогениды, дисилицид PuSi_2 и полуторный сульфид $\text{PuS}_{1,33\text{--}1,5}$, которые представляют интерес ввиду их тугоплавкости.

Плутоний образует карбиды различных стехиометрий: от PuC до Pu_2C_3 . PuC — кристаллы черного цвета, $T_{\text{пл}} = 1664^\circ\text{C}$. Совместно с карбидом урана может использоваться как UPuC -топливо атомных реакторов.

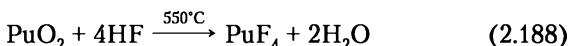
Нитрид плутония PuN — кристаллы серого (до черного) цвета, имеющие гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl ($a = 0,4905$ нм, $z = 4$, пространственная группа $\text{Pt}\bar{3}\text{t}$; параметр решетки увеличивается со временем под действием собственного α -излучения); $T_{\text{пл}} = 2589^\circ\text{C}$ (с разложением); плотность $14,35$ г/см³. Обладает высокой теплопроводностью. При высокой температуре (порядка 1600°C) летуч (с разложением). Получается при взаимодействии плутония с азотом при 600°C или со смесью водорода с аммиаком. Порошкообразный PuN окисляется на воздухе при комнатной температуре, полностью превращаясь в PuO_2 через 3 сут, медленно гидролизуеться холодной водой и быстро — при нагревании, образуя PuO_2 ; легко растворяется в разбавленных HCl и H_2SO_4 с образованием соответствующих солей $\text{Pu}(\text{III})$; по силе действия на нитрид плутония кислоты могут быть расположены в ряд $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 \gg \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HF}$. PuN используется как реакторное топливо.

Существует несколько фторидов плутония: PuF_3 , PuF_4 , PuF_6 .

Тетрафторид плутония PuF_4 — вещество розового цвета или коричневые кристаллы моноклинной сингонии. Изоморфен с тетрафторидом Zr , Hf , Th , U , Np и Ce . $T_{\text{пл}} = 1037^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 1277^\circ\text{C}$. Он плохо растворим в воде и органических растворителях, но легко растворяется в водных растворах в присутствии солей $\text{Ce}(\text{IV})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Al}(\text{III})$ или ионов, образу-

ющих с ионами фтора устойчивые комплексы. Розовый осадок $\text{PuF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ может быть получен осаждением плавиковой кислоты из водных растворов солей Pu(III) . Это соединения дегидратируется при нагревании до 350°C в токе HF .

PuF_4 образуется при действии HF на PuO_2 в присутствии кислорода при 550°C по реакции:



PuF_4 можно также получить обработкой PuF_3 фтором при 300°C или нагревом солей Pu(III) или Pu(IV) и в токе HF . Из водных растворов $\text{Pu(IV)}\text{PuF}_4$ осаждается плавиковой кислотой в виде розового осадка состава $2\text{PuF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При нагревании на воздухе до 400°C PuF_4 превращается в PuO_2 .

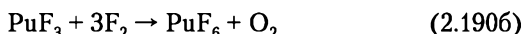
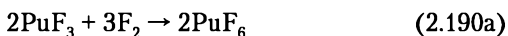
Гексафторид плутония PuF_6 — летучие кристаллы при комнатной температуре желтовато-коричневого цвета (при низких температурах — бесцветные) ромбической структуры, $T_{\text{пл}} = 52^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 62^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении, плотность $5,06 \text{ г/см}^3$, весьма склонен к коррозии и чувствителен к авторадииолу. PuF_6 — легкокипящая жидкость, термически значительно менее стабильная и менее летучая, чем UF_6 . Пары PuF_6 окрашены подобно NO_2 , жидкость имеет темно-коричневый цвет. Сильный фторирующий агент и окислитель; бурно реагирует с водой. Крайне чувствителен к влаге; с H_2O при дневном свете может реагировать очень энергично с образованием PuO_2 и PuF_4 . PuF_6 , сконденсированный при -195°C на лед, при нагревании медленно гидролизуется до PuO_2F_2 . Компактный PuF_6 самопроизвольно разлагается вследствие α -излучения плутония.

Гексафторид плутония получают обработкой PuF_4 или PuO_2 фтором при 700°C .



Фторирование PuF_4 фтором при 700°C происходит очень быстро и является экзотермической реакцией. Образующийся PuF_6 во избежание разложения быстро удаляют из горячей зоны — вымораживают или проводят синтез в потоке фтора, который достаточно быстро выводит продукт из реакционного объема.

PuF_6 можно также получить по реакциям:

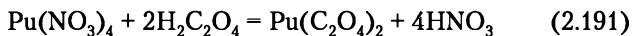


Существуют нитраты Pu(III), Pu(IV) и Pu(VII): $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ соответственно.

Нитрат плутония $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получают медленным испарением концентрированного азотнокислого раствора Pu(IV) при комнатной температуре. Кристаллизацию соли можно несколько ускорить, пропуская поток воздуха через раствор или внося затравку кристаллического $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При быстром испарении образуется плохо закристаллизованная масса, похожая на резину. Кристаллизуется в виде черных призм с зеленоватым оттенком и слабовыраженным дихроизмом. Кристаллическая структура ромбическая. Устойчив при комнатной температуре, при 95–100°C плавится в собственной кристаллизационной воде с разложением, при 150–180°C образует нитрат плутонила $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$. Хорошо растворим в HNO_3 и воде (азотнокислый раствор темно-зеленого или коричневого цвета). Растворяется в ацетоне, эфире и ТБФ. Растворы нитрата плутония и нитратов щелочных металлов в концентрированной HNO_3 при упаривании выделяют двойные нитраты $\text{Me}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$, где $\text{Me}^+ = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Th}^+, \text{C}_9\text{H}_7\text{NH}^+, \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+, \text{NH}_4^+$.

Известны оксалаты Pu(III), Pu(IV) и Pu(VI). Все они получают при действии щавелевой кислоты на кислые растворы плутония соответствующей валентности.

Оксалат плутония(IV) $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — порошок песочного (иногда желто-зеленого) цвета. Изоморфен с $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В зависимости от условий осаждения может существовать в виде игольчатых кристаллов или четырехугольных пластинок. При хранении на воздухе теряет три молекулы воды и переходит в форму $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Гексагидрат оксалата плутония плохо растворим в минеральных кислотах и очень хорошо в растворах оксалатов и карбонатах аммония или щелочных металлов с образованием комплексных соединений. Склонен к авторадииолу. Осаждается щавелевой кислотой из азотнокислых (1,5–4,5М HNO_3) растворов Pu(IV) по реакции:

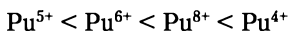


Обезвоживается при нагревании на воздухе до 110°, выше 400° разлагается:



В соединениях плутоний проявляет степени окисления от +2 до +7. В водных растворах образует ионы, отвечающие

степеням окисления от +3 до +7. При этом ионы всех степеней окисления, кроме Pu^{7+} , могут находиться в растворе одновременно в равновесии. Ионы плутония в растворе подвергаются гидролизу и легко образуют комплексные соединения. Способность образовывать комплексные соединения увеличивается в ряду:



Вследствие электроположительной природы атом плутония в водном растворе легко теряет от трех до семи внешних электронов с образованием положительно заряженных катионов в пяти формальных состояниях окисления — Pu(III) , Pu(IV) , Pu(V) , Pu(VI) и Pu(VII) . Ион данного металла в каждом из состояний окисления способен образовывать много молекулярных комплексов, каждый из которых имеет свою характерную растворимость и химическую активность. Плутоний — единственный элемент в периодической системе элементов, который может иметь в водных кислых растворах одновременно четыре различных состояния окисления.

В кислой среде, такой как хлорная кислота, в которой не образуются комплексы, Pu(III) и Pu(IV) существуют в форме простых гидратных ионов (акваионов). Молекулы воды располагаются вокруг иона металла, образуя молекулярные катионы $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ и $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$, где n может меняться в зависимости от концентрации других ионов (или ионной силы). Обычно значения n равны 8, 9 и 10. Акваионы с восемью лигандами представлены в верхней части рис. 2.26, а структура с девятью лигандами — на рис. 2.26, з.

Pu(V) и Pu(VI) имеют настолько большие положительные заряды, что в водном растворе они легко притягивают атомы кислорода из молекул воды и образуют уникальный класс катионов — транс-диоксо-катионы PuO_2^+ или PuO_2^{2+} . Атом плутония располагается между двумя атомами кислорода в линейной структуре $\text{O}=\text{Pu}=\text{O}$, известной как плутонил, а все лиганды связываются в экваториальной плоскости этой структуры. У акваионов $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^+$ и $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$, содержащих Pu(V) и Pu(VI) , обычно имеется пять молекул воды в экваториальной плоскости (рис. 26, д). Тетрагональная бипирамида Pu(VII) (рис. 2.26, е) может образоваться лишь в экстремальных условиях окисления.

Химическое поведение плутония в растворе зависит от его окислительного состояния. Например, соединения Pu(III) и Pu(IV) малорастворимы, а Pu(V) и Pu(VI) — растворимы.

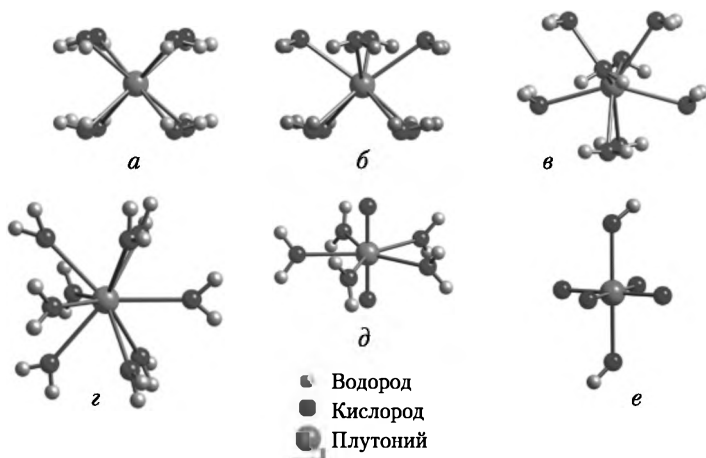
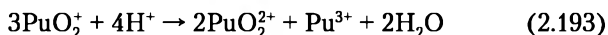
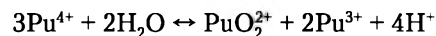


Рис. 2.26. Геометрические структуры молекул акваионов плутония:
a — Pu(III, IV): куб; *б* — Pu(III, IV): квадратная антипризма; *в* — Pu(III, IV): двенадцатигранник; *г* — Pu(III, IV): тригональная призма с тремя шапками; *д* — Pu(V, VI): пентагональная бипирамида; *е* — Pu(VII): тетрагональная пирамида

Pu(IV) гидролизуется с образованием легких зеленых зелей или твердых коллоидов. Эти коллоиды стареют, и их растворимость со временем уменьшается. Такие коллоиды могут прилипать к коллоидам на основе природных минералов, что важно для миграции плутония в естественной окружающей среде. Способность к гидролизу Pu(V) является наименьшей из всех окислительных состояний. При следовых концентрациях в близких к нейтральным растворах Pu(V) является достаточно устойчивым, с преобладающим состоянием окисления в таких природных средах, как морская вода и грунтовые воды.

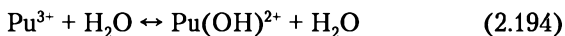
Степеням окисления Pu(III, IV, V и VI) соответствуют следующие ионные состояния в кислых растворах: Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^{2+} и PuO_5^{3-} . Ввиду близости потенциалов окисления ионов плутония друг к другу в растворах могут одновременно существовать в равновесии ионы плутония с разными степенями окисления (единственный подобный случай в химии). Кроме того, имеет место диспропорционирование Pu(IV) и Pu(V) по схемам:



Скорость диспропорционирования растет с увеличением концентрации плутония и температуры.

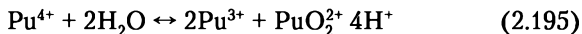
По своим свойствам **Pu(III)** близок к РЗЭ. Ион **Pu(III)** может быть получен растворением тригалогенидов в воде, путем восстановления растворов **Pu(IV)** насыщенной водородом платиновой чернью, гидрохиноном, гидразином или восстановлением **Pu(VI)** при 90°С в 5%-ном HNO_3 сернистым газом, гидросиламином или металлическим цинком. Растворы Pu^{3+} медленно окисляются кислородом даже при повышенных температурах и имеют сине-фиолетовую окраску.

Pu(III) склонен к гидролизу:



При действии на Pu^{3+} щелочей выпадает основной гидроксид $\text{Pu}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При действии соответствующих реагентов из растворов Pu^{3+} выпадают в осадок его малорастворимые соли $\text{Pu}(\text{IO}_3)_3$, $\text{PuPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

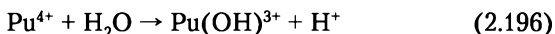
Плутоний(IV) является наиболее устойчивым состоянием плутония в водных растворах. Ион **Pu(IV)** в водном растворе на воздухе устойчив, но диспропорционирует на **Pu(IV)** и **Pu(VI)**:



Скорость реакции диспропорционирования и константа равновесия резко возрастают с увеличением температуры.

Ион **Pu(IV)** может быть получен окислением Pu^{3+} или восстановлением плутония в высших степенях окисления гидросиламином, муравьиной или щавелевой кислотой.

Pu^{4+} гидролизуетсся гораздо сильнее, чем Pu^{3+} . В растворе с $\text{pH} > 1$ идет реакция:



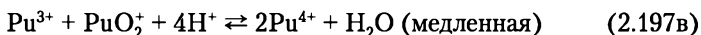
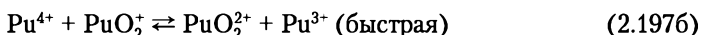
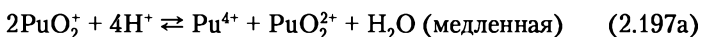
Гидролиз Pu^{4+} не заканчивается образованием $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$, а продолжается далее и приводит к образованию крупных коллоидных частиц и в конечном итоге к образованию труднорастворимого осадка $\text{Pu}(\text{OH})_4$. Осаждение гидроксида происходит уже при $\text{pH} 2$, он склонен к полимеризации. Ион **Pu(IV)** в кислых растворах гидратирован.

Pu(IV) склонен к комплексообразованию, в частности с азотной, серной, соляной, уксусной и другими кислотами. Так, в концентрированной азотной кислоте **Pu(IV)** образует комплексы $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{5-}$ и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$. Фторид, гидрооксид, оксалат, йодат **Pu(IV)** труднорастворимы в воде. Микроколи-

чества Pu(IV) хорошо соосажаются с нерастворимым гидроксидом, фторидом лантана, иодатами Zr, Th, Ce, фосфатами Zr и Bi, оксалатами Th, U(IV), Bi, La. Хорошо растворимыми соединениями являются $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Pu(IV) образуют двойные фториды и сульфаты с Na, K, Rb, Cs и NH_4^+ . Pu(V) может быть получен в 0,2 М растворе HNO_3 при смешении растворов Pu(III) и Pu(VI). Из солей Pu(VI) интерес представляют натрийплутонилацетат $\text{NaPuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ и аммонийплутонилацетат $\text{NH}_4\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$.

Ион **Pu(V) PuO_2^+** — плутоноил-ион — в растворе получается восстановлением Pu(VI) йодидом натрия или сернистым газом при pH 2, а также электрохимическим восстановлением Pu(VI).

В слабокислых растворах Pu(V) медленно диспропорционирует по схеме:



что вызвано близостью потенциалов пар Pu(VI)/(V), Pu(V)/(IV) и Pu(IV)/(III).

В равновесии находятся все четыре вида ионов плутония. Равновесие сильно зависит от кислотности раствора: чем крепче кислота, тем меньше содержание Pu(V). Комплексообразующие кислоты сильно ускоряют диспропорционирование. Ион PuO_2^+ образует нерастворимые соли KPuO_2CO_3 и $\text{NH}_4\text{PuO}_2\text{CO}_3$. Плутоноил-ион гидролизован мало. При pH $\approx 3,6$ в осадок выпадает амфотерный гидроксид $\text{PuO}_2(\text{OH})$, которому соответствуют соли состава $\text{Me}_2\text{Pu}_2\text{O}_6$ — плутониты ($\text{Me} = \text{NH}_4, \text{Na}$).

Присутствие комплексообразующих лигандов увеличивает потенциал пары Pu(V)/(IV), снижает потенциалы пар Pu(VI)/(V) и Pu(IV)/(III), что приводит к сдвигу равновесия (2.197а) вправо и уменьшению роли реакции (2.197б). В водно-органических растворах положение равновесия (2.197а) зависит от содержания H_2O , наличия H^+ , гидролиза ионов, комплексообразования с анионами. При диспропорционировании Pu(V) в оксалатных средах реакция (2.187б) не протекает, так как Pu(IV) образует прочные комплексы с анионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

В водных средах, содержащих комплексообразующие лиганды и имеющие значения pH в диапазоне 3—5, Pu(V) является кинетически устойчивым, т.е. может существовать в раство-

рах определенного состава достаточно долго для формирования твердой фазы. Примерами комплексов плутоноила являются фталатные соединения:

- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{PuO}_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OOC})_2$
- биоксалатные $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- мономалонатные $\text{Co}(\text{NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]_2\text{ClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]_2\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]_2\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_6[\text{PuO}_2\text{L}]\text{OOCCH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где $\text{L} = \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$
- двойные малонаты $\text{MPuO}_2(\text{OOC})_2\text{CH}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Cs}$

- монооксалатные $\text{NaPuO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- бисульфатные $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PuO}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- триацетатные $\text{CsPuO}_2\text{Ace}_3$
- двойные ацетаты $\text{BaPuO}_2\text{Ace}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrPuO}_2\text{Ace}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ace} = \text{CH}_3\text{COO}$

- смешаннолигандные $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{PuO}_2(\text{bipy})\text{OOCCH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где *bipy* = 2,2'-бипиридин и др.

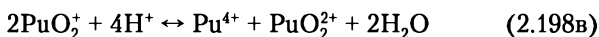
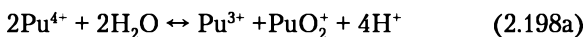
Ион **Pu(VI) PuO_2^{2+}** получается жестким окислением плутония низших степеней, окислением горячей азотной кислотой, горячим раствором бихромата или перманганата калия, персульфатом аммония, Ce^{4+} , NaBiO_3 и другими PuO_2^{2+} . В водных растворах устойчив. При $\text{pH} \approx 5$ начинается гидролиз плутонил-иона, а при $\text{pH} 6-9$ идет образование гидроксида плутонила $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$, который амфотерен. Pu(VI) образует соли плутонила, плутонаты и полиплутонаты. Хорошо растворимы плутонилнитрат $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$, плутонилхлорид PuO_2Cl_2 и перхлорат плутония $\text{PuO}_2(\text{ClO}_4)_2$, плохо растворимы плутонилфторид PuO_2F_2 , плутонилтриацетат натрия $\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$, плутонилйодат $\text{PuO}_2(\text{IO}_3)_2$. При действии на растворы Pu(VI) щелочей или аммиака образуются соли плутониевых кислот — плутонаты и полиплутонаты: $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{Pu}_2\text{O}_7$, BaPu_3O_8 .

Ион **Pu(VII) PuO_5^{3-}** получается действием сильных окислителей (озона, персульфата калия, и др.) в щелочных растворах на Pu(VI) . Ион малоустойчив даже в щелочной среде и восстанавливается водой до Pu(VI) . Из раствора осаждается в виде солей $\text{Ba}_3(\text{PuO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_3(\text{PuO}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Примерами солей щелочных металлов с трехзарядными анионами Pu(VII) являются $\text{Na}_3[\text{PuO}_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{PuO}_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_3[\text{PuO}_4(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Уникальность плутония по сравнению с другими элементами заключается в том, что у него окислительно-восстано-

вительные потенциалы, соответствующие четырем основным состояниям окисления в кислом растворе (III, IV, V, VI), очень близки между собой (около 1 В). Поэтому катионы плутония легко вступают в реакцию с ионами своего сорта посредством реакции диспропорционирования, при которой два взаимодействующих иона в одном и том же состоянии окисления одновременно окисляются и восстанавливаются с образованием более высокого и более низкого состояния (рис. 2.27). И наоборот, при некоторых условиях два иона плутония разных состояний окисления могут вступать в реакцию репропорционирования, в результате чего два иона одновременно окисляются и восстанавливаются с образованием двух ионов одного и того же состояния окисления.

Уравнения окислительно-восстановительных реакций акваионов в кислой среде:



1 мг ^{239}Pu испускает примерно $1 \cdot 10^6$ α -част/с, поэтому при радиолизе воды образуются довольно сильные окислительно-восстановительные агенты, в том числе короткоживущие радикалы H^* , OH^* и O^* , а также продукты рекомбинации радикалов, как H_2 , O_2 и H_2O_2 . В результате радиолиз способствует восстановлению Pu(VI) и Pu(V) до состояний Pu(IV) и Pu(III) . Реакции, при которых происходит образование и разрыв связей $\text{Pu}=\text{O}$ в транс-диоксо-катионах Pu(V) и Pu(VI) являются кинетически медленными процессами. Поэтому четыре состояния окисления (с III по VI) могут сосуществовать в достаточно больших концентрациях в одном и том же растворе при определенных химических условиях.

Прочность комплексообразования зависит от конкурентно-способности лиганда в борьбе с водой за координационную оболочку акваиона. При создании внутрисферных комплексов происходит замещение молекул воды комплексообразующими

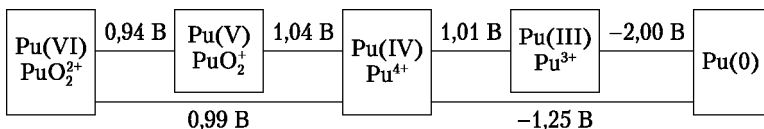


Рис. 2.27. Разность между окислительными потенциалами акваионов плутония в 1 М растворе HClO_4

лигандами. Как лиганд, так и остающиеся молекулы воды связываются непосредственно с центральным атомом металла. При таких видах взаимодействий могут образовываться очень устойчивые комплексы. Более слабые комплексы образуются, если лиганд связывается с центральным атомом металла водой (внешнесферные комплексы).

Ионы плутония (рис. 2.28) образуют прочные внутрисферные комплексы с лигандами, содержащими атомы-доноры кислорода, с фторидами, хлоридами и т.д., а также с оксо-анионами (CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и т.д.), многие из которых имеются в природных водах. Кроме того, ионы плутония образуют комплексы средней прочности с донорами азота и слабые внешнесферные комплексы с лигандами-донорами серы. Они также обнаруживают особую устойчивость в случае хелатных лигандов с атомами-донорами кислорода и азота.

Сравнительная способность плутония к образованию комплексов зависит от отношения его заряда к ионному радиусу. Поскольку ионные радиусы четырех наиболее распространенных состояний окисления близки по величине, устойчивость комплекса зависит от полного заряда центрального иона плутония или алкил-иона: $\text{Pu}^{4+} > \text{Pu}^{3+} \approx \text{PuO}_2^{2+} > \text{PuO}_2^+$.

Pu^{4+} образует самые прочные комплексы, а PuO_2^+ — самые слабые.

Ионы плутония имеют относительно большие ионные радиусы, и к ним могут присоединяться различные лиганды, поэтому многие атомы-доноры образуют связи с центральным ионом плутония, и в комплексах плутония распространены координационные числа 8 и 9. Способность анионов к комплексообразованию с ионами плутония убывает для однозарядных анионов — фторид > нитрат > хлорид > перхлорат; для двухзарядных анионов — карбонат > оксалат > сульфат. Система карбоната плутонила (VI) может быть достаточно сложной, так как она состоит из нескольких раз-

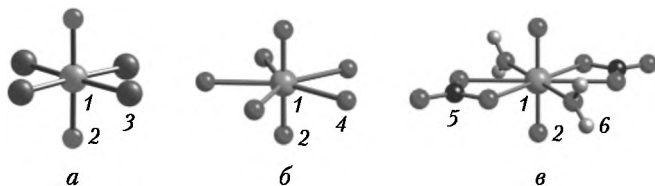


Рис. 2.28. Структуры некоторых комплексов Pu(V) и Pu(VI) :

$a - \text{PuO}_2\text{Cl}_2^{2-}$; $б - \text{PuO}_2\text{F}_2^{3-}$; $в - \text{Pu}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$;
 1 — Pu; 2 — O; 3 — Cl; 4 — F; 5 — N; 6 — H

личных комплексных ионов в состоянии равновесия друг с другом и с акваионом или с гидролизованнными формами в зависимости от условий в растворе. Идентифицированы такие комплексы, как $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)$, $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Образование комплекса $\text{Pu}(\text{VI})$ с карбонатом стабилизирует $\text{Pu}(\text{VI})$ относительно окислительно-восстановительного диспропорционирования.

Карбонат и бикарбонат исключительно сильные комплексообразующие агенты для плутония. Ионы, которые обычно довольно плохо растворяются в почти нейтральных растворах, могут образовывать комплексы с карбонатными лигандами и за счет образования анионных комплексов стать намного более растворимыми. Именно поэтому карбонатные комплексы играют важную роль в миграции ионов плутония из хранилища ядерных отходов или при аварийном загрязнении объекта.

Большое число комплексных ионов образуется с органическими веществами. Примером является $\text{Pu}(\eta\text{-C}_8\text{H}_8)_2$, соединение $\text{Pu}(\text{IV})$ в виде сэндвича — плутоцена (рис. 2.29). В нем циклооктатетраенильные кольца (ЦОТ-кольца) расположены в эклиптической конфигурации. Идентифицированы комплексы лиганда циклопентадиенила ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$), сокращенно — Цп. Лиганды ЦОТ и Цп занимают три координационные позиции металлического центра $\text{Pu}(\text{IV})$: $\text{Pu}(\eta\text{-C}_8\text{H}_8)_2$, $\text{Pu}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$ и $\text{Pu}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4$, имеют координационные числа соответственно 6, 10 и 12. $\text{Pu}(\text{VI})$ с тиофен-2-карбоновой кислотой образует анионный комплекс $[\text{PuO}_2(\text{OOCSC}_4\text{H}_3\text{S})]^-$.

Комплексы как $\text{Pu}(\text{IV})$, так и $\text{Pu}(\text{VI})$ способны хорошо экстрагироваться из кислых растворов такими растворителями, как этиловый эфир, ТБФ, диизопропилкетон и др. Неполарными органическими растворителями хорошо экстрагируются клешневидные комплексы, например с α -тено-

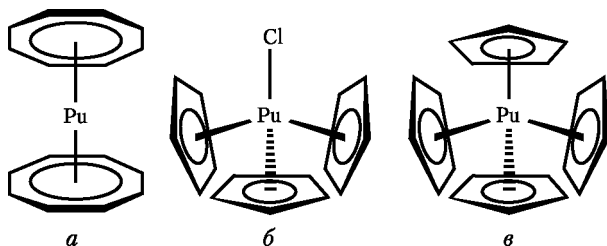


Рис. 2.29. Некоторые органические комплексы плутония:

a — $\text{Pu}(\eta\text{-C}_8\text{H}_8)_2$; *б* — $\text{Pu}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Cl}$; *в* — $\text{Pu}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_4$

илтрифтор-ацетоном, β -дикетоном, купфероном. Экстракция комплексов Pu(IV) с α -теноилтрифторацетоном (ТТА) позволяет провести очистку плутония от большинства примесей, включая актиниды и РЗЭ.

Каждое состояние окисления плутония имеет характерный цвет в растворе, и в спектре поглощения электронов обнаруживаются характерные для него спектральные особенности.

Водные растворы ионов плутония в разных состояниях имеют следующие цвета: Pu(III) , как Pu^{3+} , — голубой бледно-лиловый; Pu(IV) , как Pu^{4+} , — желто-коричневый; Pu(VI) , как PuO_2^{2+} , — розово-оранжевый. Цвет Pu(V) , как PuO_2^+ , — первоначально розовый, но будучи нестабильным в растворе, этот ион диспропорционирует в Pu^{4+} и PuO_2^{2+} . Pu^{4+} затем окисляется, переходя из PuO_2^+ в PuO_2^{2+} , и восстанавливается в Pu^{3+} . Таким образом, водный раствор плутония со временем представляет собой смесь Pu^{3+} и PuO_2^{2+} . Спектры поглощения акваионов плутония в различных степенях окисления представлены на рис. 2.30.

Pu(VII) , как PuO_5^{2-} (темно-красный) ион, является редким и существует только в чрезвычайно окислительных условиях.

Цвет раствора с плутонием зависит как от его валентности, так и от природы аниона, причем существенное влияние оказывает способность плутония образовывать комплексы с кислотным анионом.

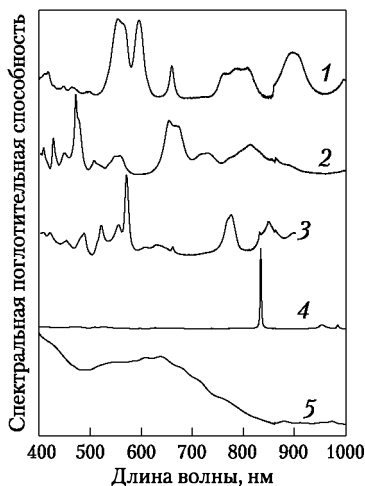


Рис. 2.30. Электронные спектры поглощения акваионов плутония:
1 — Pu(III) ; 2 — Pu(IV) ; 3 — Pu(V) ; 4 — Pu(VI) ; 5 — Pu(VII)

Для обнаружения плутония используют радиометрический метод, основанный на измерении общего α -излучения плутония и его энергии. Этот метод не требует проведения сложных химических операций и больших затрат. Он позволяет обнаружить 0,0001 мкг ^{239}Pu . При наличии в анализируемом образце других α -излучателей идентификация плутония может быть выполнена измерением энергии α -частиц при помощи α -анализаторов.

Для качественного определения плутония используется различие в свойствах валентных форм плутония. Ион Pu(III) в довольно концентрированных водных растворах можно обнаружить по ярко-голубой окраске, резко отличающейся от желто-коричневой окраски водных растворов, содержащих ионы Pu(IV) .

Спектры светопоглощения растворов солей плутония в различных степенях окисления имеют специфические и узкие полосы поглощения, что позволяет проводить идентификацию валентных форм и обнаружение одной из них в присутствии других. Наиболее характерные максимумы светопоглощения Pu(III) лежат в области 600 и 900 мкм, Pu(IV) — 480 и 660 мкм, Pu(V) — 569 мкм и Pu(VI) 830—835 мкм.

Для обнаружения плутония могут быть использованы реакции с интенсивными окрашенными реагентами типа арсеназо и «ТОРОН».

Изотоп ^{236}Pu применяют для изучения метаболизма плутония в организме и в радиоэкологических исследованиях, ^{237}Pu — в системах контроля химического выхода плутония в процессе его выделения из проб окружающей среды, ^{238}Pu — в малогабаритных радиоизотопных источниках энергии и нейтронных источниках, в составе радиоизотопных дымовых детекторов. ^{239}Pu используется как топливо в ядерных реакторах на тепловых и быстрых нейтронах, как рабочее вещество ядерного заряда (критическая масса для гладкого шара из металлического ^{239}Pu составляет около 10 кг, для шара в водяном отражателе — порядка 5,2 кг), а также в качестве исходного вещества для получения трансплутониевых элементов.

Производство металлического плутония и изделий из него — сложный процесс.

После переработки ОЯТ в результате экстракции органическими растворителями получается разбавленный раствор нитрата плутония в азотной кислоте. Чтобы избежать больших потерь при осаждении, исходный раствор, полученный

путем экстракции, концентрируют до содержания плутония 10–100 г/л. Это достигается выпариванием, экстракцией растворителями или методами ионного обмена. Далее из концентрата можно получить металлический плутоний, осаждая подходящее соединение, например PuF_3 , который затем восстанавливается до металла, оксалата плутония или пероксида плутония. Эти соединения перед восстановлением переводятся сухим методом в PuF_4 . Выбор процесса зависит от степени чистоты исходного раствора, легкости извлечения из него плутония, коэффициентов очистки и от применяемого оборудования.

Металлический плутоний может быть получен пирохимическим восстановлением любого галогенида плутония подходящим щелочным или щелочноземельным металлом. Часто PuF_4 восстанавливают кальцием и иодом. Высокую очистку достигают электролитическим рафинированием пирохимически произведенного металла. Это делается в ячейках для электролиза при 700°C с электролитом из натрия, калия и хлорида плутония, вольфрамовым или танталовым катодом. Таким образом получают 99,99%-ный плутоний. Другие способы базируются на прямом пирохимическом восстановлении и электрорафинировании оксида плутония. Преимущество этих методов — меньшее количество отходов производства. Обработка расплавленного плутония и литье плутония осуществляются на оборудовании, сделанном из слегка окисленного тантала. Литейные формы могут изготавливаться из графита, мягкой стали или чугуна, если они покрыты фторидом кальция или оксидом циркония или иттрия.

Лучшей реакцией является восстановление тетрафторида PuF_4 кальцием:



Восстановление PuF_4 проводят при нагревании в индукционной печи или в печи сопротивления реактора, выложенного огнеупорным материалом и выдерживающего давление 28 атм. при $T \approx 1600^\circ\text{C}$. Выход 99%, степень чистоты 99,87 вес.%.

К металлическому плутонию предъявляются высокие требования по чистоте в отношении элементов, изотопы которых обладают большим сечением захвата нейтронов. Некоторые из них (Nd, Sm, Eu, Gd, Ru) являются продуктами деления. Полученный из галогенидов металлический плутоний содержит 1% примесей. Для очистки его сплавляют с ZnCl_2 (примеси переходят в образующийся цинк), затем

соль отделяют от металлического цинка и восстанавливают кальцием. Отделение плутония от цинка и кальция проводят дистилляцией. Одним из приемов дополнительной очистки является метод зонной плавки. Существуют методы получения чистого плутония электролизом расплавов хлоридов.

Во всех описанных выше методах получается порошкообразный металл, из которого плавлением изготавливают слитки.

На рис. 2.31 показаны пять из шести кристаллических структур плутония, начиная с α -Pu и следуя по часовой стрелке до δ -Pu в порядке, в котором они возникают по мере нагрева металла. Шестая структура δ' (которая расположена между δ - и ϵ -фазами) не показана, поскольку δ и δ' выглядят почти одинаково.

Как уже упоминалось, при разных температурах металлический плутоний существует в шести кристаллических модификациях (см. рис. 2.31). Седьмая структура возникает при высоких давлениях. При комнатной температуре плутоний имеет моноклинную кристаллическую структуру (α -фаза, 16 атомов в элементарной ячейке), в которой плутоний имеет свою максимальную плотность — 19,84 при 20°C. Атомы в α -фазе связаны ковалентной связью, поэтому физические свойства ближе к минералам, чем к металлам. Это твердый, хрупкий и ломающийся в определенном направлении материал. α -фаза не поддается обработке обычными для металлов технологиями; β -фаза — это ОЦК моноклиническая решетка с 34 атомами в элементарной ячейке; ϵ -фаза — объемно центрированная кубическая ячейка с 2 атомами в элементарной ячейке; γ -фаза — объемно центрированная орторомбическая решетка с 8 атомами в элементарной ячейке; δ -фаза представляет собой гранецентрированную кубическую решетку с 4 атомами в элементарной ячейке. В δ -фазе (плотность 15,9 г/см³) плутоний достаточно ковкий и вязкий. Таким он бывает и в γ -фазе. В δ -фазе плутоний имеет нормальные метал-

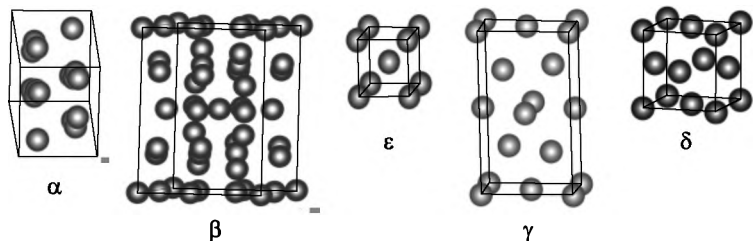


Рис. 2.31. Кристаллические структуры металлического плутония

лические свойства, включая превосходную ковкость. δ -Фаза имеет прочность и пластичность, сходную с алюминием, делающая простую обработку и отливку.

Хотя δ -фаза и проявляет аномальное свойство сжиматься при нагревании, этот отрицательный коэффициент расширения невелик. Плутоний в δ -фазе неустойчив — стремится осесть в плотную α -фазу под очень небольшим давлением, увеличив на 25% свою плотность. Увеличение на 25% плотности урана (или α -Pu) требует давления 450 килобар. При давлениях свыше 30 килобар плутоний существует только в α - и β -фазах. Это свойство перехода дельта (δ) \rightarrow альфа (α) фазы (и увеличение его плотности на 25%) используется в имплозионных схемах оружия.

Плутоний можно стабилизировать в δ -фазе при комнатной температуре путем сплавления его с Ga, Al, Zr, In и Am в концентрации нескольких молярных процентов. Даже стабилизированная δ -фаза продолжает оставаться легко сжимаемой давлением в несколько килобар.

Нелегированный плутоний и сплавы Pu-Ga расширяются с образованием ОЦК ϵ -фазы, которая также расширяется, когда превращается в δ -фазу. Однако при охлаждении плутониевые сплавы не испытывают огромной усадки, как нелегированный плутоний. По мере охлаждения до комнатной температуры они лишь слегка сжимаются, поскольку остаются в δ -фазе, не испытывая превращения в γ -, β - и α -фазы. С увеличением содержания галлия в сплаве незначительно повышаются температуры плавления и δ - ϵ -фазовых превращений.

Для оружейного применения плутоний стабилизируется в δ -фазе сплавлением с 3 мол.% (0,9% по весу) Ga. Этот сплав стабилен при температурах от -75 до $+475^\circ\text{C}$. Стабилизация предотвращает изменения объема плутония при колебаниях температуры после получения, что может повредить прецизионно-изготовленные компоненты устройства. Сплав имеет почти нулевой коэффициент теплового расширения (рис. 2.32). Литье его облегчено из-за наличия единственного ϵ \rightarrow δ фазового перехода во время охлаждения. Наконец, стабилизация снижает восприимчивость плутония к коррозии. Недостаток галлия — трудность его отделения от плутония при переработке оружейных компонентов в реакторное топливо.

Плавка и отливка плутония осложняются высокой реакционной способностью расплавленного металла. Обычно тигли для расплавленного плутония, нагреваемого при тем-

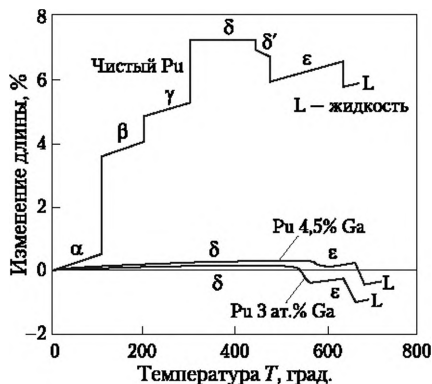


Рис. 2.32. Фазовые переходы в плутонии и в сплавах плутония с галлием

пературах не выше 1200°C , изготавливают из оксидов магния или кальция. Для более высоких температур (выше 1500°) используются тигли из диоксида тория.

Поскольку плутоний химически реактивен, то изделия из него покрывают тонким слоем инертного металла (серебро, никель, золото), который также уменьшает токсичность плутония.

Плутоний идет на изготовление питов (рис. 2.33) — недемонтируемых таблеток для ядерного заряда, герметично запакованных в оболочку из тугоплавкого металла. Из этих питов и изготавливается ядерный заряд. В некоторых видах оружия пит состоит из ^{235}U и плутония (обогащение по ^{239}Pu более 90%).

Плутониевые и урановые питы подвержены сильной химической и радиационной коррозии. Во влажном воздухе коррозия питов усиливается в 200 раз. Благодаря каталитическому эффекту водород увеличивает скорость коррозии



Рис. 2.33. Отливка из плутониево-галлиевого сплава (плутониевый пит) — компонент ядерного заряда

в 13 раз. Водород возникает при взаимодействии влаги с металлом или с окружающими пит органическими материалами (например, пластмассами). Окисление увеличивает объем плутония и приводит к деформации пита или к разрыву контейнера, в котором он хранится. Загрязнение пита дейтерием или тритием (другие компоненты заряда) вызывает коррозию, сопровождающуюся появлением на поверхности пита пирофорного гидрида плутония, который сильно ускоряет коррозию атмосферным кислородом. Радиоактивный распад плутония вызывает нагрев пита, поэтому его необходимо постоянно охлаждать. Все эти факторы создают проблемы при хранении питов.

Хотя плутоний, как и любой тяжелый металл, химически токсичен, этот эффект выражен слабо по сравнению с его радиотоксичностью. Токсические свойства плутония появляются как следствие α -распада. Важно, что плутоний весьма летуч. Стоит пронести открытый его образец через комнату, как допустимое содержание плутония в воздухе будет превышено. Кроме того, он очень склонен к образованию аэрозолей. Поэтому в процессе дыхания он легко проникает в легкие и бронхи, затем — в кровь, после чего откладывается в различных органах в количестве, зависящем от растворимости его соединений. Плутоний очень плохо всасывается желудочно-кишечным трактом, даже когда попадает в него в виде растворимой соли (порядка 0,05%). Через кожу он практически не проникает.

Плутоний накапливается в основном в печени и скелете, где остается в течение продолжительного времени ($T_6 \approx 30$ и 50 л соответственно). Чем старше человек, тем больше плутония накапливается в его печени. В скелете плутоний постепенно распределяется по всему объему костей. По своей биологической активности изотопы плутония сильно различаются. ^{241}Pu — мягкий β -излучатель и считается безопасным. Изотопы плутония — слабые γ -излучатели, и защититься от внешнего излучения сравнительно просто. Исключение составляет ^{244}Pu , короткоживущий дочерний продукт которого — $^{240\text{m}}\text{Np}$ испускает интенсивное γ -излучение. Далее мы будем рассматривать опасность ^{239}Pu .

Возможно острое и хроническое отравления плутонием. Если уровень облучения достаточно высок, ткани могут страдать острым отравлением, токсическое действие проявляется быстро. Если уровень низок, создается накапливающийся канцерогенный эффект. Поглощение 500 мг плутония как мелко-

раздробленного или растворенного материала может привести к смерти от острого облучения пищеварительной системы за несколько дней или недель. Вдыхание 100 мг плутония в виде частиц оптимального для удержания в легких ведет к смерти от отека легких за 1–10 дней. Вдыхание дозы в 20 мг ведет к смерти от фиброза за 1 мес. Для доз много меньших этих величин проявляется хронический канцерогенный эффект. Для хронического действия плутоний должен долгое время присутствовать в организме человека. Вдыхание частиц диаметром 1–3 мкм ведет к постоянному нахождению их там. Самая вероятная химическая форма, попадающая в тело, — это оксид плутония, используемый в реакторном топливе.

На протяжении всей жизни человека риск развития рака легких для взрослого зависит от количества попавшего в тело плутония. Прием внутрь 1 мкг Pu представляет риск в 1% развития рака (нормальная вероятность рака 20%). Соответственно 10 мкг увеличивают риск рака с 20 до 30%. Плутоний обычно содержится в биологических системах в степени окисления +4, имея химическое сходство с Fe^{3+} . При проникновении в кровь он концентрируется в тканях, содержащих железо: костном мозге, печени, селезенке. Если 1,4 мкг разместятся в костях взрослого человека, в результате ухудшится иммунитет и через несколько лет может развиваться рак. Норма ежегодного поглощения ≈ 280 нг. Для профессионального облучения концентрация плутония в воздухе не должна превышать 7 пКи/м³. Максимально допустимая концентрация ^{239}Pu (для профессионального персонала) 40 нКи (0,56 мкг) и 16 нКи (0,23 мкг) — для легочной ткани. Токсичность этого элемента сильно зависит от пути его поступления в организм. Плутоний, попавший в желудочно-кишечный тракт, менее ядовит, чем цианид или стрихнин. Для получения летальной дозы требуется 0,5 г Pu. При вдыхании его токсичность сопоставима с парами Hg или Cd.

Для ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , ^{244}Pu группа радиационной опасности А, МЗА = $3,7 \cdot 10^3$ Бк; для ^{241}Pu , ^{243}Pu группа радиационной опасности Б, МЗА = $3,7 \cdot 10^4$ Бк. ^{239}Pu для категории А, Р, кость $\text{ДС}_A = 7,4 \cdot 10^2$ Бк, ПДП = 77,7 Бк/год, $\text{ДК}_A = 3,3 \cdot 10^{-5}$ Бк/л; НР, легкие $\text{ДС}_A = 2,9 \cdot 10^2$ Бк, ПДП = $1,7 \cdot 10^3$ Бк/год.

Если радиологическую токсичность ^{238}U принять за единицу, этот же показатель для плутония и некоторых других элементов образует ряд: ^{235}U — 1,6; ^{239}Pu — 5,0; ^{241}Am — 3,2; ^{90}Sr — 4,8; ^{226}Ra — 3,0. Можно видеть, что плутоний не самый

опасный среди радионуклидов в отношении радиологической угрозы.

Работы с плутониевыми материалами необходимо проводить в боксе, выдерживающем помимо атмосферного давления разрежение 25 мм водяного столба, причем использовать хирургические перчатки с длинными рукавами. Отходящий из бокса воздух следует пропускать через противопылевые фильтры. При работе со значительными количествами ^{239}Pu боксы нужно защищать плексигласовыми экранами толщиной 10 см. Поскольку ^{239}Pu диффундирует через резину перчаток, следует использовать специальные перчатки, покрытые слоем гипалона. При работе с ^{241}Pu боксы следует огородить со всех сторон свинцовыми экранами с толщиной стенок 3 мм и использовать окна, изготовленные из свинцового стекла толщиной 6 мм, а также радиационно стойкие перчатки.

Неотложная помощь при аварийном поступлении растворимых соединений плутония в легкие состоит в промывании носоглотки и полости рта водой; лечебные ингаляции 5%-ным раствором пентамина. Рекомендовано промывание желудка, слабительные, очистные клизмы. Дезактивация кожных покровов мыльным раствором. При глубоких колотых ранах — иссечение загрязненных участков.

2.15. Америций

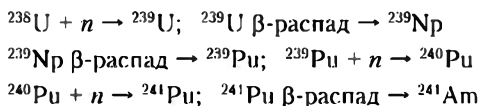
Америций (*americium*) Am, актинид, $Z = 95$, атомная масса 243,0614. Назван от слова «Америка» (по месту открытия). Был идентифицирован как ^{241}Am Г. Т. Сибгоргом, А. Гиорсо, Р. Джеймсом и Л. Морганом в 1944 г. в результате облучения нейтронами изотопов плутония в реакторе. Америций был также получен Сибгоргом путем бомбардировки ^{234}Pu α -частицами.

Известно 18 изотопов америция. Самый легкий ^{231}Am ($T_{1/2} = 30$ с), самый тяжелый ^{249}Am ($T_{1/2} = 1$ м). Есть 8 ядерных изомеров. Наиболее устойчив изотоп ^{243}Am ($T_{1/2} = 7370$ л). Средняя энергия α -излучения ^{237}Am , ^{238}Am , ^{239}Am , ^{240}Am , ^{241}Am , ^{242m}Am , ^{243}Am равна соответственно $1,54 \cdot 10^{-3}$; $6,04 \cdot 10^{-6}$; $5,87 \cdot 10^{-4}$; $1,08 \cdot 10^{-5}$; $5,57$; $2,52 \cdot 10^{-2}$; $5,36$ МэВ/(Бк·с).

Америций-241 ($T_{1/2} = 432,6$ л) — дочерний продукт β^- -распада ^{241}Pu ($T_{1/2} = 13,2$ л), электронного захвата ядром ^{241}Sm ($T_{1/2} = 32,9$ дня), α -распада ^{245}Bk ($T_{1/2} = 4,94$ дня). При распаде ^{241}Am (энергия распада 5,6378 МэВ) испускает α -частицы, а дочернее ядро ^{237}Np — каскад γ -квантов и (или) конверси-

онных электронов. α -распад происходит в основном на возбужденные уровни ^{237}Np , лишь в 0,34% случаев на основной уровень.

^{241}Pu образуется во всех ядерных реакторах при захвате нейтрона ^{238}U . При этом протекают ядерные реакции:

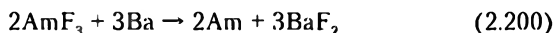


Промышленное получение изотопов америция основано на облучении нейтронами ^{238}U , ^{237}Np и ^{235}Pu . Для получения некоторых изотопов америция используют отдельные изотопы самого элемента. Так, ^{248}Am и ^{243}Am могут быть получены γ -нейтронным излучением ^{241}Am и ^{244}Am . Изотопы америция с массовыми числами 241, 245 и 246 являются дочерними продуктами изотопов плутония с такими же массовыми числами. Некоторые изотопы америция образуются при испытаниях ядерного оружия.

Исходным сырьем для получения ^{241}Am служит PuO_2 , накапливающийся при переработке ОЯТ. PuO_2 — соединение труднорастворимое. Скорость его растворения можно увеличить путем обработки высококонцентрированным озоном и применением церия (при растворении PuO_2 малой выдержки) или америция (при растворении выдержанного PuO_2). Для получения чистых препаратов плутония и америция применяется сорбционное разделение на высокоосновном анионите или на фосфорсодержащем катионите.

Радиус атома америция 0,173 нм, электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^7s^2$, радиус иона (+4e) 0,092 и (+3e) 0,107 нм, электроотрицательность по Полингу 1,3, электродный потенциал $\text{Am} \leftarrow \text{Am}^{3+} -0,90 \text{ В}$, $\text{Am} \leftarrow \text{Am}^{3+} -2,07$, $\text{Am} \leftarrow \text{Am}^{2+} -1,95 \text{ В}$, степени окисления 6, 5, 4, 3 (основная 3+), плотность 13,67, $T_{\text{пл}} = 1176^\circ\text{C}$, теплота плавления 10 кДж/моль, $T_{\text{кип}} = 2607^\circ\text{C}$, теплота испарения 238,5 кДж/моль, молярный объем 20,8 см³/моль, молярная теплоемкость 25,85 Дж/(К·моль). Имеет две аллотропные формы. В низкотемпературной форме обладает двойной плотно упакованной гексагональной структурой ($a = 0,3468$, $c = 1,124$ нм), которая при 1074°C преобразуется в ГЦК-структуру.

Металлический америций получают восстановлением трифторида америция парами бария при 1200°C:



Америций — металл серебристо-белого цвета, тягучий и ковкий. Светится в темноте за счет собственного α -излучения. Гомолог европия, более электроположительный и более активный металл, чем нептуний и плутоний, весьма реакционно способен.

Металлический америций хорошо растворяется в концентрированных минеральных кислотах с образованием Am^{3+} . Реагирует: с кислородом, образуя нерастворимые оксиды AmO , Am_2O_3 и AmO_2 ; водородом — гидриды AmH_2 , AmH_3 , Am_4H_{15} ; азотом — нитриды AmN ; серой — сульфиды Am_2S_2 ; углеродом — карбиды Am_2C_3 ; галогенами: с фтором — нерастворимые соли, хлором, бромом и иодом — растворимые соли AmCl_3 , AmBr_3 , AmI_3 .

AmF_4 получается при действии фтора на соединения Am(III) и Am(IV) при 500°C . При действии на AmF_4 воды идет восстановление до AmF_3 . Америций образует комплексные соединения с минеральными и органическими кислотами.

Как правило, америций проявляет валентность +3, однако может иметь степени окисления 2, 3, 4, 5, 6 и 7. В растворе америций может находиться в виде ионов Am^{2+} , Am^{3+} , AmO_2^+ и AmO_2^{2+} .

Am(II) получается восстановлением Am(III) на ртутном катоде в среде диамина.

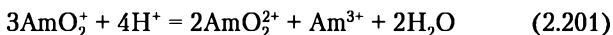
Ион Am(III) Am^{3+} получается при растворении металла в кислотах или восстановлением его высших окисленных состояний. При действии на растворы Am^{3+} щелочей выпадает осадок основного гидроксида, который легко растворяется в кислотах. Am^{3+} осаждается также в виде фторида, оксалата и фосфата.

Am^{3+} образует с анионами соляной, азотной и серной кислот малоустойчивые комплексы, которые позволяют отделять эти ионы от РЗЭ на катионите в концентрированных растворах кислот. С F^- дает устойчивый комплекс, позволяющий удерживать америций в растворе, в то время как лантаниды остаются в осадке. С роданид-ионом образуются анионные комплексы, сорбируемые на анионите. Am^{3+} дает прочные комплексы с оксалат-, фосфат-, карбонат- и ацетат-ионами, лимонной, винной, молочной кислотами, ЭДТА.

Am(IV) в растворе не получен: он неустойчив и диспропорционирует.

Америций является единственным из трансплутониевых элементов, который окисляется до Am(V) в водном растворе. Am(V) — сильный окислитель. В растворах этилендиаминте-

трауксусной кислоты с рН 5 при 25°С медленно (кинетика нулевого порядка) переходит в Am(III). Ион Am(V) AmO_2^+ получается окислением Am^{3+} гипохлоритом и персульфатом калия, а также озоном в карбонатном растворе при 95°С. При этом осаждается двойная соль состава $\text{Me}^I\text{AmO}_2\text{CO}_3$ или $\text{Me}^{II}_5[\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_3]$. При растворении этих солей образуется ион Am^{2+} , который необратимо диспропорционирует:



При действии щелочей на растворы солей Am(V) выпадает гидроксид.

Am(V) способен образовывать комплексы. Примером является хроматный комплекс $(\text{AmO}_2)_2\text{CrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и бихроматный комплекс $\text{Cs}_3\text{AmO}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ион Am(VI) AmO_2^{2+} получается при окислении Am(III) в кислой среде персульфатом или Ce(IV). Чтобы получить Am(VI) из Am(III), достаточно слегка нагреть исходное соединение с персульфатом аммония в слабокислой среде (обычно в 0,01 М HNO_3). Переход Am(III) — Am(VI) происходит сразу же, минуя промежуточные стадии окисления. Окислительно-восстановительный потенциал этой пары несколько меньше, чем пары Am(III) — Am(V), и потому окислить Am(III) до Am(VI) проще, чем до Am(V). Последний получается лишь в тех случаях, когда образуемое соединение Am(V) сразу же выводится из реагирующей системы, например, выпадает в осадок. Так, если процесс окисления происходит в среде KCO_3 , образуется малорастворимая двойная соль Am(V) KAmO_2CO_2 . AmO_2^{2+} — сильный окислитель. Гидразин H_2O_2 , I^- восстанавливают Am(VI) до Am(III), щелочи переводят AmO_2^{2+} в Am(V).

Для разделения смеси америция, тория, лантанидов, тяжелых актинидов, плутония, урана и нептуния используют метод осаждения. Разделение близких по свойствам америция и кюрия возможно с помощью ТБФ. Для отделения америция от лантанидов успешно используются ионообменные методы.

Америций из высокоактивных жидких отходов, образующихся при переработке ОЯТ, обычно извлекают экстракционными методами. Хорошие результаты дает экстракция Am(III) изомерами дигликольамидов (например, N, N, N', N'-тетраоктилдигликоль-амидом) в среде ионной жидкости.

Каждый из америциевых ионов дает ярко выраженный и характерный только для него спектр поглощения. Это позволяет эффективно использовать спектрофотометрический

метод для исследования окислительно-восстановительных процессов, происходящих с ионами америция в растворах.

Изотопы ^{241}Am , ^{243}Am определяют с помощью жидкосцинтилляционных счетчиков по α -излучению после выделения их в радиохимически чистом состоянии. Измерение α -активности этих изотопов позволяет определить субмикrogramмные количества америция.

Известно, что α -распад изотопов америция сопровождается мягким, но интенсивным γ -излучением. Так, изотоп ^{241}Am испускает γ -кванты с энергией 0,06 МэВ с выходом 36% на один α -распад, а изотоп ^{243}Am — 0,075 МэВ (50%). Кроме того, ^{243}Am довольно быстро приходит в равновесие с дочерним ^{238}Np , испускающим γ -кванты с энергией 0,106 МэВ (23%), 0,228 МэВ (12%) и др. Это позволяет проводить радиометрическое определение америция по его γ -излучению или по γ -излучению ^{239}Np .

^{243}Am используется для радиохимических исследований и синтеза более отдаленных трансуранов, вплоть до фермия. ^{241}Am применяется шире, например, в нейтронных источниках на основе америций-бериллиевых смесей, предназначенных для разведки органического топлива (нейтронный каротаж скважин). ^{241}Am при распаде испускает α -частицы и мягкие (60 кэВ) γ -лучи. Для защиты от γ -излучения ^{241}Am достаточно сантиметрового слоя свинца. В этом одна из причин появления многочисленных приборов с ^{241}Am . В частности, предложена конструкция просвечивающего аппарата размером чуть больше спичечного коробка для медицинских целей. Америциевый источник γ -излучения — шарик диаметром 3 см — основа такого аппарата, которому, в отличие от рентгеновской установки, не нужна громоздкая высоковольтная аппаратура. Источник мягкого γ -излучения с ^{241}Am используется для диагностики болезней щитовидной железы методом рентгенофлуоресцентного анализа. Стабильный йод, присутствующий в щитовидной железе, под действием γ -лучей начинает испускать слабое рентгеновское излучение. Его интенсивность пропорциональна концентрации йода в исследуемой точке. Такая установка позволяет получить сведения о распределении йода в железе, не вводя радиоактивный изотоп внутрь организма. Суммарная доза облучения пациента намного ниже, чем при радиоиодном способе обследования.

В промышленности используются различные контрольно-измерительные приборы с ^{241}Am как источником мягкого γ -излучения (дефектоскопы, плотномеры, толщиномеры

и т.д.). В частности, такими приборами пользуются для непрерывного измерения толщины стальной и алюминиевой ленты, а также листового стекла. α -Излучение ^{241}Am используют для снятия электростатических зарядов с пластмасс, синтетических пленок и бумаги. Этот изотоп находится внутри детекторов дыма. ^{241}Am применяется для получения изотопа ^{242}Cm . Смесь ^{241}Am и ^9Be является источником нейтронов в дефектоскопии.

Ядерный изотоп ^{242m}Am обладает высоким сечением деления тепловыми нейтронами (6000 барн), большим количеством выделяемых нейтронов на одно деление (3,6) и относительно большим периодом полураспада (141 л), что делает его подходящим топливом для сверхкомпактных ядерных реакторов (критическая масса 3,78 кг, меньше только у некоторых изотопов калифорния). Предполагается, например, использовать его для ядерных реакторов на межпланетных космических кораблях.

Возможно найдет применение и более короткоживущий (152 л) изотоп ^{242}Am , которому свойственно очень высокое сечение захвата тепловых нейтронов — порядка 6000 барн.

Америций — высокотоксичный элемент. Его токсичность обусловлена в большей степени радиационными свойствами, чем химическими. Значение ПДК для америция в воздухе составляет ориентировочно $1 \cdot 10^{-4}$ Бк/л, в воде водоемов — 70 Бк/л.

Источниками поступления америция в окружающую среду являются испытания ядерного оружия, атомные электростанции и аварии при производстве и применении радионуклида. Содержание глобального америция в окружающей среде постоянно увеличивается в связи с распадом ^{241}Pu . В отличие от плутония, соединения америция обладают большей растворимостью и, следовательно, большей миграционной способностью. Тем не менее закономерности миграции, установленные для плутония, характерны и для америция. При обследовании пострадавших, которым америций поступал в органы дыхания при различных аварийных ситуациях, отмечено, что химические соединения радионуклида могут быстро перемещаться из легких в кровь с T_6 от нескольких дней до нескольких недель и длительно задерживаться в скелете и печени.

Из растворимых соединений ^{241}Am наиболее низкая величина всасывания (%) у нитрата и хлорида — $(0,45-1,0) \cdot 10^{-3}$. Большие величины имеют комплексные соединения ^{241}Am , которые слабо гидролизуются в ЖКТ. Для цитратного ком-

плекса уровень всасывания ^{241}Am достигает 0,5%. Наименьшая резорбция (%) из ЖКТ отмечена для оксида ^{241}Am и составляет $1 \cdot 10^{-4}$. Голодание и беременность существенно увеличивают всасывание ^{241}Am из ЖКТ.

Основными органами депонирования ^{241}Am в организме человека являются скелет, печень и почки. На уровни отложения радионуклида в этих органах влияют химическая форма вводимого соединения, возраст, путь и ритм поступления в организм.

При однократном ингаляционном или интратрахеальном поступлении америция в органы дыхания крыс в течение первых суток отмечается в основном равномерное распределение α -треков на гистоавторадиограммах легких. В отдаленные сроки наблюдается агрегация α -треков в «звезды», что приводит к неравномерному облучению легочной ткани. Хроническое поступление америция в легкие животных приводит к образованию большего количества «звезд» по сравнению с однократной ингаляцией. Опухоли легких и остеосаркомы являются основной опухолевой патологией при инкорпорации ^{241}Am . При этом частота опухолей возрастает с увеличением дозы.

При работе с большими количествами ^{241}Am в условиях недостаточной защиты возможно внешнее облучение мягким γ -излучением радионуклида. Различают острое, подострое и хроническое лучевое поражение ^{241}Am .

Для ^{241}Am , ^{242}Am , ^{243}Am группа радиационной опасности А, МЗА = $3,7 \cdot 10^3$ Бк; для ^{242}Am , ^{244}Am группа радиационной опасности В, МЗА = $3,7 \cdot 10^5$ Бк.

При работе с радиоактивными изотопами америция необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ. При аварийном поступлении изотопов америция промывание носоглотки и полости рта водой; лечебные ингаляции раствором пентацина. Промывание желудка, слабительные, очистительные клизмы. Дезактивация кожи хозяйственным мылом или раствором пентацина.

2.16. Кюрий

Кюрий (*curium*) Cm, $Z = 96$, актинид, атомная масса 247,0703. Наиболее устойчивый изотоп ^{247}Cm ($T_{1/2} = 1,58 \cdot 10^7$ л). Получен Г. Сиборгом, А. Гиорсо, Р. Джеймсом и Л. Морганом в 1944 г. по ядерной реакции $^{239}\text{Pu}(\alpha, n)^{242}\text{Cm}$.

Известно 20 изотопов кюрия: самый легкий ^{232}Cm ($T_{1/2} = 1$ м), самый тяжелый ^{252}Cm , 5 ядерных изомеров ($T_{1/2} = 1$ день). Самый долгоживущий ^{247}Cm (α -излучатель, $T_{1/2} = 1,64 \cdot 10^7$ л) — родоначальник семейства ^{235}U . В атомных реакторах некоторые изотопы кюрия: ^{244}Cm , α -излучатель ($T_{1/2} = 17,59$ л) и ^{242}Cm — практически чистый α -излучатель ($T_{1/2} = 162,8$ дня) и др., которые можно накопить в килограммовых количествах за счет длительного облучения нейтронами плутония или урана. Средняя энергия α -излучения ^{238}Cm , ^{240}Cm , ^{241}Cm , ^{242}Cm , ^{243}Cm , ^{244}Cm , ^{245}Cm , ^{246}Cm , ^{247}Cm , ^{248}Cm , ^{250}Cm равна соответственно $6,63 \cdot 10^{-1}$; 6,35; $6,02 \cdot 10^{-2}$; 6,20; 5,88; 5,89; 5,45; 5,47; 5,03; 4,73; 1,32 МэВ/(Бк·с).

Изотопы кюрия с массовыми числами менее 242 получают при облучении ^{239}Pu на циклотроне α -частицами. ^{242}Cm является дочерним продуктом ^{242}Am ($T_{1/2} = 16,02$ ч), претерпевающего β -распад. Изотопы кюрия с массовыми числами 243 и более получают в ядерном реакторе при облучении нейтронами ^{238}U , ^{239}Pu и ^{141}Am , а также предшествующих изотопов кюрия. Он же получается и при облучении в реакторе ^{239}Pu : захватив два нейтрона, ядро ^{239}Pu превращается сначала в ^{241}Pu , который испускает β -частицу и становится ^{241}Am . Это ядро поглощает нейтрон. Образующееся ядро ^{242}Am тоже β -активно и превращается в ядро ^{242}Cm . Исходным сырьем для получения кюрия служит изотоп ^{241}Am , выделяемый из отработанных ТВЭЛов АЭС. Этот америций облучают в реакторах интенсивными потоками нейтронов: больше кюрия получается при максимальном потоке нейтронов и минимальной продолжительности облучения.

Один грамм ^{242}Cm каждую секунду испускает $1,2 \cdot 10^{13}$ α -частиц, выделяя при этом 120 Вт тепловой энергии. Поэтому ^{242}Cm практически всегда раскален; чтобы работать с ним, от него нужно непрерывно отводить тепло.

Кюри-245 ($T_{1/2} = 8500$ л, α -излучатель) подвергается делению тепловыми нейтронами. Критическая масса его существенно меньше, чем у ^{239}Pu . Ядерное горючее на основе ^{245}Cm позволяет создать компактные реакторы с высоким удельным энерговыделением.

Исследование химических свойств кюрия затруднено сильной радиоактивностью. Растворы солей кюрия благодаря собственному излучению сильно нагреваются, вода разлагается на водород и кислород. Растворы солей кюрия светятся в полной темноте с такой же силой, как и радий.

Кюрий — серебристый металл. Радиус атома 0,299 нм, энергия ионизации 581 кДж/моль (6,02 эВ), электронная конфигурация $[Rn]5f^7 6d^1 7s^2$, электроотрицательность по Полингу 1,3, электродный потенциал $Sm \leftarrow Sm^{3+} -2,06$ В, $Sm \leftarrow Sm^{2+} -1,2$ В, степени окисления 4 и 3, плотность 13,51, молярная теплоемкость 27 Дж/(К·моль), молярный объем 18,28 см³/моль. $T_{пл} = 1345^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 3110^\circ\text{C}$. Существует в двух аллотропных модификациях: при комнатной температуре имеет гексагональную ($a = 0,3496$, $c = 1,133$ нм), а при высоких — ГЦК решетку.

Металлический кюрий обладает большей реакционной способностью, чем плутоний и америций, и быстрее корродирует на сухом воздухе. В соединениях кюриум проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6 (наиболее устойчива +3). По свойствам он похож на РЗЭ. Элементный кюрий хорошо растворяется в концентрированных минеральных кислотах, образует нерастворимые соединения с кислородом, фтором и углеродом. Примерами являются: Sm_2O_3 , SmO_2 , SmF_3 , SmF_4 , $SmCl_3$, $SmBr_3$. Реагирует с серой, водородом, образует металлоорганические соединения. Быстро корродирует на сухом воздухе.

В растворах минеральных кислот кюриум находится в виде иона Sm^{3+} . При смещении pH в сторону щелочной среды в отсутствие комплексов происходит образование основного гидроксида, который выпадает в осадок. В растворе угольной и фосфорной кислот образует нерастворимые соединения. С ионом фтора имеет место образование комплексного катиона SmF_2^+ . Sm^{3+} образует комплексы с CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , анионами фосфорной, щавелевой и уксусной кислот.

При работе с кюрием наиболее широко используются изотопы $^{242}, ^{244}Sm$. Они имеют сравнительно небольшие периоды полураспада и распадаются с испусканием α -частиц. Большая удельная активность изотопов ^{242}Sm и ^{244}Sm позволяет использовать α -радиометрический метод для определения субмикrogramмовых количеств этого элемента в растворах различного состава. При анализе смесей трансплутониевых элементов при нейтронном облучении плутония или америция изотопы $^{242}, ^{244}Sm$ определяют измерением α -активности или по энергии α -частиц без предварительного химического выделения, так как удельная активность изотопов кюриума составляет приблизительно 99% от общей α -активности смеси. Изотоп ^{244}Sm обладает заметным спонтанным делением, скорость которого составляет 1,4 делений/г·ч. Это позволило

разработать метод определения этого изотопа, основанный на счете числа нейтронов, испускаемых при делении, после их замедления в полиэтилене. Метод позволяет определять $> 4 \cdot 10^{-7} \text{ г } ^{244}\text{См}$ при применении счетчика, наполненного VF_3 .

Изотопы кюрия производят в атомных реакторах. Путем последовательного захвата нейтронов ядрами элементов-мишени происходит накопление атомов кюрия. Затем его выделяют, концентрируют и вырабатывают в основном оксид кюрия. Получение достаточных количеств кюрия способно решить проблему производства компактных космических реакторов, самолетов с ядерными двигателями и др.

Кюрий используется для производства микроядерных зарядов. $^{242}\text{См}$ в виде оксида применяется для производства компактных и мощных радиоизотопных источников энергии (1 г См выделяет примерно 120 Вт). Безопасность источников тепла на основе кюрия обеспечивается тем, что кюрий — практически чистый α -излучатель. На основе кюрия работают нейтронные источники высокой мощности, предназначенные для запуска специальных атомных реакторов. Пучки α -частиц от $^{242}\text{См}$ используют для возбуждения атомов в методах химического анализа, основанных на рассеянии α -частиц и возбуждении характеристического рентгеновского излучения. С помощью такой установки был проведен химический анализ поверхности Луны.

В результате распада $^{242}\text{См}$ образуется другой α -излучатель — ^{238}Pu , который может быть затем отделен химическим путем и получен в радиохимически чистом виде. Этот изотоп применяют не только в космических генераторах тока, но и в сердечных стимуляторах. Таким образом, отслужившие свой срок кюриевые генераторы могут быть источником получения изотопически чистого ^{238}Pu .

Соединения кюрия токсичны.

Изотопы $^{242}, ^{244}\text{См}$ — источники α -излучения — опасны при инкорпорации. При работе с большими количествами этих изотопов возможно воздействие γ -нейтронного излучения, образующегося при спонтанном делении радионуклидов. Для $^{242}\text{См}$, $^{243}\text{См}$, $^{244}\text{См}$, $^{245}\text{См}$, $^{246}\text{См}$, $^{247}\text{См}$, $^{248}\text{См}$ группа радиационной опасности А, МЗА = $3,7 \cdot 10^3$ Бк; для $^{249}\text{См}$ группа радиационной опасности Г, МЗА = $3,7 \cdot 10^6$ Бк.

При работе с изотопами кюрия необходимо соблюдать санитарные правила и нормы радиационной безопасности с применением специальных мер защиты в соответствии с классом работ. Дезактивация кожных покровов осуществляется

помывкой хозяйственным мылом или раствором пентацина. При ингаляционном поступлении аэрозолей кюрия — промывание полости рта и носоглотки водой, назначение лечебных ингаляций раствором пентацина, обильное промывание желудка водой, солевые слабительные, очистительные клизмы.

2.17. Берклий

Берклий (*berkelium*) Bk, $Z = 97$, атомная масса 247,0703. Получен в 1949 г. С. Томпсоном, Г. Сиборгом, А. Гиорсо при бомбардировке мишени из ^{241}Am ускоренными на 60-дюймовом циклотроне α -частицами по реакции $^{241}\text{Am}(\alpha, 2n)^{243}\text{Bk}$. Назван по имени города Беркли, в котором был открыт.

Известно 19 изотопов берклия: самый легкий ^{235}Bk ($T_{1/2} = 20$ с), самый тяжелый ^{254}Bk ($T_{1/2} = 1$ м), имеет 5 ядерных изомеров. Самые долгоживущие ^{247}Bk ($T_{1/2} = 1380$ л) и ^{249}Bk (β -излучатель, $T_{1/2} = 330$ дней, способен к эффективному делению тепловыми нейтронами). Средняя энергия α -излучения ^{245}Bk , ^{247}Bk , ^{249}Bk равна соответственно $7,45 \cdot 10^{-3}$; 5,70; $7,94 \cdot 10^{-5}$ МэВ/(Бк · с). Изотопы берклия с массовыми числами до 248 получают из соответствующих изотопов америция или кюрия по реакции (α, n) или (α, p, n) . ^{249}Bk образуется в ядерном реакторе при облучении нейтронами ^{238}U или ^{239}Pu . ^{250}Bk получают облучением ^{249}Bk по реакции (γ, n) .

Берклий — металл серебристо-белого цвета. Радиус атома 0,297 нм, электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^9 7s^2$, электроотрицательность по Полингу 1,3, электродный потенциал $\text{Bk} \leftarrow \text{Bk}^{4+} -1,05$ В, $\text{Bk} \leftarrow \text{Bk}^{3+} -2,01$ В, $\text{Bk} \leftarrow \text{Bk}^{2+} -1,6$ В, степени окисления 4 и 3, плотность 13,25, $T_{\text{пл}} = 986^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 2627^\circ\text{C}$. Кристаллическая структура — гексагональная ($a = 0,3416$, $c = 0,1107$ нм).

Берклий реакционноспособен. В своих многочисленных соединениях он имеет степени окисления +3 (преимущественно) и +4. Существование Bk(IV) позволяет отделять этот элемент от других актинидов и лантанидов (продуктов их деления), которые либо не имеют такой валентной формы, либо труднее в нее переводятся.

Взаимодействует с кислородом (оксид и диоксид), галогенами и серой. Известны двойные соли и металлоорганические соединения берклия. Образует комплексные соединения с минеральными и органическими кислотами. Наиболее устойчивы соединения берклия в растворе при степени окисле-

ния +3. При рН, близких к щелочной среде, Bk(III) образует нерастворимый основной гидроксид, соосаждается с фторидом с образованием нерастворимого BkF_3 . Оксиды, фториды, фосфаты и карбонаты берклия нерастворимы в воде. Bk(IV) является сильным окислителем.

Единственным изотопом берклия, который может быть получен в весовых количествах и используется в изучении свойств этого элемента, является ^{249}Bk . Его удельная активность $3,7 \cdot 10^9$ расп/(мин · мкг). Трудность аналитического определения этого элемента связана с тем, что ^{249}Bk распадается в основном (> 99%) с испусканием мягких β -частиц ($E_{\text{макс}} = 0,125$ МэВ), неудобных для регистрации. Поэтому перед радиометрическим определением этого изотопа с высокой степенью очистки (ориентировочно в $1 \cdot 10^{10}$ раз) его необходимо выделять из сложной по составу смеси высокорadioактивных изотопов от других трансплутониевых элементов, продуктов деления, в особенности от церия, который в большинстве химических реакций выделяется вместе с берклием. После выделения в радиохимически и химически чистом состоянии ^{249}Bk может быть определен по счету его β -частиц или по α -спектру его дочернего продукта распада ^{249}Cf . Последний способ мало привлекателен, так как для накопления достаточных для измерения количеств ^{249}Cf из очищенного ^{249}Bk необходима длительная выдержка — порядка нескольких недель.

Нуклид ^{249}Bk используется для получения изотопов калифорния.

При введении крысам нитрата ^{249}Bk радионуклид распределяется между скелетом (40%) и печенью (18%). Небольшие количества ^{249}Bk определяются в мышцах (9%), надпочечниках (7,3%), коже (4,5%), селезенке (1,3%) и почках (1,1%). T_6 из костной ткани составляет 500 дней.

Для ^{249}Bk группа радиационной опасности Б, МЗА = $3,7 \cdot 10$ Бк; для ^{260}Bk группа радиационной безопасности В, МЗА = $3,7 \cdot 10$ Бк.

2.18. Калифорний

Калифорний (*californium*) Cf, $Z = 98$, атомная масса 251,0796. Синтезирован в 1950 г. на циклотроне С. Томпсоном, А. Гиорсо, К. Стритом и Г. Сиборгом по ядерной реакции $^{242}\text{Cm}(d, n)^{245}\text{Cf}$. Назван в честь Калифорнийского университета в Беркли (США), где и был получен.

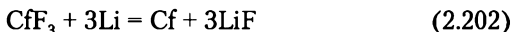
Известно 19 радиоактивных изотопов калифорния: самый легкий ^{237}Cf ($T_{1/2} = 2,1$ с), самый тяжелый ^{256}Cf ($T_{1/2} = 12,3$ м), имеет один ядерный изомер. Наиболее устойчив изотоп ^{251}Cf (α -распад в ^{247}Cm , $T_{1/2} = 898$ л). Относительно устойчивы и могут быть получены в макроколичествах при длительном облучении урана или плутония нейтронами: ^{249}Cf (α -распад в ^{245}Cm , $T_{1/2} = 352$ л; вероятность самопроизвольного деления (СД) — $5,2 \cdot 10^{-7}\%$), ^{250}Cf (α -распад в ^{246}Cm , $T_{1/2} = 13,08$ л; вероятность СД — $0,079\%$) и ^{252}Cf (α -распад в ^{248}Cm , $T_{1/2} = 2,645$ л; вероятность СД — $3,08\%$). ^{246}Cf , ^{248}Cf , ^{249}Cf — СД. Средняя энергия α -излучения ^{244}Cf , ^{246}Cf , ^{248}Cf , ^{249}Cf , ^{250}Cf , ^{251}Cf , ^{252}Cf , ^{253}Cf , ^{254}Cf равна соответственно 7,32; 6,86; 6,36; 5,92; 6,12; 5,88; 6,02; $1,88 \cdot 10^{-2}$; $1,84 \cdot 10^{-2}$ МэВ). ^{252}Cf подвергается спонтанному тройному делению с образованием трех осколков: ^{10}Be , ^{96}Sr и ^{146}Ba . При спонтанном делении ядер ^{252}Cf образуются нейтроны; 1 г ^{252}Cf испускает $3 \cdot 10^{12}$ нейтронов в 1 с.

^{252}Cf обладает малой критической массой. Число вторичных нейтронов при спонтанном делении у него велико: на акт деления приходится 3,82 нейтрона, но относительно маленький период полураспада ^{252}Cf ($T_{1/2} = 2,6$ л), интенсивное нейтронное излучение, высокая тепловая мощность делают его малоприспособленным для оружейного использования.

Изотопы калифорния получают при длительном (3 года) облучении урана, плутония, америция или кюрия в ядерных реакторах с высокой плотностью потока нейтронов. Изотопы калифорния также могут быть получены в ходе термоядерной реакции. В настоящее время ^{252}Cf получают в ядерных реакторах при длительном облучении ^{239}Pu . Полный выход изотопа составляет $3 \cdot 10^{-3}$, т.е. из 1 кг ^{239}Pu можно получить 3 г ^{252}Cf . Выделение изотопа из смеси трансплутониевых элементов осуществляют ионообменным или хроматографическим методом либо электрофорезом и экстракцией.

Калифорний — металл серебристо-белого цвета, мощный источник нейтронов. Радиус атома 0,295 нм, электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{10}7s^2$, электроотрицательность по Полингу 1,3, электродный потенциал $\text{Cf} \leftarrow \text{Cf}^{3+} - 1,93$, $\text{Cf} \leftarrow \text{Cf}^{2+} - 2,1$ В, степени окисления +2, +3 и +4, плотность $15,1$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 900^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 1227^\circ\text{C}$, молярная теплоемкость 29 Дж/(К·моль). Существует в двух полиморфных модификациях. Ниже 600°C устойчива α -модификация с гексагональной решеткой (параметры $a = 0,339$ нм, $c = 1,101$ нм), выше 600°C — β -модификация с ГЦК решеткой.

Калифорний получают восстановлением фторида калифорния CfF_3 литием:



или оксида калифорния Cf_2O_3 кальцием:



По химическим свойствам калифорний подобен лантанидам. Единственным стабильным состоянием калифорния является трехвалентное. Синтезированы галогениды калифорния — CfHal_3 , оксигалогениды — CfOHal . Для получения диоксида калифорния CfO_2 оксид Cf_2O_3 окисляют при нагревании кислородом под давлением 10 МПа. В растворах Cf(IV) получают, действуя на соединения Cf(III) сильными окислителями. Синтезирован твердый диодид калифорния CfI_2 . Из водных растворов Cf(III) восстанавливается до Cf(II) электрохимически. Калифорний образует соединения с кислородом (Cf_2O_3 , $\text{Cf}_2\text{O}_3 \cdot \text{CfO}_2$), серой (Cf_2S_3), галогенами: галогениды (CfF_3 , CfCl_3 , CfBr_3 , CfI_3 , CfF_4), оксигалогениды (CfOF , CfOCl , CfOBr). Получены металлоорганические соединения — $\text{Cf}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ и комплексные соединения со многими минеральными и органическими кислотами.

В растворе ионы Cf(III) в зависимости от pH и наличия лигандов могут быть гидратированы или находиться в комплексе с другими соединениями. В очень кислых растворах, в среде HClO_4 и в отсутствие комплексообразователей ионы элемента гидратированы. С ростом pH раствора степень гидролиза ионов калифорния, как и других трансплутониевых элементов, возрастает. В щелочной среде большая часть их гидролизирована.

Идентификация и количественное определение наиболее удобного для химических исследований изотопа ^{249}Cf с удельной активностью $9,05 \cdot 10^3$ расп/(мин · мкг) проводится после его выделения в радиохимически чистом состоянии на α -спектрометре по энергии наиболее интенсивной группы α -частиц, равной 5,806 МэВ. Кроме того, γ -излучение, сопровождающее α -распад, также может быть использовано для его определения. Для изучения химических свойств этого элемента часто используется смесь тяжелых изотопов калифорния с массовыми числами от 250 до 252, получающаяся при длительном облучении плутония нейтронами. Радиометрическое определение калифорния в этом случае можно проводить по ^{252}Cf ,

который обладает наибольшей скоростью спонтанного деления. Для быстрого определения ^{252}Cf в присутствии других актинидов и осколков деления без разрушения образца используется метод, основанный на измерении мгновенного γ -излучения большой энергии ($>2,8$ МэВ) при спонтанном делении. $^{252}, ^{254}\text{Cf}$ можно определять измерением числа нейтронов спонтанного деления в счетчике, наполненном BF_3 , после их предварительного замедления в полиэтилене или парафине. Более точным и чувствительным методом определения ^{252}Cf с удельной активностью $1,2 \cdot 10^9$ расп/(мин \cdot мкг) является измерение интенсивности его α -излучения на α -спектрометре. В этом случае необходимо полное отделение калифорния от всех других α -излучателей.

Изотоп ^{252}Cf оказался полезен для многих физических исследований. Хотя основной вид его распада — α -распад, интенсивность параллельного спонтанного деления достаточно велика (3,08%). Главное применение калифорния — изготовление источников нейтронов. Благодаря испусканию мощного потока нейтронов [$2,3 \cdot 10^{12}$ н/(с \cdot г)] ^{252}Cf применяют в нейтронно-активационном анализе, в нейтронной радиографии, в геологоразведке и при добыче полезных ископаемых, в сталелитейной, химической, нефтеперерабатывающей, угледобывающей промышленности, в ядерной энергетике и авиационно-космической технике. Апробирован метод контактной терапии злокачественных опухолей с использованием источников ^{252}Cf . Применяется для производства компонентов ядерного оружия (ядерные и термоядерные заряды малой мощности).

Радионуклид ^{252}Cf высокотоксичен. ПДК в воде открытых водоемов $1,33 \cdot 10^{-4}$ Бк/л.

Снижение удержания радионуклида в легких человека описывается суммой двух экспонент: 17% радионуклида выводится с $T_{\text{эфф}}$, равным 25 дней, 83% — 1210 дней (через 7 дней после инъекции). Биологический эффект обуславливается ионизирующим излучением, образующимся при ядерных превращениях изотопов калифорния. Ядерные превращения ^{252}Cf сопровождаются образованием осколков с высокой энергией, испусканием α -частиц, нейтронов, γ -излучения спонтанного деления, а также γ -, β -излучения образующихся осколочных элементов.

При поступлении ^{252}Cf в организм человека дозовую нагрузку в тканях создают α -излучение и высокоэнергетические осколки деления. В тех ситуациях, когда ^{252}Cf является ис-

точником внешнего облучения, поглощенная доза обусловлена нейтронами, γ -излучением спонтанного деления, а при небольших расстояниях от источника (несколько сантиметров) и β -излучением.

Высокая проникающая способность γ -нейтронного излучения ^{252}Cf — основной радиационный фактор при работе с закрытыми источниками радионуклида. При этом вклад нейтронной компоненты в суммарный биологический эффект является самым важным. Вклад γ -компоненты возрастает с увеличением размеров объекта. Эффективность γ -нейтронного излучения ^{252}Cf в отличие от чистого γ -излучения мало зависит от мощности дозы. По подавлению репродуктивной способности опухолевых и нормальных клеток разных культур доза γ -нейтронного излучения, приводящая к выживанию 37% клеток в диапазоне мощности дозы 0,0015–2,8 Гр/ч, практически одинакова и составляет 1,0 Гр.

Относительная биологическая эффективность γ -нейтронного излучения ^{252}Cf увеличивается с уменьшением суммарной поглощенной дозы, что объясняется слабой степенью восстановления повреждений тканей от нейтронного воздействия.

Для $^{249}, ^{250}, ^{251}, ^{252}, ^{253}, ^{254}\text{Cf}$ группа радиационной опасности А, $\text{МЗА} = 3,7 \cdot 10^3$ Бк.

Для количественного определения изотопов калифорния необходимо получение их в чистом виде, что требует отделения от сопутствующих лантанидов и актинидов. Учитывая небольшие весовые количества изотопов калифорния, основными методами анализа являются спектрометрические.

2.19. Эйнштейний

Эйнштейний (*einsteinium*) Es, $Z = 99$, атомная масса 252,083. Назван в честь А. Эйнштейна. А. Гьорсо и Г. Т. Сиборгом (Беркли, США) в продуктах взрыва термоядерного устройства, произведенного на коралловом острове Элугелаб, входящем в атолл Энвиеоток в Тихом океане, в ноябре 1952 г. (операция «Майк») обнаружили два новых элемента — эйнштейний и фермий. Обнаруженный изотоп ^{253}Es с $T_{1/2} = 20,5$ дня образовался при β -распаде ^{253}U и дочерних изотопов (^{253}U возникал в результате последовательного захвата 15 нейтронов ядрами ^{238}U). Затем были найдены и другие пути синтеза элемента. В частности, этот элемент был получен при бомбардировке ионами азота урановых мишеней.

Известно 18 изотопов эйнштейния: самый легкий ^{240}Es ($T_{1/2} = 1$ с), самый тяжелый ^{258}Es ($T_{1/2} = 3$ м), три ядерных изомера. Наиболее долгоживущий изотоп ^{252}Es ($T_{1/2} = 471,7$ дня). Для сравнения у ^{254}Es $T_{1/2} = 275,7$ дня. Довольно долгоживущими являются изотопы ^{255}Es ($T_{1/2} = 39,8$ дня), ^{253}Es ($T_{1/2} = 20,47$ дня) и ^{257}Es ($T_{1/2} = 7,7$ дня, α -распад, энергия 6,5 МэВ).

Изучение эйнштейния может проводиться с использованием макроколичеств изотопов ^{253}Es ($T_{1/2} = 20,5$ дня), ^{254}Es ($T_{1/2} = 276$ дней) и ^{255}Es ($T_{1/2} = 38,3$ дня), получение которых путем облучения образцов более легких элементов весьма ограничено, поскольку требует многих последовательных реакций захвата нейтронов и длительного времени пребывания образцов в ядерных реакторах с большой плотностью нейтронного потока.

Эйнштейний — серебристый металл. Радиус атома 0,295 нм, электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{11}7s^2$, электроотрицательность по Полингу 1,3, электродный потенциал $\text{Es} \leftarrow \text{Es}^{3+} -2,0$ В, $\text{Es} \leftarrow \text{Es}^{2+} -2,2$ В, энергия ионизации 619 кДж/моль, плотность (н.у.) 13,5 г/см³, степень окисления 2, 3 и 4 (основная 3), $T_{\text{пл}} = 860^\circ\text{C}$. Кристаллическая структура кубическая гранецентрированная.

Эйнштейний как металл с относительно высокой летучестью может быть получен путем восстановления EsF_3 литием; температура плавления 860°C . В обычном водном растворе эйнштейний существует в наиболее устойчивой форме в виде Es^{3+} (дает зеленую окраску), но в сильно восстановительных условиях может быть получен и в виде Es^{2+} . Восстановительный потенциал $\text{Es}^{3+}/\text{Es}^{2+}$, по оценке, равен $-1,24$ В относительно нормального водородного потенциала. Синтезированы твердые соединения эйнштейния, такие как Es_2O_3 , EsCl_3 , EsOCl , EsBr_2 , EsBr_3 , EsI_2 и EsI_3 . В водных растворах Es образует трехвалентные ионы, соосаждается с гидрооксидами и фторидами РЗЭ, а из разбавленной азотной кислоты экстрагируется ТБФ. Известно несколько комплексных соединений эйнштейния, существующих в органических растворах.

Из известных изотопов эйнштейния наиболее доступным для проведения химических исследований является изотоп ^{253}Es (удельная активность $5,72 \cdot 10^{10}$ расп/(мин·мкг). Его идентификацию и количественное определение проводят с помощью α -спектрометра по $E_\alpha = 6,6$ МэВ. При выделении эйнштейния в радиохимически чистом состоянии для целей последующего определения наиболее трудную задачу пред-

ставляет его отделение от калифорния. Это обусловлено тем, что оба эти элемента в растворах существуют только в трехвалентном состоянии, а максимально достигнутые факторы разделения или экстракции весьма незначительны и составляют величину, примерно равную 1,5. Разделение этих элементов обычно ведут методом экстракционной хроматографии.

Эйнштейний нашел применение в качестве мишеней для синтеза трансактинидных элементов.

2.20. Фермий

Фермий (*fermium*) Fm, $Z = 100$, атомная масса 257,0951. Назван по имени Э. Ферми. Обнаружен в конце 1952 г. в продуктах распада термоядерного взрыва, осуществленного в Тихом океане и именуемого «Операция Майк». Применяя новейшие методы исследования над десятками килограммов коралловых отложений, собранных на одном из атоллов, расположенном недалеко от места взрыва во время «Операции Майк», был найден элемент 100. Он был открыт при наличии всего лишь 200 его атомов. Затем он был получен при бомбардировке ионами кислорода урановых мишеней.

Известно 18 изотопов фермия. Самый легкий ^{242}Fm ($T_{1/2} = 800$ мкс), самый тяжелый ^{260}Fm ($T_{1/2} = 1$ м), имеет два ядерных изомера, самый долгоживущий ^{257}Fm (α -распад, $T_{1/2} = -100,5$ дня). Изотопы ^{244}Fm ($T_{1/2} = 3,3$ мс) и ^{256}Fm ($T_{1/2} = 157,6$ м) испытывают самопроизвольное деление.

Большинство известных сейчас изотопов фермия получено бомбардировкой урана ускоренными ионами плутония, калифорния ионами кислорода, углерода и α -частицами.

Изотопы фермия получают облучением мишеней из Th, U или Pu на циклотроне ускоренными ионами Ne, O или C, а также в ядерном реакторе при облучении нейтронами смеси изотопов Pu, Cm или Cf.

Радиус атома 0,29 нм, ионный радиус Fm^{3+} 0,0922 нм, Fm^{2+} 0,194 нм, энергия ионизации (первый электрон) 630 кДж/моль, электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{12}7s^2$, электроотрицательность по Полингу 1,3, электродный потенциал $\text{Fm} \leftarrow \text{Fm}^{3+} -1,9$ В, $\text{Fm} \leftarrow \text{Fm}^{2+} -2,37$ В, степень окисления +2 и +3, $T_{\text{пл}} = 1727^\circ\text{C}$.

По химическим свойствам фермий сходен с другими актинидами. Характеризуется относительно высокой летучестью, может быть получен путем восстановления EsF_3 литием.

Основное валентное состояние $3+$. Хлориды фермия в водно-спиртовых растворах восстанавливаются магнием до Fm(II) , который сокристаллизуется с самарием в кристаллах SmCl_2 . Fm^{3+} соосаждается с фторидами и гидроксидами РЗЭ; константа гидролиза $1,6 \cdot 10^{-4}$. В качестве носителя фермия используется самарий. С катионообменной смолы вымывается перед эйнштейнием соляной, лимонной и молочной кислотами. В концентрированных растворах HCl , HNO_3 , NH_4CNS фермий образует анионные комплексы и сорбируется на анионитах. Константы устойчивости комплексов Fm^{3+} : с диэтилен-триаминопентауксусной кислотой 22,70, с диаминоциклогексатетрауксусной кислотой 19,56, с молочной кислотой 6,36 и с винной кислотой 6,8. Для отделения фермия от An(III) используют ионный обмен на катионитах и молочную кислоту в качестве элюента, а также метод экстракционной хроматографии, например с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, обеспечивающий высокие коэффициенты разделения. Под действием сильных восстановителей Fm(III) переходит в Fm(II) .

При изучении химических свойств фермия используют изотопы $^{254-256}\text{Fm}$, получаемые при нейтронном облучении плутония или более тяжелых элементов, или изотоп ^{252}Fm , синтезируемый на ускорителях. Определение ^{254}Fm проводят путем измерения его α -излучения с энергией 7,04 МэВ. Изотоп ^{254}Fm также определяют по энергии α -частиц равной 7,9 МэВ или путем регистрации осколков деления, а ^{255}Fm — по α -частицам с энергией 7,02 МэВ. Определение ^{256}Fm проводят путем регистрации осколков деления на установке с поверхностно-барьерным полупроводниковым детектором. Удельные активности изотопов фермия с массами 252, 254, 255 и 256 равны соответственно $1,22 \cdot 10^{12}$, $8,45 \cdot 10^{12}$, $1,14 \cdot 10^{13}$ и $1,04 \cdot 10^{13}$ расп/(мин · мкг). Мишени из фермия используют в ядерной физике для получения ядер более тяжелых элементов. Фермий радиотоксичен.

2.21. Менделевий

Менделевий (*mendelevium*) Md , $Z = 101$, атомная масса 258,1; металл. Назван в честь Д. И. Менделеева. Впервые ^{256}Md (электронный захват и α -распад, $T_{1/2} = 75$ м) получен А. Гиорсо, Г. Сиборгом и др. в 1955 г. при бомбардировке количеств ^{253}Es ионами гелия в 152-см циклотроне в Беркли (Калифорния, США). Синтез шел по ядерной реакции

$^{253}\text{Es}(\alpha, 2n)^{255}\text{Md}$. В 1964 г., обстреливая мишень из калифорния ионами ^{13}C , А. Гиорсо с сотрудниками получил еще один изотоп — ^{257}Md (электронный захват и α -распад, $T_{1/2} = 5$ ч). ^{258}Md (α -излучатель, $T_{1/2} = 56$ дней) был получен в 1967 г.

В настоящее время известно 17 изотопов менделевия: самый легкий 245 ($T_{1/2} = 900$ мкс), самый тяжелый 262 ($T_{1/2} = 3$ м), 4 ядерных изомера. Самый долгоживущий изотоп 258 (α -излучатель, $T_{1/2} = 51,5$ дня), сравнительно долгоживущим является изотоп 260 ($T_{1/2} = 31,8$ дня).

Менделевий — металл, радиус атома 0,287 нм, радиус иона $\text{Md}^+ = 0,117$ нм, $\text{Md}^{3+} = 0,0934$ нм, энергия ионизации 635 кДж/моль (6,58 эВ), электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{13}7s^2$, электроотрицательность по Полингу 1,3, электродный потенциал $\text{Md} \leftarrow \text{Md}^{3+} -1,7$ В, $\text{Md} \leftarrow \text{Md}^{2+} -2,4$ В, степени окисления +1, +2 +3, энергия ионизации (первый электрон) 635 кДж/моль (6,58 эВ), $T_{\text{пл}} = 920^\circ\text{C}$.

Основная валентность 3+, но $\text{Md}(\text{III})$ сравнительно легко восстановить до $\text{Md}(\text{II})$. Одновалентный менделевий зарегистрирован в спиртовых солянокислых растворах. Оказалось, что в такой среде одновалентное состояние менделевия очень устойчиво. Из этих растворов менделевий соосаждался вместе с труднорастворимыми соединениями щелочных металлов. Попытки окислить Md^{3+} до Md^{4+} успехом не увенчались.

Все исследования свойств менделевия проводились со следовыми количествами ^{256}Md . В водных растворах стандартные окислительные потенциалы $-0,15$ В для $\text{Md}(\text{III})/\text{Md}(\text{II})$, $-2,4$ В для $\text{Md}(\text{II})/\text{Md}(0)$; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ иона Md^{3+} для бесконечно разбавленного водного раствора $-539,68$ кДж/моль. Md^{3+} соосаждается с LaF_3 , гидроксидами и карбонатами металлов, а при ионообменном разделении на смоле дауэкс-50 вымывается перед Fm молочной, лимонной или α -гидроксизомасляной кислотой. Экстрагируется ТБФ из концентрированных растворов в HNO_3 и HCl . В отличие от других актинидов, Md^{3+} под действием Zn , амальгам Na и Zn , а также ионов Sr^{2+} , Eu^{2+} , V^{2+} и Yb^{2+} переходит в Md^{2+} , который соосаждается с BaSO_4 ; коэффициент разделения Md^{3+} и Md^{2+} при экстракционной хроматографии с использованием бис-(2-этилгексил)фосфорной кислоты равен нескольким сотням, тогда как коэффициент разделения Md^{3+} и Fm^{3+} не превышает 2. Ион Md^+ получен в спиртовых солянокислых растворах при действии металлического Mg на Md^{3+} . Из этих растворов Md^+ соосаждается с CsCl , RbCl и $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_3]$.

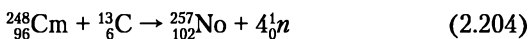
Единственным изотопом, используемым при изучении химических свойств этого элемента, является ^{256}Md . Его идентификацию проводят путем регистрации осколков деления дочернего продукта ^{256}Fm . Удельная активность ^{256}Md равна $1,81 \cdot 10^{13}$ расп/(мин · мкг). Для отделения менделевия от более легких ТПЭ используют его способность легко переходить в состояние Md(II) под действием сильных восстановителей, после чего он может быть отделен, например, от эйнштейния соосаждением с BaSO_4 .

2.22. Нобелий

Нобелий (*nobelium*) No , $Z = 102$, атомная масса 259,1009. Первые надежные сведения об изотопах ^{251}No — ^{256}No получены в 1963—1967 гг. (СССР); ^{259}No синтезирован в 1970 г. в США. Назван по имени А. Б. Нобеля.

В настоящее время известно 17 изотопов нобелия: самый легкий ^{250}No ($T_{1/2} = 5,7$ мкс, самопроизвольное деление, α -распад (0,05%), β^+ ($2,5 \cdot 10^{-4}\%$)), самый тяжелый ^{262}No ($T_{1/2} = 5$ мкс, деление), имеет четыре ядерных изомера. Самый долгоживущий изотоп ^{259}No ($T_{1/2} = 59$ м, α (75%), самопроизвольное деление 10%).

Изотопы нобелия обычно получают бомбардировкой свинца ускоренными до высоких энергий различными изотопами кальция (^{44}Ca и ^{48}Ca). Некоторые изотопы получены бомбардировкой тория, урана, плутония и трансплутониевых элементов ионами магния, неона, кислорода, углерода и бора. Примером является ядерная реакция:



Нобелий — металл, радиус атома 0,285 нм, энергия ионизации (первый электрон) 640 кДж/моль (6,63 эВ), электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{14}7s^2$, электроотрицательность по Полингу 1,3, электродный потенциал $\text{No} \leftarrow \text{No}^{3+} -1,2$ В, $\text{No} \leftarrow \text{No}^{2+} -2,5$ В, $T_{\text{пл}} = 1100$ К.

Нобелий может иметь две степени окисления: +2 и +3, по химическим свойствам близок к иттербию. В водных растворах устойчива степень окисления +2. Методом фронтальной газовой хроматографии было показано, что нобелий образует нелетучий хлорид, в хроматографической колонке ведет себя подобно лантанидам, Sm и, следовательно, является представителем актинидов. В кислых растворах в отсутствие окислителей нобелий существует в виде иона No^{2+} , кото-

рый соосаждается с BaSO_4 , но остается в растворе при образовании осадка LaF_3 . При экстракции с использованием три-октиламина и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, ионном обмене и экстракционной хроматографии нобелий ведет себя подобно Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Ra^{2+} и может быть легко отделен от лантанидов и актинидов, имеющих степень окисления +3. Действием периодат-, пероксидисульфат- и бромат-ионов No^{2+} окисляется до No^{3+} .

2.23. Лоуренсий

Лоуренсий (*lowrencium*) Lr, $Z = 103$, атомная масса 262,11 — последний актинид. Назван в честь изобретателя циклотрона Э. О. Лоуренса. Открыт А. Гиорсо, Т. Сиккеландом, А. Ларшем и Р. Латимером в Калифорнийском университете в апреле 1961 г. Элемент был получен бомбардировкой калифорния ионами бора в линейном ускорителе в Беркли. Результаты этих опытов в дальнейшем не подтвердились, но данное американскими исследователями название элемента 103 в честь Э. Лоуренса сохранилось.

В настоящее время известно 15 изотопов лоуренсия: самый легкий ^{251}Lr ($T_{1/2} = 150$ мкс), самый тяжелый ^{266}Lr ($T_{1/2} = 1$ ч), имеет один ядерный изомер. Сравнительно долгоживущими изотопами являются ^{264}Lr ($T_{1/2} = 10$ ч), ^{265}Lr ($T_{1/2} = 20$ ч), ^{263}Lr ($T_{1/2} = 5$ ч), ^{262}Lr ($T_{1/2} = 4$ ч).

Металл, радиус атома 0,282 нм, электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{17}s^2$, электродный потенциал $\text{Lr} \leftarrow \text{Lr}^{3+} - 2$ В, степень окисления 3, энергия ионизации (первый электрон) 470 кДж/моль, $T_{\text{пл}} = 1620^\circ\text{C}$.

LrCl_3 по своей летучести и способности к адсорбции на поверхности твердых тел ведет себя подобно трихлоридам Cm, Cf и Fm. Степень окисления Lr(III) определена (в водных растворах) при экстракции комплексов лоуренсия с теноилтрифторацетоном [2-(1,3-диоксо-4,4,4-трифторбутил)тиофен] и метилизобутилкетонем.

Изотопы лоуренсия получают облучением мишени из Am, Cm, Bk или Cf ускоренными ионами O, N, C, B.

2.24. Трансактинидные элементы

Как уже упоминалось, последний член группы актинидов — лоуренсий ^{103}Lr . Трансактинидные элементы начинаются с резерфордия ^{104}Rf . Трансактиниды, как и все элемен-

ты тяжелее фермия ($_{100}\text{Fm}$), синтезируются на ускорителях тяжелых ионов. Типичным видами распада изотопов являются конкурирующие друг с другом α -распад и самопроизвольное деление.

Идентификацию элемента и его изотопа осуществляют методами α -спектроскопии, но из-за сложности таких спектров (сотни линий) лучшие результаты дают методы регистрации последствий самопроизвольного деления, базирующиеся на трековых детекторах. Например, при синтезе дубния $_{105}\text{Db}$, осуществляемом на циклотроне по ядерной реакции $^{243}\text{Am} + ^{22}\text{Ne}$, продукты реакции, получив большой импульс от налетающих ионов, выбивались из нее и попадали на сборник — бесконечную никелевую ленту-конвейер. Лента движется с постоянной скоростью. Сборник перемещал приобретенные ядра от мишени к детекторам, регистрирующим осколки спонтанного деления. Чтобы исключить фон и сборник, детекторы были изготовлены из сверхчистых материалов с рекордно низким содержанием урана — менее одной стомиллиардной доли грамма урана на грамм материала. Более ста детекторов (пластинки из фосфатного стекла) располагались вдоль ленты. После специальной химической обработки на таких стеклах проявлялись треки, оставленные осколками деления. По распределению треков на детекторах (при известной скорости движения ленты-сборника) судили о времени жизни спонтанно делящегося изотопа, а по числу следов — о вероятности его образования.

Регистрация редких событий образования и распада сверхтяжелых атомов на громадном фоне побочных продуктов реакции производится с помощью специального газонаполненного сепаратора ядер отдачи (рис. 2.34). Сепаратор настроен на пропускание сверхтяжелых ядер, в этом режиме побочные продукты реакции подавляются в $1 \cdot 10^4$ — $1 \cdot 10^7$ раз. Распад сверхтяжелого ядра обычно осуществляется в виде радиоактивного семейства, состоящего из последовательных α -переходов, продолжительных по времени (рис. 2.35). В конечном итоге цепочка распадов прерывается элементом, претерпевающим спонтанное деление. Наблюдение подобных распадов является доказательством существования сверхтяжелого элемента. Современная аппаратура подобные распады регистрирует с эффективностью, близкой к 100%. После остановки ядра отдачи в детекторе все последующие сигналы от регистрации частиц, вылетающих при распаде этого ядра, должны исходить из той же координаты, где находится им-

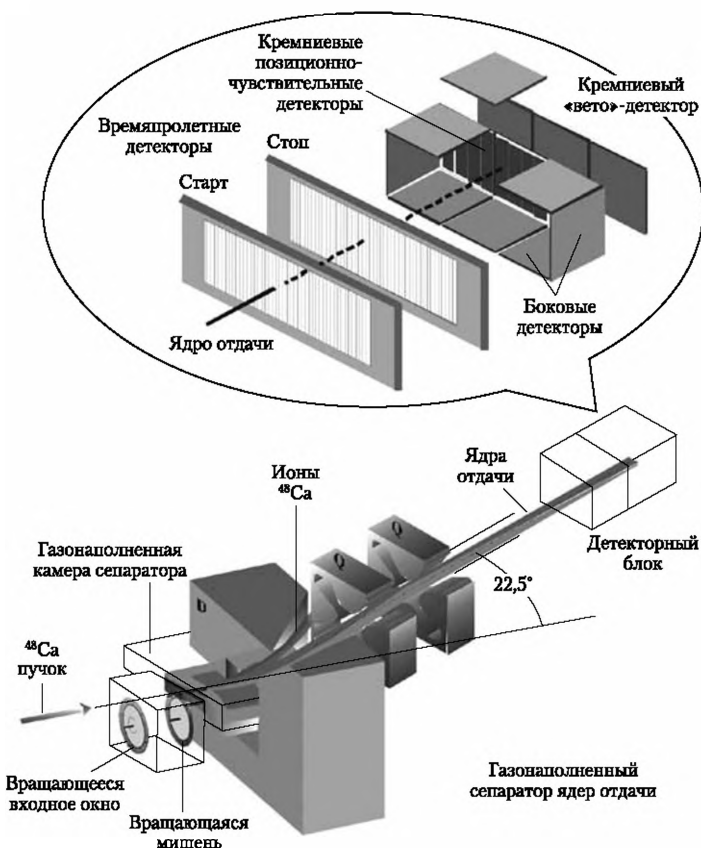


Рис. 2.34. Газонаполненный сепаратор ядер отдачи

плантированное ядро. По координатам однозначно устанавливается генетическая связь между образовавшимся ядром и продуктами его распада.

Существует два подхода к изучению химических свойств трансактинидов. В «оффлайн» экспериментах мишень облучается в течение суток или дольше, продукты реакции синтеза вбиваются в сборник. Затем мишень извлекается и растворяется с выделением исследуемого атома. Способ подходит для изучения химических свойств сравнительно долгоживущих нуклидов, например для ^{268}Db ($T_{1/2} = 32$ ч). По сорбционным или экстракционным характеристикам аналогов делаются заключения о свойствах нового элемента.

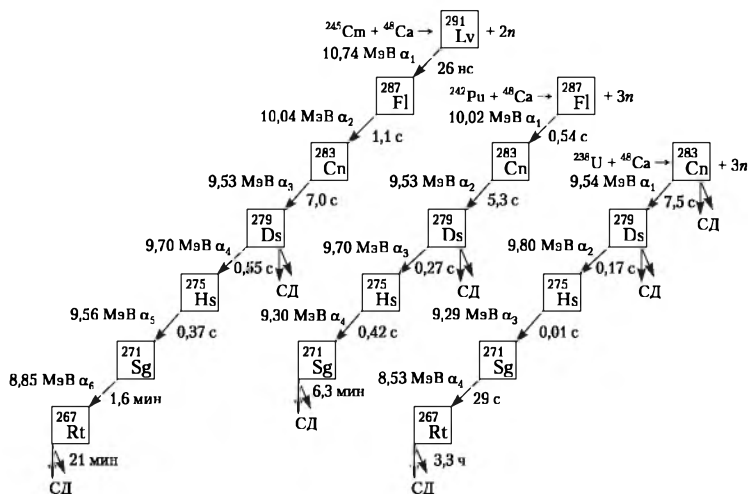


Рис. 2.35. Примеры цепочек распада 114-го (флеровий), 116-го (ливерморий) и 112-го (коперниций) элементов

Анализ самопроизвольного деления СД, некоторых продуктов цепочки позволяет осуществить идентификацию родоначальников этих цепочек

Эксперимент по изучению химических свойств короткоживущего элемента, способного образовывать летучие соединения (коперниций, флеровий), в рамках подхода «он-лайн» проводят непосредственно на пучке ускорителя. В ходе непрерывного синтеза мишень облучается потоком ионов. Продукты реакции, включая новые сверхтяжелые элементы, вылетают из мишени, тормозятся в сепараторе (газонаполненной камере) и уже в атомарном виде транспортируются по капилляру на несколько метров в детектирующую камеру. При движении осуществляется эффективное разделение элементов: детектирующей камеры достигают только летучие элементы, находящиеся в атомарном состоянии. Все нелетучие вещества оседают на фильтрах.

Для химической идентификации сверхтяжелых элементов используются специальная аппаратура и ультрабыстродействующие методики. Чаще всего прибегают к методам экспрессного химического анализа продуктов реакции в газовой струе, основанным на сходстве свойств изучаемого элемента и его более легкого аналога, принадлежащего к той же химической группе.

Например, химические свойства дубния определяли методом термохроматографии, основываясь на предположе-

нии, что как аналог тантала и ниобия элемент № 105 должен образовывать летучий хлорид, что делает возможным применение метода адсорбции газообразных хлоридов по зонам.

Схема экспериментальной аппаратуры представлена на рис. 2.36. Атомы отдачи, подхваченные потоком горячего (300°C) азота, уносились в термохроматографическую колонку из стекла. Одновременно в начало колонки подавали хлорирующие агенты — парообразные TiCl_4 и SOCl_2 . Первый участок колонки (длиной 30 см) находился при температуре 300°C и служил для отделения твердых нелетучих хлоридов. Летучие соединения пролетали на второй, более длинный (130 см) участок. Здесь температура понижалась до 50°C , и хлориды разных элементов выпадали в разных зонах — в зависимости от их летучести. По положению зоны неизвестного элемента можно было судить, чей он аналог. Акты спонтанного деления регистрировали пластинками слюды. Группировка и местоположение следов от осколков спонтанного деления ядер свидетельствовали о том, что спонтанно делящаяся активность принадлежит элементу, хлорид которого менее летуч, чем хлорид ниобия, но не уступает по летучести высшему хлориду гафния.

Аналогичные методики используются и для изучения свойств более тяжелых трансактинидов. Методика термохроматографии несколько меняется при синтезе таких элементов, как коперниций $_{112}\text{Cn}$ (эка-ртуть) и флеровий $_{114}\text{Fl}$ (эка-свинец), которые нарабатываются на циклотроне по реакциям теплового слияния ядер.

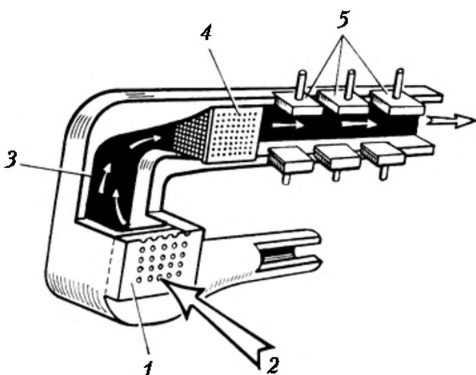


Рис. 2.36. Схема установки для экспрессного разделения короткоживущих изотопов:

1 — мишень; 2 — пучок ускоренных ионов; 3 — газовый тракт; 4 — ловушка для твердых частиц; 5 — детекторы

В последние годы были начаты работы по изучению химических свойств трансактинидов в растворе. Используется аппаратура, в которой продукты ядерных реакций подхватываются газовой струей и направляются в водный раствор, содержащий неорганические лиганды, способные образовывать комплексы с изучаемым элементом. Комплексы выделяют экстракционным методом или ионообменной хроматографией. Полученные растворы быстро упаривают и изготавливают образцы для α -спектроскопии. Регистрируют спектры α -частиц и спектры α - α -совпадений (материнского и дочернего нуклидов). Микроаппаратура полностью автоматизирована и управляется компьютером.

Реакция холодного (иногда говорят — *теплого*) *слияния* — реакция, в которой в качестве мишенного материала используются «магические» ядра стабильных изотопов ^{208}Pb ($Z = 82$, $N = 126$) или ^{209}Bi ($Z = 83$, $N = 126$), которые бомбардируются ионами тяжелее аргона. В процессе слияния высокая энергия связи нуклонов в «магическом» ядре-мишени приводит к поглощению энергии при перестройке двух взаимодействующих ядер в тяжелое ядро суммарной массы.

Разница в энергиях «упаковки» нуклонов во взаимодействующих ядрах и в конечном ядре компенсирует энергию, необходимую для преодоления высокого кулоновского барьера реакции. В результате тяжелое ядро имеет энергию возбуждения всего 12–20 МэВ. Реакция подобна процессу «обратного деления». Действительно, если деление ядра урана

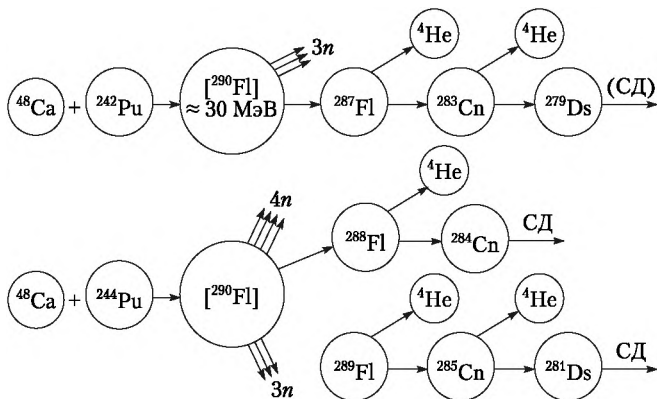


Рис. 2.37. Реакции холодного слияния, приводящие к синтезу изотопов флеровия и коперниция (СД — самопроизвольное деление)

на два осколка происходит с выделением энергии, то в обратной реакции (при слиянии осколков) образующееся ядро урана будет почти холодным. Поэтому при синтезе элементов в реакциях холодного слияния (рис. 2.37) тяжелому ядру достаточно испустить всего один или два нейтрона, чтобы перейти в основное состояние. Реакции холодного слияния массивных ядер были успешно использованы для синтеза шести новых элементов от 107-го до 112-го.

Аппаратура, использованная для химической идентификации изотопов коперниция и флеровия, синтезируемых по механизму теплового слияния, представлена на рис. 2.38. Термохроматографию осуществляли на поверхности золота. Было обнаружено, что коперниций прочно адсорбируется на поверхности, как и положено аналогу ртути, которая с золотом образует амальгамы, а флеровий на золоте почти не сорбируется, проявляя некоторые свойства благородного газа (релятивистский эффект).

Элементы дармштадтий ^{110}Ds , коперниций ^{112}Cn и флеровий ^{114}Fl привлекли к себе внимание в ходе поиска нового «острова стабильности». Капельная модель строения ядра предсказывает, что барьер деления исчезает для ядер с $Z = 112$, поэтому более тяжелые ядра существовать не могут. Однако оболочечная модель прогнозирует существование среди трансактинидных элементов магических ядер с заполненными нуклонными оболочками, которые должны быть долгоживущими. Совокупность ближайших к ним элементов названа островом стабильности.

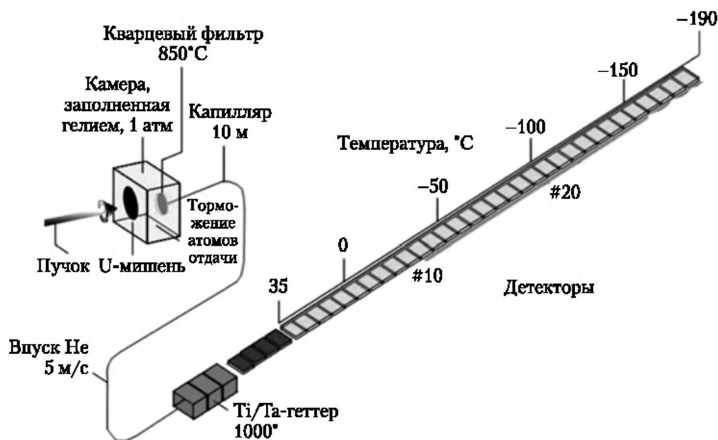


Рис. 2.38. Схема термохроматографии на золотой поверхности

Согласно оболочечной модели ядра следующими за ^{208}Pb элементами с дважды магическими замкнутыми оболочками будут элементы с числом протонов $Z = 114, 120$ или 126 и числом нейтронов $N = 172$ или 184 . Модель предсказывает, что наиболее устойчивым ядром по отношению к спонтанному делению является $^{298}_{114}\text{Fl}$, для которого ожидается $T_{1/2} \approx 10^{15}$ л. Для изотопов 114-го элемента, отличающихся от наиболее устойчивого на 6–8 нейтронов, периоды полураспада уменьшаются на 10–15 порядков. Устойчивыми могут быть и некоторые изотопы дармштадтия, например у $^{292}_{110}\text{Ds}$ ожидается $T_{1/2} = 51$ год, а у $^{294}_{110}\text{Ds}$ $T_{1/2} = 10^9$ л.

Достигнутые в настоящее время результаты намного скромнее: у ^{282}Ds $T_{1/2} = 1,1$ м, у ^{285}Sn $T_{1/2} = 34$ с (34 с), а у ^{290}Fl $T_{1/2} = 21$ с. Более тяжелые изотопы этих элементов синтезировать не удалось. Связано это с тем, что методом холодного слияния невозможно синтезировать тяжелые изотопы трансактинидов. С увеличением атомного заряда ионов вероятность их слияния с ядрами мишени ^{208}Pb или ^{209}Bi сильно уменьшается из-за возрастания кулоновских сил отталкивания. От элемента 104, который может быть получен в реакции $^{208}\text{Pb} + ^{50}\text{Ti}$, к элементу 112 в реакции $^{208}\text{Pb} + ^{70}\text{Zn}$ вероятность слияния уменьшается в $1 \cdot 10^4$ раз. Кроме того, компаунд-ядра, полученные в реакциях холодного слияния, имеют относительно малое число нейтронов. В случае образования 112-го элемента конечное ядро с $Z = 112$ имеет только 165 нейтронов, в то время как подъем стабильности ожидается для $N > 170$.

Нейтронно-избыточные ядра сверхтяжелых элементов можно синтезировать, если в качестве мишеней использовать изотопы ^{94}Ru , ^{95}Sn или ^{96}Sn с как можно большим содержанием нейтронов, а в качестве снаряда — ^{48}Ca . Ядро атома ^{48}Ca содержит 20 протонов и 28 нейтронов (нейтронно-избыточное ядро) — оба значения соответствуют замкнутым оболочкам. Поскольку природный кальций состоит на 97% из изотопа ^{40}Ca , а ^{48}Ca всего 0,187%, то потребовалась тяжелая и дорогая работа по изотопному обогащению. В реакциях слияния с ^{48}Ca также работает «магическая» структура ядер, в результате чего энергия возбуждения сверхтяжелых ядер 30–35 МэВ. Их переход в основное состояние сопровождается эмиссией трех нейтронов и γ -лучей. При этой энергии возбуждения эффект ядерных оболочек еще присутствует в нагретых сверхтяжелых ядрах, что повышает их выживаемость.

С использованием ^{48}Ca (метод горячего слияния ядер) были синтезированы элементы вплоть до 118-го. При этом оказалось, что для самых тяжелых элементов доминирующим способом распада является эмиссия α -частиц, а не деление, как прогнозировали теоретики: все 15 наиболее тяжелых ядер с $Z > 111$ и $N > 172$ испытывают α -распад. Среди изотопов более легких элементов — продуктов α -распада сверхтяжелых элементов, спонтанное деление было зарегистрировано лишь у 13 ядер. Они наиболее удалены от замкнутых нейтронных оболочек $N = 162$ и 184 .

Реакции с участием ^{48}Ca помимо синтеза новых элементов позволили несколько продвинуться к острову стабильности. Так, добавление к ядрам 110 и 112 элементов, полученных ранее в реакции холодного слияния 8 нейтронов, увеличивают их период полураспада почти в 100 000 раз. К сожалению, эти ядра содержат всего 171 и 173 нейтрона, т.е. они еще далеки от замкнутой оболочки ($Z = 114$ и $N = 184$). Современная аппаратура не позволяет довести число нейтронов в ядре до $N = 184$. В настоящее время проектируются ускорители, которые способны создать интенсивные пучки радиоактивных довольно короткоживущих ионов изотопов, сильно перегруженных нейтронами.

По-прежнему считается перспективным поиск сверхтяжелых ядер на Земле путем анализа различных минералов и метеоритов в подземных лабораториях.

Последний синтезированный к настоящему времени 118-й элемент — гомолог благородных газов, он завершает 7-й период (f -элементы). Синтез элементов с $Z > 118$ в реакциях с ^{48}Ca невозможен, так как калифорний — последний доступный материал, который можно использовать в качестве мишени. Сейчас для синтеза элементов 8-го периода периодической таблицы проектируется ускоритель DC-280 для получения высокоинтенсивных пучков титана, хрома. Сечения ядерных реакций с этими ионами на порядок ниже, чем с кальцием, но зато можно достигнуть на порядок большей интенсивности ионов. Следует проверить, будет ли 119-й элемент аналогом цезия, а 120-й — аналогом бария. Интересно также, существует ли суперактинидная серия в 8-м периоде (g -элементы) — третья группа после лантанидов и актинидов.

Важным является вопрос: изменяются ли химические свойства сверхтяжелых элементов в соответствии с периодическим законом? Дело в том, что еще в 1970-х гг. регулярность изменения свойств трансаактинидов была подвергнута

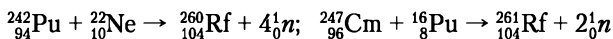
сомнению в связи с чрезвычайно сильным релятивистским сжатием $7s$ -оболочки и сильнейшим спин-орбитальным расщеплением для $7p$ -оболочки. Известно, что по мере роста заряда ядра электроны вращаются вокруг ядра со все большей скоростью. У сверхтяжелых элементов при $Z = 112-114$ притяжение ядра настолько сильно, что скорость электронов приближается к скорости света. По закону Эйнштейна масса электрона увеличивается, начинают сжиматься внешние валентные электронные орбитали. Это приводит к возрастанию потенциала ионизации, величина которого и определяет химию элемента.

Когда сжимаются электронные орбитали, химические свойства могут меняться вплоть до того, что элемент становится инертным. Некоторые релятивистские эффекты сказываются уже у 112-го элемента, а на 114-м элементе они проявляются уже заметно, так что этот элемент не укладывается в свойства, которых можно ожидать, исходя из периодического закона. Экспериментально установлено, что 112-й элемент является хоть и более летучим гомологом ртути, но все же определенно не инертным газом. У 114-го элемента (эка-свинца) теплота адсорбции существенно ниже, чем можно было ожидать для 14-й группы. Возможно, по своим свойствам он ближе к инертным газам, чем к свинцу.

Серьезные релятивистские эффекты ожидаются у еще не открытых элементов 8-го периода. У этих элементов возникают g -электроны, и влияние релятивистских эффектов становится настолько сильным, что электронные оболочки могут перемешиваться. А это означает, что свойства элементов разных групп могут быть очень похожими (суперактинидная) серия.

2.25. Резерфордий

Резерфордий (*rutherfordium*) Rf, $Z = 104$, $A = 261$. Назван по имени Э. Резерфорда. Получен в лабораториях Дубны и Беркли по реакциям:



Известно 15 изотопов резерфордия: самый легкий ${}^{253}\text{Rf}$ ($T_{1/2} = 13$ мс), самый тяжелый ${}^{268}\text{Rf}$ ($T_{1/2} = 1$ ч), имеет 5 ядерных изомеров.

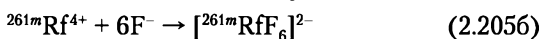
Плотность резерфордия (оценка) 23 г/см^3 , $T_{\text{пл}} \approx 2100^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} \approx 5500^\circ\text{C}$, степени окисления +4, +3, атомный радиус

250 нм, ковалентный радиус 257 нм, электронная конфигурация $[Rn]5f^{14}6d^27s^2$.

С химической точки зрения резерфордий — аналог гафния. Впервые это было продемонстрировано (и однозначно доказано, что 104-й элемент не является актинидом) тем фактом, что в растворе резерфордий образует комплекс с α -гидроксизобутиратом с выделением анионов хлора.

Резерфордий — первый «трансактинидный» элемент. Безводный хлорид резерфордия по летучести близок к $Hf(IV)$ и намного более летуч, чем хлориды актинидных элементов, что позволило осуществить химическое отделение атомов Rf от сопутствующих актинидов элементов (отгонка $RfCl_4$ и $RfBr_4$ при $300^\circ C$). Ожидается, что оксид RfO_2 будет устойчивым и обладать высокой температурой плавления. Он должен реагировать с галогенами, образуя RfX_4 , которые гидролизуются в воде с образованием $RfOX_2$. Тетрагалюиды резерфордия — летучие соединения, которые в паровой фазе существуют в виде мономерных тетраэдральных молекул. В водной фазе ион $Rf(IV)$ гидролизован менее, чем $Ti(IV)$, в растворе он существует в виде иона RfO^{2+} . Обработка галюидов галюидными ионами приводит к образованию комплексных ионов, например $[RfCl_2]_6$, $[RfBr_2]_6$ и $[RfF_4]_8$.

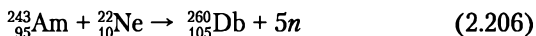
В сильно кислых растворах ион $Rf(IV)$ находится в гидратированной форме и склонен к образованию комплексов в HCl , HBr и HF растворах.



При экстракционных процессах с участием сложных комплексных ионов поведение резерфордия значительно отличается от поведения ионов трехвалентных актинидов и свидетельствует о существовании в этих системах иона Rf^{4+} (как у гафния).

2.26. Дубний

Дубний (*dubnium*) Db, элемент 5-й группы периодической системы элементов, $Z = 105$, атомная масса 268 а.е.м., назван в честь подмосковного города Дубны, где были синтезированы этот и другие трансурановые элементы. Элемент 105 впервые получен на ускорителе в г. Дубне (ОИЯИ) в 1970 г. группой Флёрова и независимо группой Гиорсо в Беркли (США). Основная реакция синтеза:



На данный момент известны 13 изотопов дубния и еще 3 возбужденных изомерных состояния. Самый легкий изотоп дубния ^{255}Db ($T_{1/2} = 1,7$ с), самый тяжелый ^{270}Db ($T_{1/2} = 23,15$ ч), самый долгоживущий ^{268}Db ($T_{1/2} = 30,8$ ч, электронный захват и самопроизвольное деление).

Электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{14}6d^37s^2$, степени окисления +3, +4, +5, плотность (н.у.) $21,6$ г/см³. Атомный радиус 139 нм, ковалентный радиус 149 нм. Предполагается, что дубний реагирует с кислородом с образованием пентоксида Db_2O_5 . В щелочи ожидается образование ортодубнатного комплекса DbO_4^{3-} . С галогенами дубний должен образовывать пентагалюиды DbX_5 , причем DbCl_5 и DbF_5 являются летучими. При гидролизе галюидов будут возникать оксигалюиды DbOX_3 , а при реакциях со фтор-ионом — фторидные комплексы, например реакция DbF_5 с HF будет приводить к образованию иона гексафтордубната DbF_6^- . Избыток фтора приводит к образованию DbF_7^{2-} и DbOF_5^{2-} . Химию дубния изучали методами термохроматографии. Было показано, что дубний ведет себя как типичный представитель V группы, образуя DbCl_5 , DbBr_5 , DbOCl_3 и DbOBr_3 .

2.27. Сиборгий

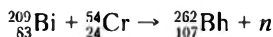
Сиборгий (*seaborgium*) Sg, элемент 6-й группы периодической системы, $Z = 106$, атомный номер 106, атомный вес 271. Назван в честь физика из Беркли Гленна Сиборга, который участвовал в открытии плутония и девяти других трансурановых элементов. Основная реакция синтеза $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne}, 4n)^{266}\text{Sg}$.

В настоящее время известны 12 изотопов сиборгия. Наиболее легкий ^{258}Sg ($T_{1/2} = 3,3$ мс), самый тяжелый ^{271}Sg ($T_{1/2} = 2,4$ мин, α -распад в ^{267}Rf) — он же самый долгоживущий.

Электронная конфигурация сиборгия $[\text{Rn}]5f^{14}6d^47s^2$. Сиборгий принадлежит к 6Б группе 7-го периода периодической системы элементов, содержащей такие элементы, как Cr, Mo, W. Основная валентность +6. Сиборгий — твердый, хрупкий металл, имеющий очень высокую температуру плавления, образует оксид SgO_3 , который растворяется в воде с образованием иона SgO_4^{2-} (вероятно возникновение $\text{SgO}_2(\text{OH})_2$). С галюидами сиборгий образует SgF_6 , SgCl_6 и SgBr_6 . Эти галюиды нестабильны в присутствии кислорода и влаги и легко образуют летучие оксигалюиды SbOX_4 и SbMO_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$). В водных растворах возможно образование комплексных ионов $[\text{SgO}_2\text{F}_3]^-$ и $[\text{Sg}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^+$.

2.28. Борий

Борий (*bohrium*) Bh — химический элемент 7-й группы периодической системы, $Z = 107$, атомная масса 264,1247. Изотопы бория впервые синтезированы в центре ядерных исследований в Дубне и в Институте тяжелых ионов в Дармштадте было подтверждено открытие советских физиков и синтезирован более долгоживущий ^{262}Bh (84 мс). Назван в честь Н. Бора. Основная реакция синтеза:



В настоящее время известно 11 изотопов бория, 1 ядерный изомер. Самый легкий ^{260}Bh ($T_{1/2} = 41$ мс), самый тяжелый ^{274}Bh ($T_{1/2} = 0,9$ мин), долгоживущим изотопом является ^{270}Bh ($T_{1/2} = 3,8$ мин).

Электронная структура $[\text{Rn}]5f^{14}6d^57s^2$, радиус атома 0,128 нм, энергия ионизации 660 кДж/моль, плотность 37 г/см³. Принадлежит к 7-й группе 7-го периода периодической системы элементов, аналог рения, основная валентность +7 (возможны валентности +4 и +3). Образует летучий оксид Bh_2O_7 , способный растворяться в воде с образованием пербориевой кислоты, HBhO_4 . Под воздействием хлора оксид переходит в оксигалогид BhO_3Cl , а под воздействием фтора — в BhO_3F , BhMO_2F_3 , BhOF_5 и BhF_7 .

2.29. Хассий

Хассий (*hassium*) Hs — элемент 8-й группы (платиновая группа) 7-го периода периодической системы элементов, $Z = 108$, атомный вес 265. Назван по месту открытия — земля Гессен (*Hessen*), Германия.

В настоящее время известны 12 изотопов хассия, число нейтронов в которых варьируется в диапазоне 15 единиц. Самый легкий ^{263}Hs (0,76 мс), самый тяжелый ^{277}Hs (11 мс). ^{273}Hs претерпевает 1 α -распад со временем жизни 0,346 с, а ^{275}Hs — 3 α -распада с $T_{1/2} = 0,19$ с, ^{270}Hs — α -распад ($E_\alpha = 9,13$ МэВ, $T_{1/2} = 3,6$ с), предсказанный период полураспада по самопроизвольному делению 1,8 ч, продукт распада ^{266}Sg .

Доказательством того, что число протонов 108 является магическим числом, явилось увеличение периода полураспада радионуклидов при переходе от ^{273}Ds к ^{269}Hs на 5 порядков величины. Нейтронодефицитные изотопы хассия

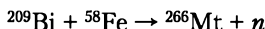
получают в реакциях холодного слияния: $^{208}\text{Pb}(^{56}\text{Fe}, 1n)^{263}\text{Hs}$, $^{207}\text{Pb}(^{58}\text{Fe}, 1n)^{264}\text{Hs}$, $^{208}\text{Pb}(^{58}\text{Fe}, 1n)^{265}\text{Hs}$. Более обогащенные нуклиды: ^{266}Hs , ^{267}Hs и ^{269}Hs получают как дочерние продукты распада ^{270}Ds , ^{271}Ds и ^{277}Cn , синтезируемые в реакциях холодного слияния $^{207}\text{Pb}(^{64}\text{Ni}, 1n)$, $^{208}\text{Pb}(^{64}\text{Ni}, 1n)$ и $^{208}\text{Pb}(^{70}\text{Zn}, 1n)$ соответственно. Более эффективна наработка ^{269}Hs по реакции теплого слияния $^{248}\text{Cm}(^{26}\text{Mg}, 5n)$. Изотоп ^{270}Hs (дважды магическое деформированное ядро) можно синтезировать в четырех реакциях теплого слияния: $^{248}\text{Cm} + ^{26}\text{Mg}$, $^{244}\text{Pu} + ^{30}\text{Si}$, $^{238}\text{U} + ^{35}\text{S}$ и $^{226}\text{Ra} + ^{48}\text{Ca}$ и по реакции симметричного слияния двух одинаковых ядер $^{136}\text{Xe}(^{136}\text{Xe}, 2n)^{270}\text{Hs}$.

Предполагается, что хассий — аналог осмия. Электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{14}6d^67s^2$, плотность 41, окислительные состояния 8, 6, 5, 4, 3, 2 (основное +8), атомный радиус 0,126 нм, ковалентный радиус 0,134 нм. На воздухе реагирует с кислородом, образуя весьма летучий тетраоксид HsO_4 , который в водном растворе дает $[\text{HsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$. Экспериментально осуществлена реакция:



2.30. Мейтнерий

Мейтнерий (*meitnerium*) Mt, химический элемент 8-го периода 9-й группы (переходные металлы) периодической системы, $Z = 109$, атомная масса 271,1412. Назван по имени Л. Мейтнер. Впервые получен в Центре исследования тяжелых ионов (Дармштадт, Германия) в результате реакции



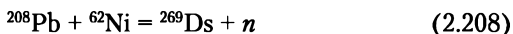
В настоящее время известно 8 изотопов мейтнерия, самый легкий ^{266}Mt ($T_{1/2} = 1,2$ мс), самый тяжелый ^{278}Mt ($T_{1/2} = 7,6$ — самый долгоживущий, α -распад, продукт распада ^{274}Bh).

Согласно теоретическим оценкам мейтнерий — благородный металл, аналог иридия, электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{14}6d^77s^2$, атомный радиус 0,122 нм, ковалентный радиус 0,129 нм, степени окисления +6, +3, +1 (в водных растворах самая стабильная +3), кристаллическая структура кубическая гранецентрированная, плотность 37,4 г/см³, парамагнетик. Для мейтнерия возможно окислительное состояние в катионе $[\text{MtO}_4]^+$.

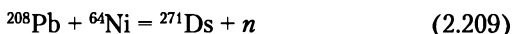
2.31. Дармштадтий

Дармштадтий (*darmstadtium*) Ds — элемент 8-й группы периодической системы (переходные металлы, платиновая группа), $Z = 110$, $A = 281$. Элемент получил название по месту открытия. Впервые синтезирован в Центре исследований тяжелых ионов (Дармштадт, Германия) группой С. Хоффманна.

Впервые дармштадтий получили по реакции слияния ядер свинца с ядрами никеля:



Другой изотоп дармштадтия был получен в результате реакции слияния атома свинца с более тяжелым изотопом никеля:



Изотопы Ds получаются при α -распаде изотопов коперниция ^{283}Cn и ^{285}Cn .

В настоящее время синтезировано 7 изотопов дармштадтия, самый легкий ^{267}Ds ($T_{1/2} = 2,8$ мкс), самый тяжелый ^{281}Ds ($T_{1/2} = 9,6$ с, спонтанное деление, самый долгоживущий).

Дармштадтий — благородный металл. Электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{14}6d^97s^1$. Плотность (оценка) $34,8$ г/см³, окислительные состояния 8, 6, 4, 2, 0 (в водных растворах нейтральное состояние самое устойчивое), атомный радиус $0,118$ нм, ковалентный радиус $0,128$ нм. Гексафторид дармштадтия ожидается очень похожим на PtF_6 .

2.32. Рентгений

Рентгений (*roentgenium*) Rg — элемент 11-й группы 7-го периода (благородные металлы) периодической системы, $Z = 111$, $A = 281$. Впервые синтезирован в г. Дармштадте (Германия). Назван в честь В. Рентгена.

Первый синтез проведен по реакции:



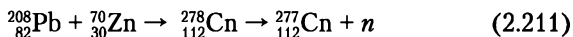
В настоящее время известно существование 7 изотопов рентгения. Самый легкий ^{272}Rg ($T_{1/2} = 2,9$ мс), самый тяжелый ^{282}Rg ($T_{1/2} = 0,5$ с), самый долгоживущий ^{281}Rg ($T_{1/2} = 26$ с, спонтанное деление 90%, α -распад 10%).

Рентгений — переходный металл, аналог золота, структура электронной оболочки $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^1$. Плотность $28,7$ г/см³,

атомный радиус 0,114 нм, ковалентный радиус 0,121 нм, окислительные состояния 5, 3, 1, –1 (наиболее стабильное +3), основная валентность +3. Rg(III) химически более активен, чем золото, и способен давать большее число соединений. Наиболее вероятная степень окисления рентгения +3, подобно золоту, к примеру, в трифториде RgF_3 . RgF_6^- ожидается более стабильным, чем RgF_4^- , который стабильнее RgF_2^- . Получить Rg(I) можно, но трудно.

2.33. Коперниций

Коперниций (*copernicium*) Cn принадлежит 12-й группе (переходные металлы) 7-го периода периодической системы элементов (аналог ртути), $Z = 112$, $A = 285$. Назван в честь Н. Коперника. Впервые синтезирован в Институте тяжелых ионов (Дармштадт, Германия) группой С. Хоффманна. Два ядра ^{277}Cn были получены путем ядерной реакции:



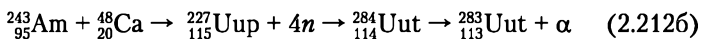
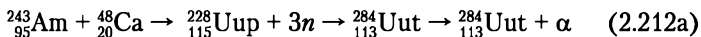
Более тяжелые изотопы коперниция были получены позднее в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна, Россия).

В настоящее время известно шесть изотопов коперниция, самый легкий ^{277}Cn ($T_{1/2} = 1,1$ с), самый тяжелый ^{285}Cn ($T_{1/2} = 29$ с, α -распад в ^{281}Ds), он же самый устойчивый. Возможен долгоживущий изомер ^{285m}Cn ($T_{1/2} = 8,9$ м).

Электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2$. Плотность 23,7 г/см³, окислительное состояние 4, 2, 0 (основное +4), атомный радиус 110 нм, ковалентный радиус 122 нм. Аналог ртути. Путем реакции с золотом было показано, что коперниций чрезвычайно летучий металл (возможно даже газ при стандартной температуре и давлении) — следствие релятивистских эффектов. Должен образовывать металл-металл связи с Cu, Pd, Pt, Ag и Au и труднее окисляться, чем ртуть. CnF_4 более стабилен, чем соответствующий фторид ртути, а CnF_2 менее стабилен, чем HgF_2 . Молекула CnF_4 должна быть гораздо стабильнее по отношению к отщеплению F_2 , чем молекула HgF_4 . Последнее обстоятельство можно интерпретировать как проявление у коперниция свойств, характерных для переходного элемента. В водных растворах, вероятно, находится в +2 и +4 окислительных состояниях, причем состояние +4 более стабильно. Ион Cn_2^{2+} нестабилен, а возможно, и не существует. В полярных растворителях коперниций находится в форме анионов CnF_5^- и CnF_3^- .

2.34. Унунтрий

Унунтрий (*ununtrium*) Uut — элемент 13-й группы (группа бора) 7-го периода периодической системы, $Z = 113$, $A = 286$. Официального названия не имеет. Первые атомы унунтрия получены в ОИЯИ исследований (г. Дубна) по ядерным реакциям:



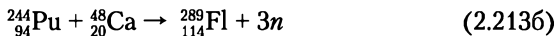
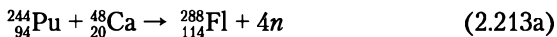
Позднее о синтезе некоторых изотопов унунтрия сообщили японские ученые.

Известно шесть изотопов унунтрия, самый легкий ${}^{278}\text{Uut}$ ($T_{1/2} = 340$ мкс), самый тяжелый ${}^{286}\text{Uut}$ ($T_{1/2} = 19,6$ с, α -распад в ${}^{282}\text{Rg}$), он же самый долгоживущий.

Металл, по-видимому, находится в твердом состоянии при 25°C . Цвет, вероятно, металлический и серебристо-белый или серый. Электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^1$, плотность 18 г/см^3 , $T_{\text{пл}} = 430^\circ\text{C}$, окислительные состояния 1, 2, 3 и 5 (основное +1), атомный радиус 170 нм, ковалентный радиус 136 нм. По химическим свойствам, возможно, аналог таллия. Простейшими его соединениями являются моногидрид UutH и монофторид UutF. Унунтрий(III) способен образовывать тригидрид UutH₃, трифторид UutF₃ и трихлорид UutCl₃. Хотя анион UutF_6^- должен быть стабильным, соответствующий нейтральный фторид UutF₅ будет нестабильным, распадаясь на трифторид и элементарный фтор. Унунтрий(I) более похож на Ag(I), чем на Tl(I).

2.35. Флеровий

Флеровий (*flerovium*) Fl — элемент 14-й группы 7-го периода периодической системы (аналог свинца), $Z = 114$, $A = 289$, назван в честь Г. Н. Флерова, впервые получен в ОИЯИ по реакциям:



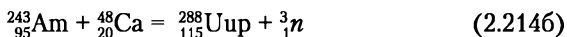
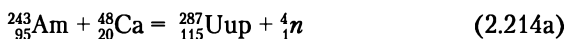
Известно пять изотопов флеровия, самый легкий ${}^{285}\text{Fl}$ ($T_{1/2} = 125$ мкс), самый тяжелый ${}^{289}\text{Fl}$ ($T_{1/2} = 2,6$ с), имеет два ядерных изомера, ${}^{289}\text{Fl}$ является долгоживущим ($T_{1/2} = 1,1$ м).

Электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^2$, плотность 22 г/см^3 , $T_{\text{пл}} = 70^\circ\text{C}$, окислительные состояния 2, 4, атомный

радиус 160 нм, ковалентный радиус 143 нм. Флеровий — аналог свинца и, следовательно, Fl(II) должен образовывать моноксид FlO, дигалогиды: FlF₂ (растворимый в воде), FlCl₂, FlBr₂ и FlI₂. Если же существует Fl(IV), то будут образовываться FlO₂ и Fl₃O₄. Флеровий должен быть гомологом свинца, однако эксперименты по его адсорбции на золоте продемонстрировали его исключительную химическую инертность, близкую к тяжелым благородным газам — релятивистский эффект. Различие между функциями энергии взаимодействия Fl—Au и Pb—Au очень велико, и энергия связи Fl—Au в двухатомной молекуле составляет 1/3—1/4 от энергии связи Pb—Au. Полагают, что энергии диссоциации моногалогенидов и моноксидов свинца всегда составляют менее половины соответствующих величин для аналогичных соединений свинца. Степень окисления 4+, легко реализуемая у свинца, у Fl (с Z = 114) неустойчива. Тем не менее теория не предсказывает истинной химической инертности флеровия, как у благородных газов.

2.36. Унунпентий

Унунпентий (*ununpentium*) Uup — элемент 15-й группы 7-го периода периодической системы (группа висмута), Z = 115, A = 288, название временное. Синтезирован в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) по ядерным реакциям:

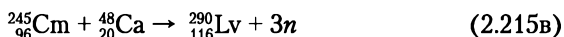
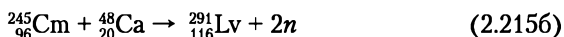
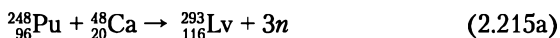


Имеются сведения о четырех изотопах: самый легкий ²⁸⁷Uup (*T*_{1/2} = 32 мкс), самый тяжелый ²⁹⁰Uup (*T*_{1/2} = 16 мс), самый долгоживущий ²⁸⁸Uup (*T*_{1/2} = 173 мс). ²⁸⁸Uup испытывает пять последовательных α-распадов, которые оканчиваются спонтанным делением ²⁶⁸Db (*T*_{1/2} = 28 ч).

Металл, по-видимому, находится в твердом состоянии при 25°С. Цвет неизвестен, но вероятно, металлический и серебристо-белый или серый. Электронная конфигурация [Rn]5f¹⁴6d¹⁰7s²7p³, плотность 11 г/см³, *T*_{пл} = 430°С, окислительные состояния 1 и 3 (наиболее устойчивое +1), атомный радиус 200 нм, ковалентный радиус 162 нм. Ожидается, что унунпентий будет слегка напоминать висмут, т.е. образовывать Uup₂O₃, и аналогичные халкогениды: Uup₂S₃, Uup₂Se₃ и Uup₂Te₃, а также UupH₃, UupF₃, UupCl₃, UupBr₃ и UupI₃.

2.37. Ливерморий

Ливерморий (*livermorium*) Lv — элемент 16-й группы 6-го периода периодической системы (группа халькогенидов), $Z = 116$, $A = 293$, название дано в честь Ливерморской национальной лаборатории им. Э. Лоуренса (Ливермор, США), впервые синтезирован в ОИЯИ в сотрудничестве с Ливерморской национальной лабораторией по ядерным реакциям:



а также в результате α -распада ${}^{294}\text{Uuo}$:

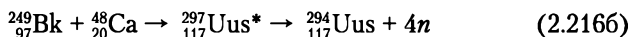
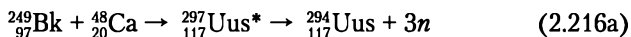


Имеются сведения о четырех изотопах ливермория: самый легкий ${}^{290}\text{Lv}$ ($T_{1/2} = 1,5$ мс), самый тяжелый ${}^{293}\text{Lv}$ ($T_{1/2} = 53$ мс, α -распад в ${}^{286}\text{Fl}$) — он же самый долгоживущий. Электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^4$, плотность $12,9$ г/см³, окислительные состояния 2 и 4, ковалентный радиус 175 нм.

Ливерморий (ранее — эка-полоний) является представителем группы халькогенов. Предполагается, что наиболее устойчивой степенью окисления для ливермория будет +2. Ливерморий будет образовывать оксид ливермория с кислородом (LvO), галогениды LvHal_2 . Со фтором или в более жестких условиях ливерморий будет проявлять степень окисления +4 (LvF_4). Степень окисления +6 для ливермория также возможна. С сильными восстановителями возможна также степень окисления –2 (например, у CaLv — ливерморида кальция). С водородом предполагается образование гидрида H_2Lv .

2.38. Унунсептий

Унунсептий (*ununseptium*) Uus — элемент 17-й группы 7-го периода периодической системы элементов (группа галогенов), $Z = 117$, $A = 294$, название временное. Его изотопы получены в ОИЯИ (г. Дубна) по ядерным реакциям:

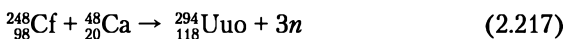


Известно два изотопа унунсептия: ^{294}Uus ($T_{1/2} = 78$ мс) и ^{293}Uus ($T_{1/2} = 14$ мс).

Ожидается, что унунсептий будет аналогом астата. Электронная оболочка $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^5$, $T_{\text{пл}} = 300\text{--}500^\circ\text{C}$, окислительные состояния $-1, +1, +3, +5$, ковалентный радиус 165 нм.

2.39. Унуноктий

Унуноктий (*ununoctium*) Uuo входит в группу благородных газов периодической системы, $Z = 118$, $A = 294$, название временное, впервые синтезирован в Объединенном институте ядерных исследований (Дубна) в сотрудничестве с Ливерморской национальной лабораторией по ядерной реакции:



Синтезирован один изотоп с $A = 294$ ($T_{1/2} = 0,89$ мс, α -распад в ^{290}Lv).

Ожидается, что унуноктий будет являться аналогом радона и, в частности, образовывать фториды UuoF_2 и UuoF_4 . Электронная конфигурация $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$, радиус атома 152 нм, ковалентный радиус 0,23 нм, плотность, 13,65 г/см³, степени окисления $-1, 0, +1, +2, +4, +6, +8$, $T_{\text{кип}} = 80^\circ\text{C}$.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Почему элемент с $Z = 43$ был назван технецием?
2. Как различаются ядерно-физические характеристики изотопов ^{99}Tc и ^{99m}Tc ?
3. Какие возможны степени окисления технеция? Какая валентность технеция в растворе наиболее устойчива?
4. В каких кислотах легко растворяется технеций?
5. Перечислите методы получения Tc_2O_7 . Какая кислота образуется при растворении этого оксида в воде?
6. Напишите реакцию диспропорционирования Tc(VI) .
7. Какие соли называются технетатами?
8. В каком валентном состоянии технеций с большей вероятностью образует комплексы? Приведите примеры комплексов технеция.
9. Назовите основные сферы применения изотопов технеция.
10. Перечислите природные и техногенные изотопы полония.
11. Какой элемент является основным источником ^{210}Po в окружающей среде?
12. Перечислите степени окисления полония. Какая валентность полония наиболее устойчива в растворе?
13. Где применяются изотопы полония?
14. Назовите природные изотопы радона.

15. Почему радон часто называют сильнейшим радиоактивным ядом?

16. Что такое соединения включения, клатраты?

17. Что такое молекулярные соединения радиоактивных благородных газов?

18. Перечислите фториды радона и предложите способы их получения.

19. Какими физическими и химическими методами извлекают радон из газовой смеси?

20. Назовите сферы применения радона.

21. Какие изотопы радия встречаются в природе? Какие элементы являются материнскими изотопами радия, а какие — дочерними?

22. По сравнению с другими щелочноземельными элементами радий обладает большей или меньшей склонностью к комплексообразованию?

23. Приведите примеры комплексов радия.

24. Какими способами извлекается радий из урановых руд?

25. Как разделяют соли радия и бария?

26. Предложите способы качественного и количественного анализа радия.

27. С чем связана высокая биологическая опасность радия?

28. Какие изотопы тория встречаются в природе?

29. Каковы плотность, температуры плавления и аллотропного превращения тория?

30. Какие степени окисления проявляет торий? Какова основная валентность тория в растворе?

31. Чем объясняется склонность тория к образованию интерметаллических и комплексных соединений, а также к гидролизу?

32. При каких pH начинается сильный гидролиз Th(IV)?

33. Приведите примеры комплексных соединений тория.

34. Какими способами в промышленности перерабатываются ториевые руды? Напишите уравнения химических реакций, реализуемых в промышленности.

35. Какие методы использует аналитическая химия для извлечения тория?

36. Напишите реакции образования оксалатов тория и назовите области их применения.

37. Назовите сферы применения тория.

38. Назовите основные природные изотопы урана.

39. Что общего и чем различаются радиоактивные ряды ^{235}U и ^{238}U ?

40. Назовите сферы применения изотопов ^{233}U , ^{235}U и ^{238}U .

41. Приведите основные характеристики видов урана: природный уран, низкообогащенный (реакторный) уран, уран, годный к оружейному использованию, оружейный уран, рециклированный уран.

42. Приведите уравнения химических реакций, протекающих при переработке урановых руд.

43. Назовите степени окисления урана. Какая основная валентность характерна для урана в растворе? Перечислите основные ионные формы урана.

44. Перечислите основные окислительно-восстановительные свойства урана.

45. В какой валентности уран проявляет амфотерные свойства?

46. Какие физические и химические свойства UF_4 обеспечили широкое применение его в промышленности?

47. Напишите реакции синтеза гексафторида урана.

48. Почему диоксид урана нашел применение как ядерное топливо?

49. Напишите реакцию диспропорционирования $U(V)$.

50. В чем заключаются особенности гидролиза урана?

51. Приведите примеры комплексных соединений $U(IV)$ и $U(VI)$.

52. Перечислите способы определения урана.

53. По какой ядерной реакции был открыт нептуний?

54. В чем состоит отличие ряда нептуния от других радиоактивных рядов?

55. Перечислите окислительные состояния нептуния. В каком валентном состоянии нептуний обычно находится в растворе?

56. Какова самая устойчивая форма нептуния в растворе?

57. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций нептуния.

58. Напишите реакцию гидролиза нептуния.

59. Приведите примеры комплексных соединений нептуния.

60. Какие ядерно-физические характеристики изотопов плутония позволяют использовать их в ядерном топливном цикле и атомном оружии?

61. Назовите степени окисления плутония. Какова основная валентность плутония в растворе?

62. Предложите способы получения металлического плутония.

63. В чем состоят особенности аллотропных превращений плутония?

64. Каковы основные ионные состояния плутония в кислых растворах?

65. Опишите окислительно-восстановительные превращения ионов плутония.

66. Напишите схему диспропорционирования $Pu(IV)$ и $Pu(V)$.

67. Напишите реакцию гидролиза $Pu(IV)$.

68. Как осуществляется комплексообразование различных ионов плутония?

69. Какие реагенты используют для открытия плутония?

70. Назовите основные этапы получения плутония в металлургии.

71. Назовите степени окисления америция. Какова основная валентность Am в растворе?

72. Напишите реакцию диспропорционирования иона Am^{2+} .

73. Перечислите основные направления использования изотопов америция.

74. Назовите самый долгоживущий изотоп кюрия. Чему равен его период полураспада?

75. Назовите степени окисления кюрия.

76. Где применяются изотопы кюрия?

77. Какое свойство берклия позволяет отделить его от лантанидов и продуктов их деления?

78. Какой изотоп берклия может быть получен в весовых количествах?

79. Какой изотоп калифорния способен к самопроизвольному делению?

80. Назовите основные окислительные состояния калифорния.

81. Как получают металлический калифорний?

82. Назовите сферы применения изотопов калифорния.

Задачи

1. Металлический уран в количестве 1 г в течение 2 ч облучали потоком тепловых нейтронов $1 \cdot 10^{13}$ нейтр/(см²·с). Чему равна активность ⁸⁹Sr и полная энергия деления?

Ответ. $3,7 \cdot 10^8$ Бк, 2600 Дж.

2. Чему равна активность ⁸⁹Sr в образце урана, если в нем под действием тепловых нейтронов подверглось делению 4,7 г ²³⁵U (выход ⁸⁹Sr при делении равен 4,6%)?

Ответ. $7,4 \cdot 10^{13}$ Бк.

3. Сколько плутония образуется в 1 ч в ВВЭР, мощность которого составляет 100 000 кВт, если на каждый акт деления образуется 1 атом плутония?

Ответ. $1,85 \cdot 10^{13}$ Бк.

4. Два одинаковых образца металлического урана облучают тепловыми нейтронами: один при температуре 0°C, а другой — при 100°C. В каком образце будет больше происходить актов деления ядер урана? Во сколько раз будет отличаться суммарная активность продуктов деления плутония в образцах?

Ответ. Поскольку произведение сечения ядерной реакции и скорости нейтронов должно оставаться постоянным ($\sigma_n v_n = \text{const}$), то активность образца, облученного при 0°C, будет в 1,17 раза выше, чем облученного при 100°C.

5. Какое количество ⁸²Bg можно получить при облучении тепловыми нейтронами 100 г бромбензола в тепловой колонне ядерного реактора с потоком нейтронов $1 \cdot 10^9$ нейтр/(см²·с).

Ответ. $1,08 \cdot 10^{-8}$ г, $4,255 \cdot 10^8$ Бк.

Глава 3

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ РАДИОХИМИЯ

В результате изучения данной главы и выполнения необходимого объема самостоятельных работ студент будет:

знать

- термодинамические и кинетические особенности реакций изотопного обмена;
- особенности состояния радионуклидов в твердых, жидких и газообразных веществах;
- законы осаждения, экстракции и ионно-обменной хроматографии;
- основы радиационной химии, химические изменения, сопровождающие ядерные реакции;
- эффекты отдачи и химию горячих атомов, изотопные эффекты;

уметь

- использовать различные методы сепарации (сокристаллизация, адсорбция, экстракция, электрохимические и мембранные методы) для разделения смесей радиоактивных веществ, для выделения и очистки требуемого радионуклида;

владеть

- навыками использования различных методов для анализа коллоидных растворов и аэрозолей, разделения радиоактивных изотопов и получения чистых радиоактивных веществ.
-

Как и любой другой раздел химии, радиохимия имеет собственную фундаментальную базу, собственные законы и закономерности. К ним относятся закономерности химических последствий ядерных превращений (химия горячих атомов), авторадиолиза и радиационно-химических процессов под действием собственного или внешнего излучения. Важное значение имеют и особенности поведения радиоактивных веществ, находящихся в ультрамалых концентрациях (или даже в виде отдельных молекул). Разбавленное состояние радионуклидов влияет на процессы коллоидообразования и, следовательно, на процессы сорбции, кристаллизации, элек-

трохимического и мембранного разделения, изотопного обмена и т.п. При описании радиохимических превращений приходится учитывать изотопные эффекты, процессы радиоактивного распада и накопления радионуклидов.

3.1. Изотопный обмен

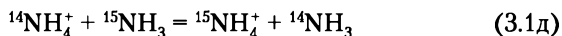
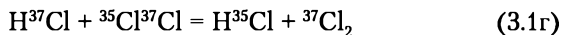
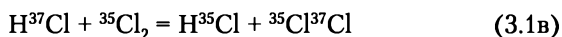
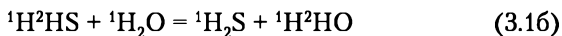
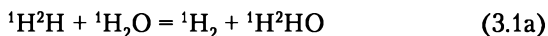
Реакция изотопного обмена — химическая реакция, в которой два (или больше) химических соединения данного элемента обмениваются атомами этого элемента.

Изотопный обмен — процесс, в котором изменяется концентрация изотопных разновидностей молекул в исходных и конечных продуктах реакции, а концентрация реагирующих веществ не изменяется.

Если обменивающиеся изотопами молекулы или ионы находятся в одной фазе, изотопный обмен называется гомогенным, если в разных фазах — гетерогенным.

Изотопный обмен — самопроизвольное перераспределение изотопов химического элемента внутри молекулы, между различными молекулами или фазами системы (в частности, между различными агрегатными состояниями одного и того же вещества). При изотопном обмене сохраняется неизменным элементный состав каждого участвующего в обмене вещества, изменяется лишь его изотопный состав (т.е. не изменяется ни качественный, ни количественный состав системы). Реакции изотопного обмена независимо от их истинного механизма описываются кинетическим уравнением первого порядка.

Примерами гомогенного изотопного обмена являются:



Гомогенный изотопный обмен можно рассматривать как обычную химическую реакцию, в которой сходные вещества и продукты различаются изотопным составом. Внутренняя энергия системы при этом практически не изменяется, и тепловой эффект $Q \approx 0$. Последнее означает, что при отсутствии изотопного эффекта для прямого и обратного изотопного об-

мена энергии активации равны, константы скоростей прямой и обратной реакций тоже практически одинаковы; кроме того, константы равновесия реакций K почти не зависят от температуры (эта зависимость возможна при обмене изотопов водорода, в котором при увеличении температуры $K \rightarrow 1$). Чем ближе система к состоянию равнораспределения, тем больше число вариантов распределения изотопов в системе, т.е. выше число микросостояний, через которое может быть реализована система; при изотопном обмене энтропия системы растет; максимум энтропии достигается при равнораспределении.

Коэффициент равновесия — величина, показывающая, во сколько раз отношение равновесных концентраций изотопов в одном из реагирующих компонентов больше соответствующего отношения в другом.

Константа равновесия (K) — отношение равновесных концентраций конечных и начальных изотопных форм реагирующих компонентов.

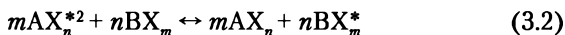
При одинаковой массе обменивающихся изотопов в результате обмена изотопный состав всех форм должен выравниваться с установлением равномерного их распределения. При равномерном распределении изотопов коэффициент распределения, определяющий соотношение равновесных концентраций изотопов в реагирующих веществах равен единице. Однако в ряде случаев из-за наличия изотопного эффекта этого не происходит. Изотопные эффекты существенны для легких элементов. Например, для изотопов дейтерия и трития неравномерность в распределении между некоторыми веществами может достигать сотен процентов. Для остальных элементов обычно изотопным эффектом можно пренебречь.

Причиной идеального изотопного обмена, предполагающего полную химическую тождественность всех изотопов изучаемого элемента, является увеличение энтропии системы при распределении изотопов между различными химическими формами и различными группами внутри этих форм. Единственным термодинамически устойчивым состоянием является такое состояние, при котором все химические формы имеют один и тот же изотопный состав. Если изотопный эффект существенен, т.е. термодинамические характеристики изотопов не идентичны, то минимум свободной энергии и максимум энтропии достигаются не при равнораспределении, а при некотором состоянии, в котором константа равно-

веса отличается от единицы. Это отличие тем больше, чем больше значение отношения масс изотопов и, следовательно, наиболее важно для легких элементов (водород, литий, бор).

Примеры значений K для некоторых процессов изотопного обмена:

для реакции ${}^1\text{H}^3\text{H} + {}^1\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow {}^1\text{H}^3\text{HO} + {}^1\text{H}_2$ $K = 6,26$
 для реакции ${}^{35}\text{SO}_2(\text{газ}) + \text{H}^{32}\text{SO}_3^-(\text{вод}) \leftrightarrow {}^{32}\text{O}_2(\text{газ}) + \text{H}^{35}\text{SO}_3^-(\text{вод})$ $K = 1,043$
 Для реакции изотопного обмена



константа равновесия определяется из соотношения:

$$K = \frac{C_{\text{AX}_n}^m C_{\text{AX}_m}^n}{C_{\text{BX}_n}^m C_{\text{BX}_m}^n}, \quad (3.3)$$

где C_{AX} и C_{BX} — концентрации молекул соответствующих соединений.

Коэффициент обмена α :

$$\alpha = \frac{a_B(1 - a_A)}{a_A(1 - a_B)}, \quad (3.4)$$

где a_A и a_B — удельные радиоактивности в мольных долях веществ А и В, используются для расчета числа ступеней при разделении изотопов методом изотопного обмена.

Если $m = n = 1$, то $\alpha = K$, в общем случае $\alpha \neq K$.

Рассмотрим реакцию 1-го порядка ($m = n = 1$), при этом молекула содержит один обменоспособный атом. Пусть далее происходит реакция простого гомогенного обмена между молекулами веществ А и В, в которых атомы данного элемента Х, входящего в оба вещества, обмениваются при определенных условиях с постоянной скоростью w . Тогда степень приближения реакции изотопного обмена к равновесному состоянию определяется степенью (долей) обмена F :

$$F(t) = \frac{a_A(t) - a_{A0}}{a_{A\infty} - a_{A0}} = \frac{a_B(t) - a_{B0}}{a_{B\infty} - a_{B0}}, \quad (3.5)$$

где a_{A0} , $a_A(t)$ и $a_{A\infty}$ — удельные активности вещества А в начальный момент времени, в момент времени t и при равнове-

¹ Знак * означает, что объект (атом, нуклон) находится в возбужденном состоянии.

сии соответственно; a_{B0} , $a_B(t)$ и $a_{B\infty}$ — удельные активности вещества В в начальный момент времени, в момент времени t и при равновесии.

По величине F можно судить о глубине прохождения обмена, т.е. о кинетике процесса.

Степень обмена зависит от времени по закону:

$$F = 1 - e^{-\frac{C_A + C_B}{C_A C_B} \omega t}, \quad (3.6)$$

где C_A — концентрация X (активные + неактивные) в А; C_B — концентрация X (активные + неактивные) в В; $\omega = kab$ — скорость обмена между атомами; k — константа скорости обмена, в отличие от ω не зависящая от концентрации реагирующих веществ.

В общем случае $m \neq n \neq 1$, изотопный обмен описывается реакцией 3.2, скорость которой $\omega = k'a^{nbm}$. Тогда по уравнению (3.6) можно определить порядок реакции изотопного обмена, т.е. $n + m$.

Уравнение изотопного обмена в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{dC_{AX}}{dt} = k_1 e^{-k_2 t}, \quad (3.7)$$

где $C_{AX}(t)$ — концентрация радиоактивного X в момент времени t ; k_1 и k_2 — константы.

Если реакция изотопного обмена происходит в гомогенной системе, то скорость появления радиоактивных атомов в первоначально неактивном реагирующем веществе подчиняется простому экспоненциальному закону, который соблюдается независимо от механизма обменной реакции, а также от количества обменоспособных атомов в молекулах каждого вида и концентрации радиоактивных атомов.

Определив значения k_2 при разных температурах, можно на основании уравнения Аррениуса найти энергию активации изотопного обмена, что позволяет, в частности, судить о прочности связи атомов, участвующих в изотопном обмене.

Скорость протекания изотопного обмена определяется механизмом реакций. В некоторых случаях изотопный обмен протекает практически мгновенно (например, при ионных реакциях в растворе), в других случаях — крайне медленно или же не происходит вовсе. Для его ускорения часто используют различные катализаторы.

Температурная зависимость константы скорости изотопного обмена описывается законом Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3.8)$$

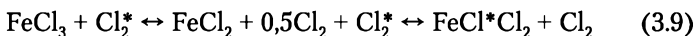
где k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Энергия активации реакции позволяет оценить прочность связи атомов, участвующих в реакциях ионного обмена.

Изотопный обмен может осуществляться по разным механизмам. Его причиной могут быть переходы электронов, переходы атомов, простых или сложных ионов, радикалов, сопровождающиеся разрывом одних и образованием других химических связей. Обмен изотопов одного элемента может быть вызван обычными химическими реакциями того же самого элемента. Реакция изотопного обмена идет в том случае, если обменивающиеся соединения подвергаются электрической или термической диссоциации. Изотопный обмен может и не сопровождаться нарушением химических связей, если в его основе лежат чисто физические процессы (испарение, перекристаллизация и т.д.).

Основными механизмами реакций изотопного обмена являются: диссоциативный, ассоциативный, электронный, химический обмен и обмен через столкновение (реакции атомов высокой энергии).

Диссоциация сопровождается образованием нейтральных (атомы и радикалы) или заряженных (ионы) веществ. Примером является реакция обмена хлором между газообразным Cl_2^* и парами FeCl_3 , которая осуществляется диссоциацией FeCl_3 при нагреве с образованием FeCl_2 и атома Cl :



Этот механизм редко наблюдается для обмена в газовой фазе, но часто встречается при изотопном обмене в растворах. Вследствие сольватационных эффектов, особенно в полярных растворителях с большой диэлектрической постоянной, легко разрушаются даже самые прочные химические связи. При этом продукты диссоциации являются, как правило, заряженными частицами — ионами. Примером изотопного обмена посредством диссоциативного механизма является обмен катионами и анионами в растворах солей. Быстрый изотопный обмен имеет место между анионами солей неор-

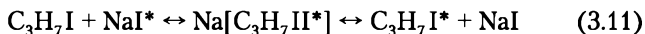
ганических кислот и периферическими атомами элементоорганических производных солеобразного типа: $[\text{CH}_3\text{HgBr}]$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbI}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiBr}_2$ и др.

Если два соединения данного элемента образуют ассоциат (комплексное соединение, димерную молекулу и т.п.), то между такими соединениями протекает реакция изотопного обмена. Схему реакции можно представить в виде:



Ассоциативный механизм изотопного обмена имеет место в растворах электролитов или неэлектролитов и заключается в сочетании чередующихся процессов образования и распада продуктов ассоциации. Лимитирующей стадией данного вида обмена является распад активированного комплекса, приводящий к перегруппировкам химических связей. Этот комплекс может распадаться по двум направлениям. Одно из них приводит к исходному сочетанию атомов, другое — к образованию новых разновидностей исходных соединений, соответствующих иному сочетанию атомов, отличающемуся своим изотопным составом.

По ассоциативному механизму происходит изотопный обмен иодом между алкилиодидом и иодидом натрия в спиртовом растворе:



Между атомами одного и того же элемента, находящегося в различных валентных состояниях, возможны процессы, при которых перераспределение изотопов происходит путем электронных переходов. Перемещение электронов от изотопных атомов, находящихся в соединениях данного элемента разной степени окисления, приводит к перераспределению изотопов без фактического перемещения атомов из одного соединения в другое. Изотопный обмен, протекающий по механизму переноса электрона, — окислительно-восстановительная реакция. Примером является обмен между MnO_4^- и MnO_4^{2-} . Изотопный обмен посредством электронных переходов протекает очень быстро.

В ряде случаев изотопный обмен является следствием скрытых химических реакций. Примером является обмен между SO_3 и SO_2 атомами кислорода и серы. Этот процесс объясняется обратимым физико-химическим распадом и синтезом SO_3 :



Таким образом, реакция изотопного обмена идет в том случае, если обменивающиеся соединения подвергаются электролитической или термической диссоциации, если между ними протекают обратимые физико-химические процессы или осуществляются быстрые электронные переходы.

Гетерогенный изотопный обмен может осуществляться между молекулами, находящимися в разных фазах: в газовой и твердой, в газовой и жидкой, в жидкой и твердой, в двух не-смешивающихся жидких фазах. При обмене в гетерогенных системах твердое тело — жидкость, твердое тело — газ радиоактивные атомы первоначально распределены равномерно в одной из фаз, обычно в жидкости или газе. Выравнивание концентрации меченых атомов в этом случае может осуществляться либо путем многократной перекристаллизации осадка, либо путем реакции обмена на поверхности раздела двух фаз с последующей диффузией обменивающихся атомов внутри твердого тела. Скорость изотопного обмена определяется скоростями диффузии в обеих фазах и скоростью обмена на границе раздела фаз. Суммарная скорость процесса определяется наиболее медленной стадией.

Если скорость диффузии в обеих фазах много больше скорости изотопного обмена, то выполняется экспоненциальный закон изменения скорости перехода изотопа со временем из одной фазы в другую и применимы все уравнения, выведенные для гомогенного изотопного обмена. Если лимитирующей стадией процесса является диффузия, для нахождения уравнения кинетики изотопного обмена необходимо учесть диффузию в каждой из фаз.

Если выравнивание концентраций в одной из фаз идет быстро и скорость процесса зависит только от скорости диффузии во второй фазе (обмен: газ — твердое тело, жидкость — твердое тело), то для нахождения концентрационных профилей обменивающихся ионов решается дифференциальное уравнение для 2-го закона Фика, записанного для конкретной формы и толщины образца. Решение находят при соответствующих граничных и начальных условиях. Для нахождения удельной радиоактивности диффузанта концентрационный профиль интегрируют по координате. По форме кривой зависимости удельной активности от времени рассчитывают величину коэффициента диффузии.

В химических исследованиях изотопный обмен применяют для выяснения элементарных стадий различных реакций. По скорости протекания изотопного обмена судят о характере

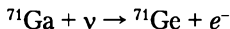
ре химической связи, о подвижности атомов в молекулах и о реакционной способности химических соединений. С помощью изотопного обмена устанавливают структуры комплексов путем введения радиоактивных изотопов в молекулы различных соединений. Изотопный обмен используется для разделения природных изотопов методами, основанными на неравномерном равновесном распределении изотопов между веществами. Наблюдение за изотопным обменом служит способом обнаружения коллоидного состояния радиоактивных элементов. Процессы изотопного обмена важны при синтезе меченых соединений, так как обеспечивают введение радионуклидов в эти соединения.

Иногда изотопный обмен может исказить результаты опытов, проводимых с использованием изотопных индикаторов. Например, при изучении изотопного обмена между веществами, растворенными в воде, нужно учитывать возможность обмена изотопов водорода между исследуемыми веществами и молекулами воды.

3.2. Методы разделения радиоактивных веществ

В промышленной и препаративной радиохимии часто приходится перерабатывать сложные смеси радиоактивных веществ. Часто требуются разделение, выделение и очистка требуемых радионуклидов. Приемы аналитической химии позволяют проводить такие операции с применением изотопных носителей или без них. Однако часто радиохимии имеют дело с намного более разбавленными растворами, чем аналитики. Как известно, современные достижения в синтезе высокочистых веществ ограничиваются концентрациями примесей $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-11}$ ат.%. Концентрация примеси в случае радионуклидов иногда достигает 10^{-29} — 10^{-34} ат.%, что близко к представлению об абсолютной чистоте вещества по отдельной примеси.

Пример. Задача выделения всех без исключения радиоактивных атомов из большой массы других элементов, необходимость их точного подсчета и идентификации возникает, например, при регистрации нейтрино радиохимическими методами. Для регистрации солнечного нейтрино применяется галлий-германиевый детектор, в котором под действием нейтрино протекает ядерная реакция:



В 50-тонной мишени природного галлия за 30 сут экспозиции накопилось 15 атомов ^{71}Ge ($T_{1/2} = 11,4$ дня). Концентрация ^{71}Ge в матрице Ga составила 10^{-27} ат.%. Радиохимическая технология позволила за время, равное 3 ч, извлечь из 50 т галлия все образовавшиеся единичные атомы ^{71}Ge . Достоверно определить их количество удалось регистрацией радиоактивного распада единичных атомов ^{71}Ge , осуществленного на пропорциональном счетчике Гейгера — Мюллера внутреннего наполнения.

Рассмотрим особенности применения наиболее употребляемых методов разделения веществ для решения радиохимических задач.

3.2.1. Соосаждение

Основные трудности работы с радиоактивными веществами связаны с тем, что в объекте исследования радионуклид находится в чрезвычайно малых количествах. Так, если активность препарата равна 10 000 расп/мин (скорость счета такого препарата можно надежно зарегистрировать), то в случае ^{226}Ra в нем содержится $2 \cdot 10^{-11}$ грамм-атомов, а в случае ^{208}Tl — $7,5 \cdot 10^{-20}$ грамм-атомов (45 000 атомов).

Один из методов отделения требуемого радионуклида от других элементов, находящихся в растворе, основан на его выделении в осадок путем соосаждения с носителем. Однако концентрация радионуклида настолько мала, что добавление осадителя не приводит к концентрации, превышающей величину произведения растворимости. Поэтому радиоактивное вещество не осаждается. Для перевода радионуклида в осадок в раствор добавляют неизотопный носитель, который затем выделяют из раствора осадителем; при этом из раствора удаляется и некоторое количество радиоактивного изотопа.

Соосаждение используется для получения твердых веществ с заданным содержанием или распределением радионуклидов, для очистки солей от радиоактивных изотопов, а также для получения и очистки ядерного горючего.

Носитель — *нерадиоактивные или слаборадиоактивные компоненты в системах, содержащих микроколичества радиоактивных веществ.*

Концентрации носителей значительно превышают содержание радиоактивных веществ, и при выделении радионуклидов из раствора, их разделении, очистке радионуклиды следуют за носителями. Использование носителей позволяет избежать значительных потерь радионуклидов, так как в отсутствие носителей на стенках посуды адсорбируются толь-

ко радионуклиды, а в присутствии носителей с ними конкурируют за активные места на поверхности стабильные атомы носителей; в результате доля адсорбирующихся радиоактивных атомов уменьшается.

Изотопный носитель — *вещество, содержащее стабильные или слаборадиоактивные атомы того же элемента, что и выделяемый радионуклид.*

Изоморфный носитель — *вещество, добавляемое в систему как носитель, отличающееся по своему элементному составу от выделяемого радиоактивного вещества, но способное к сокристаллизации с ним.*

Инертный носитель — *вещество, свойства которого полностью отличны от состава и свойств выделяемого радиоактивного вещества.*

Антиноситель — *вещество, добавляемое в систему с целью удержать в растворе радиоактивные атомы от соосаждения с выделяемым веществом.*

Если исследуемое вещество содержит только радиоактивные изотопы какого-либо элемента, а стабильные изотопы отсутствуют или их сравнительно мало, говорят о радионуклиде без носителя. Законы, управляющие поведением вещества в крайне разбавленных растворах, в большей степени зависят от того, является ли изучаемая система истинным или коллоидным раствором.

Рассмотрение процессов распределения микроколичеств вещества между различными фазами начнем с растворов, в которых радионуклид находится в ионном или молекулярно-дисперсном состоянии.

Соосаждение — *процесс переноса микроколичеств вещества из раствора в твердую фазу.*

Сокристаллизация — *соосаждение с кристаллическими осадками, при котором микрокомпонент распределяется по всему объему твердой фазы, участвуя в построении кристаллической решетки макрокомпонента.*

Сорбция — *поглощение твердым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды.*

Поглощаемое вещество, находящееся в среде, называют сорбатом, поглощающее твердое тело или жидкость — сорбентом.

Адсорбция — *процесс осаждения микрокомпонента на поверхности твердой фазы макрокомпонента (включая внутреннюю поверхность).*

Абсорбция — *поглощение сорбата всем объемом сорбента.*

Соосаждение может быть результатом объемного распределения микрокомпонента между раствором и осадком (изоморфная и изодиморфная сокристаллизация, образование аномально смешанных кристаллов и т.д.) и поверхностно-объемного распределения (первичная, вторичная и внутренняя адсорбция).

При выделении твердой кристаллической фазы из растворов, содержащих радионуклиды, возможны два случая:

- твердая фаза выделяется в форме хорошо образованных кристаллов с относительно мало развитой поверхностью;
- твердая фаза, хотя и имеет кристаллическую структуру, но кристаллы малы и поверхность их сильно развита.

В первом случае микрокомпонент переходит из раствора в твердую кристаллическую фазу в заметном количестве лишь в том случае, если он может принимать участие в построении кристаллической решетки макрокомпонента, т.е. является по отношению к нему изоморфным или изодиморфным соединением — закон Отто Гана¹.

Закон Гана (в отечественной литературе чаще — закон Хана) — *радиоактивный элемент, находящийся в виде следов (микрокомпонент), переходит из раствора в твердую кристаллическую фазу в том случае, если он с анионом твердой фазы образует соединение, кристаллизующееся изоморфно или изодиморфно с соответствующим соединением макрокомпонента.*

Изоморфизм — *свойство элементов замещать друг друга в кристалле.*

Изоморфизм возможен при одинаковых координационных числах атомов, а в ковалентных соединениях — при тождественной конфигурации связей. Степень совершенства изоморфизма определяется близостью межатомных расстояний, состоянием химической связи и строением электронной оболочки атомов. При изоморфизме ионы одного элемента замещают в кристалле ионы другого элемента.

Изодиморфизм (принудительный изоморфизм) — *явление изоморфной сокристаллизации компонентов, обладающих различными кристаллическими структурами (образование смешанных кристаллов).*

При этом микрокомпонент входит в кристаллическую решетку, свойственную макрокомпоненту. Примером является сокристаллизация микроколичеств свинца с хлоридом бария,

¹ Отто Ган (*Hahn Otto*) — первооткрыватель деления урана нейтронами.

хотя хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной системе, а безводный хлорид свинца — в ромбической. В случае изодиморфизма смешиваемость обоих компонентов ограничена, т.е. существует верхняя граница смешиваемости.

Процессы изоморфной и изодиморфной сокристаллизации в зависимости от условий опыта могут приводить к гомогенному или гетерогенному распределению радиоактивного элемента между твердой и жидкой фазами.

Гомогенное распределение — *распределение радионуклида, характеризующееся установлением термодинамического равновесия между кристаллом в целом и раствором.*

Гомогенное распределение достигается, если выполняются следующие условия:

- имеет место истинное термодинамическое равновесие между кристаллами и раствором;
- процесс распределения происходит при неизменном составе фаз и постоянных внешних условиях (температура и давление);
- молекулярное состояние распределяющегося вещества в обеих фазах одинаково.

При условии достижения истинного термодинамического равновесия распределение изоморфного или изодиморфного микрокомпонента подчиняется уравнению:

$$K_x = \frac{C_s}{C_L}, \quad (3.13)$$

где C_s и C_L — концентрации $[\text{г/см}^3]$ радионуклида в твердой и жидкой фазах соответственно, т.е. следует закону Хлопина.

Если два вещества являются изоморфными или изодиморфными и концентрация одного из них мала, то распределение микрокомпонента между кристаллической фазой и раствором при постоянной температуре и давлении характеризуется постоянной величиной и не зависит от количественного соотношения фаз.

Закон Хлопина (частный случай закона распределения Бергто — Нернста) — *при достижении термодинамического равновесия между кристаллами и растворами двух веществ, способных образовывать истинные твердые растворы, распределение компонентов между фазами следует линейному закону, согласно которому отношение концентраций компонентов в сосуществующих фазах (K_x) является величиной, не зависящей от соотношения объемов фаз.*

Если вместо концентраций использовать активности, то величина K_x постоянна при любых концентрациях компонента.

Так как обычно экспериментально определяется отношение количества индикатора к количеству носителя как в твердой, так и в жидкой фазах, то трудно пользоваться уравнением (3.13), так как необходимо введение поправок на плотность твердой фазы и концентрацию насыщенного раствора носителя. Поэтому при математической записи закона однородного распределения в качестве параметра коэффициент однородного распределения (коэффициент кристаллизации)

$$K_D = K_x \frac{C_s}{\rho_s}, \quad (3.14)$$

где ρ_s — плотность кристаллов.

При значениях $K_D > 1$ осадок обогащен индикаторным веществом; при значениях $K_D < 1$ — обогащен раствор.

Уравнение для закона Хлопина можно представить в виде:

$$\frac{x}{y} = K_D \frac{x_0 - x}{y_0 - y}, \quad (3.15)$$

где x_0 и x — количества микрокомпонента в системе и в кристаллах; y_0 и y — количества макрокомпонента в системе и в кристаллах.

При термическом равновесии (выполнении закона Хлопина) радионуклид равномерно распределен по объему кристалла.

При кристаллизации термическое равновесие может быть достигнуто:

- длительной многократной перекристаллизацией кристаллов макрокомпонента в его насыщенном растворе, содержащем микрокомпонент;
- кристаллизацией из пересыщенного раствора при энергичном перемешивании;
- длительной многократной перекристаллизацией смешанных кристаллов макро- и микрокомпонента в насыщенном растворе макрокомпонента.

При соосаждении на процесс равновесного распределения влияют различные факторы.

В большинстве случаев имеет место падение K_D с ростом температуры, но в ряде случаев K_D растет при повышении

температуры, остается неизменным или меняется по более сложному закону. При изменении состава жидкой фазы этот коэффициент не меняется, если отношение термодинамической активности ионов макро- и микрокомпонентов остается неизменным. Если отношение термодинамических активностей ионов макро- и микрокомпонента падает, то значение K_x и K_D возрастает, в противном случае их значение падает. Плавное изменение состава твердой фазы вызывает плавное изменение K_x и K_D . При резком изменении состава твердой фазы K_x и K_D изменяются скачкообразно.

Характер распределения микрокомпонента в осадке макрокомпонента при осаждении последнего из раствора зависит от кинетики образования осадка макрокомпонента и захвата им микрокомпонента при зарождении центров кристаллизации в процессе роста кристаллов и их перекристаллизации. Например, при медленной кристаллизации осадка из насыщенного раствора макрокомпонента, содержащего микрокомпонент, концентрация микрокомпонента в растворе непрерывно меняется. В результате в осадке возникает неоднородное распределение радионуклида (концентрирование происходит около центров или около поверхностей кристаллов); распределение индикатора между осадком и раствором происходит по закону логарифмического распределения.

Этот процесс для микрослоя кристалла описывается уравнением:

$$\lg \frac{x_0}{x_0 - x} = \lambda_0 \lg \frac{y_0}{y_0 - y},$$

т.е.

$$\begin{aligned} \lg \frac{\text{Общее количество радионуклида}}{\text{Количество радионуклидов в растворе}} = \\ = \lambda_0 \lg \frac{\text{Общее количество носителя}}{\text{Количество носителя в растворе}}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

где λ_0 — константа распределения (коэффициент логарифмического распределения).

Правило Дерна — Госкинса — логарифм отношения концентрации микрокомпонента в растворе до кристаллизации к его концентрации в растворе после кристаллизации, деленный на логарифм отношения концентрации макрокомпонента в растворе до кристаллизации к его концентрации в растворе после кристаллизации, есть величина постоянная.

При $\lambda_0 = 0$ концентрация радионуклида однородно распределена по объему кристалла; при $\lambda_0 > 1$ концентрация микрокомпонента в кристаллах непрерывно убывает от центра кристалла к периферии (радионуклид концентрируется в центрах кристаллов); при $\lambda_0 < 1$ концентрация микрокомпонента возрастает от центра кристалла к периферии (радионуклид в осадке концентрируется в приповерхностном слое кристаллов).

Процесс кристаллизации — сложный процесс. Можно выделить три упрощенных режима кристаллизации: кинетический, диффузионный и миграционный.

При кинетическом режиме кристаллизации поступление микрокомпонента из раствора к поверхности твердой фазы идет со много большей скоростью, чем переход его через поверхность раздела фаз; миграция в твердой фазе отсутствует; концентрация микрокомпонента у поверхности равна его средней концентрации во всем растворе.

При диффузионном режиме кристаллизации поступление микрокомпонента из раствора к поверхности лимитируется диффузией его в растворе; скорость перехода микрокомпонента через поверхность раздела фаз много больше скорости поступления микрокомпонента из раствора к поверхности и скорость диффузии микрокомпонента в твердой фазе равна нулю; $\lambda = \lambda_0$ — постоянная величина. Соосаждение в процессе роста кристаллов в диффузионном режиме может приводить как к неравномерному, так и к равномерному распределению радионуклида.

В миграционном режиме кристаллизации скорость поступления микрокомпонента из раствора к поверхности твердой фазы много больше скорости перехода его в поверхностный слой твердой фазы, а скорость миграции микрокомпонента в твердой фазе существенно больше нуля. Концентрация радионуклида у поверхности раздела фаз равна его средней концентрации в растворе.

Часто требуется отличить некоторые процессы объемного распределения (изоморфная и изодиморфная сокристаллизация и др.) как друг от друга, так и от процессов поверхностно-объемного распределения (адсорбционный захват).

Для проверки существования в конкретной системе истинного термодинамического равновесия проводят три эксперимента (рис. 3.1): 1) осуществляют перекристаллизацию носителя в его насыщенном растворе, содержащем радионуклид (установление равновесия «снизу»); 2) проводят пере-

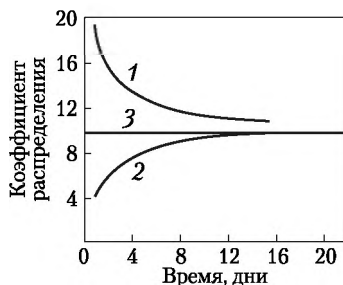


Рис. 3.1. Пути установления равновесия между смешанными кристаллами и раствором. Зависимость коэффициента распределения K_D от времени для системы бромид радия — бромид бария:

1 — в начале активно-твердое вещество; 2 — в начале активен раствор; 3 — в начале вся система жидкая

кристаллизацию смешанных кристаллов носителя и радионуклида (установление равновесия «снизу»); 3) выделение твердой фазы из пересыщенного раствора. При достижении термодинамического равновесия все три эксперимента дают одинаковое значение коэффициента распределения.

Для того чтобы отличить изоморфную кристаллизацию от адсорбционного захвата, поступают следующим образом.

1. Изучают скорость установления равновесия в отношении распределения микрокомпонента между раствором и осадком, производя с этой целью два опыта: в первом твердую фазу выделяют из пересыщенного раствора, содержащего микрокомпонент, во втором — проводят перекристаллизацию уже приготовленного осадка макрокомпонента в растворе, содержащем оба компонента. Спустя некоторое время проводят анализ твердой фазы. В случае изоморфной сокристаллизации количество микрокомпонента, перешедшего в осадок, в первом опыте оказывается значительно больше, чем во втором. В случае же адсорбционного захвата в обоих опытах в осадок переходит примерно одинаковое количество микрокомпонента.

2. Изучают влияние перекристаллизации осадка на относительное количество микрокомпонента, перешедшего в твердую фазу. Если имела место изоморфная сокристаллизация, то перекристаллизация осадка практически не вызывает изменения количества микрокомпонента, перешедшего в твердую фазу; в случае же адсорбционного захвата количество микрокомпонента в осадке по мере хода перекристаллизации и укрупнения кристаллов резко уменьшается.

3. Изучают характер изотерм соосаждения переменных количеств микрокомпонента при выделении постоянных количеств макрокомпонента. Характер изотерм зависит от процесса, обуславливающего соосаждение. Если имеет место адсорбционное осаждение, подчиняющееся закону Фрейндлиха, то изотерма — выпуклая относительно оси абсцисс кривая, а при изоморфном соосаждении изотерма — прямая линия.

В радиохимии известны следующие применения изоморфной сокристаллизации:

- отделение и выделение в чистом виде радиоактивных элементов из сложных смесей;
- поиск новых радиоактивных элементов и изотопов;
- установление химической природы радиоактивных продуктов, возникающих при различных ядерных процессах;
- установление состава и молекулярной структуры соединений радиоактивных элементов, присутствующих в изучаемых системах в ничтожно малых концентрациях.

3.2.2. Адсорбция

Адсорбционные процессы часто приводят к значительному переносу радионуклидов из раствора в образующуюся или предварительно полученную твердую фазу.

Различают молекулярную и ионную адсорбцию. Первая осуществляется на молекулярных адсорбентах (например, на активированном угле) и характеризуется изотермами Ленгмюра или Фрейндлиха. Ионная адсорбция осуществляется на мелкокристаллических осадках, объемистых осадках типа гидроксидов, силикагеля, алюмогеля и т.п., на частицах суспензий, коллоидных частицах, ионно-обменных материалах, бумажных фильтрах, а также на ионных кристаллах.

Степень адсорбции ионов связана с растворимостью соединений, образуемых радионуклидом с анионом осадка, по правилу Фаянса — Панета.

Правило Фаянса — Панета — радиоактивный элемент, находящийся в форме катиона или аниона, тем сильнее адсорбируется выделяющимся или заранее приготовленным осадком, чем меньше растворимо соединение, которое образует этот элемент с противоположно заряженной частью осадка.

Влияние заряда поверхности осадка на адсорбцию ионов описывается законом Фаянса — Гана.

Закон Фаянса — Гана — при образовании в растворе, содержащем радиоактивные элементы, кристаллических осад-

ков с очень сильно развитой поверхностью и при отсутствии изоморфизма радиоактивный элемент переходит в твердую фазу в том случае, если он образует с анионом твердой фазы труднорастворимое соединение и заряд иона этого элемента имеет знак, противоположный знаку заряда поверхности твердой фазы.

В связи с тем что степень адсорбции зависит от заряда поверхности адсорбента, на нее влияет величина заряда адсорбированных ионов. Ионы с большим зарядом в большей степени адсорбируются осадком, чем ионы с меньшим зарядом. Адсорбция микрокомпонента из раствора практически не происходит в присутствии одноименно заряженных многозарядных ионов вследствие вытеснения последними ионов радионуклида с поверхности адсорбента.

Адсорбционные процессы на гетерогенных кристаллах по характеру адсорбированных ионов и природе адсорбционных сил могут быть сведены к двум группам: к первичной и вторичной адсорбции. В случае первичной адсорбции адсорбированные ионы входят в состав кристаллической решетки адсорбента. Первичная адсорбция подразделяется на потенциалобразующую и обменную. При вторичной адсорбции адсорбированные ионы не входят в состав кристаллической решетки, а остаются в прилежащем к кристаллу тонком слое раствора. Вторичная адсорбция подразделяется на обменную (электростатическую) и ван-дер-ваальсову. В некоторых случаях возможна внутренняя адсорбция.

Адсорбция на ионных кристаллах связана с образованием двойного электрического слоя на поверхности кристалла и раствора. Величина первичной потенциалобразующей адсорбции определяется зарядом поверхности, который, в свою очередь, зависит от разности потенциалов на границе кристалл — раствор и емкости двойного электрического слоя. Величина потенциалобразующей адсорбции линейно зависит от концентрации собственных ионов в растворе. Первичная адсорбция собственного иона зависит от концентрации первично-адсорбируемых ионов в растворе (собственного и изоморфного).

Если ионный кристалл помещается в раствор, содержащий собственные, изотопные или изоморфные ионы, то между поверхностью кристалла и раствором быстро устанавливается динамическое равновесие; при этом скорости перехода ионов с поверхности кристалла в раствор и из раствора в кристалл оказываются равными. Этот процесс приводит к переходу

части ионов из раствора на поверхность кристаллического осадка и является первичной обменной адсорбцией. Количество микрокомпонента, адсорбированного из раствора данного состава при постоянной концентрации макрокомпонента пропорционально концентрации микрокомпонента. В отличие от вторичной адсорбции, к процессам первичной адсорбции применимо правило Фаянса — Панета. На процесс первичной обменной адсорбции влияет величина поверхности кристаллического осадка и концентрации собственных и посторонних ионов.

Вторичной ионной адсорбции подвержены в той или иной мере все ионы, находящиеся в растворе. Вторичная ионная адсорбция при строго определенном составе раствора очень сильно (экспоненциально) зависит от валентности (заряда) иона. Некоторое влияние оказывают концентрации собственных и посторонних ионов.

Для того чтобы отличить вторичную обменную адсорбцию от изоморфной кристаллизации поступают следующим образом.

1. Изучают влияние изменения знака и величины заряда поверхности носителя на количество микрокомпонента, переходящего в твердую фазу. В случае изоморфной сокристаллизации изменение знака и величины заряда поверхности не оказывает заметного влияния, в случае же адсорбционного захвата, наоборот, относительное количество микрокомпонента, переходящего в твердую фазу, сильно зависит от заряда поверхности.

2. Изучают влияние присутствия в растворе небольших количеств посторонних, сильно адсорбирующихся ионов (H^+ и многовалентных катионов Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+}), а также изотопных ионов на относительное количество микрокомпонента, переходящего в твердую фазу. В случае изоморфной сокристаллизации введение в раствор многовалентных катионов, изотопных ионов и ионов водорода не оказывает заметного влияния, в случае же адсорбционного захвата количество микрокомпонента, переходящего в твердую фазу, при этом резко уменьшается.

Поскольку в процессах первичной адсорбции могут принимать участие только ионы, изотопные или изоморфные ионам кристаллического осадка, то добавление в раствор таких ионов должно оказывать сильное влияние на величину первичной адсорбции радионуклида. Введение же в раствор многовалентных, сильно адсорбирующихся, но не изотопных

и не изоморфных ионов не сказывается заметным образом на адсорбции. В процессах вторичной адсорбции могут принимать участие все ионы, присутствующие в растворе. Поэтому добавление в раствор любых ионов влияет на число вторично-адсорбированных ионов данного радионуклида. При этом особенно сильное влияние должно оказывать введение в раствор многовалентных ионов (Al^{3+} , Th^{+} и т.д.).

Другим методом, позволяющим разграничить первичную и вторичную адсорбцию, может служить наблюдение за характером зависимости величины адсорбции от концентрации собственных ионов. Так, для первичной адсорбции:

$$\frac{x}{1-x}m = \text{const}, \quad (3.17)$$

а для вторичной обменной адсорбции:

$$\left(\frac{x}{1-x} \right)^{\frac{1}{z_0}} = \alpha + \beta \ln m, \quad (3.18)$$

где m — масса; z_0 — заряд иона радионуклида.

Важность адсорбционных процессов для радиохимических процессов становится очевидной при работе с элементами, не имеющими долгоживущих и стабильных изотопов. При этом могут оказаться весьма существенными потери таких элементов вследствие адсорбции их на фильтрах, стенках стеклянной посуды и приборов. Поэтому строгий учет различий адсорбционных процессов является одним из необходимых условий, обеспечивающих правильность результатов радиохимических исследований.

Существуют обширные области применения адсорбционных процессов. Так, процесс первичной обменной адсорбции был использован для определения механизма достижения равновесия при распределении микрокомпонента между твердой кристаллической фазой и расплавом. Адсорбционные процессы на осадках гидроксидов металлов используются для приготовления высокоэманулирующих препаратов радия, представляющих собой гидроксиды тория или лантана, на высокоразвитых поверхностях которых адсорбирован радий. Эти препараты замечательны тем, что при обычной температуре практически количественно выделяют образующуюся в них эманацию.

Адсорбционные явления нашли применение в препаративной химии радиоактивных элементов. Методы, основанные

на использовании вторичной обменной адсорбции, позволяют выделять без носителя большое число радиоактивных изотопов, получаемых с помощью различных реакций. Другой областью применения вторичной обменной адсорбции является использование ее для удаления радиоактивных загрязнений при определении выхода осколочных продуктов, возникающих при делении урана. При этом прибегают к многократным повторениям процессов осаждения неспецифических носителей из растворов, содержащих продукты деления, которые захватывают нежелательные примеси. В качестве неспецифических носителей, действие которых основано на явлениях вторичной обменной адсорбции, используют гидроксиды железа и тория, фосфат и сульфид висмута, карбонат бария. Адсорбционные процессы нашли применение для обезвреживания отработанных промышленных стоков. В качестве адсорбентов применяют активированный уголь, активированный кремнезем, разного рода глины и пемзы.

3.2.3. Электрохимия радиоактивных элементов

Электрохимические методы достаточно часто используются для исследования состояния радионуклидов в растворах и для разделения радиоактивных элементов.

Поведение радионуклидов в электрохимических процессах имеет особенности:

- образование радиоактивным элементом радиоколлоида, его адсорбция на стенках сосудов и электродах, взаимодействие его с растворителем и с другими ионами, сопровождающееся комплексообразованием;
- выделяющийся на электроде изотоп покрывает лишь часть поверхности электрода;
- скачок потенциала металл — раствор радионуклида в разбавленных растворах мал и часто ниже скачка потенциала металл — раствор молекулярного кислорода или других примесей, находящихся в растворе;
- если радиоактивность изотопа высока, то нормальные электродные процессы нарушаются радиационным воздействием собственного излучения радионуклида на электроды, растворитель и на состояние самого радионуклида в растворе.

Потенциалы выделения радионуклидов из разбавленных растворов не могут быть определены обычными методами снятия поляризационной кривой плотность тока — напряжение.

Как известно, электрохимические методы базируются на уравнении Нернста.

Уравнение Нерста — *уравнение, связывающее окислительно-восстановительный потенциал системы с активностями веществ, входящих в электрохимическое уравнение, и стандартными электродными потенциалами окислительно-восстановительных пар.*

Уравнение Нернста часто неприменимо для радиоактивных веществ, находящихся в ультраразбавленном состоянии.

Уравнение Нернста устанавливает связь между величиной равновесного потенциала электрода в растворе и активностью ионов, относительно которых электрод обратим:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}, \quad (3.19)$$

где φ — равновесный потенциал на границе $M|M^{n+}$; n и $a_{M^{n+}}$ — валентность (заряд иона) и активность ионов M^{n+} в растворе; φ^0 — нормальный потенциал электрода, равный равновесному потенциалу на границе $M|M^{n+}$ при $M|M^{n+} = 1$; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; F — число Фарадея.

Уравнение Нернста неприменимо к сильно разбавленным растворам, так как при ничтожно малой концентрации в растворе ионов радионуклида электродная реакция, в которой принимает участие этот элемент, не является потенциалобразующей. Поэтому в радиохимии под применимостью уравнения Нернста понимают подчинение этой зависимости соотношению между критическим потенциалом осаждения радиоактивного элемента и концентрацией его в растворе.

Критический потенциал осаждения радионуклида $\varphi_{кр}$ — *измеренное по отношению к электроду сравнения значение электродного потенциала, при котором скорость осаждения внезапно увеличивается.*

Уравнение Нернста соблюдается, когда соосаждающийся радионуклид не образует с металлом электрода твердых растворов или химических соединений, а осаждение идет в виде отдельных агрегатов, представляющих собой микроэлектроды, которые не отличаются по свойствам от электрода, состоящего целиком из осаждающегося элемента.

Использование электрохимического метода исследования позволяет осуществить:

- определение знака заряда иона радионуклида в растворе;
- определение валентности иона радионуклида в растворе;
- исследование химических свойств радионуклида.

Исследование кинетических кривых осаждения и зависимости скорости осаждения радионуклида от потенциала (рис. 3.2) дает представление о характере окислительно-восстановительного взаимодействия этого элемента с добавленным реагентом.

В области выделения и разделения радиоактивных элементов электрохимические методы могут быть использованы:

- для выделения радионуклида из раствора, не содержащего других радиоактивных примесей (например, система радионуклид + Н);

- для выделения радионуклида из вещества мишени;

- для разделения смеси двух и более радионуклидов.

Эффективность использования электрохимических методов выделения и разделения радионуклидов определяется как соотношением потенциалов выделения разделяемых элементов, так и величиной этих потенциалов по отношению к потенциалу выделения водорода. Полнота разделения достигается при условии, что потенциалы выделения элементов с учетом их концентраций заметно отличаются друг от друга. Если величина потенциала выделения элемента значительно более отрицательна, чем потенциал разряда водорода, то такой элемент может быть выделен из водного раствора только в виде амальгамы или тонкого слоя гидроксида. В элементном состоянии радиоактивный элемент может быть выделен электролизом расплава.

Для выделения нового, возникающего при ядерном превращении элемента из основной массы материнского вещества (мишени), электрохимическими методами пользуются только если образующийся радионуклид более благороден, чем облучаемый материнский элемент. В этом случае необходимо иметь в виду разницу концентраций элемента мишени и образующегося радионуклида.

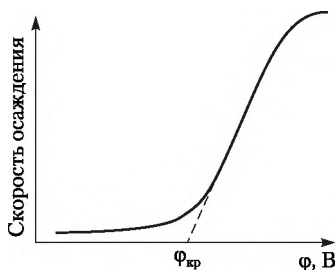


Рис. 3.2. Кривая осаждения радиоактивного элемента

Несколько труднее электрохимическими методами разделять смесь радионуклидов.

Из естественных радиоактивных элементов наиболее удобные для разделения потенциалы имеют изотопы Pd, Bi, Po, Tl и At. Однако все естественные радиоактивные изотопы Tl и At характеризуются настолько короткими периодами полураспада, что применять для их разделения электрохимические методы не представляется возможным.

Элементы с порядковыми номерами 87—92, за исключением протактиния, характеризуются отрицательными значениями потенциалов. Поэтому они могут быть выделены электролизом водных растворов только в виде амальгам или тонких слоев гидроксида или же электролизом расплавов. Разделение сложной смеси искусственных радиоактивных изотопов различных элементов, например осколков деления урана, представляет значительно большие трудности, чем разделение некоторых продуктов распада тория и ^{235}U . Использование для этой цели электрохимических методов позволяет осуществить лишь разделение элементов на группы.

Электрохимические методы выделения и разделения радиоактивных элементов и изотопов можно разбить на две принципиально различные группы: бестоковое осаждение и электролиз.

Если погрузить металлическую пластинку или проволоку в раствор радиоактивного элемента, более благородного, чем металл, то наблюдается довольно быстрое осаждение этого элемента. Так, полоний осаждается на меди, железе, висмуте, теллуре, серебре в солянокислом, азотнокислом, сернокислом и уксуснокислом растворах (рис. 3.3). Этот процесс получил название бестокового осаждения (внутренний электролиз). Его достоинством является простой способ нахождения точки перегиба (критического потенциала): кривая зависимости скорости осаждения и растворения радиоактивного элемента от величины потенциала электрода пересекает ось абсцисс в точке, показывающей значение равновесного критического потенциала осаждения (рис. 3.4).

Скорость процесса бестокового выделения радиоактивного элемента зависит от начальной разности потенциалов локального элемента, величин катодной и анодной поляризации и омического сопротивления элемента, концентрации осаждаемых ионов радионуклида, температуры, от природы растворителя, состояния поверхности электродов и других факторов. Повышение радиохимической чистоты элемента,

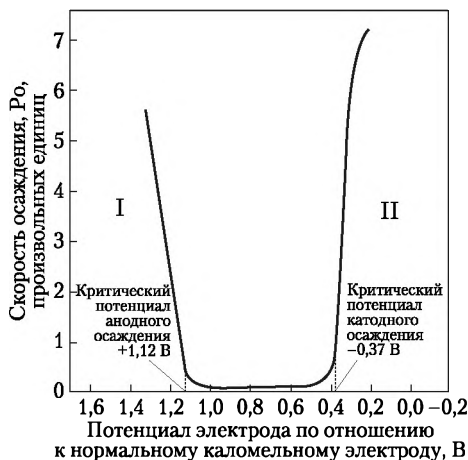


Рис. 3.3. Зависимость скорости осаждения полония от потенциала электрода при анодном и катодном осаждении

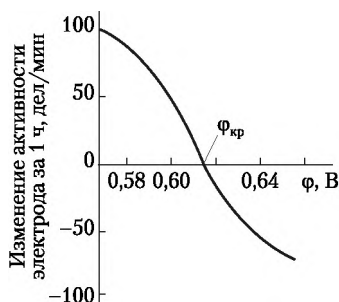


Рис. 3.4. Зависимость скорости осаждения (растворения) полония от потенциала золотого электрода (к определению критического потенциала)

выделяемого по механизму бестокового осаждения, может быть достигнуто добавлением удерживающих носителей для других радиоактивных элементов, присутствующих в растворе.

В тех случаях, когда радиоактивный элемент недостаточно благороден для того, чтобы его можно было выделить по методу бестокового осаждения, приходится прибегать к электролизу. Если проводить электролиз раствора, содержащего несколько различных положительных ионов, то разряд каждого из этих ионов на катоде будет происходить по мере достижения соответствующего потенциала. Подобрав соответ-

ствующим образом условия электролиза, удастся раздвинуть потенциалы катодного осаждения металлов при одновременном их присутствии в растворе и осуществить разделение электролизом. Скорость осаждения очень мала до тех пор, пока не перейден критический потенциал осаждения, после чего она очень быстро увеличивается.

Радиоактивные элементы могут быть выделены в виде металла на катоде или в виде оксидов на аноде. Эффективность разделения и выход радиоактивных элементов зависят от целого ряда факторов: от плотности тока, температуры, состава электролита, материала электрода.

Помимо разделения радиоактивных элементов, электролиз используется для приготовления изотопных источников (^{228}Ra , Ac/La , $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ и др.).

Радионуклиды можно извлекать из сложных смесей электролизом не только растворов, но и расплавов. Так, уранилсодержащие электролиты на основе сульфатов щелочных металлов используют для электрохимического получения оксидов урана различного химического и фазового состава. Примером является последовательное извлечение оксидов урана из расплавленных солевых смесей ($n\text{Li}_2\text{SO}_4 + (1 - n)\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{UO}_2\text{SO}_4$ и $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4 + \text{UO}_2\text{SO}_4$ на воздухе.

Уранилсодержащие расплавленные солевые электролиты на основе молибдатов щелочных металлов применяют для электрохимического получения гранулированных оксидов урана различного химического, фазового состава, а также гомогенных уран-плутониевых оксидных твердых отходов (МОКС-топливо). Продукты электролиза молибдатных электролитов используют для снаряжения ТВЭЛов ядерных реакторов методом виброуплотнения. Типичный процесс состоит из последовательного извлечения оксидов урана электролизом расплавов $\text{Me}_2\text{MoO}_4 - \text{Me}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 - \text{UO}_2\text{MoO}_4$ ($\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{R}, \text{Cs}$).

3.2.4. Ионнообменная хроматография

Адсорбция смеси ионов на ионообменных смолах, сопровождаемая избирательным извлечением, используется в эффективном методе разделения, который особенно пригоден для химически сходных веществ, трудно разделимых другими методами. Различие в способности адсорбироваться на данной смоле двух химически подобных ионов не очень велико, но при прохождении раствора через колонну, наполненную тонкоизмельченной смолой, ионы много раз адсор-

бируются и десорбируются, и это небольшое различие в адсорбционной способности заметно проявляется и приводит к эффективному разделению.

Хроматография — метод разделения, анализа и физико-химического исследования веществ, основанный на распределении исследуемого вещества между двумя фазами — неподвижной и подвижной (элюент).

Неподвижная фаза представляет собой сорбент с развитой поверхностью, а подвижная — поток жидкости или газа. Поток подвижной фазы фильтруется через слой сорбента или перемещается вдоль слоя сорбента.

Ионообменная хроматография — жидкостная хроматография, основанная на различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с фиксированными ионами сорбента, образующимися в результате диссоциации ионогенных групп последнего.

Использование ионообменной хроматографии для решения радиохимических задач связано с тем, что этот метод позволяет разделять группы весьма близких по свойствам элементов, например РЗЭ или актинидов. Выделение требуемого радионуклида из сложной смеси часто удается провести проще и чище, чем другими методами аналитической химии. Преимущество этого метода состоит также в том, что в нем отсутствуют явления соосаждений, захватов и т.д., причем чистые препараты можно получить в одном цикле.

Хроматографическое разделение осуществляется с помощью колонки, в которой компоненты смеси анализируемого раствора сорбируются первоначально верхней частью сорбента. Далее соответствующим раствором производится избирательное вымывание из сорбента отдельных компонентов смеси.

Иногда различие в сорбции отдельных ионов ионитом оказывается недостаточным для разделения группы близких элементов. В этом случае подбирается подходящий комплексообразующий агент, имеющий значительную избирательность комплексообразования по отношению к ионам разделяемых элементов. Применение раствора такого комплексообразующего агента приводит к избирательному вымыванию из колонки разделяемых элементов. При этом используются все преимущества хроматографического метода, но избирательность вымывания обуславливается в основном избирательностью связывания в непоглощаемый комплекс ионов различных элементов.

Для разделения катионов используют катиониты, для разделения анионов — аниониты. Элюентом в первом случае служит раствор кислоты, во втором — раствор щелочи. Разделение ионов регулируют подбором оптимальных значений рН элюента.

Ионообменные смолы — высокомолекулярные соединения с трехмерной гелевой и макропористой структурой, которые содержат функциональные группы кислотной или основной природы, способные к реакциям ионного обмена.

Ионообменники бывают биополярными, катионообменными, анионообменными; обычно выпускаются в виде гранул. Они способны впитывать из окружающего раствора ионы различных веществ и отдавать свои ионы, обеспечивая ионный обмен. Есть типы ионообменных смол, которые способны к образованию комплексных соединений и проведению окислительно-восстановительных реакций. Вступая в реакцию с раствором, катионообменные смолы (катиониты) производят обмен катионами; в свою очередь, анионообменные (аниониты) — анионами. Катионитная смола подразделяется на сильно- и слабокислотную, а анионная — на сильно- и слабоосновную.

Органические ионообменные смолы представляют собой химически стойкие нерастворимые пространственные сополимеры, к которым присоединены кислотные или основные группы, способные обмениваться связанными с ними катионами или анионами. Широко распространены смолы, являющиеся сополимерами стирола и дивинилбензола (ДВБ), который осуществляет поперечную связанность полимерных цепочек. От величины поперечной связанности зависит жесткость структуры, степень набухания смолы в растворах и величина внутренних пор ионитов. Процентное содержание ДВБ обозначают цифрой с буквой *x*, например Дауэкс 50 (*x* = 12) есть катионит марки Дауэкс 50 с 12% ДВБ.

Наиболее распространены катиониты, содержащие сульфогруппы —SO₃H, которые диссоциируют и способны к обмену иона водорода на другие катионы даже в кислой среде. Сульфированные фенолоформальдегидные сополимеры, кроме сульфогрупп, содержат также —ОН-группы, диссоциирующие только при высоких значениях рН. В катионитах карбокислотного типа активной является —COOH-группа, заметно диссоциирующая тоже при высоких рН. Наиболее распространенные анионитные смолы сильноосновного типа, хорошо диссоциирующие и быстродействующие, получают введением в смолы четвертичных аминогрупп. Введением

первичных, вторичных или третичных групп получают смолы со слабыми или средними основными свойствами.

Основным представителем сильнокислотных катионитов является КУ-2 (иностранные аналоги — Дауэкс-50 и Амберлит IR-120), а сильноосновного анионита — сополимер стирола и дивинилбензола с четвертичными аминогруппами АВ-17 (аналоги Дауэкс-1 и Амберлит IR-400).

Существуют различные классы ионообменных смол:

- катионнообменные смолы (катиониты) — содержат кислотные группы;
- анионообменные смолы (аниониты) — содержат основные группы;
- амфотерные ионообменные смолы — содержат одновременно и кислотные, и основные группы;
- селективные ионообменные смолы — содержат комплексобразующие группы;
- окислительно-восстановительные смолы — содержат функциональные группы, способные к изменению зарядов ионов.

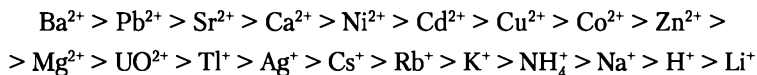
По структуре матрицы ионообменные смолы делятся:

- на гелевые — имеющие микропоры молекулярных размеров; к ним относятся гомогенные поперечно связанные полимеры, фиксированные ионы которых равномерно распределены по всему объему полимера; они обладают высокой обменной емкостью, но невысокой скоростью обмена;
- макропористые — размеры пор составляют десятки нанометров; фиксированная система пор и каналов, определяемая условиями синтеза; обменная емкость таких смол меньше, чем гелевых, при высокой скорости обмена.

Неорганические иониты — это в основном иониты природного происхождения, к которым относятся алюмосиликаты, гидроксиды и соли поливалентных металлов. Наиболее распространенными являются цеолиты — минералы из группы водных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов, которые характеризуются наличием трехмерного алюмокремнекислородного каркаса, образующего системы полостей и каналов, в которых расположены щелочные, щелочноземельные катионы и молекулы воды. Общий объем системы полостей и каналов цеолита составляет до 50% объема каркаса цеолита. Катионы и молекулы воды слабо связаны с каркасом и могут быть частично или полностью замещены. Установлена способность цеолитов адсорбировать радиоактивные ионы цезия из растворов, удалять NH_4^+ из-

влекать ионы Cu, Pb, Zn, Cd, Ba, Co, Ag и других металлов, очищать природные газы. Ионоситовый эффект позволяет адсорбировать из газовых и жидких систем пары азота, CO₂, SO₂, H₂S, Cl₂, NH₃.

Органические сильнокислотные сульфокатиониты и высокоосновные аниониты используются при любых значениях pH, слабокислотные карбоксильные катиониты — только при pH > 6; слабоосновные аниониты находятся в ионизованном состоянии при pH < 8. Варьируя pH элюента, можно изменять степень ионизации компонентов разделяемой смеси и время их удерживания, добиваясь необходимой селективности разделения. Многозарядные ионы удерживаются ионообменной смолой сильнее однозарядных. При равных величинах зарядов удерживание падает с ростом радиуса гидратированного иона. Поэтому при ионообменной хроматографии на сульфокатионитах время удерживания катионов падает в ряду:



Элюент в ионообменной хроматографии кроме кислоты или основания и органических добавок может содержать нейтральный электролит, например NaNO₃, ионы которого конкурируют с разделяемыми ионами за взаимодействие с сорбентом; при этом удерживание однозарядных ионов падает пропорционально концентрации соли в растворе, двухзарядных ионов — пропорционально ее квадрату. Чем выше сродство ионов нейтрального электролита к сорбенту, тем выше элюирующая сила раствора. Многие неорганические катионы разделяют на сульфокатионитах, используя в качестве элюента комплексообразователи. Разделение основано на том, что константы устойчивости образующихся комплексов, а значит, и их сорбционные свойства, даже таких близких по свойствам катионов, как лантаниды и актиниды, при определенных значениях pH различаются достаточно сильно; при этом заряд комплекса можно менять.

Ионообменная хроматография применяется для разделения катионов металлов, например смесей лантанидов и актинидов Zr и Hf, Mo и W, Nb и Ta (рис. 3.5).

На эффективность ионообменного разделения влияют такие факторы, как химическая активность и заряд иона, кинетические факторы (жесткость структуры смолы, температура, скорость протекания вымывающего раствора), длина

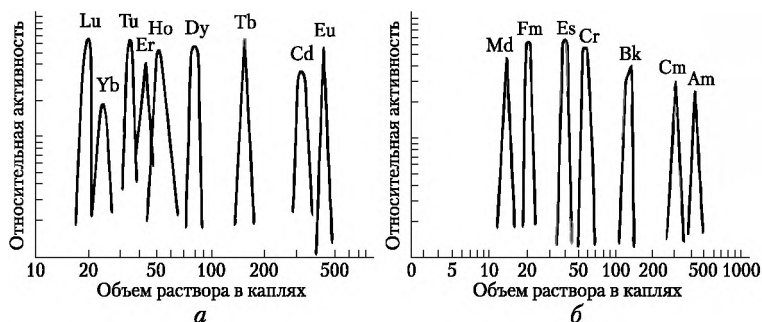


Рис. 3.5. Вымывание редкоземельных элементов:

а — актиноидных; *б* — вымывание элементов оксиоизобутиратом аммония со смолы Дауэкс-50 ($\chi = 12$)

ионообменной колонки, емкость смолы и жесткость ее структуры, концентрация вымывающего раствора, число элементарных актов взаимодействия, количество разделяемых веществ и другие факторы.

Рассмотрим особенности ионообменного разделения редкоземельных и трансурановых элементов.

Трансурановые элементы получают облучением в ядерном реакторе тяжелых элементов нейтронами или облучением этих элементов ядрами легких элементов. Однако при этом происходит также процесс деления ядер и образуется смесь разнообразных продуктов, в том числе и радиоактивных изотопов редкоземельных элементов (РЗЭ).

При переработке облученного оксида плутония его растворяют в азотной кислоте с примесью плавиковой кислоты, после чего производят окисление плутония подходящим окислителем до шестивалентного состояния. Затем осаждают трехвалентные трансурановые элементы на LaF_3 вместе с осколочными РЗЭ. Осадок растворяют в азотной кислоте, насыщенной борной кислотой, и осаждают аммиаком гидроксид лантана. Таким образом, выделяется сумма трансурановых элементов (ТУЭ) и РЗЭ. Далее отделяют эти группы друг от друга и проводят разделение внутри групп на индивидуальные элементы.

Групповое разделение ТУЭ от РЗЭ осуществимо вследствие различия у этих двух групп элементов в образовании ими хлоридных комплексов. Трехвалентные актиноиды связываются в анионные комплексы в очень концентрированном растворе соляной кислоты и поэтому могут быть вымыты из катионитной колонки, в то время как РЗЭ вымываются поз-

же вытеснением Н-ионами. На анионитовой колонке порядок вымывания получается обратным, т.е. РЗЭ вымываются первыми непосредственно за свободным объемом колонки, затем вымываются актиниды, хлоридные анионные комплексы которых задерживаются анионитной смолой.

Разделения элементов внутри групп можно выполнить быстро только ионнообменными методами с применением комплексообразующих агентов, причем разделение актинидов проводится точно так же, как и РЗЭ в индикаторных количествах.

3.2.5. Метод экстракции

Экстракция — процесс разделения смеси жидких или твердых веществ с помощью избирательных (селективных) растворителей (экстрагентов).

Экстрагент — избирательный растворитель для извлечения отдельных компонентов из жидких смесей (водных растворов или расплавов).

Экстракция жидкостная — извлечение одного или нескольких компонентов раствора из одной жидкой фазы в контактирующую и не смешивающуюся с ней другую жидкую фазу, содержащую избирательный растворитель (экстрагент).

Жидкостную экстракцию используют для выделения, разделения и концентрирования растворенных веществ.

В жидкостной экстракции для извлечения радионуклида из раствора применяются растворители, не смешивающиеся с этим раствором, но в которых вещество растворяется лучше, чем в первом растворителе. Плотности исходной смеси и экстрагента обычно сильно различаются, что позволяет их легко разделить.

Процесс экстракции включает три последовательные стадии:

- смешение водного раствора радионуклида с органическим раствором экстрагента и его разбавителем; смешение водной и органической фаз проводится при перемешивании; при этом образуется тонкодисперсная эмульсия органической фазы в водной среде и происходит переход извлекаемого элемента из водной фазы в органическую;

- механическое разделение (расслаивание) двух образующихся фаз отстаиванием или другими способами; здесь органическая эмульсия, нагруженная извлекаемым элементом, всплывает на поверхность водного раствора, образуя сплошную фазу;

- удаление экстрагента из обеих фаз; экстракт поступает на реэкстракцию, или элюирование, при которой аналогичными двумя операциями смешения экстракта с водным раствором реэкстрагента или элюента и последующего разделения производятся перевод извлекаемого элемента в водный экстракт и регенерация экстрагента.

Регенерация включает в себя промывку органического экстракта, реэкстракцию и обработку реагентами для очистки экстрагента от примесей других металлов. Выделение экстрагированного вещества из экстракта и одновременно регенерация экстрагента производятся дистилляцией, выпариванием, кристаллизацией, высаливанием и т.п. Если извлечение нужного компонента неполное, экстракцию повторяют, разделив фазы и прибавив к водной фазе новую порцию органического растворителя. Экстрагент после его доукрепления свежим экстрагентом возвращается в первую стадию процесса экстракции, а водный экстракт направляется на химическое или электролитическое осаждение элемента с получением товарного химического концентрата или металла.

Достоинствами жидкостной экстракции являются высокая избирательность, простота осуществления, универсальность (т.е. возможность выделения практически любого элемента), высокая емкость адсорбента, низкие рабочие температуры, эффективность извлечения веществ из разбавленных растворов, возможность разделения смесей, состоящих из близкокипящих компонентов и азеотропных смесей, возможность сочетания с другими технологическими процессами (ректификацией, кристаллизацией), простота аппаратуры и доступность ее автоматизации, экспрессность методик, позволяющая работать с короткоживущими радионуклидами, компактность оборудования и его высокая производительность. Недостатком экстракции является трудность полного удаления экстрагента из экстрагируемых веществ, пожаро- и взрывоопасность, поскольку разбавители (керосин, ацетон, бензол и т.п.) — горючие вещества.

Согласно закону распределения Бертло — Нернста, соотношение равновесных концентраций (активностей) вещества в двух фазах при данной температуре постоянно, поэтому при экстракции между водной и органической фазами устанавливается равновесие концентраций в соответствии с коэффициентом распределения радионуклида:

$$K = C_{\text{орг}}/C_{\text{водн}}, \quad (3.20)$$

где K — коэффициент распределения; $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{водн}}$ — равновесные концентрации радионуклида в органической и водной фазах соответственно.

Коэффициент распределения является постоянной величиной, не зависящей от концентрации экстрагируемого вещества, лишь при соблюдении следующих условий:

- концентрации экстрагируемого вещества должны быть малыми;
- распределяемое вещество не должно изменяться при переходе из одной фазы в другую;
- оба растворителя не должны растворяться друг в друге.

Эффективность экстрагирования характеризуется коэффициентом извлечения ε , равным отношению количества компонента в фазе экстрагента к его количеству в фазе рафината:

$$\varepsilon = KV_{\text{орг}}/V_{\text{водн}}, \quad (3.21)$$

где $V_{\text{орг}}$ и $V_{\text{водн}}$ — объем фазы экстракта и рафината соответственно.

Очевидно, что чем больше взято растворителя для экстракции, тем больше коэффициент извлечения. При больших коэффициентах распределения в малых объемах $V_{\text{орг}}$ можно получить высокую концентрацию металла из растворов кучного выщелачивания при высокой степени его извлечения, составляющей порядка 98%.

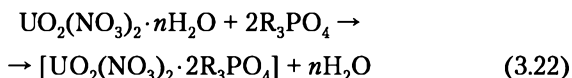
Задача экстракции состоит в том, чтобы полно и селективно перевести компонент из водной фазы в органическую. Для этого необходимо подобрать условия образования подходящих соединений (например, комплексов металлов), в которых компонент может находиться в органической фазе. Для лучшего извлечения целевого соединения в органическую фазу оно должно быть гидрофобным. Экстрагентами служат спирты, кетоны, простые и сложные эфиры, амины, эфиры фосфорной кислоты, хелатообразующие соединения и др. Экстрагенты используют в смесях с разбавителями — жидкостями, которые служат для улучшения физических (вязкость, плотность) или экстракционных свойств экстрагентов. Разбавителями могут быть керосин, бензол, хлороформ и т.п.

Коэффициент извлечения зависит от многих факторов, в первую очередь от растворимости экстрагируемого вещества в применяемом растворителе.

Для экстрагирования из водных растворов обычно применяются следующие растворители, не смешивающиеся с водой:

- углеводороды и их галогенпроизводные (бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, сероуглерод);
- спирты (амиловый, диизопропилкарбинол, диизобутилкарбинол);
- эфиры простые и сложные (диэтиловый, β , β' -дихлордиэтиловый, диизопропиловый, монобутиловый эфир этиленгликоля, трибутилфосфат);
- кетоны: метилэтилкетон, метилизобутилкетон (гексон).

При переработке отработавшего ядерного топлива методом экстракции широкое распространение получил трибутилфосфат (ТБФ), относящийся к нейтральным адсорбентам, которые действуют по сольватному механизму, вытесняя воду из внутренней координационной сферы комплекса:



Нейтральные экстрагенты действуют преимущественно в азотнокислых средах. Иногда эта реакция называется реакцией молекулярного присоединения. В качестве разбавителя обычно применяют керосин из-за его малой токсичности, высокой температуры вспышки, дешевизны. Реэкстракцию проводят горячей водой.

Соли неорганических кислот практически нерастворимы в органических растворителях. Значительно лучше растворяются в этих растворителях различные недиссоциированные комплексные соединения, в особенности содержащие органические адденды. В органических растворителях растворимы галогены, роданидные и галогенидные комплексные кислоты, нитратные комплексы, образующиеся при большой концентрации:

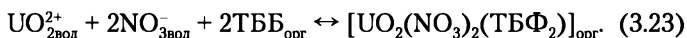
- HNO_3 ($\text{H}_2\text{U}_2(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_2\text{Pu}_2(\text{NO}_3)_4$, $\text{H}_3\text{La}(\text{NO}_3)_6$ и др.;
- комплексы, образуемые ТБФ с нитратами ряда металлов:
- $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$, $\text{M}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$; $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$;
- клешневидные соединения, образуемые многими катионами с ацетилацетоном, оксихинолином, бензоилацетатом, монофтор- и трифторацетилацетоном, дитизоном, пиридином и др.

Клешневидные соединения (хелаты) имеют два вида функциональных групп: кислотные ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $=\text{NOH}$ и др.) и координационные ($-\text{NH}_2$, $=\text{O}$ и др.). В соединениях этого типа катионы замещают водородные атомы

кислотных групп и одновременно образуют связь с координационными группами. Получающиеся клешневидные соединения экстрагируются углеводородами и галоидопроизводными.

Коэффициенты распределения зависят от состава органического соединения. Растворитель не должен иметь гидрофильных групп (например SO_3H), так как они повышают растворимость экстрагируемого соединения в воде, что мешает достижению высоких значений коэффициентов распределения. Большое значение имеет валентность экстрагируемого соединения: многовалентные ионы образуют прочные соединения с органическим реагентом и легче экстрагируются. Коэффициенты распределения зависят от концентрации всех веществ, участвующих в образовании экстрагируемого соединения.

Так, например, равновесие при экстрагировании уранил-ионов раствором ТБФ в органическом растворителе выражается уравнением



Коэффициент распределения уранил-иона связан с концентрацией NO_3^- и ТБФ следующим образом:

$$K = K_p [\text{NO}_3^-]_{\text{вод}}^2 [\text{ТБФ}]_{\text{орг}}^2 \quad (3.24)$$

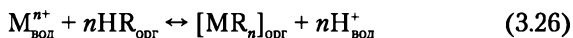
где K — коэффициент распределения между органической и водной фазами; K_p — константа равновесия, равная:

$$K_p = \frac{[\text{UO}_2^{2+}]}{[\text{UO}_2^{2+}]_{\text{вод}} [\text{NO}_3^-]_{\text{вод}}^2 [\text{ТБФ}]_{\text{орг}}^2} \quad (3.25)$$

Учитывая значительное возрастание коэффициента распределения урана и плутония при увеличении концентрации нитрат-ионов, экстракцию ведут при большой концентрации этих ионов; реэкстракцию же урана и плутония из органической фазы проводят водой в отсутствие нитрат-ионов.

Так как экстрагируемое соединение часто находится в форме соли очень слабой кислоты или слабого основания, то степень образования этого соединения, а следовательно, и коэффициент распределения будут зависеть от pH раствора.

Из уравнения реакции:



следует зависимость коэффициента экстракции катионов от концентрации H^+ и других величин:

$$K_{\text{экстр}} = \frac{K_{MR_n}}{K_{\text{дис.}MR_n}} \left\{ \frac{K_{\text{дис.}HR}}{K_{HR}} \cdot \frac{[HR]_{\text{орг}}}{[H^+]_{\text{вод}}} \right\}^n, \quad (3.27)$$

где $K_{\text{экстр}}$ — коэффициент экстракции, равный отношению концентраций M в органической и водной фазах (независимо от формы); $K_{\text{дис.}HR}$ и K_{HR} — константа диссоциации и коэффициент распределения ($C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}}$) для HR ; $K_{\text{дис.}MR_n}$ и K_{MR_n} — константа диссоциации и коэффициент распределения ($C_{\text{орг}}/C_{\text{вод}}$) для MR_n .

На коэффициент распределения сильное влияние оказывает присутствие в растворе комплексообразователей: при их наличии в водной фазе коэффициент распределения резко снижается. При выделении радионуклида без носителя из облученной мишени на коэффициент распределения оказывает влияние вещество самой мишени. Например, коэффициент распределения U^{4+} между 2 М водным раствором HNO_3 и 33%-ным раствором ТБФ в керосине в отсутствие урана составляет 5,5; при концентрации урана 100 г/л этот коэффициент равен 0,2. Присутствие урана также влияет и на коэффициент распределения осколочных элементов: в отсутствие урана суммарный коэффициент распределения их равен $8,5 \cdot 10^{-3}$; при концентрации урана 400 г/л этот коэффициент равен $1,6 \cdot 10^{-3}$.

Для того чтобы увеличить переход экстрагируемого компонента из водного раствора в органический растворитель, в водный раствор вводят высаливатель. Например, при экстракции уранилнитрата из азотнокислого водного раствора эфиром в этот раствор добавляют нитраты аммония, железа и кальция, в результате чего увеличивается переход урана в эфир. Температура также влияет на коэффициент распределения. В большинстве случаев он с понижением температуры увеличивается; при этом гетерогенная зона расслаивания становится больше, что способствует эффективности экстракции.

Необходимо учитывать влияние радиолиза, который приводит к частичному разрушению молекул органического растворителя и образованию ряда других соединений. Например, ТБФ в результате радиолиза образует моно- и дибутилфосфорные кислоты, что может привести к осложнениям при отделении урана от осколочных продуктов деления. При про-

ведении экстракции следует иметь в виду возможность адсорбции радионуклида на стенках экстракционных сосудов или на частичках радиоколлоидов, а также возможность образования эмульсий.

Метод экстракции часто применяется для разделения нескольких растворенных веществ. Отношение концентраций экстрагируемых в растворитель веществ зависит от коэффициентов распределения этих веществ. Отношение этих коэффициентов называется коэффициентом разделения:

$$\alpha = K_A/K_B, \quad (3.28)$$

где K_A и K_B — коэффициенты распределения веществ А и В между фазами.

Логарифм этого коэффициента называется «избирательностью распределения». Чем больше α , тем полнее происходит разделение веществ А и В в процессе экстракции. При определенных рН, солевом составе раствора и концентрации комплексообразователя можно получить хорошее разделение даже в случае веществ с близкими свойствами.

При однократном экстрагировании, как правило, извлекается лишь часть экстрагируемого вещества: отношение количества экстрагируемого вещества к общему его количеству в экстракте и рафинате определяется равенством:

$$\Psi = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon}. \quad (3.29)$$

Поэтому обычно проводят повторное выделение вещества из оставшегося после первого экстрагирования раствора рафината. Используются такие методы повторного экстрагирования, как экстракция с перекрестным током жидкостей, противоточная экстракция, экстракция с двумя растворителями, противоточная экстракция с орошением (с одним или двумя растворителями).

При повторной экстракции доля экстрагированного вещества вычисляется по формуле:

$$\Psi_n = \frac{(\varepsilon + 1)^n - 1}{(1 + \varepsilon)^n}. \quad (3.30)$$

При практическом осуществлении процесса экстракции кроме коэффициента экстракции необходимо учитывать также и скорость установления равновесия. Кинетика перехода вещества из одного растворителя в другой зависит от та-

ких факторов, как скорость и степень перемешивания растворителя с раствором, скорость диффузии экстрагируемого вещества в растворах, скорость химического взаимодействия экстрагируемого вещества с растворителем или комплексообразователем и т.д.

Преимуществами метода экстракции являются высокая избирательность и полнота разделения. Метод позволяет проводить концентрирование радиоактивных изотопов из очень разбавленных растворов и выделять радиоактивные изотопы отдельных элементов из сложной смеси. Так, например, можно отделить индикаторные количества радиоактивного изотопа дочернего элемента от больших количеств материнского вещества и получить препарат радиоактивного изотопа высокой удельной активности. Экстрагируют либо радионуклид, оставляя в исходном растворе примеси, либо примеси, оставляя очищаемый изотоп в растворе. Для последующего извлечения экстрагированного вещества из полученного органического раствора обычно проводят реэкстракцию его водным раствором, понижающим растворимость этого вещества в органическом растворителе.

В практике переработки отработавшего ядерного топлива ОЯТ и жидких радиоактивных отходов РАО для селективного извлечения актинидов и редкоземельных элементов РЗЭ из водных растворов используют бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения БНФОС (например, диоксид арилзамещенного метилendifосфина и октил-(фенил)-*N,N*-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид), карбамоилметилфосфорильные соединения КМФО (*CMPO* — *substituted adamantylcalixarenes*), а также диамидные (например, *N,N'*-диметил-*N,N'*-дибутилтетрадецилмалон-амид *DMDBTDM*A и *N,N'*-диметил-*N,N'*-диокил-гексилэтоксималонамид *DMDO-HEMA*) и дигликольамидные (например, *N,N,N',N'*-тетраоктилдигликольамид *TODGA*) экстрагенты. Для одновременного извлечения из жидких РАО долгоживущих радионуклидов (актинидов, РЗЭ, Sr и Cs) из водной фазы используют синергетическую смесь из хлорированного дикарболлида кобальта, полиэтиленгликоля и КМФО в полярном разбавителе.

В последнее время в экстракции используются ионные жидкости, например раствор дициклогексила-18-краун-6 в смеси (ионной жидкости) гексафторфосфата и бис[(трифторметил)-сульфонил]имид метилалкилимидиазолия, что позволяет эффективно экстрагировать Sr(II) из РАО.

3.2.6. Мембранное разделение

В настоящее время при разделении, выделении, концентрировании и очистке радиоактивных веществ все чаще применяются методы мембранной технологии.

Мембранная технология — *промышленные процессы, основанные на мембранных методах разделения и использующие мембранные аппараты для разделения растворов, газовых смесей и коллоидных систем.*

Мембранные процессы разделения основаны на преимущественной проницаемости одного или нескольких компонентов жидкой либо газовой смеси, а также коллоидной системы через разделительную перегородку-мембрану.

Движущая сила мембранных процессов разделения — разность химического или электрохимического потенциалов по обе стороны перегородки. Мембранные процессы могут быть обусловлены градиентами: давления (обратный осмос, нано-, ультра- и микрофильтрация), электрического потенциала (электроосмос, электродиализ, электродеионизация), концентрации (осмос, диализ, диффузионное разделение газов, испарение через мембрану), температуры или комбинацией нескольких факторов. В зависимости от природы разделяемых фаз мембранные процессы делятся на жидкофазные (баромембранные, диализ, электродиализ), газофазные (диффузионное разделение газов) и фазоинверсионные (первапорация, мембранная дистилляция, мембранная экстракция).

Основным функциональным элементом мембранной технологии разделения веществ является мембрана.

Мембрана — *пленка, выступающая обычно как полупроницаемый разделитель сред — активный или пассивный барьер, разделяющий две фазы, через который под действием приложенного силового поля осуществляется перенос вещества между этими фазами.*

Частично проницаемая мембрана — *искусственная мембрана, разделяющая две жидкие или газообразные фазы, обеспечивающая под действием движущей силы селективный перенос компонентов этих фаз.*

По типу структуры мембраны делят на пористые и непористые (диффузионные); по агрегатному состоянию они могут быть твердыми и жидкими; по особенностям морфологии различают гомогенные, асимметричные, композитные мембраны и т.п.; по типу вещества мембраны подразделяют на полимерные, металлические, стеклянные, керамические, це-

олитные и т.п. Известны пористые мембраны (способные разделять частицы по размеру), непористые (способные разделять друг от друга молекулы примерно одинакового размера), симметричные, асимметричные составные, композиционные, имрегнированные (жидкие мембраны на пористой подложке). Пористые мембраны с достаточно большими порами (1–10 мкм) обычно называются фильтрами. Мембраны могут быть выполнены в виде плоских листов, труб, капилляров и полых волокон.

Мембранные аппараты подразделяют на плоскокамерные, трубчатые, рулонные, с полыми волокнами и электродиализаторы. Мембранные процессы разделения имеют непрерывный характер, их осуществляют при комнатной температуре без фазовых превращений и применения химических реагентов, что наряду с простотой аппаратного оформления и его обслуживания определяет их экономичность и широкие перспективы для создания ресурсосберегающих, малоэнергоёмких и экологически чистых производств.

Эффективность разделения определяется производительностью мембраны (величина потока целевого компонента на выходе из мембраны — параметр, определяющий количество получаемого продукта) и ее селективностью (отношение потоков разделяемых компонентов на выходе из мембранного модуля — параметр, определяющий чистоту получаемого продукта). Материал мембраны должен обладать термической, химической, радиационной и механической стойкостью.

В лабораторной радиохимической практике полимерные пористые мембраны позволяют изучать коллоидное состояние радионуклидов в растворах. Так, методом последовательной фильтрации через ядерные фильтры с последовательно уменьшающимся диаметром пор удастся определить размерный спектр коллоидных частиц и изучить влияние на его форму различных факторов. В промышленной радиохимии мембранная технология нашла применение в переработке жидких радиоактивных отходов: микрофильтрация (размер пор 0,1–10 мкм) удаляет взвеси и крупные коллоидные частицы, ультрафильтрация осуществляет полную очистку сбросных вод от коллоидных частиц любых размеров, нанофильтрация (размер пор 0,01–0,1 мкм) позволяет удалить крупные молекулы ($A > 500$), например большие органические комплексы тяжелых металлов, обратный осмос применяется для удаления солей радионуклидов и получения чистой воды.

В последнее время для переработки жидких высокорadio-активных отходов начали применять реагентную ультра-фильтрацию, позволяющую объединить высокую произво-дительность при низком рабочем давлении со способностью очищать воду от ионных компонентов с их селективным раз-делением. Метод основан на переводе растворенных низко-молекулярных компонентов в новое ассоциированное моле-кулярное или коллоидное состояние с последующим отделением образующихся ассоциированных форм на мик-ропористой неорганической мембране. Здесь на первой ста-дии в перерабатываемый раствор вводят аккумулирующие радионуклиды вещества (щелочь, и (или) осадитель, и (или) полиэлектролит, и (или) сорбенты радионуклидов), обеспе-чивающие перевод радионуклидов в ассоциированное состо-яние в виде коллоидных и макромолекулярных частиц. На второй стадии частицы и воду разделяют ультрафильтраци-ей пористыми (размер пор примерно составляет 0,15 мкм) радиационно стойкими керамическими мембранами.

Для разделения изотопов ^{137}Cs и ^{90}Sr в исходный раствор вводят диспергированный адсорбент на основе ферроцианида никеля со средним размером частиц 20 мкм, при этом после мембранного разделения ^{137}Cs оказывается в концентрате, а ^{90}Sr — в фильтрате. При переработке раствора с изотопным составом ^{144}Ce , ^{154}Eu , ^{243}Am , ^{137}Cs в качестве корректирующей добавки в исходный раствор вводят щелочь (гидроксид ам-мония) до pH 8,7. Здесь уже ^{137}Cs оказывается в фильтрате, а все остальные нуклиды — в концентрате. Это объясняется неучастием ионов цезия в гидролизе, в который активно вступают ионы РЗЭ и ТУЭ. Ассоциирование последних в ви-де коллоидных частиц гидрооксидов позволяет практически полностью задержать их полупроницаемой мембраной в кон-центрате.

Как уже упоминалось, экстракция широко применяется в радиохимической промышленности. В последнее время перспективным считается использование одного из вариан-тов этого способа — мембранной экстракции, основанного на использовании жидких мембран.

Мембраны жидкие — *полупроницаемые жидкие пленки или слои, обеспечивающие селективный перенос веществ в про-цессе массообмена между жидкими и (или) газообразными фа-зами.*

Различают свободные, импрегнированные и эмульсион-ные жидкие мембраны.

Импрегнированные жидкие мембраны представляют собой пропитанные жидкостью пористые пленки или волокна (рис. 3.6). Такие мембраны могут быть однокомпонентными и многокомпонентными. Однокомпонентная мембрана является для проникающего через нее вещества лишь селективным растворителем (пассивный перенос). Многокомпонентные жидкие мембраны содержат химические соединения-переносчики, растворенные в мембранной жидкости и способные избирательно связывать и переносить через мембрану диффундирующее вещество (активный транспорт).

Мембранная экстракция — *экстракция с использованием жидких мембран (ЖМ), состоящая из твердой матрицы-носителя, пропитанной органическим экстрагентом.*

В качестве матрицы могут использоваться, например, пористая поливинилхлоридная или пропиленовая пленка, а в качестве экстрагента — эфиры фосфорной кислоты, амины, органические кислоты. Мембранная экстракция заключается в переносе экстрагируемого компонента через ЖМ из более концентрированного раствора в менее концентрированный и включает стадии: экстракцию, т.е. образование в мембране со стороны более концентрированного раствора органического комплекса; диффузию комплекса через ЖМ в сторону раствора с меньшей концентрацией; реэкстракцию, т.е. разрушение органического комплекса с переходом экстрагируемого соединения в раствор (с другой стороны ЖМ); обратную диффузию освободившегося экстрагента в мембране.

При мембранной экстракции неорганических веществ в качестве жидкой мембраны используют органическую

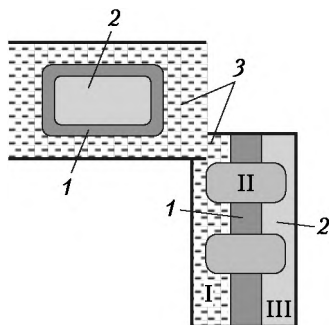


Рис. 3.6. Мембранно-экстракционный диск для извлечения радионуклидов из водных растворов:

1 — мембрана, в порах которой находится экстрагент; 2 — реэкстрагент; 3 — природная вода; I — водный раствор; II — экстрагент; III — реэкстрагент

жидкость, содержащую экстрагент-переносчик, которая разделяет исходный и реэкстрагирующий водные растворы. Таким путем удастся, например, селективно извлекать ионы какого-либо металла из исходного водного раствора и в одну стадию получать в реэкстрагирующем водном растворе более высокую концентрацию этого металла. Преимущества перестракторов: высокая селективность, хорошая производительность, компактность, малая энергоемкость аппаратуры. В мембранной экстракции отсутствует взаимное загрязнение экстрагируемого и экстрагирующего растворов, что значительно повышает эффективность способа.

Метод мембранной экстракции позволяет эффективно извлекать радионуклиды из водных растворов. Примерами являются:

- экстракция на квазижидких импрегнированных стабилизированных мембранах с липофильными экстрагентами — для селективного извлечения радиоактивных изотопов стронция и цезия из водных растворов;
- мембранная экстракция с использованием иммобилизованных жидких мембран, эмульсионных и жидких мембран, а также бислойных липидных мембран — для извлечения лантанидов и актинидов из хлоридных и нитратных водных растворов;
- переработка многокомпонентных водных растворов радионуклидов на пермстракторах с подвижным жидким носителем.

Для анализа природных вод на присутствие в них радионуклидов используют мембранно-экстракционные диски МЭД — простые устройства для селективного извлечения радиоактивного металла из воды. Макрокапсула размером и формой с мелкую монету представляет собой микрорезервуар со стенками из импрегнированной жидкой мембраны, содержащей в порах гидрофобной подложки липофильный селективный по отношению к анализируемому металлу комплексон — переносчик курьерного типа. В полости резервуара содержится реэкстрагирующий раствор и при необходимости индикатор, образующий с ионами металла окрашенный комплекс. МЭД, размещенный в потоке анализируемой воды, селективно экстрагирует из нее металл, который накапливается во внутреннем реэкстрагирующем растворе. Если при этом в системе реализован сопряженный с переносом иона металла встречный перенос какого-либо компонента из реэкстрагирующего раствора, например протонов (вариант

мембранной экстракции с активным противонаправленным транспортом), то это позволяет добиться многократного концентрирования анализируемого металла в реэкстрагирующем растворе, причем степень концентрирования может достигать 10 000. Анализ количества металла, поглощенного мембранно-экстракционным диском, выполняется традиционными методами после его вскрытия либо радиометрированием без разрушения, с возможностью дальнейшего использования.

Мембранные методы нашли применение в аналитической практике, в частности в качественном и количественном анализе радионуклидов в природных средах. Как известно, трудности радиохимического анализа состоят в том, что концентрация радионуклидов в объектах окружающей среды чрезвычайно мала, а большинство из наиболее опасных α -излучателей не имеет изотопных носителей. Мембранные способы существенно облегчают трудоемкие операции отделения от большой массы матрицы анализируемого образца. Например, для концентрирования радионуклидов при анализе природных вод оптимальным оказалось применение комплексообразовательной ультрафильтрации.

Выделение минорных актинидов (Np, Am, Cm) из жидких отходов радиохимического завода можно осуществить жидкими мембранами, в которых экстрагент находится на подложке из полого волокна (например, из гидрофобного микропористого полипропилена). Дигликольные экстрагенты эффективно извлекают трехвалентные актиниды их растворов, содержащих четырех- и шестивалентные актиниды.

Измерения размерных спектров коллоидных и аэрозольных частиц осуществляют с использованием ядерных мембранных фильтров (рис. 3.7). Микропористые фильтры получают облучением полимерных пленок ускоренными тяжелыми

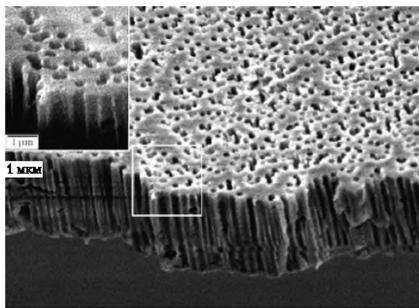


Рис. 3.7. Ядерный фильтр (трековая мембрана)

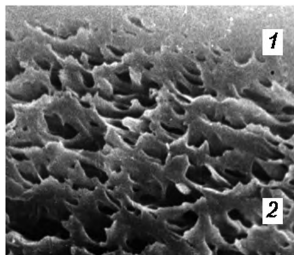


Рис. 3.8. Поперечный срез асимметричной газоразделительной мембраны из ПВТМС диффузионного типа:

1 — непористый рабочий слой (толщина 0,3 нм); **2** — пористая подложка

ионами с последующим вытравливанием разрушенных участков полимера. Вдоль траектории ионов возникают сквозные каналы правильной формы. Особенность таких мембран — высокая однородность размеров пор и возможность варьировать ими в широких пределах (0,01–10 мкм). Это позволяет использовать их при сепарации микрочастиц по размерам для концентрирования, ультратонкой очистки жидких и газообразных сред, стерилизации жидкостей и др. Благодаря большому числу пор ($1 \cdot 10^6$ – $1 \cdot 10^9$ см⁻²) и малой толщине ядерные фильтры обладают высокой пропускной способностью для жидкостей и газов.

Для их изготовления применяются пленки из лавсана толщиной порядка 10 мкм и другие полимерные материалы, устойчивые к внешним воздействиям.

Особенно широко мембранные методы применяются для разделения радиоактивных газов. Пористые металлокерамические мембраны используют для разделения $^{235}\text{UF}_6$ и $^{238}\text{UF}_6$ (обогащение урана), а металлические мембраны (например, сплавы палладия) — для извлечения трития из газовых смесей. Непористые полимерные асимметричные мембраны с тонким непористым рабочим слоем (изготовленные, например, из поливинилтриметилсилана, ПВТМС, рис. 3.8) — для очистки воздуха от радиоактивных изотопов криптона и ксенона, для разделения радиоактивных благородных газов, для очистки радона при проведении радоноотерапии.

3.2.7. Газохимические методы разделения

Помимо «мокрых» способов (жидкостная экстракция, ионно-обменная хроматография и др.) в радиохимии используются и «сухие» методы разделения радиоактивных веществ. Газохимические методы разделения элементов основаны на

переводе радионуклида из газовой в конденсированную фазу (в твердую или в жидкую). К группе методов, основанных на механизме физической адсорбции, относится изотермическая хроматография, термохроматография и селективная возгонка компонентов. В них используют различные газы-носители и различные летучие формы элементов: металлы, оксиды, хлориды, фториды, соединения с органическими веществами. Другая группа реализует механизмы химической адсорбции, т.е. использует химические реакции, имеющие место при переходе из газовой фазы в конденсированную.

Непрерывное разделение соединений со сравнимой летучестью (адсорбируемостью) методом фронтальной (изотермической) газовой хроматографии затруднено, поэтому для разделения элементов со сходными свойствами используют газовую термохроматографию (ГТХ), в которой разделение летучих соединений осуществляется в градиенте температур. Этот метод отличается простотой аппаратного оформления, высокой экспрессностью выделения компонентов и достаточной селективностью.

Термохимические методы разделения веществ базируются на химических транспортных реакциях, т.е. на обратимых химических реакциях, сопровождающихся переносом исходного твердого или жидкого вещества из одной температурной зоны в другую в результате образования и разложения промежуточных газообразных соединений. Здесь используются гетерогенные равновесия между твердым или жидким веществом и газом и «транспорт» образующихся соединений в другую зону установки, где в иных условиях температур и давлений происходит распад этих соединений и вновь выделяется исходное вещество. По внешним признакам химические транспортные реакции напоминают процесс сублимации. Различие между ними заключается в том, что в транспортных реакциях переносчиком вещества служат не его собственные пары, а пар более летучего промежуточного соединения, легко разлагающегося при иной температуре. При этом происходит эффективная очистка основного материала от примесей. Эти методы применяют для очистки цветных, редких и рассеянных металлов, при получении полупроводников, монокристаллов, эпитаксиальных и монокристаллических пленок и др. Летучими соединениями часто выступают галогениды металлов, что позволяет очищать металлы от примесей, которые не образуют летучих галогенидов в условиях проведения процесса.

Разработаны методы газохимического разделения большого числа химических элементов, основанные на возгонке в токе водорода или кислорода, применении твердых реагентов и «химических фильтров» при высокой температуре. Возогнанные простые вещества или оксиды могут быть разделены за счет химических реакций на поверхности при определенной температуре, например, путем пропускания возогнанных элементов или их оксидов через высокотемпературные «химические фильтры», состоящие из различных нелетучих металлов (Au, Cu, Ti, Al, Fe) или оксидов (SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , Mn_2O_3 , Nb_2O_5). Газохимический метод с использованием твердых реагентов и химических фильтров пригоден для разделения как макро-, так и микроколичеств веществ. Это важно для радиохимии, где часто приходится иметь дело одновременно с разными количествами разделяемых элементов.

В процессе газохимического разделения элементов необходимо создание условий, когда одни элементы остаются в нелетучей форме, а другие летучи и транспортируются током газа. Этого можно добиться, меняя температуру, состав газа-носителя и применяя различные химически активные стационарные фазы (твердые или жидкие), которые могут поглощать возогнанные вещества в результате химической реакции или, наоборот, способствовать возгонке элемента путем стабилизации летучей формы.

В радиохимии газохимические методы применяют для таких целей, как исследование новых элементов, получаемых на пучке тяжелых ионов, выделение изотопов в состоянии «без носителя» из мишеней, химическая переработка образцов природных материалов с целью снижения предела обнаружения при активационном анализе (например, выделение путем возгонки в токе воздуха ряда благородных элементов из природных образцов сложного состава с целью их активационного анализа).

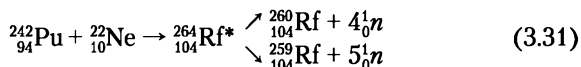
В свое время газохроматографические и термохроматографические методы, основанные на использовании хлоридов, сыграли большую роль в открытии резерфордия ($_{104}\text{Rf}$), экспериментальном обосновании его принадлежности к 4-й группе периодической системы, а также в определении летучести резерфордия и выяснении роли релятивистских эффектов. Эти высокоселективные и максимально экспрессные методы успешно использованы для выделения из продуктов ядерных реакций летучего тетраоксида хассия с последующим эффек-

тивным детектированием его α -распада и спонтанного деления. Сейчас высокотемпературные методы разделения элементов применяются при получении таких важных радионуклидов, как ^{82}Sr (используется как генератор ^{82}Rb в позитронно-эмиссионной томографии), ^{72}Se (генератор ^{72}As), ^{109}Cd , медицинских радионуклидов ^{103}Pd , ^{68}Ge , $^{117\text{m}}\text{Sn}$, ^{64}Cu и др.

Газохимические методы относятся к методам «мгновенной химии»: первые варианты, использованные при изучении химии резерфордия, позволяли проводить анализ в течение десятых долей секунды, в настоящее время быстрое действие доведено до микросекунд. Не менее важно, что эти методы позволяют изучать химию одного атома.

В середине XX в. было еще неясно, является ли ^{103}Lr последним элементом в группе актинидов или нет. Если ^{104}Rf принадлежит уже не к актинидам, а к соседней группе периодической таблицы, то он — аналог гафния и, следовательно, образует летучие галоидные соединения. Для проверки гипотезы о завершении группы актинидов воспользовались тем фактом, что хлориды всех актинидов нелетучи и их легко отделить на фильтре от летучих хлоридов IV группы.

Эксперименты проводили на циклотроне ОИЯИ. Мишень из ^{242}Pu бомбардировали ионами ^{22}Ne , ускоренными до энергии 115 МэВ. При этом протекали ядерные реакции:



Образовавшиеся атомы резерфордия выбивались из мишени за счет эффекта отдачи и попадали в среду потока газообразного хлорида циркония, где тормозились, связывались с хлором и переносились к трековым детекторам спонтанного деления (пластинки слюды). Чтобы повысить летучесть хлоридов резерфордия, которая все же ниже, чем у его аналогов, опыты велись при температуре порядка 350°С. Образовавшиеся хлориды актинидов легко задерживались специальными фильтрами, а резерфордий достигал детекторов за время менее 0,1 с, где и осаждался. Так было доказано, что резерфордий — аналог гафния и первый трансактинидный элемент.

В более поздних экспериментах, выполненных на пучке ускорителя У-300 ОИЯИ, ^{259}Rf ($T_{1/2} = 2,8$ с, α -распад и спонтанное деление) получали в ядерной реакции $^{242}\text{Pu} + ^{22}\text{Ne}$. Атомы летучих элементов с потоком аргона, содержащего 5 об.% H_2 , проходили через изотермическую колонку, нагретую до 1170°С. На выходе газа из зоны нагрева температура

резко понижалась. Таким образом, можно было бы зарегистрировать спонтанно делящийся Rf, если его атомы попадут на холодные детекторы. Осколки деления регистрировали с помощью твердотельных трековых детекторов (слюда, кварц), которые эффективны при температурах не выше 400°С. На детекторы, расположенные в самом конце трубки, были нанесены золото и палладий, чтобы обеспечить поглощение даже столь легколетучего, как ртуть. В мишени одновременно с Rf образовывались радионуклиды Hf, Pb, Tl, Au, PЗЭ и ряда других элементов. Их распределение по колонке после 39 ч облучения показано на рис. 3.9. Лантаниды, актиниды и Sc химически взаимодействуют с кварцем и не проходят в высокотемпературную часть колонки. Изотопы Pb, Tl и Au с газом-носителем проходили высокотемпературную часть колонки без поглощения и осаждались при более низкой температуре на выходе газа из печи. Rf и Hf осаждались на входе в колонку, что доказывало сходство их химических свойств при наличии некоторых отличий (релятивистские эффекты): Rf сорбировался раньше Hf, что указывало на отличие летучести RfCl₄ от летучести хлорида гафния.

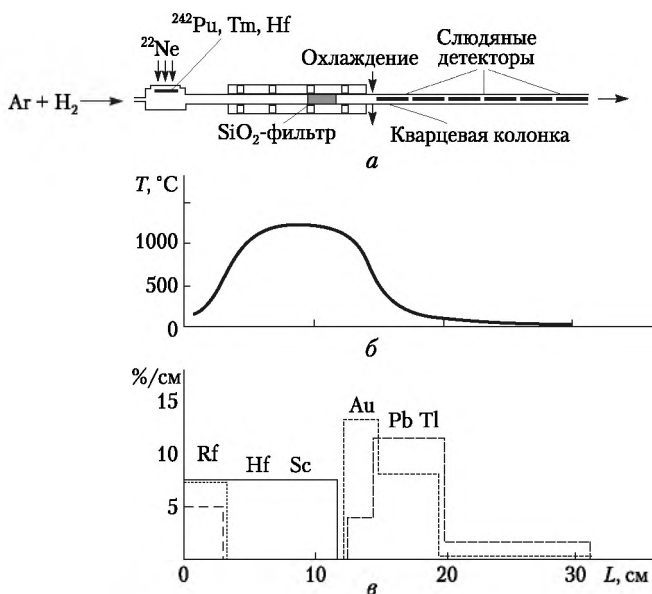


Рис. 3.9. Схема химической идентификации резерфордия:

a — экспериментальная установка; *б* — распределение температуры;
в — распределение радионуклидов некоторых элементов после опыта

Дубний (^{105}Db , эка-тантал, аналог Ta и Nb) впервые синтезировали облучением ^{243}Am ионами ^{22}Ne . Химическую идентификацию дубния проводили путем перевода его атомов в летучие галогениды (хлориды или бромиды). Термохроматография использовалась и при исследовании химических свойств бория ^{107}Bh (эка-рений).

Еще одним элементом, который исследовали термохроматографическим методом, был хассий ^{108}Hs (эка-осмий). При выборе метода химической идентификации предполагали, что Hs, подобно своим аналогам Os и Ru в токе кислородсодержащего газа образует летучий тетраоксид HsO_4 . Хассий (спонтанно делящийся изотоп, ^{267}Hs , $T_{1/2} = 32$ мс) синтезировали по ядерной реакции ^{249}Cf с ионами ^{22}Ne на установке, схема которой представлена на рис. 3.10.

В камеру с мишенью ^{249}Cf (в виде оксида) подавали смесь $\text{Ar} + 2\% \text{O}_2$ с расходом 2 л/мин. Образовавшиеся продукты ядерной реакции (ядра отдачи) тормозились в газе и поступали затем по фторопластовому капилляру в высокотемпературную кварцевую колонку. Высокотемпературная кварцевая колонка (1000°C) была наполнена кварцевой ватой и гранулами CaO . На кварцевой вате происходила очистка от большинства α -активных и спонтанно делящихся изотопов актиноидов Ra и Fr (так же, как и от Sc и Co), а на CaO — от Po и от β^+ -активных ^{17}F и ^{18}F . Колонку на выходе из печи охлаждали водой, и газ с летучими продуктами по капилляру поступал к Si/Au-полупроводниковому детектору, регистрирующему акты α -распада и спонтанного деления. Напротив

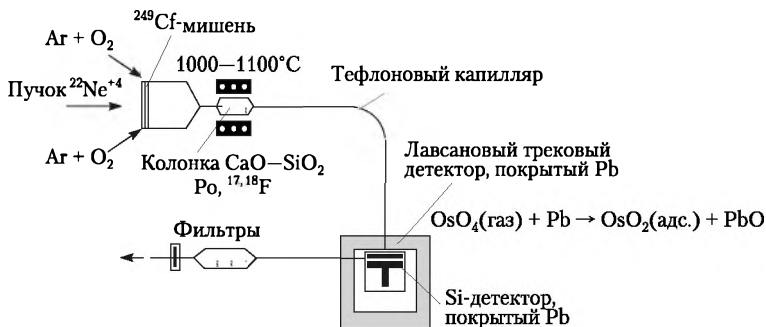


Рис. 3.10. Схема эксперимента по выделению и детектированию α -активных и спонтанно делящихся изотопов Hs в виде газообразного тетраоксида, получаемого в ядерной реакции $^{249}\text{Cf} + ^{22}\text{Ne}$ (123 МэВ)

полупроводникового детектора был расположен трековый детектор спонтанного деления — лавсан. На оба детектора был напылен свинец, они были заключены в кадмиевую оболочку и помещены в куб из парафина для исключения воздействия нейтронов. За счет этого достигались низкий фон и высокая чувствительность регистрации. Быстродействие методики составило несколько десятков мс (микросекунд). В этих экспериментах было показано, что хассий — аналог осмия. В то же время оказалось, что температура осаждения Hs находится между температурами осаждения Os и Ru, что можно объяснить релятивистскими эффектами, приводящими к меньшей устойчивости HsO_4 по сравнению с OsO_4 .

3.3. Состояние радионуклидов в различных средах

Вопрос о состоянии радиоактивных изотопов, находящихся в ничтожно малых концентрациях, является одним из основных в радиохимии, так как состояние радиоактивных изотопов в значительной мере определяет их поведение в различных фазах. Действительно, закономерности, управляющие поведением вещества в крайне разбавленных растворах, коренным образом изменяются в зависимости от того, является ли изучаемая система истинным или коллоидным раствором. Это имеет непосредственное отношение к радиоактивным элементам, поскольку наряду с истинно растворенным ионным состоянием некоторые радиоактивные изотопы в ультраразбавленных растворах образуют коллоиды. Законы сокристаллизации, адсорбции, ионного обмена и диффузии оказываются совершенно неприменимыми к радиоактивным элементам, находящимся в состоянии радиоколлоидов. Поэтому важно иметь правильные представления о состоянии радионуклида в изучаемой системе.

3.3.1. Коллоидное состояние радиоактивных элементов

Истинный (молекулярный) раствор — это раствор, в котором размеры частиц растворенного вещества сопоставимы с размером частиц растворителя.

В случае если одно вещество распределено в другом в виде молекул или ионов, то такую систему называют раствором (гомогенная система). В случае же, если частицы вещества имеют более крупный размер, система считается дисперсной. В дисперсных системах одно вещество в виде частиц различ-

ной величины распределено в другом. Сплошная фаза дисперсной системы называется дисперсионной средой, а диспергированное вещество — дисперсной фазой. Условие получения дисперсных систем — взаимная нерастворимость диспергируемого вещества и дисперсионной среды.

Коллоидные системы (коллоиды) — *дисперсные системы, промежуточные между истинными растворами и грубодисперсными системами — взвесями. Или это — система, в которой дискретные частицы, капли или пузырьки дисперсной фазы, имеющие размер хотя бы в одном из измерений от 1 до 1000 нм, распределены в другой фазе, обычно непрерывной, отличающейся от первой по составу или агрегатному состоянию и именуемой дисперсионной средой.*

Коллоидные частицы не оседают под действием силы тяжести, проходят через бумажные фильтры; но они невидимы в обычный микроскоп. Суммарная поверхность коллоидных частиц огромна, и она обладает поверхностной энергией, за счет которой может адсорбировать частицы из раствора.

Коллоидная частица (мицелла) — *частица с двойным электрическим слоем.*

Мицеллы — *частицы в коллоидных системах, состоящие из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя.*

Мицелла состоит из ядра кристаллической или аморфной структуры и поверхностного слоя, включающего сольватно связанные молекулы окружающей жидкости (рис. 3.11). Поверхностный слой образован адсорбированными молекулами

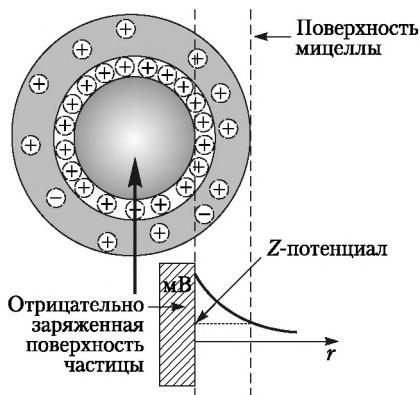


Рис. 3.11. Структура коллоидной частицы

или ионами стабилизирующего вещества. В случае лиофобных гидрозолей, стабилизированных электролитами, ядро мицеллы окружено двумя слоями противоположно заряженных ионов, так называемым двойным электрическим слоем. Число положительных и отрицательных зарядов в нем одинаково, и поэтому мицелла в целом электронейтральна. Непосредственно у поверхности ядра расположены ионы адсорбционного слоя. В него входят все ионы одного знака и часть ионов другого знака (противоионы). Остальные противоионы образуют диффузный слой; он окружает мицеллу в виде ионного «облака», плотность которого падает по мере удаления от ядра. Диффузный слой препятствует сближению и агрегированию (сцеплению) частиц в процессе броуновского движения.

Частицы коллоидных систем имеют электрический заряд, обусловленный избирательной адсорбцией ионов определенного знака из дисперсионной среды. Дело в том, что мицелла (дисперсная фаза) окружена (дисперсной средой). Между дисперсной средой и неподвижным слоем компенсирующих ионов коллоидной частицы (на поверхности раздела твердой и жидкой фаз) возникает разность потенциалов. Они определяют свободный электрический заряд коллоидной частицы, величина которого колеблется от 0 до значения, примерно равного 50 мВ. В зависимости от того, какие ионы примыкают непосредственно к ядру, заряд частиц будет положительным или отрицательным. Если к ядру примыкают катионы, частица несет положительный заряд, если же анионы — отрицательный. В первом случае в окружающей дисперсной среде находятся анионы, во втором — катионы. Знак заряда коллоидной частицы определяют по направлению движения частиц в электрическом поле. Коллоиды, имеющие в потенциалоопределяющем слое анионы, а в диффузном слое Н-ионы способны к поглощению и обмену катионов. Коллоиды, имеющие в потенциалоопределяющем слое катионы, а в диффузном слое OH^- -ионы (анионы) способны к поглощению и обмену анионов. Некоторые коллоиды при изменении реакции среды меняют знак заряда: в кислой среде они заряжены положительно, в щелочной — отрицательно.

Электрический заряд коллоидной частицы обычно определяют методом электрофореза. Например, этим методом было показано, что радиоколлоиды ^{218}Po , ^{214}Pb и ^{214}Bi несут электрический заряд, причем ^{218}Po отлагается из воды на аноде, ^{214}Pb — на катоде, а ^{214}Bi — и на аноде, и на катоде.

Помимо заряда частицы, важное значение имеют форма частицы, ее размеры и распределение мицелл по размерам (размерный спектр, рис. 3.12).

Известно, что свободные от носителя радиоактивные элементы ведут себя в растворах скорее как коллоиды, чем как истинно растворенные вещества. Эти частицы коллоидных размеров, содержащие радиоактивные атомы, называются радиоколлоидами. Многие радиоколлоиды, по-видимому, состоят преимущественно из неактивных коллоидных частиц, таких, как кремнезем или пыль, а их активность обуславливается адсорбированным индикатором. Некоторые радиоколлоиды, возможно, состоят в основном из чистого соединения радионуклида, но в большинстве случаев существование таких частиц невозможно, так как не достигается произведение растворимости соединения.

Радиоколлоид — коллоидная система, дисперсная фаза которой образована малорастворимым радиоактивным веществом в ультраразбавленном растворе.

Радиоколлоид может представлять собой обычную коллоидную систему с твердыми частичками (дисперсной фазой), состоящими из молекул, содержащих радиоактивные атомы (истинный радиоколлоид). Такие радиоколлоиды возникают, если содержание радиоактивного вещества в растворе превышает концентрацию, соответствующую насыщенному раствору этого вещества. Для малорастворимых веществ абсолютное значение концентрации насыщенного раствора может быть очень низким (10^{-10} моль/ли ниже), и поэтому образование коллоидных частиц оказывается возможным в чрезвычайно разбавленных растворах. К появлению радиоколлоида может

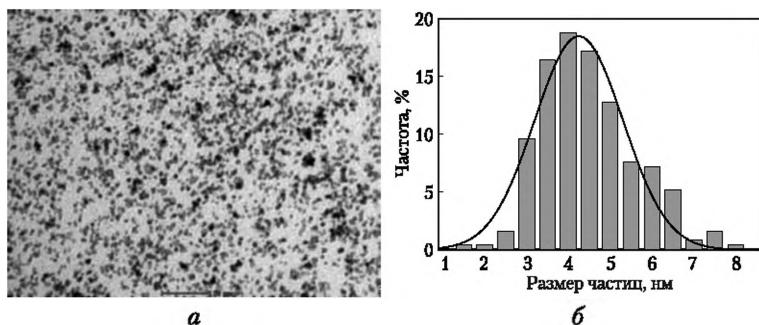


Рис. 3.12. Коллоидный раствор платины:

а — электронно-микроскопическая фотография; *б* — размерный спектр коллоидных частиц (аппроксимация нормальным распределением)

привести сорбция радиоактивных атомов (или ионов и молекул, содержащих эти атомы) на твердых микрочастицах, обычно присутствующих в воде (псевдорadioколлоиды).

Истинный коллоид — коллоидный раствор, в котором частицы микрокомпонента образуют в растворе собственную фазу, что возможно, если произведение концентрации ионов превышает величину произведения растворимости этого соединения.

Псевдоколлоид — коллоидный раствор, в котором имеет место адсорбция ионов или недиссоциированных молекул радиоактивных веществ на коллоидных частицах, образованных другими (примесными) веществами; может образовываться и в том случае, когда концентрация ионов не обеспечивает достижения величины растворимости в растворе.

Условия образования истинных радиоколлоидов и псевдорadioколлоидов различны; обычно в растворе содержится смесь радиоколлоидов обоих типов. В результате образования радиоколлоида поведение радиоактивных атомов сильно меняется: они перестают участвовать в химических реакциях или участвуют с очень малыми скоростями. Возникновение коллоидных частиц в ультраразбавленных растворах зависит от физико-химических свойств элемента, а не от его радиоактивности. В аналогичных условиях как радиоактивные, так и стабильные атомы данного элемента образуют сходные коллоиды.

Необходимым условием образования истинных радиоколлоидов является достижение произведения растворимости соединения, образующего дисперсную фазу. Образование труднорастворимого соединения радионуклида (в результате гидролиза или взаимодействия с каким-либо компонентом раствора) благоприятствует переходу его в коллоидное состояние. Присутствие в растворе веществ, образующих с радиоактивным элементом растворимые комплексы, наоборот, предотвращает коллоидообразование.

Возможность образования истинных радиоколлоидов определяется знаком их заряда, причем в растворе не может быть двух разнозаряженных коллоидных частиц. В частности, в водных растворах, где в контакте со стеклом всегда присутствуют коллоидные агрегаты кремниевой кислоты, заряженные отрицательно, не могут находиться коллоидные агрегаты гидроксидов многовалентных элементов, которые имеют положительный заряд вплоть до pH 7—8. Если истинные радиоколлоиды характеризуются размером мицелл порядка 1—3 нм, то размеры мицелл псевдорadioколлоидов со-

ставляют десятки — сотни нанометров и определяются степенью дисперсности частиц загрязнений.

Химическая форма радиоактивного нуклида, в виде которой он адсорбируется на коллоидных загрязнениях, зависит от состава раствора. Такими формами в водном растворе могут быть как гидратированные ионы $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$, так и сложные продукты гидролиза, например $[\text{Me}(\text{OH})_n](z - n)^+$. Так, ^{115}Cd при концентрации в растворе $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л в области pH 6—9 образует псевдорadioколлоид в результате адсорбции акваиона $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, а при pH > 9 — моноядерные гидроксокомплексы. Устойчивость псевдорadioколлоидов определяется, с одной стороны, адсорбируемой формой и химической природой радиоактивного нуклида, с другой стороны, зарядом и адсорбционной емкостью частиц загрязнений.

На образование псевдоколлоидов оказывает влияние наличие в растворе посторонних взвешенных частиц, а также различного рода электролитов, которые определяют не только природу ионов и частиц радиоактивных элементов, находящихся в растворе, но также размеры и заряд посторонних частиц и строение двойного слоя.

Существует несколько приемов, позволяющих установить природу коллоидного состояния (псевдо- или истинно коллоидное) радиоактивных нуклидов, например, путем изучения влияния концентрации радиоактивного нуклида на степень его коллоидообразования. Доля радиоактивного элемента, находящегося в состоянии истинного радиоколлоида, с увеличением его концентрации в растворе возрастает. Для псевдорadioколлоидов эта зависимость характеризуется наличием максимума, обусловленного насыщением адсорбционных центров. Другой прием заключается в изучении влияния очистки растворителя на степень коллоидообразования. Если радиоактивный нуклид образует истинные коллоиды, то коллоидное состояние после тщательной очистки растворителя от загрязнений не устраняется. В случае псевдоколлоидного состояния радионуклида тщательная очистка растворителя приводит к исчезновению коллоидного состояния.

Процессы радиоколлоидообразования зависят от химической природы элемента. Так, для щелочных металлов, находящихся в растворе в микроконцентрации, наиболее характерно ионное состояние $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$. В присутствии значительных количеств загрязнений возможно образование ими псевдоколлоидов, причем это состояние обратимо и легко может быть переведено в ионное добавлением электроли-

тов. Псевдоколлоидное состояние микроколичеств щелочно-земельных элементов проявляется в водных растворах при $\text{pH} > 9$ и в тем большей степени, чем ярче выражена сорбционная способность данного элемента по отношению к адсорбенту. Радиоактивные элементы (нуклиды) III–VI групп периодической системы проявляют значительную склонность к гидролизу и поэтому могут находиться в водных растворах как в виде ионов, так и в виде коллоидных систем различной природы и различной степени дисперсности. Гидролиз элементов идет с малой скоростью, поэтому возможно одновременное нахождение изучаемого элемента в нескольких формах, отсутствие равновесия между этими формами, изменение во времени доли, заряда и степени дисперсности коллоидных форм.

Важным фактором, влияющим на процесс радиоколлоидообразования, является состав жидкой фазы. Изменение состава жидкой фазы приводит к изменению химической формы радионуклида, а также к изменению степени дисперсности и знака заряда коллоидных частиц. Наиболее важными характеристиками состава жидкой фазы являются природа растворителя, pH раствора, природа и концентрация присутствующих в растворе посторонних электролитов и частиц загрязнений. При рассмотрении влияния электролитов необходимо иметь в виду комплексообразующее действие анионов и конкурирующее действие катионов, а также их влияние на строение двойного слоя взвешенных частиц.

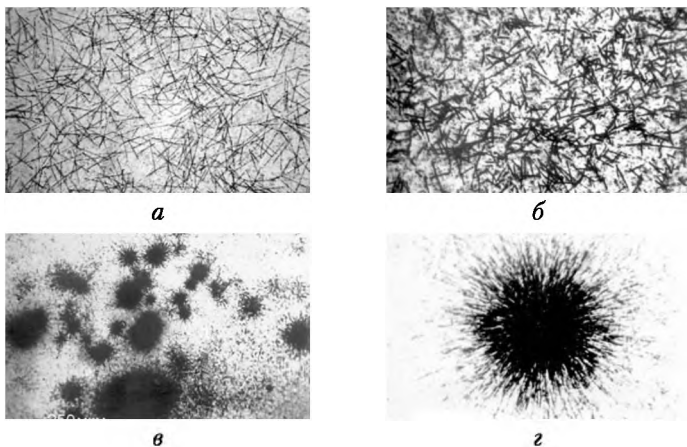


Рис. 3.13. Радий:

а — в истинном водном растворе; *б* — в псевдоколлоидном состоянии;
в, г — трековая автордиограмма

На процессы радиоколлоидообразования влияют время хранения (возраст раствора) и связанные с этим изменения во времени заряда коллоидных частиц и степени их дисперсности, а также возрастание во времени количества взвешенных загрязнений, например, за счет выщелачивания кремнекислоты из стекла.

Под действием радиоактивного излучения иногда наблюдаются коагуляция положительно заряженных коллоидов и стабилизация отрицательно заряженных.

Способность образовывать коллоидные растворы у радиоактивных веществ выше, чем у нерадиоактивных. Это происходит за счет появления под действием излучения в отдельных областях раствора избыточных зарядов, препятствующих их агрегации и коагуляции.

Коллоидообразование зависит от химической природы элемента. Легче других в коллоидное состояние переходят элементы, относящиеся к переходным элементам (цирконий, ниобий, гафний). Для щелочных металлов наиболее характерно ионное состояние. В присутствии значительных количеств загрязнений возможно образование ими псевдоколлоидов, причем это состояние обратимо и легко может быть переведено в ионы путем добавления электролита. Для щелочноземельных элементов псевдоколлоидное состояние проявляется в водных растворах при $\text{pH} > 9$, и тем в большей степени, чем ярче выражена сорбционная способность данного элемента по отношению к загрязнению. Другим фактором, влияющим на процесс коллоидообразования, является состав жидкой фазы (рис. 3.14). Важными характеристиками

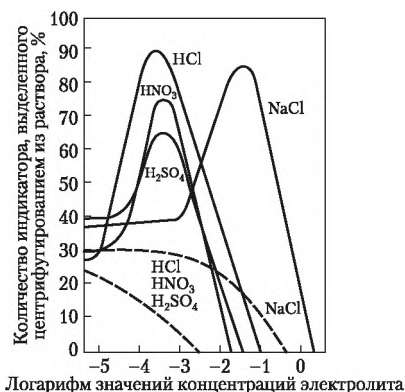


Рис. 3.14. Влияние электролитов на образование радиоколлоидов: $\text{ThC}^{(212)\text{Bi}}$, ..., $\text{ThB}^{(212)\text{Pb}}$

состава жидкой фазы являются: природа растворителя, pH раствора, природа и концентрация присутствующих в растворе посторонних электролитов или частиц загрязнения. На процесс коллоидообразования влияет возраст раствора.

Перевести радиоактивное вещество из коллоидного в ионное или молекулярное состояние можно путем очистки растворителя, увеличением кислотности (понижением pH), добавлением комплексообразующих агентов, удерживающих носители или обеспечением условий хранения, препятствующих образованию радиоколлоидов.

Существует много методов обнаружения и изучения радиоколлоидов: метод диализа основан на неспособности радиоколлоидных агрегатов проникать сквозь полупроницаемые (т.е. проницаемые лишь для ионов) мембраны; метод ультрафильтрации (фильтрация через пористые мембраны, способные задерживать частицы высокой степени дисперсности, рис. 3.15); диффузионный метод (величина коэффициента диффузии дает информацию о размерах частиц вещества в растворе); метод центрифугирования (осаждение радионуклида, находящегося в растворе в ничтожно малых концентрациях, указывает на его псевдоколлоидное состояние); метод авторадииографии (неоднородные потемнения на фотопластинке, находившейся в контакте с радиоактивным раствором, интерпретируются как доказательство образования радиоколлоидных агрегатов, см. рис. 3.13); метод ионообменной хроматографии (поглощение коллоидных частиц на ионообменных смолах не подчиняется закону действия масс); электрохимический метод (резкое уменьшение выделения радиоактивного элемента на отрицательно заряженном электроде свидетельствует о пребывании радионуклида в форме псевдоколлоида), а также электрофорез, метод сорбции-десорбции, экстракции и др.

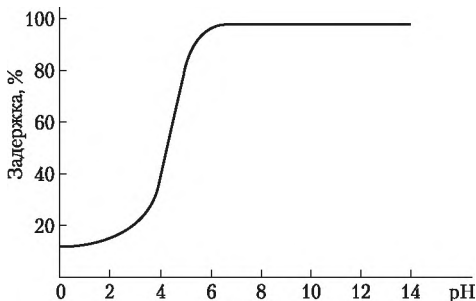


Рис. 3.15. Влияние pH на задержание ^{140}La бумажными фильтрами

Значение коллоидообразования для радиохимии связано с тем, что радионуклиды, существующие в форме коллоидных агрегатов, обнаруживают аномальное поведение при таких важных процессах, как сокристаллизация, адсорбция, электрохимическое осаждение, изотопный обмен и т.п.

Как известно, метод меченых атомов основан на предположении полной идентичности физико-химических свойств изотопов одного элемента. Однако из-за сильных различий в поведении ионных и коллоидных растворов элементы ведут себя различно при добавлении раствора микроколичеств радиоактивного изотопа, находящегося в форме коллоида, к макроколичеству стабильного изотопа того же элемента, находящегося в форме идеального раствора. В результате, например при электролизе образовавшегося раствора, стабильный и радиоактивный изотопы будут с различной скоростью двигаться к электроду. В операциях по фильтрации и проникновению через мембраны возможно полное отделение радиоактивного изотопа от стабильного, что в методе радиоактивных индикаторов совершенно невозможно. Для достижения полной идентичности поведения стабильного и радиоактивного изотопов этого элемента требуется проведение целой серии жестких химических операций по разрушению коллоида (многократная обработка смеси комплексообразующими веществами с последующим разрушением комплекса или кипячение ее с концентрированными минеральными кислотами в течение нескольких часов).

В сильноокислой среде радиоактивные изотопы обычно образуют истинные растворы. При понижении кислотности раствора для каждого химического элемента при определении рН начинается образование коллоидных частиц. Исключения составляют изотопы щелочных и щелочноземельных элементов, которые образуют только истинные растворы, для многих элементов 3-й группы образование коллоидов начинается при рН 7, для элементов 4-й и 6-й групп — при рН 4–5 и для элементов 5-й группы — при рН 1–2.

Переход в коллоидное состояние может быть связан с образованием малорастворимого гидроксида. Между двумя крайними состояниями радионуклидов в растворах (в виде простых ионов и в виде коллоидного гидроксида) при увеличении рН раствора многовалентные элементы образуют гидролизированные ионы.

На образование истинных коллоидов существенное влияние оказывают растворенные вещества. Присутствие в рас-

творе ионов, образующих с радиоактивными изотопами малорастворимые соединения, — основное условие образования истинных коллоидных растворов. Вследствие малой растворимости гидроксидов и основных солей ряда химических элементов присутствие в растворе гидроксильных ионов вызывает образование радиоколлоидов. Вещества, способные образовывать с радиоактивными элементами комплексные соединения, препятствуют образованию радиоколлоидов, а при добавлении к коллоидному раствору разрушают его. Это происходит из-за убыли концентрации свободных ионов в растворе и нарушения равновесия коллоидная частица—ионы в растворе, которое приводит к десорбции ионов с коллоидной частицей. Присутствие посторонних ионов может вызвать перезарядку коллоидных частиц и изменить долю радиоактивного изотопа в форме радиоколлоида. Коллоидообразование зависит от типа растворителя, например, изотопы висмута и свинца образуют коллоиды в воде и этиловом спирте, но не дают коллоидных растворов в диоксане и ацетоне.

Образование коллоидов — процесс, идущий во времени. В растворе с течением времени происходит увеличение размера коллоидных частиц, уменьшение степени дисперсности коллоида, а также уменьшение гидрофильности коллоида, степени его гидратации. Если на свежевыпавшем осадке был адсорбирован радионуклид, то уменьшение адсорбирующей поверхности, наступающее при старении коллоида, может привести к постепенной отдаче обратно в раствор части первоначально адсорбированного радионуклида. Старение коллоида может закончиться его полной коагуляцией.

3.3.2. Состояние радионуклидов в твердой фазе

При рассмотрении вопроса о состоянии радиоактивных изотопов в твердой фазе следует различать материнские и дочерние изотопы, так как первые существовали в момент образования кристалла, вторые образовались в результате радиоактивного распада уже в готовом кристалле. В результате распада в кристалле могут образоваться:

- газообразные вещества;
- твердые вещества;
- дочерние изотопы материнских веществ (в урановых минералах это ^{238}U и ^{234}U , в ториевых ^{232}Th — ^{228}Th);
- стабильные изотопы ($^{206}, ^{207}, ^{208}\text{Pb}$, Ar, He).

Кроме распада радиоактивные изотопы могут образовываться (в твердой фазе) в результате ядерных реакций при

облучении твердых мишеней. При этом могут образовываться изотопы облучаемого элемента (n , γ -реакции) или изотопы других элементов. О состоянии радиоактивных изотопов в твердом теле можно судить по следующим процессам:

- а) эманлирующая способность кристаллов;
- б) выщелачиваемость радиоактивных изотопов из кристаллов;
- в) сублимация радиоактивных изотопов.

При изучении состояния радиоактивных изотопов в твердой фазе основное внимание уделяют определению химической природы их соединений и положению атомов в кристаллической решетке. Состояние радиоактивных изотопов в твердом теле тесно связано с проблемой горячих атомов. Особый интерес представляют форма нахождения и положение в кристаллической решетке атомов изотопов, являющихся дочерними продуктами распада материнских веществ, атомы которых расположены в узлах решетки.

Состояние радиоактивных изотопов в твердых веществах изучают, выщелачивая их из твердого вещества и исследуя распределение радиоактивных изотопов между различными химическими формами после растворения твердого вещества методом носителей, с помощью хроматографии, электрофореза, методом авторадииографии (рис. 3.16) и с помощью γ -резонансной спектроскопии (эффект Мессбауэра).

К таким методам относятся:

- 1) изучение эманлирующей способности кристаллов;
- 2) изучение выщелачиваемости радиоактивных изотопов;
- 3) изучение их возгоняемости из минералов при повышении температуры.

Методом авторадииографии получены доказательства существования коллоидных агрегатов радиоактивных изото-

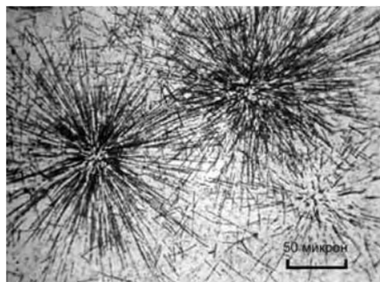


Рис. 3.16. Скопления радия в полиэтилене
(трековая авторадииограмма)

пов в твердой фазе. Например, установлено, что включения сульфата радия образуются даже при больших разбавлениях вблизи точки насыщения нерастворимой соли. Скопления радионуклидов могут образовываться в результате неравномерной адсорбции на различных участках кристаллической решетки.

Состояние радиоактивных изотопов в твердых телах изучают, выщелачивая их из твердого вещества и исследуя распределение радиоактивных изотопов между разными химическими формами после растворения твердого вещества, методом носителей, с помощью хроматографии, электрофореза и по эффекту Мессбауэра.

О состоянии радиоактивных изотопов в твердых телах можно судить по их способности переходить в раствор при воздействии на твердое тело различных селективно действующих растворителей (не растворяющих основное вещество). Материнские изотопы, входящие в состав кристаллической решетки, переходят в раствор лишь в случае растворения самого кристалла, т.е. при нарушении его решетки. Дочерние изотопы, находящиеся в капиллярах и дефектах решетки, могут переходить в раствор, не нарушая целостности решетки. В капилляры и дефекты решетки продукты распада попадают в результате вылета ядер отдачи и вследствие их диффузии. Поскольку процесс диффузии очень медленный, то диффузия оказывает влияние только на выщелачивание долгоживущих изотопов. При выщелачивании радиоактивных изотопов из минералов, а также при их раздельной возгонке может происходить изменение их соотношения, изотопный состав в отдельных частях решетки может быть различным.

Сущность метода выщелачивания заключается в изучении связи между состоянием радиоактивных изотопов в твердом теле и их способностью переходить в раствор. Исходя из общих кристаллохимических представлений, можно предположить, что радиоактивные изотопы, входящие в состав кристаллической решетки, переходят в раствор лишь в случае растворения твердого тела, в то время как атомы радиоактивных изотопов, находящиеся в нарушениях кристаллической решетки, могут переходить в раствор, помимо растворения кристалла, путем диффузии по нарушениям кристаллической решетки. Экспериментальное изучение взаимодействия раствора и твердых тел на примере минералов показало, что в последних имеет место преимущественное выщелачивание продуктов распада по сравнению с материнскими радиоак-

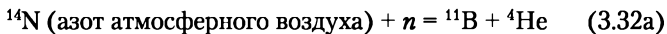
тивными изотопами. Это явление можно объяснить тем, что атомы материнских радиоактивных изотопов входят в состав кристаллической решетки, в то время как образующиеся из них дочерние атомы попадают в результате радиоактивной отдачи в микроскопические капилляры и нарушения решетки.

Радиоактивные изотопы, образующиеся в твердом веществе при ядерных реакциях, находятся в другом химическом состоянии и занимают иное расположение в решетке твердого тела, чем атомы, из которых они образуются.

Использование γ -резонансной спектроскопии позволяет определить состояние некоторых радиоактивных изотопов, образовавшихся в твердом веществе в результате ядерной реакции, непосредственно в твердом состоянии. Эффект Мессбауэра позволяет определить вид соединения химического элемента источника, его степень окисления, заряд и положение в решетке твердого вещества после ядерного превращения.

3.3.3. Состояние радиоактивных изотопов в газовой фазе

В атмосферном воздухе радиоактивные изотопы могут присутствовать по ряду причин. Под действием космического излучения в атмосфере непрерывно образуются радиоактивные изотопы. Источниками радионуклидов являются следующие реакции:



Значительное количество радиоактивных изотопов появляется в газовой фазе в результате эманирования земной поверхности, чем и объясняется присутствие изотопов радона и продуктов их распада в атмосфере. В атмосферу могут попадать искусственные радиоактивные изотопы: благородные газы, галогены, имеющие дочерние радиоактивные изотопы, находящиеся в ином агрегатном состоянии. Кроме этого среди продуктов деления в ядерном топливе есть элементы, образующие газы (криптон, ксенон, радон). При охлаждении ядерных реакторов воздухом в результате нейтронного облучения образуется радиоактивный ^{41}Ar . Благодаря протеканию в атмосфере ядерных реакций в ней образуются вещества, содержащие ^{14}C и ^3H .

Радиоактивные изотопы в газовой фазе могут существовать в различных формах. Газообразные радиоактивные изотопы образуют атомы и молекулы, а вещества, для которых в макроколичестве характерно твердое состояние, — в виде агрегатов различной величины. Образованию агрегатов способствует наличие полярных молекул. Доказано существование агрегатов, состоящих из радиоактивных атомов, окруженных полярными молекулами, и с другой стороны — существование агрегатов, состоящих из неактивного материала, на котором сорбируется радиоактивный изотоп. Для изучения состояния радиоактивных элементов в газовой фазе используются методы центрифугирования, ультрафильтрации, седиментации, диффузии, радиографии и т.д. При изучении мелкодисперсных аэрозолей применяются электронные микроскопы. Твердые частицы радиоактивных веществ, находящиеся во взвешенном состоянии в воздухе, носят название аэрозолей. Аэрозоли делятся на неустойчивые во времени (пыли) с размерами частиц более 10 мкм и устойчивые во времени (размер частиц менее 1 мкм). Около 90% радиоактивных аэрозолей имеют диаметр менее 0,5 мкм.

На фотопластинках, находящихся в воздухе, содержащем радон, появляются звездообразные треки α -частиц, которые могут быть следами α -распада радиоактивных изотопов, входящих в один агрегат. Кроме того, радиоактивные изотопы были выделены из воздуха, содержащего радон, центрифугированием.

Аэрозоли образуются более интенсивно в среде полярных газов и паров (хлористого водорода, паров воды и т.п.).

Во многих случаях при всех перечисленных процессах образуются радиоактивные аэрозоли (рис. 3.17). Таким обра-

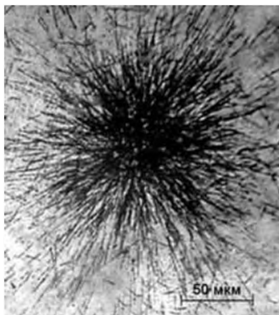


Рис. 3.17. Продукты распада ^{226}Ra , адсорбированные на аэрозольной частице

зом, в газовой фазе радиоактивные вещества могут находиться в молекулярно-дисперсном состоянии и в виде аэрозолей. Радиоактивные аэрозоли представляют собой агрегаты из атомов и молекул, содержащих радионуклид; они часто окружены полярными молекулами веществ, находящихся в газовой фазе вместе с радиоактивным изотопом. Образование аэрозолей происходит также при адсорбции молекул (атомов) радиоактивных веществ на посторонних частицах, находящихся в газах. Вследствие радиоактивного распада и явления отдачи происходит уменьшение размеров и разрушение частиц аэрозолей со временем.

Для принудительного фракционного осаждения частиц аэрозоля с целью последующего определения их количества, размеров, качественного и количественного элементного изотопного состава используют мембранные импакторы, состоящие из ядерных фильтров с постепенно уменьшающимся диаметром пор и асимметричной мембраны диффузионного типа, пропускающей только газы, находящиеся в молекулярно-дисперсном состоянии.

3.4. Радиационная химия в радиохимии

Во всякой системе, содержащей радионуклиды, испускаются излучения большой энергии, которые вызывают различные химические реакции, влияя на результаты радиохимических экспериментов. Например, если ацетилен находится в поле действия α -излучения, в нем образуются купрен (твёрдый полимер) и бензол.

Химия высоких энергий — раздел физической химии, описывающий химические и физико-химические процессы, происходящие в веществе при воздействии нетепловыми энергетическими агентами — ионизирующим излучением, светом, плазмой, ультразвуком и др.

Радиационная химия — область химии, в которой изучаются химические процессы в веществе, возбуждаемые действием ионизирующих излучений.

К фундаментальным проблемам радиационной химии относятся идентификация короткоживущих промежуточных частиц, изучение механизмов их возникновения, разработка методов генерирования сольватированных электронов, ион-радикалов, ионов металлов с необычными степенями окисления, создание теоретических моделей химии высоких энергий и др.

Ядерное излучение, проникая в вещество, им поглощается. При этом энергия излучения передается веществу, вызывая в нем ряд сложных явлений, сопровождающихся возникновением свободных электрических зарядов, вспышками света, повышением температуры облучаемого вещества, разрушением исходных молекул и возникновением новых. Для тех видов излучений, которые представляют интерес для радиационной химии при энергии от долей до нескольких МэВ, преобладают столкновения с электронной оболочкой, а не с ядром. Именно столкновения с электронной оболочкой атомов и молекул приводят к радиационно-химическим превращениям.

В каждом столкновении с атомом заряженная частица передает одному из его электронов часть своей энергии — от долей до нескольких сотен эВ. Электроны, получившие энергию, превышающую энергию своей связи с ядром, вылетают из атома. Их энергия в случае воды и многих органических соединений близка к сотням эВ. Они называются вторичными электронами. Путь вторичных электронов в веществе очень короток. Вторичные электроны полностью теряют свою энергию после нескольких соударений с электронами соседних атомов. При этом возникает новое поколение электронов, еще более медленных. В месте образования одного вторичного электрона возникает «рой» медленных электронов, а также положительных ионов и возбужденных молекул. Путь заряженной ядерной частицы в веществе отмечается цепочкой горячих точек. Расстояние между ними зависит от скорости движения частицы. У β -частиц с энергией 1 МэВ в воде это расстояние $1 \cdot 10^{-5}$ см, а у α -частиц отдельных горячих точек различить невозможно — все они сливаются в сплошную «колонку» длиной около $1 \cdot 10^{-3}$ см. γ -кванты сталкиваются с электронными оболочками гораздо реже, чем заряженные частицы, но в каждом столкновении они передают одному из электронов или всю свою энергию, или значительную ее часть. В результате появляются электроны с большим запасом энергии.

Последовательность процессов в веществе, развивающихся после поглощения энергии излучений, делят на физическую, физико-химическую и химическую стадии. Физическая стадия происходит за время $1 \cdot 10^{-16}$ — $1 \cdot 10^{-15}$ с и включает процессы поглощения, перераспределения и деградации поглощенной энергии. В результате ионизации и возбуждения молекул образуются ионы M^+ , возбужденные ионы M^{+*} , электроны,

возбужденные состояния молекул M^* , сверхвозбужденные состояния молекул M^{**} с энергией, превышающей первый потенциал ионизации молекул, а также плазмоны, представляющие собой коллективное сверхвозбужденное состояние ансамбля молекул. Молекулярная система находится в энергетически неравновесном состоянии с неомогенным распределением активных частиц. Выход первичных заряженных и возбужденных частиц составляет 7—10 частиц/100 эВ. На физико-химической стадии за время $1 \cdot 10^{-13}$ — $1 \cdot 10^{-10}$ с протекают реакции заряженных и возбужденных частиц, а также процессы передачи энергии, в результате чего молекулярная система переходит в состояние теплового равновесия. На химической стадии в коротких треках протекают реакции образовавшихся ионов, электронов, свободных радикалов друг с другом и с молекулами среды. В жидкой фазе за время $1 \cdot 10^{-7}$ с происходит выравнивание концентраций продуктов радиолиза по объему.

При поглощении ионизирующих излучений в молекулярной системе в результате ионизации и возбуждения образуются ионы, электроны, свободные радикалы и другие частицы, которые характеризуются высокой реакционной способностью, малым временем жизни и большими значениями констант скоростей реакций.

Образующиеся при ионизации электроны расходуют свою энергию в процессах ионизации, возбуждения и становятся термализованными. В конденсированной фазе из-за большой частоты столкновений с молекулами электрон не всегда успевает выйти из сферы действия кулоновского поля иона M^+ и может образовать связанную пару. Пары ионов, ставших независимыми друг от друга, называются свободными. В жидкостях мало реакционноспособных электронов, например в воде или в углеводородах; электроны после замедления захватываются матрицей. При этом образуются сольватированные (в водных растворах гидратированные) электроны, которые быстро взаимодействуют со многими молекулами.

При радиолизе в качестве промежуточных продуктов возникают свободные радикалы, несущие неспаренный электрон (R). Свободные радикалы, имеющие отрицательный заряд, называются анион-радикалами (R^-), а имеющие положительный заряд — катион-радикалами (R^+). Предшественниками свободных радикалов являются системы, содержащие возбужденные молекулы, ионы и электроны. Основными реакциями при радиолизе являются: распад возбужденной мо-

лекулы на свободные радикалы $M \rightarrow M^* \rightarrow R_1 + R_2$, диссоциативное присоединение электрона к нейтральной молекуле $RX + e^- \rightarrow RX^-$, ионно-молекулярные реакции с участием положительного иона и нейтральной молекулы $RH^+ + R_1H \rightarrow RH_2^+ + R_1$, диссоциация положительного иона с образованием свободного радикала и иона. В конденсированной фазе образованию радикалов могут препятствовать окружающие молекулы среды, которые мешают уходу радикалов из места их возникновения. Эффект клетки играет существенную роль в твердой фазе. Для выхода радикала из клетки необходимо, чтобы вблизи пары радикалов находился микроскопический свободный объем.

Количество радиационно-химических превращений в любой системе находится в прямой зависимости от величины энергии ионизирующего излучения, поглощенного системой.

Радиолиз — *химические процессы деструктивного характера, протекающие при поглощении веществом энергии ионизирующего излучения.*

Продуктами радиолиза называются вещества, образующиеся в результате протекания радиационно-химических реакций. В более широком смысле под радиолизом понимают любое химическое превращение вещества, связанное с воздействием излучения.

Количественной характеристикой радиолиза является радиационно-химический выход (G), который равен числу молекул, атомов, активных частиц, образующихся или расходующихся при поглощении энергии ионизирующего излучения в количестве 100 эВ.

Радиационно-химический выход — *количественная мера изменения физико-химических свойств вещества в результате поглощения ионизирующих излучений.*

Обозначается буквой G и измеряется количеством возникших или разрушившихся частиц вещества (радикалов, ионов, атомов, молекул) или величиной изменения параметров его структуры (например, количеством сшивок или разрывов связей в полимерах и др.) при поглощении этим веществом 100 эВ энергии ионизирующего излучения.

Для обозначения радиационно-химического выхода принято вслед за его символом в круглых скобках записывать химическую формулу соединения, к которому относится приводимая величина радиационного выхода. Например, $G(Fe^{3+}) = 15,6$ означает, что при поглощении 100 эВ в системе образовалось 15,6 ионов Fe^{3+} ; если продукт расходует, то

перед формулой ставится знак «минус», например, $G(-\text{NO}_3)$. Величину радиационного выхода рассчитывают из соотношения:

$$G = 100 \frac{\Delta C}{D}, \quad (3.33)$$

где ΔC — абсолютное изменение концентрации, т.е. абсолютное количество частиц, отнесенных к единице объема или массы; D — поглощенная доза в эВ, отнесенная к той же самой единице объема или массы.

Радиационно-химический выход зависит от величины линейной передачи энергии и мощности дозы. Он является мерой использования энергии ионизирующего излучения.

Линейная передача энергии (ЛПЭ) — количество энергии ионизирующего излучения, передаваемое молекулам среды на единицу длины пути частиц излучения.

Понятие ЛПЭ используется в радиационной химии и радиобиологии. В физике обычно употребляется равнозначное понятие «тормозная способность».

Величина ЛПЭ оказывает существенное влияние на радиационно-химические процессы и на выходы продуктов в этом процессе. Это обусловлено тем, что с изменением ЛПЭ изменяется строение трека, а следовательно, и относительная роль процессов диффузии и рекомбинации, протекающих внутри трека. С ростом энергии налетающих электронов ЛПЭ сначала уменьшается, достигает минимального значения 0,02 эВ/А при энергиях от 1 до 2 МэВ и далее начинает медленно возрастать.

Процессы, происходящие при облучении простых неорганических соединений, разнообразны, но все их можно свести к превращениям ионов, возбужденных молекул и радикалов. Например, при действии ионизирующего излучения на кислород в небольших количествах образуется более реакционноспособный озон O_3 . Взаимодействуя с возбужденными молекулами и атомами кислорода, он вновь превращается в кислород. Выход озона в жидком кислороде ($G = 13,6$) много выше выхода озона в газообразном кислороде ($G = 1,5$).

Основной продукт разложения воды — гремучий газ (смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода), который является взрывчатым веществом. Эта особенность радиолиза воды создала большие трудности при ее использовании в атомном реакторе.

При большинстве радиационно-химических реакций, при которых реагирующие вещества находятся в разбавленных водных растворах, количество реагирующего вещества не зависит от концентрации растворенного вещества. Энергия излучения поглощается водой с образованием атомов, радикалов и ионов, которые затем реагируют с растворенным веществом.

Остановимся несколько подробнее на радиолизе воды. В результате действия излучения на воду образуются химически активные частицы — возбужденные молекулы и ионы, радикалы и ион-радикалы, реакциями которых друг с другом и с другими растворенными веществами определяются изменения, происходящие с водой при облучении, — выделение радиолитических газов (H_2 и O_2), образование H_2O_2 , окислительно-восстановительные процессы с участием растворенных веществ и т.д.

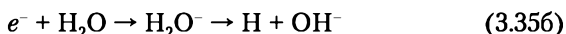
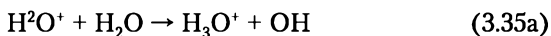
Суммарный процесс радиолиза воды можно разделять по времени на три стадии: физическую, физико-химическую и химическую.

На физической стадии, длящейся $1 \cdot 10^{-16} - 1 \cdot 10^{-15}$ с, происходит взаимодействие падающей частицы или высокоэнергетического кванта с электронными оболочками молекул воды. Последние обладают энергией, достаточной для ионизации еще нескольких молекул воды. Здесь происходит образование «блотов», коротких треков и «шпор» — локальных мест повышенной ионизации. Вторичные электроны, не производящие ионизации, имеют достаточно энергии для возбуждения молекул воды. На физической стадии радиолиза образуются возбужденные H_2O^* и сверхвозбужденные H_2O^{**} молекулы воды.

На физико-химической стадии за время колебания молекул воды (около 10^{-14} с) происходят реакции:



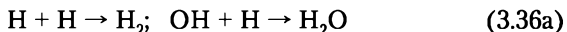
Появляющийся ион H_2O^+ и свободный электрон очень быстро реагируют с молекулами воды, образуя, в частности, ион гидроксония H_3O^+ :



К концу физико-химической стадии (время порядка 10^{-11} с) облученная вода находится в состоянии теплового равновесия. В ней существуют гидратированные электроны, радикалы Н, ОН и О, ионы гидроксония и молекулярный водород. Эти частицы распределены в пространстве неравномерно — они концентрируются в микрообластях.

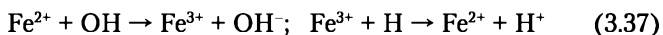
На химической стадии реакции протекают в «блобах», «шпорах» и коротких треках химические реакции образовавшихся на предыдущей стадии продуктов друг с другом, что приводит к образованию атомов и молекул водорода, пероксида водорода и ионов гидроксила. Одновременно имеет место диффузия этих частиц, приводящая к выравниванию концентраций продуктов радиолитического распада по объему. Время установления такого распределения составляет ориентировочно $1 \cdot 10^{-7}$ с. После этого в воде существуют гидратированные электроны, атомы водорода и кислорода, радикалы ОН, молекулярный водород, пероксид водорода, ионы гидроксония и гидроксила. Радиационно-химические выходы этих частиц составляют в нейтральной воде для γ -излучения (част./100 эВ): $G(e_{\text{гидр}}) = 2,8\text{--}2,9$, $G(\text{H}) = 0,6$, $G(\text{OH}) = 2,8\text{--}2,9$, $G(\text{O}) = 0,0067$, $G(\text{H}_2) = 0,45$, $G(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,75$, $G(\text{H}_3\text{O}^+) = 3,3\text{--}3,4$, $G(\text{OH}^-) = 0,5\text{--}0,6$.

Путем превращения первоначально неустойчивых ионов образуются радикалы Н и ОН и новые, устойчивые в воде ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- . Атомарный водород и радикал гидроксил неустойчивы, время их жизни не превышает миллисекунд. За это время движущиеся в воде радикалы Н и ОН успевают вступить в дальнейшие взаимодействия:



В результате этих реакций вновь образуется вода, и появляются новые, уже устойчивые соединения — молекулярный водород и перекись водорода. Они называются молекулярными продуктами радиолитического распада воды в отличие от неустойчивых радикальных продуктов Н и ОН. Происходящие при радиолитическом распада воды процессы можно представить в виде цепочки последовательных превращений: вода \rightarrow ионы (H_2O^+ , e) \rightarrow радикалы (Н и ОН) \rightarrow молекулярные продукты (H_2 , H_2O_2). Радикалы, порождая молекулярные продукты, их же и разрушают. Происходит круговорот: вода \rightarrow продукты радиолитического распада \rightarrow вода.

Если облучать не чистую воду, а раствор какого-либо соединения, то радикалы Н и ОН вместо того, чтобы разрушать молекулярные продукты радиолиза воды, будут реагировать с молекулами растворенного соединения, вызывая различные его превращения — окисление, восстановление, деструкцию, полимеризацию и т.д. Атомарный водород Н является сильным восстановителем, а ОН представляет собой сильный окислитель, поэтому могут протекать как окислительные, так и восстановительные реакции и устанавливается равновесное состояние:



Таким образом, превращение соединений в разбавленных растворах вызывается продуктами радиолиза воды. Этот процесс называют косвенным воздействием излучения. В концентрированных растворах превращение растворенного соединения может происходить также и в результате «прямого» действия излучения, когда оно взаимодействует непосредственно с молекулами растворенного вещества, вызывая их ионизацию, которая, в свою очередь, приводит к появлению соответствующих радикальных и молекулярных продуктов. В очень разбавленных растворах преобладает косвенное воздействие, а в концентрированных — оба эффекта.

В разбавленных растворах радиационно-химические выходы растворенных веществ малы. Для большинства соединений, превращения которых идут не по цепному механизму, выходы составляют 4—5 ионов или молекул на 100 эВ. В более концентрированных растворах они несколько повышаются, достигая 12 ионов или молекул на 100 эВ. В случае воды и водных растворов коэффициент полезного использования энергии излучения очень мал — не более 10%.

Продукты, образующиеся при радиолизе какого-либо углеводорода, можно разбить на три основные группы:

1) продукты разложения (деструкции) молекулы углеводорода с разрывом связи углерод-углерод или отрывом атома водорода;

2) продукты внутреннего превращения с сохранением числа углеродных атомов, но претерпевающих изменения в структуре и (или) химических связях;

3) продукты с укрупнением молекул.

Поскольку меченые соединения, т.е. соединения, содержащие в молекуле один или несколько радиоактивных атомов, находят широкое применение, важна проблема их ради-

ационной устойчивости по отношению к собственному излучению. Если, например, метиловый спирт, меченный ^{14}C , обладает активностью 10 мКи/мл, то в сутки в нем разлагается $3 \cdot 10^{17}$ молекул в каждом миллилитре спирта. За год хранения меченого спирта в нем накопится 1% примесей, среди которых будут такие соединения, как CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , этиленгликоль, этилен, этан и др. В случае органического соединения, содержащего радиоактивный фосфор или иод, разложение будет во много раз больше. Так, в ТБФ, содержащем 10 мКюри ^{32}P , за неделю разложится 0,4% всех молекул. После длительного хранения использовать радиоактивные препараты без предварительной очистки нельзя.

Наиболее радиационно стойким классом органических соединений являются углеводороды. Их радиационная стойкость уменьшается в следующем ряду:

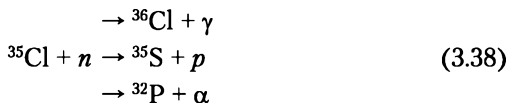
- бензол > производные бензола > насыщенные углеводороды >
- > ненасыщенные углеводороды с одной двойной связью >
- > ненасыщенные углеводороды с тройной связью.

Органические соединения с функциональными группами менее стойки к действию излучения, чем соответствующие углеводороды.

3.5. Химические явления, связанные с ядерными превращениями

Радиоактивные изотопы образуются при таких ядерных превращениях, как ядерные реакции, радиоактивный распад и деление ядер. Ядерные процессы сопровождаются испусканием γ -квантов, частиц (нейтронов, протонов, α -частиц, электронов, продуктов деления), а также атомов отдачи. Ядерные превращения сопровождаются рядом сложных химических процессов.

Примером может служить результат облучения молекулы CH_3Cl тепловыми нейтронами:



Очевидно, что продукты ядерных реакций оказываются в совершенно других химических состояниях, чем это имело место в исходной молекуле CH_3Cl .

Изучение химического поведения атомов, образующихся в результате ядерной реакции или радиоактивного распада, возможно при соблюдении следующих двух условий:

- 1) эти атомы должны быть радиоактивными;
- 2) между различными химическими формами, в которых могут существовать эти атомы, не должен происходить обмен.

Раздел радиохимии, связанный с изучением химических превращений, сопровождающих ядерные процессы, называется «химией горячих атомов», применимой в случае ядерных реакций, приводящих к образованию нового изотопа того же элемента (процессы (n, γ) , (γ, n) , (d, p) и т.п.), поскольку его можно отделить от материнского вещества простым методом. В других случаях химические процессы дают возможность получить меченые молекулы, смеси активных и неактивных молекул, находящихся в одинаковом химическом и физическом состояниях.

3.5.1. Эффект отдачи

Радиоактивные изотопы образуются в ходе ядерных превращений: при радиоактивном распаде, в результате ядерных реакций и при делении ядер. В случае ядерных реакций процесс идет через образование промежуточного ядра. Распад ядра материнского изотопа с превращением его в атом дочернего изотопа, распад промежуточного ядра и деление ядра протекают с испусканием частиц (нейтронов, протонов, α -частиц, электронов, осколков деления) или квантов (γ -квантов, рентгеновского излучения). В результате испускания частицы или кванта дочернее ядро получает энергию отдачи. Высокоэнергетические атомы отдачи вызывают в окружающей среде физические и химические изменения, изучение которых и является одним из основных направлений радиохимии.

Радиоактивные превращения связаны с чрезвычайно большими энергетическими эффектами, которые на 6–8 порядков превышают энергетические эффекты химических процессов. Так, в результате захвата медленных нейтронов и последующего α -распада образуются атомы с кинетической энергией $1 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^5$ эВ, что соответствует температурам $1 \cdot 10^6$ – $1 \cdot 10^8$ К. Один акт деления ядра ^{235}U сопровождается выделением энергии порядка $2 \cdot 10^8$ эВ. В результате в веществе возникают области с высокой локальной энергией и протекают процессы, которые в классической химии не реализуются.

В результате испускания частицы или кванта ядро получает энергию отдачи, величина которой может быть рассчитана, исходя из закона равенства импульсов испускаемой частицы или фотона и атома отдачи.

При испускании ядром некоторой частицы (α -частицы, протона и т.п.) или γ -кванта ядро получает энергию отдачи, величина которой определяется законом равенством импульсов испускаемой частицы или фотона p и атома отдачи P . Импульс атома отдачи $P = Mv$, где M — масса атома отдачи; v — его скорость. Кинетическая энергия атома отдачи:

$$E_M = \frac{Mv^2}{2} = \frac{P^2}{2M} = \frac{p^2}{2M}. \quad (3.39)$$

Импульс α -частицы равен $p_\alpha = m_\alpha v_\alpha$, где m_α и v_α — масса и скорость частицы. Кинетическая энергия атома отдачи будет определяться из уравнения:

$$E_{M,\alpha} = \frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2M} = \frac{m_\alpha E_\alpha}{M}. \quad (3.40)$$

Подставляя E_α в МэВ, а M и m в атомных единицах массы, получим значение энергии отдачи в МэВ.

Пример. При радиоактивном распаде ^{222}Rn испускает α -частицу с энергией 5,482 МэВ. Образующийся при этом атом отдачи ^{218}Po будет иметь энергию отдачи $E_\alpha = 4 \cdot 5,482 / 218 = 0,1$ МэВ.

Так как энергия α -частиц при радиоактивном распаде и энергия частиц, испускаемых промежуточным ядром при ядерных реакциях, имеют значения порядка нескольких МэВ, то энергии отдачи имеют величины порядка сотен кэВ.

Кинетическая энергия атома отдачи после испускания фотона с энергией E_γ будет определяться:

$$E_{M,\gamma} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc} = \frac{5,36 \cdot 10^{-4} E_\gamma^2}{M} [\text{МэВ}]. \quad (3.41)$$

Пример. При облучении иода нейтронами происходит реакция $^{127}\text{I}(n, \gamma)^{128}\text{I}$. Энергия γ -квантов равна 7 МэВ. Энергия отдачи $E_{M_\gamma} = 536 \cdot 10^{-6} \cdot 72 / 128 = 205 \cdot 10^{-6}$ МэВ = 205 эВ.

Если распад происходит путем внутренней конверсии, то энергия отдачи обычно бывает выше (поскольку электрон конверсии имеет значительно больший импульс, чем

квант с такой же энергией) и выражается следующим уравнением:

$$E_{M,\kappa} = \frac{541E_e}{M} = \frac{526E_e^2}{M} [\text{эВ}]. \quad (3.42)$$

Моноэнергетические электроны испускаются при изомерном переходе возбужденных и метастабильных ядер путем внутренней конверсии. Энергия отдачи при испускании электрона с энергией E_e будет определяться:

$$E_{M,e} = \frac{(536E_e^2 + 541E_e) \cdot 10^{-6}}{M} [\text{МэВ}]. \quad (3.43)$$

Пример. При радиоактивном распаде ^{69m}Zn происходит испускание квантов с энергией 0,436 МэВ и электронов конверсии 0,426 МэВ.

Энергия отдачи равна:

$$E_\gamma = 536 \cdot 10^{-6} \cdot (0,436)^2 / 69 \text{ МэВ} = 1,5 \text{ эВ};$$

$$E_e = (536 \cdot 10^{-6} \cdot (0,426)^2 + 541 \cdot 10^{-6} \cdot 0,426) / 69 \text{ МэВ} = 6,5 \text{ эВ}.$$

Энергия электронов конверсии обычно составляет десятки и сотни кэВ, а энергия отдачи — от сотых долей до нескольких эВ.

При β -распаде одновременно с электроном испускается нейтрино. Поскольку спектр β -частиц — непрерывный, то и спектр атомов отдачи имеет непрерывный характер. Обычно в расчетах определяют максимальную и наиболее вероятную энергию атомов отдачи. Энергия атома отдачи при испускании электрона с энергией E_e и антинейтрино с энергией E_ν :

$$E_{M,\beta} = \frac{536 \cdot 10^{-6} (E_e^2 + 10,2E_e + E_\nu^2 + 2E_\nu \sqrt{E_e + 1,02E_e \cos \theta})}{M} [\text{МэВ}], \quad (3.44)$$

где θ — угол между направлениями вылета электрона и антинейтрино.

Энергия отдачи $E_{M,\beta}$ меняется в зависимости от угла θ так, что крайние значения отличаются знаком суммы в выражении:

$$E_{M,\beta} = 536 \cdot 10^{-6} [(E_e + 1,02E_e)^{1/2} \pm E_\nu]^2. \quad (3.45)$$

Пример. При β -распаде ^{210}Bi получается ^{210}Po , максимальная энергия β -частиц равна 1,17 МэВ.

Максимальное значение энергии отдачи равно:

$$E_{M,\beta} = 536 \cdot 10^{-6} (1,17^2 + 1,02 \cdot 1,17) / 210 \text{ МэВ} = 6,5 \text{ эВ}.$$

Максимальная энергия электронов при β -распаде имеет величины от десятых до нескольких МэВ. Энергия отдачи меняется от сотых до нескольких десятков эВ.

Если радиоактивный атом, получающийся в результате ядерного превращения, образуется в молекуле, то его энергия отдачи передается остатку молекулы и идет на ее поступательное движение и возбуждение:

$$E_M = E_b + E_k,$$

где E_M — энергия отдачи; E_b — энергия возбуждения молекулы; E_k — энергия поступательного движения молекулы.

Энергия возбуждения молекулы определяется:

$$E_b = E_M \frac{M_R}{M + M_R}, \quad (3.46)$$

где M — масса атома отдачи; M_R — масса остатка.

Если $M_R \gg M$, то $E_b = E_M$ и вся энергия отдачи может идти на разрыв химической связи. При $M_R = M$ лишь половина энергии отдачи может затрачиваться на разрыв химической связи, а если $M_R \ll M$, то E_b близко к нулю и энергия отдачи переходит в энергию поступательного движения всей молекулы. Химическая связь сохраняется. Так как энергия связи атомов в молекулах составляет величины, примерно равные 5 эВ, то после ядерных превращений возникшие атомы разрывают химические связи и с большой скоростью движутся в среде.

Если энергия, которую передает любому электрону атома ядро в момент отдачи больше потенциала ионизации атома, то последний ионизируется. Число электронов, которое теряет атом, определяется из соотношения величин потенциалов ионизации и передаваемой энергии. Если передаваемая энергия меньше потенциала ионизации, то эта энергия затрачивается на электронное возбуждение атома. Если среда содержит атомы с отрицательным сродством к электрону, атомы отдачи при движении в такой среде могут образовывать отрицательно заряженные ионы. Заряженные «горячие» атомы могут образовываться также и в результате процесса Оже после β -распада или изомерного перехода, сопровождающегося конверсией электронов.

Ограничимся здесь рассмотрением только процесса α -распада. Пробег атома отдачи в некотором материале после акта распада материнского изотопа можно рассчитать исходя из пробега α -частиц в том же материале. Пробег α -частиц в веществе оценивается по их пробегу в воздухе:

$$R_{\alpha} = 0,0003 \frac{R_{\text{воз}, \alpha}}{\rho} \sqrt{\bar{A}}, \quad (3.47)$$

где $R_{\text{воз}, \alpha}$ — средний пробег α -частиц в воздухе; $\sqrt{\bar{A}}$ — средний атомный вес вещества; ρ — плотность вещества.

Пробег атомов отдачи в веществе будет определяться:

$$\bar{R} = 95 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\rho} \left[\frac{\bar{A}}{B} \right], \quad (3.48)$$

где A — приведенный атомный вес; B — тормозная способность.

Пример. В случае $^{228}\text{Th} \rightarrow ^{224}\text{Ra}$: средняя энергия α -частиц $\bar{E} = 6,02$ МэВ, ее пробег в воздухе $R_{\text{воз}, \alpha} = 4,6$ см, $E_{\text{отд}} = 0,13$ МэВ. Пробег атома отдачи (радия) в воздухе $R_{\text{воз}, \text{отд}} = 1,04 \cdot 10^{-2}$ см, в полиэтилене ($\rho = 0,93$ г/см³, $\bar{A} = 4,66$ см) $R_{\alpha} = 0,003$ см, $R_{\text{отд}} = 6 \cdot 10^{-6}$ см, в ThO_2 ($\rho = 10,03$ г/см³), $R_{\alpha} = 0,0001$ см, приведенный атомный вес равен 27, $R_{\text{отд}} = 2,7 \cdot 10^{-6}$ см.

Эффект отдачи способен кардинальным образом изменить характер распределения дочернего нуклида, а в случае цепочки генетически связанных радионуклидов — серьезно сдвинуть радиоактивное равновесие.

В качестве примера рассмотрим «точечное» скопление материнского нуклида и проанализируем функцию распределения образующихся при его распаде дочерних элементов. Пусть в некоторой точке неограниченного пространства расположено точечное скопление радионуклида A , являющегося родоначальником некоторого радиоактивного семейства генетически связанных радионуклидов.

Начнем с цепочки радиоактивных превращений:



т.е. рассмотрим тройную отдачу. Будем полагать, что все радионуклиды претерпевают α -распад, причем энергии (и, следовательно, пробеги) всех атомов отдачи одинаковы.

Удаленность члена ряда от родоначальника семейства влияет на характер его распределения в пространстве после завершения всех процессов распада. Если материнский изотоп A сконцентрирован в одной точке (рис. 3.18, *а*), точечный источник $r_0 \rightarrow 0$, автораддиограмма его первого дочернего продукта B будет иметь вид «бесконечно тонкого» кольца (рис. 3.18, *б*). Распределение элемента C имеет вид круга (рис. 3.18, *в*). Концентрация дочернего нуклида падает при смещении от центра к периферии, однако по краям круга по-

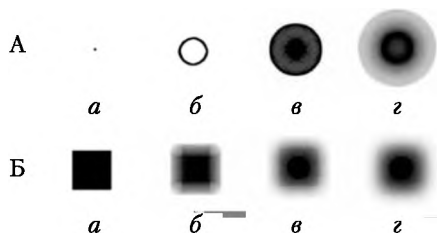


Рис. 3.18. Влияние эффекта отдачи при α -распаде на характер распределения материнского и трех дочерних нуклидов по объему образца:

А — источник — небольшая сфера (точечный источник, $r = 2$, пробеги всех атомов отдачи одинаковы: $R_1 = R_2 = R_3 = 20$); Б — источник в виде куба, сторона куба $r = 60$; $R_1 = R_2 = R_3 = 10$. Три акта отдачи. Цепочка $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$. Авторадиограммы: а — изотоп А; б — изотоп В; в — изотоп С; г — изотоп D

является хорошо видимое кольцо. Для следующего дочернего нуклида D пятно продолжает расширяться, также видно кольцо с повышенным содержанием нуклида, но оно расположено не на периферии пятна, а сравнительно недалеко от его центра.

Соответствующие «авторадиограммам» (см. рис. 3.18) кривые сканирования АРГ через центр скопления, т.е. кривые распределения концентрации нуклида по поверхности образца, приведены на рис. 3.19. Изотоп А распределен в виде узкого прямоугольного импульса, изотоп В — в виде двух прямоугольных импульсов, расположенных от центра источника на расстоянии, равном пробегу атомов отдачи. Распределение изотопа С тримодально, т.е. имеет вид большого

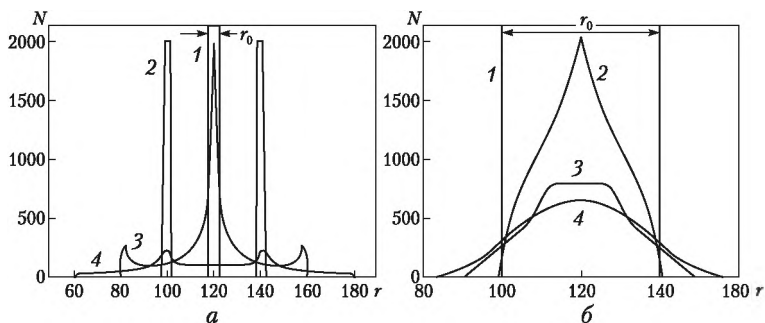


Рис. 3.19. Влияние эффекта отдачи при α -распаде на концентрационные профили материнского и дочерних нуклидов:

а — точечный источник (см. рис. 3.18, А);
б — источник в виде куба (см. рис. 3.18, Б)

симметричного пика с максимумом в центре скопления и двумя побочными пиками с крутыми внешними фронтами. Побочный пик удален от центра скопления на расстояние несколько меньшее, чем сумма двух пробегов отдачи. Распределение изотопа D бимодально: имеются два пика. Расположенные расстояний одного пробега от центра, минимум — в центре скопления. На периферии концентрация монотонно уменьшается при движении от центра, но на краях скопления концентрация обрывается довольно круто.

Другой класс задач возникает при рассмотрении попадания атомов отдачи из окружающей среды в некоторые компоненты среды, не содержащие в начальный момент времени ни материнских, ни дочерних элементов. Наиболее известным примером в этой области является эманирование за счет эффекта отдачи в поры различной конфигурации и геометрии. Примеры распределения атомов отдачи (тройная отдача) в поре квадратного сечения приведены на рис. 3.20.

Результаты математического моделирования наглядно демонстрируют, что эффект отдачи существенным образом влияет на сдвиг радиоактивного равновесия. Например, если в зоне скопления материнского нуклида имеет место вековое равновесие, то при движении от центра к периферии сначала следует зона обеднения дочерним нуклидом (нормальный сдвиг радиоактивного равновесия), а затем — зона, обогащенная дочерним радионуклидом (аномальный сдвиг радиоактивного равновесия). На окраине распределения вообще находится один конечный дочерний элемент без какой-либо примеси какого-либо из предыдущих элементов цепочки.

Подобное изменение характера распределения дочернего нуклида относительно материнского приводит к важным физическим и химическим последствиям. Например, если конечный продукт — короткоживущий делящийся радионуклид

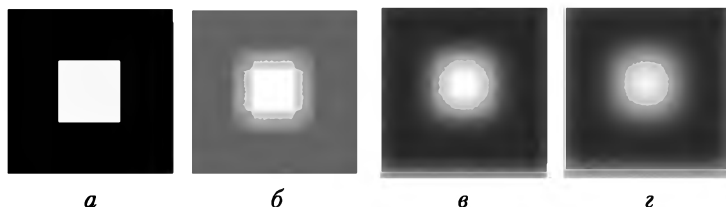


Рис. 3.20. Распределение материнского нуклида и продуктов его распада при тройной отдаче в квадратную пору:

ширина поры $r = 80$; $R_1 = R_2 = R_3 = 15$. Цепочка $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$;
 a — изотоп A; $б$ — изотоп B; $в$ — изотоп C; $г$ — изотоп D

с малой критической массой, то возникновение его скопления будет усиливать интенсивность цепной ядерной реакции в окружающей среде. Локальная концентрация дефектов в твердом теле также определяется локальной плотностью атомов отдачи. Точность и информативность методов датировки событий по сдвигу радиоактивного равновесия также связаны с функций распределения материнских и дочерних нуклидов относительно друг друга. Отсутствие учета подобных эффектов способно привести к неверной датировке событий и неправильному определению возраста вмещающих пород.

Перейдем теперь к процессам отдачи при делении ядер тяжелых элементов. Известно, что в ядерном реакторе 82% всей энергии деления выделяется в виде кинетической энергии атомов отдачи (атомами отдачи здесь являются продукты деления урана или другого тяжелого нуклида). Энергия продуктов деления значительно выше, чем у атомов отдачи при α -распаде, массы ядер, испытывающих отдачу, меньше, поэтому пробеги осколков в веществе существенно выше, чем у атомов отдачи после традиционных видов радиоактивного распада. Осколки имеют широкие энергетический, массовый и зарядовый спектры. Обладая высокими зарядом и энергией, они теряют энергию очень быстро в начале своего трека и создают плотную ионизационную колонку на своем пути. Подобные эффекты обеспечивают перспективность использования атомов отдачи — продуктов деления — в хемоядерном синтезе.

Обычно в делении на медленных нейтронах образуются два осколка с массовыми числами A_L и A_H , связанные между собой соотношением $A_L + A_H + v = A_T$, где A_L — масса легкого осколка; A_H — масса тяжелого осколка; v — среднее число испущенных мгновенных нейтронов; A_T — масса делящегося промежуточного ядра (делящийся изотоп + нейтрон). Вероятность деления на два равных по массе осколка очень мала, обычно отношение A_L/A_H лежит в пределах 1,4–1,5. Массовый спектр осколков деления представляет собой двугорбую кривую, приблизительно симметричную вертикальной линии $A_T/2$. Из законов сохранения массы и импульса $A_L + A_H + v = A_T$ и $A_L v_L = A_H v_H$ следует, что энергии двух осколков, образовавшихся в одном акте деления, связаны соотношением $E_L/E_H = A_H/A_L$. Энергетический спектр продуктов деления также представляет собой двугорбую кривую (рис. 3.21).

В отличие от α -частиц, протонов и электронов продукт деления обладает очень высоким ионным зарядом (16–22 e).

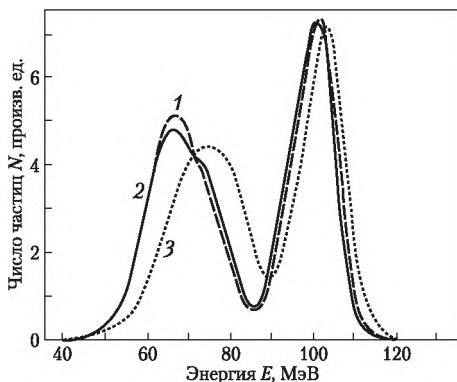


Рис. 3.21. Энергетические спектры осколков деления тяжелых ядер тепловыми нейтронами:

1, 2, 3 — для ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu соответственно

Заряд его изменяется по мере торможения, причем осколок становится нейтральным тогда, когда его кинетическая энергия еще довольно высока. На своем пути он может создать в среде много ядер отдачи.

Энергию, выносимую осколками из источника, можно оценить по формуле:

$$E_l = E_0 \left[1 - \frac{l}{R_0} \right]^n, \quad 0 \leq l \leq R_0, \quad (3.50)$$

где E_0 — средняя начальная кинетическая энергия осколка; E_l — энергия осколка после прохождения расстояния l вдоль своего пробега длиной R_0 . Параметр n может изменяться от 1,5 до 2.

Расстояние, которое продукт деления пройдет в среде, прежде чем окончательно затормозится, т.е. остаточный пробег будет определяться:

$$R^* = R_0 \sqrt{\frac{E_l}{E_0}}. \quad (3.51)$$

Величину пробега осколка деления в некоторой среде можно оценить по пробегу α -частицы в той же среде. Если в данной среде известен пробег α -частицы со скоростью, равной скорости осколка v , то пробег осколка

$$R = 7,5 R_\alpha A Z^{-2/3} \left[\frac{v_0}{v} \right]^2, \quad (3.52)$$

где A и Z — массовое число и заряд осколка; v — скорость осколка; $v_0 = c/137$; c — скорость света.

По величине пробеги α -частиц средней энергии (4 МэВ) и осколков деления близки друг другу (примерно равны 3 см в воздухе и 15 мкм в алюминии).

Пробег осколков в веществе можно оценить по формуле:

$$R(\text{мг/см}^2) = (0,0391 + 0,0202A_s/Z_s^{1/2})E_0^{2/3}, \quad (3.53)$$

где A_s и Z_s — массовое число и атомный номер атома тормозящей среды.

Атом отдачи обладает достаточно большой энергией (от нескольких кэВ до нескольких МэВ). Формально это соответствует температурам от сотен тысяч до миллиона градусов. Естественно, что при взаимодействии с твердым телом атом отдачи вызывает мощный локальный нагрев, способный привести к локальному плавлению материала и его термическому разложению. От точки взаимодействия атома отдачи с твердым телом расходятся термические волны, затухающие во времени и в пространстве. На рис. 3.22 в качестве примера приведены результаты моделирования термического пика, возникающего при взаимодействии иона криптона, ускоренного до энергии $E = 100$ эВ, с неоднородной средой.

Атом отдачи обладает достаточной энергией, чтобы выбить атом, с которым он столкнулся, из кристаллической решетки. Выбитый атом, в свою очередь, может выбить другой атом. Так возникает каскад столкновений. В результате в кристаллическом твердом теле возникают облака вакансий, смещенных атомов, кластеров вакансий, а при их отжиге — газовые пузырьки, микропоры, дислокации и даже микротрещины.

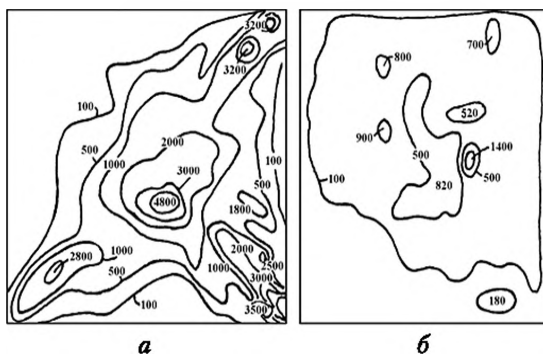


Рис. 3.22. Термический пик, возникающий при взаимодействии ионов Kr, ускоренных до энергии $E = 100$ эВ, с неоднородной средой. Время, прошедшее с момента взаимодействия:

$a - 3,27 \cdot 10^{-13}$ с; $б - 9,9 \cdot 10^{-13}$ с

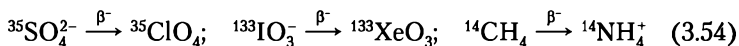
3.5.2. Химические последствия радиоактивного распада

Химические последствия радиоактивного распада представляют собой изменения, происходящие под влиянием самопроизвольных процессов, протекающих в ядре одного из атомов, входящих в состав молекулы. Наиболее интересными из таких процессов являются β^- -распад и изомерный переход.

β^- -распад. Химические изменения при β^- -распаде атомов в составе молекулярных систем являются итогом ядерных, атомных и молекулярных процессов.

Результатом β^- -распада является изменение заряда (природы) ядра, т.е. образование ядра нового элемента, находящегося в периодической системе на одну клетку правее по отношению к атому материнского элемента. Поскольку процессы β^- -распада сопровождаются увеличением числа протонов в ядре на единицу, а электронная оболочка наследуется от материнского атома, то в ней возникает дефицит электронов по отношению к новому ядру. Таким образом, зарядовые состояния дочернего атома и молекулярной системы, включающей этот атом, увеличиваются на единицу (+1).

Примеры:



Одной из характерных особенностей первичных молекулярных образований является их изoeлектронность исходной молекулярной системе (совпадение общего числа электронов и их характера). Эта особенность вытекает из того, что электронные структуры первичных молекулярных образований наследуются ими от исходных молекулярных систем. Так, электронная структура метана полностью наследуется ионом аммония и, наоборот, электронная структура аммония сохраняется в метане, возникающем при позитронном распаде атома азота в составе этих ионов. Идентичность электронных и пространственных структур сохраняется и когда имеют место несколько последовательных β^- -превращений:

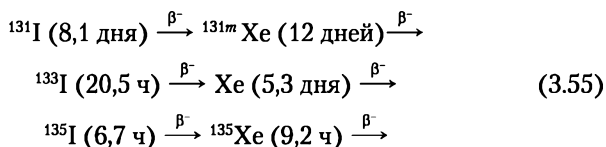


Все члены цепочки имеют тетраэдрическую структуру. Если имеется устойчивая исходная молекулярная система, в которой распадающийся атом связан ковалентными связя-

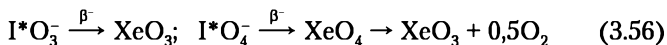
ми, то β^- -превращение этого атома приводит к новой, также устойчивой молекулярной системе.

Из различных аспектов последствий β^- -превращений атомов в составе молекулярных систем большой интерес представляет их использование для получения ранее неизвестных соединений (речь идет о химических формах, состав, структуру и возможность существования которых трудно предсказать на основании общих положений химии).

Использованию метода β^- -распада для синтеза соединений ксенона благоприятствовал ряд обстоятельств и прежде всего наличие нескольких цепочек превращений изотопов иода в радиоактивные изотопы ксенона с удобными для работы ядерно-физическими характеристиками. К таким цепочкам относятся:



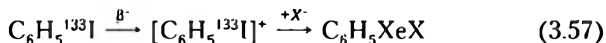
Для указанных цепочек превращений характерно то, что образование атомов ксенона в большинстве случаев не сопровождается возникновением возбужденных состояний ядер, переход которых в основное состояние осуществляется путем внутренней конверсии. Существенно и то, что β^- -переходы в этих цепочках сопровождаются испусканием электронов сравнительно небольшой средней энергии. До последнего времени единственным путем получения известных кислородных соединений ксенона (XeO_3 , XeO_4) был гидролиз высших фторидов (XeF_4 , XeF_6). Попытки получить оксиды ксенона прямым путем, из элементов, не увенчались успехом: они были синтезированы методом горячих атомов. Синтез осуществили по схеме:



Если β^- -распад иода происходит в составе иодид-иона, то образуется элементарный ксенон.

Процессы β^- -распада изотопов иода в составе кислородных соединений используют для получения триоксида ксенона, содержащего различные радиоактивные изотопы этого элемента. Наиболее эффективным материнским соединением является о-периодат лития, β^- -распад изотопов иода в составе которого приводит к максимальному выходу XeO_3 . Су-

шественно, что получающийся XeO_3 не содержит неактивных молекул триоксида ксенона, т.е. носителя. Химические последствия β^- -распада позволили впервые синтезировать органические соединения ксенона ониевого типа. Последние образуются при β^- -распаде изотопов иода в составе ароматических производных с последующей стабилизацией первичных молекулярных ионов по схеме:



Многие органические соединения ксенона были получены по схеме:

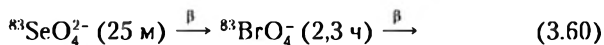


где R — органический радикал.

Процессы β^- -распада висмута в составе различных органических приводят к синтезу органических соединений полония:



Синтез пербромата осуществляется по реакции:

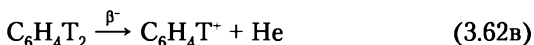


Переход $^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} ^{99m}\text{Tc}$ благоприятен для получения разнообразных соединений технеция, поскольку процесс β^- -распада не осложнен внутренней конверсией и эффектом Оже. Основной и устойчивой формой технеция, образующейся непосредственно при β^- -распаде молибдена в составе гексакарбонила этого элемента является катион $\text{Tc}(\text{CO})_6^+$, изоэлектронный исходной молекуле $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

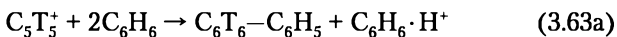
Процесс β^- -распада трития ($T_{1/2} = 12,32 \text{ л}$):



долгое время в сфере химии горячих атомов не привлекал к себе внимания ввиду очень небольшой энергии распада (0,01859 МэВ, средняя энергия электронов 6,5 кэВ) и, следовательно, малой энергии отдачи образующегося гелия, а также химической инертности самого гелия. Однако было обнаружено, что при распаде трития, входящего в состав органической молекулы, возникают весьма реакционноспособные радикалы, которые можно использовать для синтеза многих меченых тритием органических соединений. Примерами реакций являются:



Возникновение в процессе β -распада трития свободных нуклеогенных фенил-катионов позволило осуществить синтез меченных тритием органических и металлоорганических соединений, многие из которых биологически активны:



где R — органический радикал; Me — элемент V–VIIa; n — номер группы элемента; Ani[−] — стабилизирующий анион (I[−], BF₄[−], ClO₄[−]).

Ядерно-химическим методом получены такие соединения, как [C₆N₅(C₆H₅)₃N]⁺, [C₆T₅CH₃(C₆H₅)₂N]⁺, [C₆T₅(CH₃)₂(C₆H₅)N]⁺, (C₆H₅)₄PBF₄–[C₆T₅(C₆H₅)₃N]BF₄ и др.

Изомерные переходы. Ядерная изомерия — явление существования изотопа в двух различных энергетических состояниях (метастабильном и основном). Эти состояния, как правило, связаны друг с другом генетически, т.е. одно из них возникает в результате распада другого. Этот распад можно представить следующим образом:



где ${}^{\text{Am}}_Z\text{X}$ — ядро атома, находящегося в метастабильном состоянии; ${}^{\text{А}}_Z\text{X}$ — ядро атома, находящегося в основном состоянии; ИП — изомерный переход.

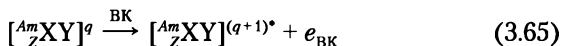
С явлением ядерной изомерии, изомерными состояниями и процессами, происходящими при изомерных переходах, приходится сталкиваться в различных областях радиохимии. Наличие ядерных изомеров у исследуемого радиоактивного элемента может привести к появлению «лишних» периодов полураспада и излучений, изменению химического состояния исследуемых форм радиоактивных элементов и т.д. Все это необходимо учитывать при проведении радиохимических исследований.

С процессами образования изомерных ядер связано получение разновидностей атомов, лишенных изотопных эффектов и поэтому являющихся идеальными радиоактивными индикаторами. Большой интерес представляют и химические

последствия изомерных переходов, не имеющие какой-либо аналогии с процессами классической химии.

Рассмотрим процессы, происходящие при изомерном переходе атома в составе молекулы $[^A_ZXY_n]$. Если разрядка метастабильного состояния происходит с помощью радиационных переходов, то в силу неизменности порядкового номера элемента и малой вероятности взаимодействия γ -квантов с электронными оболочками атома можно считать, что зарядовое состояние системы не изменяется. Единственной причиной химических изменений может быть явление радиоактивной отдачи при эмиссии γ -квантов.

Если разрядка метастабильного состояния происходит путем внутренней конверсии, то непосредственным результатом является эмиссия электронов внутренней конверсии, возникновение вакансий во внутренних оболочках атома и изменение зарядового состояния молекулы в соответствии со схемой:



где ВК — внутренняя конверсия. Звездочка указывает на то, что изменение зарядового состояния произошло вследствие удаления электрона с внутренней оболочки.

Энергия отдачи, полученная атомом основного изомера при эмиссии электрона внутренней конверсии, определяется выражением:

$$E_M = E_{\text{БК}} \frac{m_e}{M} = (E_{\pi} - E_1) \frac{m_e}{M}, \quad (3.66)$$

где $E_{\text{БК}}$ — энергия электрона внутренней конверсии; E_{π} — энергия перехода; E_1 — энергия ионизации L -оболочки. Энергия отдачи в данном случае оказывается много меньше энергии химической связи.

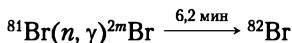
При энергии γ -квантов, типичной для изомерных переходов (порядка 100 кэВ) и $M = 100$ а.е.м., энергия отдачи $E_M = 0,05$ эВ. Если γ -квант претерпевает конверсию в K -оболочке, атом получает энергию отдачи 0,5 эВ. Поскольку энергии обычных химических связей составляют 2–3 эВ, то очевидно, что всякий процесс непосредственного разрыва связей является невозможным. Поэтому радиационный распад метастабильных состояний атомов в составе устойчивых молекул не должен сопровождаться разрушением последних и изомер в основном состоянии будет находиться в составе исходной молекулы.

Однако при внутренней конверсии и электронном захвате разрыв связей становится возможным, так как в сопутствующем этим процессам эффекте Оже образуется атом в высокоионизированном состоянии. Спектры зарядовых состояний атомов, возникающих при изомерных переходах, зависят от порядкового номера элемента, коэффициента внутренней конверсии для соответствующей оболочки и относительной интенсивности Оже-переходов. Характер спектра зарядовых состояний сохраняется и в том случае, когда изомерный переход происходит в атоме, являющемся частью молекулы. При распаде возникает спектр зарядов молекулярных ионов, в которых весь заряд сосредоточен на атоме, испытывавшем изомерный переход (на атоме основного изомера). В результате внутри многозарядного иона образуется несколько одноименно заряженных центров. Эти центры испытывают кулоновское взаимодействие, приводящее к взрывообразному распаду иона с образованием различных заряженных фрагментов.

Ниже приводятся значения относительного содержания заряженных фрагментов, образовавшихся при изомерном переходе ^{80m}Br в составе CH_3Br (содержание Br^{5+} принято за единицу):

Br^{1+}	Br^{2+}	Br^{3+}	Br^{4+}	Br^{5+}	Br^{6+}	Br^{7+}	Br^{8+}	Br^{9+}	Br^{10+}
0,54	0,66	0,54	0,51	1,0	1,33	1,46	1,35	0,95	0,70
Br^{11+}	Br^{12+}	Br^{13+}	CH_3Br^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	C^+	H^+	
0,31	0,09	0,06	0,99	1,81	0,16	0,21	0,26	0,17	

Испускание электронов внутренней конверсии в сфере разделения изомеров можно использовать как способ идентификации изотопов-изобаров. Например, в реакции



выход метастабильного состояния достигает 90%. При этом образуются молекулярные ионы, молекулярные ионы, меченные $^{82}\text{Br} \rightarrow$, быстрые ионы, $^{82}\text{Br}^+ \rightarrow$ нейтральные ионы \rightarrow органические молекулы.

Взрывообразное разрушение материнской молекулы при изомерном переходе, осуществляемом путем внутренней конверсии, и связанное с этим изменение химического состояния основного изомера используются для разделения ядерных изомеров. При этом неразрешимая на первый взгляд пробле-

ма разделения атомов, являющихся одновременно и изотопами, и изобарами, сводится к сравнительно легкой задаче разделения различных химических форм одного и того же элемента. Процесс разделения ядерных изомеров включает получение с помощью ядерных реакций или ядерных превращений метастабильного состояния, синтез материнского соединения, содержащего атомы в метастабильном состоянии, накопление основного изомера и отделение новой химической формы последнего от материнского соединения.

Пример. Рассмотрим разделение ядерных изомеров ксенона ^{133m}Xe . ^{133}Xe образуется по реакции $^{132}\text{Xe}(n, \gamma)^{133m}\text{Xe}$ (переход осуществляется на 87% путем внутренней конверсии). В качестве материнского соединения используется $^{133m}\text{XeO}_3$, который может быть получен как в результате β^- -распада ^{133}I в составе йодата, так и путем гидролиза высших фторидов ксенона, облученных медленными нейтронами. Серноокислый раствор триоксида ксенона, содержащего атомы метастабильного изомера ксенона, помещают в барботер, в котором осуществляется накопление основного изомера в новой химической форме. По окончании накопления основной изомер (газообразный ксенон) удаляется током гелия и поглощается активированным углем. Выход ксенона совпадает с долей переходов, осуществляемых путем внутренней конверсии (87%).

Для разделения изомеров нужно выбрать такие исходные соединения элементов, чтобы процесс нарушения химических связей при изомерных переходах был необратим, т.е. мала была бы вероятность рекомбинации образовавшихся осколков; кроме того, должен отсутствовать изотопный обмен между исходным соединением и новыми химическими формами, в виде которых стабилизировался изомер в исходном состоянии.

3.5.3. Эффект Сцилларда – Чалмерса

Реакция (n, γ) позволяет получить изотопы практически всех известных элементов. К преимуществам реакции радиационного захвата нейтронов относится:

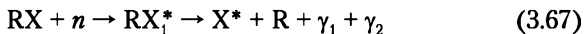
- универсальность, что позволяет применять ее для получения радиоактивных изотопов самых разнообразных элементов;
- высокие сечения активации;
- малая вероятность протекания конкурирующих реакций;
- отсутствие жестких требований к термической устойчивости мишеней;
- возможность облучения больших масс вещества.

Недостаток реакции радиационного захвата нейтрона — образование изотопа того же элемента, что подвергался облучению. Отделение радиоактивных изотопов, образующихся по (n, γ) -реакции, от стабильных атомов осуществить трудно. Это связано с исключительно малым содержанием и весьма ограниченной продолжительностью жизни большинства радиоактивных изотопов, получаемых по этой реакции. Эффективным способом отделения радиоактивных изотопов, получаемых по (n, γ) -реакции, является метод Сцилларда — Чалмерса, использующий радиоактивную отдачу при эмиссии γ -квантов.

Эффект Сцилларда — Чалмерса — это изменение химического состояния атомов после ядерных превращений, не приводящих к изменению заряда ядра, т.е. в реакциях (n, γ) , (γ, n) , $(n, 2n)$ и т.п.

Подобные реакции приводят к образованию составного возбужденного ядра, которое переходит в основное состояние путем эмиссии γ -квантов или ядерных частиц. Получаемая при этом атомом энергия отдачи во много раз превышает энергию химической связи элемента в облучаемом соединении, вследствие чего происходит распад исходной молекулы и радиоактивный элемент оказывается в форме свободного атома или иона. Если между последним и облучаемым соединениями не происходит быстрого изотопного обмена, то возможно физико-химическое отделение образовавшихся новых химических форм от облучаемого образца. При этом чрезвычайно трудная проблема разделения изотопов (при несоизмеримо малом содержании одного из них) может быть заменена более простой проблемой разделения различных форм одного и того же элемента.

Эффект Сцилларда — Чалмерса лежит в основе получения высококонцентрированных препаратов радиоизотопов, образующихся при реакции (n, γ) . Сущность метода заключается в следующем. При облучении соединения стабильного элемента медленными нейтронами захват последних сопровождается выделением энергии связи с ядром в виде γ -квантов захвата и химическими изменениями согласно схеме:



где RX — молекула, содержащая стабильный изотоп активируемого изотопа; RX_1^* — молекула, содержащая возбужденное ядро радиоактивного элемента; X^* — «горячий» атом радиоактивного изотопа; R — радикал; γ_1 и γ_2 — γ -кванты захвата.

Захват нейтрона атомом элемента, входящим в состав молекулы облучаемого соединения, сопровождается образова-

нием составного возбужденного ядра, которое переходит в основное состояние посредством эмиссии γ -квантов захвата. Этот процесс сопровождается разрушением молекулы исходного вещества и образованием «горячего» радиоактивного атома и свободных радикалов. Получаемая при этом атомом элемента энергия отдачи, обычно во много раз превышающая энергию химической связи элемента в соединении, приводит к распаду молекулы и к выбрасыванию радиоактивного атома в форме свободного атома или иона. Если первоначальные химические связи атомов в исходном соединении имеют такую природу, что заметного изотопного обмена между ними и формами стабилизации атомов или ионов не происходит, то физико-химическое отделение этих форм от исходного соединения приводит к обогащению радиоактивного изотопа.

Так, например, при облучении медленными нейтронами иодистого этила возникает ^{128}I , который может быть отделен от исходного соединения в элементарном виде или в форме иодид-ионов при извлечении последних водой. Из этого примера видно, что чрезвычайно трудная проблема разделения изотопов одного и того же элемента в данном случае сводится к разделению различных химических форм одного и того же элемента.

Ядро, поглотившее тепловой нейтрон, испускает γ -квант. Продукт реакции испытывает отдачу. Например, для фотона с энергией 5 МэВ и $A = 80$ (атом брома) энергия отдачи $E_{R\gamma} = 167,5$ эВ в несколько десятков раз превышает энергию, необходимую для разрыва любой химической связи. Поэтому результатом поглощения нейтрона является диссоциация молекулы, один из компонентов которой становится радиоактивным.

Успешное применение эффекта Сцилларда — Чалмерса для обогащения радиоактивных изотопов связано с выполнением следующих условий:

- захват нейтрона должен сопровождаться образованием атома отдачи с энергией, достаточной для полного или частичного нарушения химической связи атома в исходном соединении;
- облучаемый элемент должен обладать способностью существовать по крайней мере в двух достаточно устойчивых валентных состояниях или в виде нескольких химических соединений, не склонных к самопроизвольному взаимному переходу;

- химические формы, в виде которых стабилизируется радиоактивный изотоп, должны быть сравнительно легко отделимы от исходного соединения;
- в условиях облучения и последующего отделения радионуклида не должно происходить быстрого изотопного обмена между атомами исходного соединения и формами стабилизации радиоактивного изотопа;
- облучение исходного соединения нейтронами не должно сопровождаться заметными радиационно-химическими изменениями.

В качестве исходных соединений для обогащения радиоактивных изотопов, получаемых по (n, γ) -реакции, чаще всего применяются элементоорганические и комплексные соединения, карбонилы металлов, кислородсодержащие кислоты и их соли.

Для успешного применения эффекта Сцилларда — Чалмерса важен выбор типа соединения, подлежащего облучению. Для получения хорошего разделения используют молекулы органических веществ, устойчивые комплексные ионы или кислородные анионы. Так, в случае многих органических галогенопроизводных наблюдается эффект Сцилларда — Чалмерса с хорошими выходами. К ним относятся: CH_3Cl , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, CH_3Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, CH_2Br_2 , CHBr_3 , CH_3I , CH_2I_2 , $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ и др.

Во всех этих случаях радиоактивные галогены переходят в водную фазу; величина удержания при этом зависит от условий опыта. Перхлораты, хлораты, броматы, периодаты и иодаты в результате эффекта Сцилларда — Чалмерса превращаются в Cl^- , Br^- и I^- .

Выходы процесса Сцилларда — Чалмерса редко достигают 100%, особенно в конденсированной фазе. Они часто изменяются для одной и той же реакции поглощения в зависимости от природы облучаемого соединения, физико-химического состояния облучаемой среды, а в случае твердых тел иногда зависят от природы растворителя.

3.5.4. Химия горячих атомов

Эффективность эффекта Сцилларда — Чалмерса определяется двумя параметрами: выходом и коэффициентом обогащения.

Выход радиоактивного изотопа, т.е. доля радиоактивных атомов, удаляемых из облученного соединения при изолировании, составляет:

$$W = \frac{N_A^*}{N^*}, \quad (3.68)$$

где N_A^* — число радиоактивных атомов, выделяемых при изолировании; N^* — общее число радиоактивных атомов в облученном соединении.

Выход зависит от удержания — чем выше удержание радионуклида в исходной молекуле, тем выше выход.

Удержание — *доля (в процентах) активности радионуклида, удержанного в форме облученного вещества и не извлеченного при данной химической или физической обработке.*

Известно, что радиоактивные атомы, получающиеся в результате ядерных превращений, частично оказываются в химическом соединении, в котором произошло их образование (в виде так называемого материнского соединения). Например, при облучении нейтронами галоиднопроизводных органических соединений, значительная доля радиоактивного галоида, образующегося по (n, γ) -реакции, оказывается в виде исходной молекулы и не может быть отделена от нее. Это явление получило название удержания.

Коэффициент обогащения — отношение удельной активности конечного продукта к удельной активности облученного вещества:

$$K = \frac{ag}{A\Delta g}, \quad (3.69)$$

где Δg — содержание стабильного элемента в обогащенной фракции; g — содержание стабильного элемента в облученном соединении; a и A — активности обогащенного и облученного препаратов.

Удержание и коэффициент обогащения связаны между собой, но они отличны друг от друга. Удержание может быть небольшим, но если метод извлечения требует применения значительного количества носителя для отделения активных атомов, то коэффициент обогащения будет низким. Напротив, коэффициент обогащения может стать высоким в случае применения метода выделения без носителя, даже если значительная часть активности остается в исходном соединении.

Очень длительное и очень интенсивное облучение приводит к уменьшению коэффициента обогащения. Макроскопические количества этилиода, например, подвергавшегося в течение долгого времени облучению в реакторе, могут под действием облучения превратиться в неактивный иод, кото-

рый присоединится к радиоактивному йоду, образующемуся в результате эффекта Сцилларда — Чалмерса, и уменьшает степень обогащения. Оптимальная величина продолжительности и интенсивности облучения определяется удельной активностью, коэффициентом обогащения, потоком нейтронов, временем облучения, эффективным сечением поглощения нейтронов и константами скоростей радиационно-химических реакций.

Важным условием получения хорошего обогащения является отсутствие заметного изотопного обмена между облучаемым веществом и соединением, в котором желательно сконцентрировать радиоактивный изотоп. Поскольку в водном растворе обмен между гетерополярными соединениями происходит быстро, то осуществление разделения методом Сцилларда — Чалмерса в случае электроположительных металлов не всегда возможно. Этот метод более успешно применим к элементам с высокой отрицательностью — металлоидам, благородным металлам и многовалентным элементам в высшем состоянии окисления, которые легко образуют соединения, характеризующиеся низкой скоростью изотопного обмена или даже его отсутствием. Метод Сцилларда — Чалмерса в режиме разделения галоидов органических соединений обеспечивает выход 70—100%.

Пример. При облучении нейтронами раствора, содержащего перманганат-ион, атом марганца захватывает нейтрон. Протекает ядерная реакция $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$. Образовавшийся атом радиоактивного марганца испускает γ -квант и получает энергию отдачи, которая разрушает ион MnO_4^- с образованием Mn^{7+} , MnO_5^{5+} , MnO_2^{3+} и MnO^{3+} . Все эти ионы могут вступать во вторичные реакции, в результате которых происходит распределение радиоактивного марганца между материнской молекулой и диоксидом марганца. Для того чтобы образовавшийся в процессе облучения диоксид марганца не концентрировался на дне сосуда, где производится облучение, облучают кислые растворы перманганата. После облучения раствор нейтрализуют аммиаком. Радиоактивный марганец (в виде $^{56}\text{MnO}_4^-$) отделяют от облученного перманганата фильтрованием раствора.

До сих пор мы полагали, что энергия отдачи значительно превышает энергию разрываемой связи. Поэтому энергия отдачи всей молекулы целиком не учитывалась, так как эта молекула разрушалась. Однако если имеющаяся энергия по порядку величины близка к энергии разрыва связи, то часть ее превращается в энергию поступательного движения всей мо-

лекулы E_M , разрыв может не произойти. Так, например, для двухатомной молекулы с массой $(A + A')$

$$E_M = \frac{536E_\gamma^2}{A + A'}. \quad (3.70)$$

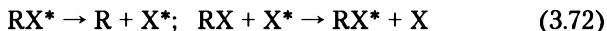
Энергия отдачи освобожденного атома при этом равна:

$$E_A = E_{R\gamma} - E_M = E_{R\gamma} \frac{A'}{A + A'}. \quad (3.71)$$

Если A' очень мало (например, атом H в соединении типа HBr), то множитель $\frac{A'}{A + A'}$ имеет достаточно малую величину и значительно уменьшает энергию, остающуюся для разрыва связи. В случае $H^{80}Br$ $E_A = 2,4$ эВ, а энергия связи HBr — 3,7 эВ. Следует ожидать, что здесь удержание будет заметным.

Таким образом, если масса остатка молекулы мала по сравнению с атомом отдачи, то доля энергии, расходуемой на разрушение химической связи, близка к нулю; вся энергия идет при этом на увеличение поступательного движения молекулы.

Обычно чем выше энергия испускаемого γ -кванта, тем меньше удержание. Но не всегда. Если атом отдачи имеет достаточно большую кинетическую энергию, он может, покинув первоначальную молекулу, разорвать связь в другой такой же молекуле и заместить в ней изотопный нерадиоактивный атом, что приводит к росту удержания:



Удержание может быть истинным или кажущимся. Под кажущимся удержанием подразумевается доля радиоактивных атомов, которая не может быть отделена от облучаемого соединения с помощью данного метода изолирования. Оно отличается от истинного тем, что может быть обусловлено не только существованием определенной доли радиоактивных атомов в виде исходного соединения, но также существованием их в виде других соединений. В общем случае кажущееся удержание больше или равно истинному. При этом если кажущееся удержание может меняться в зависимости от применяемого метода изолирования, то истинное удержание для данного соединения и данных условий облучения является вполне определенной величиной.

Различают следующие виды удержания:

- первичное удержание — вероятность того, что радиоактивный атом, возникший в результате ядерного процесса, не покинет молекулу исходного соединения;

- вторичное удержание — вероятность того, что химические формы стабилизации радиоактивного атома подвергнутся горячим реакциям, переводящим его в форму исходного соединения;
- третичное удержание — вероятность того, что свободный радиоактивный атом подвергнется радиационно-химической реакции, переводящей его в форму исходного соединения;
- четвертичное удержание — вероятность того, что свободный радиоактивный атом, достигший тепловых скоростей, прореагирует с окружающей средой с образованием исходного соединения.

3.5.5. Химические последствия ядерных реакций (n, p), (n, α) и (γ, n)

В химии горячих атомов нашли применение различные ядерные реакции, в той или иной степени приводящие к химическим изменениям: $n, \gamma, \gamma, n, n, p, n, \alpha$ и др.

Рассмотрим химические последствия реакций типа (n, γ).

Если реакции типа (n, γ) под действием тепловых нейтронов протекают практически на всех стабильных ядрах, то реакции типа (n , частица) возможны только в том случае, если энергия связи ϵ_x вылетающей частицы оказывается меньше энергии возбуждения составного ядра:

$$E = \frac{M}{M + m_n} E + \epsilon_n > \epsilon_x, \quad (3.73)$$

где M — масса исходного ядра; m_n — масса нейтрона; E — энергия захваченного нейтрона; ϵ_n — энергия связи нейтрона; ϵ_x — энергия связи вылетающей частицы.

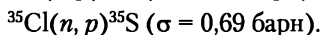
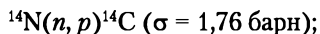
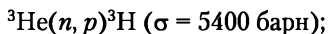
Поскольку энергия связи протона и α -частицы иногда больше, иногда меньше энергии связи нейтрона, реакции (γ, p) и (γ, α) могут быть как эндотермическими, так и экзотермическими. При этом если экзотермические реакции протекают при любой энергии нейтрона, то эндотермические реакции имеют место лишь при энергии нейтрона выше порога данной реакции, значение которого можно определить из соотношения:

$$E_{\text{пор}} = \frac{M + m_n}{M} Q = \frac{M + m_n}{M} (\epsilon_x - \epsilon_n), \quad (3.74)$$

где Q — энергетический эффект реакции.

Энергетический эффект реакции (n, p) на стабильных ядрах не может превышать предельного значения, соответствующе-

го разности масс нейтрона и атома водорода (0,788 МэВ). Поэтому реакции (n, p) на стабильных ядрах сопровождаются низкими или отрицательными эффектами и требуют для своего протекания быстрых нейтронов. Только в случае ядер с небольшим атомным номером, в которых кулоновский потенциальный барьер невелик, при низких энергиях нейтронов может происходить заметное испускание протонов, конкурирующее с радиационным захватом. Однако значительное увеличение выхода реакции (n, p) может наблюдаться лишь при наличии резонансного уровня, что и имеет место в трех видах реакций, способных идти на тепловых нейтронах:



Реакция ${}^{14}\text{N}(n, p){}^{14}\text{C}$, протекающая на медленных нейтронах, представляет интерес с точки зрения наработки весомых количеств ${}^{14}\text{C}$ без носителя путем реакторного облучения азотсодержащих соединений. Энергия отдачи ${}^{14}\text{C}$ в этой реакции 40 кэВ приводит к разрыву любой химической связи, удерживающей получившийся атом ${}^{14}\text{C}$ в молекуле.

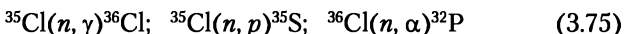
В момент образования атом ${}^{14}\text{C}$ находится в состоянии четырехжды заряженного отрицательного иона с кинетической энергией 40 кэВ, чему соответствует скорость электрона, обладающего кинетической энергией 40 кэВ. Все четыре внешних электрона этого иона будут сорваны электростатическими полями атомов, попадающих на пути его движения. Нейтральный атом отдачи ${}^{14}\text{C}$, затормозившись до энергии ниже 30 эВ, снова может приобрести один электрон, если в окружающей среде будут присутствовать, например, дважды заряженные отрицательные атомы, электронное сродство которых отрицательно. Всякая ионизация среды тормозящимся атомом отдачи ${}^{14}\text{C}$ прекращается, как только энергия его становится меньше определенного значения, ориентировочно равного 20 кэВ.

При облучении кристаллического нитрата аммония большая часть радиоактивности (около 75%) выделяется в виде CO_2 , а меньшая — в виде CO . При облучении насыщенного водного раствора нитрата аммония распределение ${}^{14}\text{C}$ по окислительным состояниям оказывается сдвинутым в отрицательную (восстановленную) область.

Горячий атом ${}^{14}\text{C}$ образует свободные радикалы CH , CO , CN , которые в зависимости от состава среды и различных ус-

ловий вступают в реакции, приводящие к образованию многочисленных меченых продуктов.

При облучении CCl_4 медленными нейтронами происходят ядерные реакции:

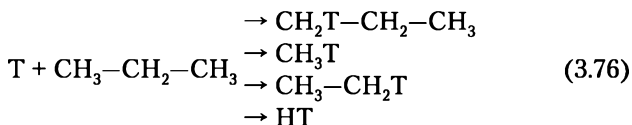


30% ^{35}S получается в элементарном состоянии, а остальная масса ее вступает во взаимодействие со средой и дает соединения типа CSCl_2 . Горячие атомы ^{35}S способны обмениваться с атомами серы CS_2 , хотя в обычных условиях эта реакция не идет. ^{32}P получается в виде фосфит- и гипофосфит-ионов, количество и отношение которых к общему количеству фосфора зависят от имеющихся примесей (кислород, вода и др.).

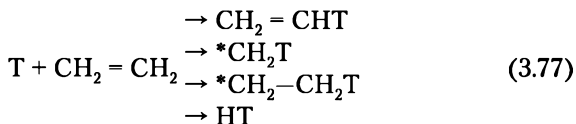
Коротко остановимся на химических реакциях атомов отдачи, образующихся по реакции (n , частица) в органических системах.

Реакции атомов отдачи трития. Атомы отдачи трития возникают по реакциям $^3\text{He}(n, p)^3\text{H}$ и $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$, что может быть использовано для синтеза меченных тритием органических соединений. Для горячих атомов водорода характерны следующие типы процессов: замещение и отщепление водорода, разрыв связи $\text{C}-\text{C}$, присоединение по двойной связи. Примерами являются:

1) образование продуктов взаимодействия атомов отдачи трития с предельными углеводородами:



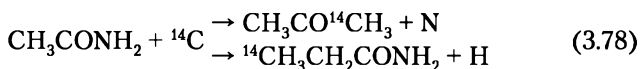
2) образование продуктов взаимодействия атомов отдачи трития с непредельными углеводородами:



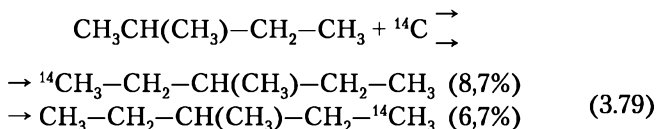
Реакции атомов отдачи углерода. Атомы отдачи углерода возникают по реакциям $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ ($E_{\text{отд}} = 0,04$ МэВ) и $^{12}\text{C}(n, 2n)^{11}\text{C}$ ($E_{\text{отд}} = 1,1$ МэВ), которые широко используются в синтезе меченных ^{14}C органических соединений. Оба вида атомов, несмотря на большую разницу в энергиях отдачи,

дают приблизительно одинаковые выходы продуктов реакций, что свидетельствует о начале реакций только после затормаживания атомов отдачи до определенных значений энергий, ниже энергии отдачи атомов обоих изотопов.

Атомы отдачи углерода могут замещать все атомы, кроме водорода. При таком замещении должно получаться статистическое распределение атомов отдачи в молекуле, но оно достигается редко. Это связано с вторичными реакциями возбужденных молекул. Например, при замещении азота и водорода в ацетадегиде на атомы отдачи вместо отношения выходов продуктов реакций 1 : 3 наблюдается отношение 1 : 50:



В надтепловых реакциях доля переданной энергии и, следовательно, доля энергии, идущей на диссоциацию молекул, тем выше, чем больше масса молекулы. Большое значение имеет также строение молекулы. Так, в изопентане замещение атомов водорода происходит легче у атома углерода, который находится ближе к разветвлению:

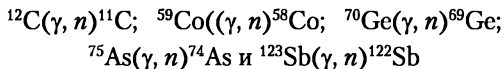


Перейдем теперь к химическим последствиям фотоядерных реакций.

Ввиду слабого взаимодействия между тяжелыми частицами, входящими в состав ядра и электромагнитным полем фотоядерные реакции имеют чрезвычайно малые сечения (порядка 0,001—0,1 барн). Наибольшие сечения из них имеют реакции (γ , n), по которым обычно образуются радиоактивные изотопы с недостатком нейтронов, большей частью распадающихся путем испускания позитронов или K -захвата. Энергия ядер отдачи, получающихся по реакции (γ , n), составляет не менее нескольких сотен электрон-вольт, что значительно превосходит энергию химической связи атома в молекуле. Поэтому каждое испускание ядром нейтронов в процессе фотоядерной реакции сопровождается нарушением химической связи атома в молекуле.

Реакция (γ , n), как и реакция (n , γ), происходит без изменения заряда ядра. Концентрирование изотопов, возникающих

при подобных превращениях, осуществляется с помощью метода Сцилларда — Чалмерса. Примерами являются реакции:



При облучении жесткими γ -квантами карбонатов кальция и натрия, а также бикарбоната натрия возникает целый ряд форм стабилизации радиоактивного углерода ^{11}C : CO_2 , CO , муравьиная, щавелевая, глиоксильная и гликолевая кислоты. При этом распределение ^{11}C между различными химическими формами остается практически одним и тем же независимо от того, какой катион входит в состав облучаемого карбоната.

3.6. Изотопные эффекты

С точки зрения ядерно-физических свойств радиоактивные изотопы существенно отличаются друг от друга, но с точки зрения физико-химических свойств они различаются слабо. Тем не менее отличия во многих важных ситуациях все же существуют и они включают как термодинамические, так и кинетические аспекты. Изотопные эффекты невелики, но все же имеют такую заметную величину, что благодаря им можно осуществлять фракционирование и даже полное разделение изотопов.

Изотопный эффект — *неидентичность свойств изотопов данного элемента, обусловленная различием масс изотопных атомов (атомных весов).*

Химические свойства изотопов практически одинаковы, так как изотопы одного и того же элемента характеризуются полной идентичностью строения как внешних, так и внутренних электронных оболочек. Но свойства элемента определяются также энергетическим состоянием электронов его атома. Причиной различного энергетического состояния электронов изотопных атомов, у которых заряд ядра одинаков, является различие масс ядер.

Если имеется два изотопа элемента с массами M_1 и M_2 , то отношение энергий электронов на определенном электронном уровне атомов этих изотопов равно:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{\frac{M_1 m_e}{M_1 + m_e}}{\frac{M_2}{M_2 + m_e}}, \quad (3.80)$$

где m_e — масса электрона.

Для изотопов водорода с атомными массами 1 и 3 это отношение составляет 0,9996371, а для изотопов технеция (наиболее легкого радиоактивного элемента) с массовыми числами 98 и 99 оно равно 0,9999999.

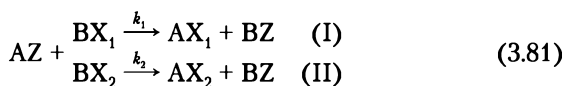
Изотопные эффекты обусловлены различием в массах, спинах и других свойствах ядра. Неодинаковые атомные веса изотопов обуславливают определенные различия таких свойств изотопных соединений, как плотность, вязкость, показатель преломления, коэффициент диффузии, удельный заряд ионов и др. При этом отношение плотностей изотопных соединений совпадает с отношением их молекулярных весов, а удельные заряды изотопных ионов обратно пропорциональны их молекулярным весам.

Изменение энергетических уровней при изотопном замещении, в свою очередь, вызывает изменение таких термодинамических свойств, как теплоемкость, теплопроводность, теплота испарения и плавления, температура кипения и плавления и др. Так, например, отношение давлений H_2 и D_2 составляет 2,448 при $T = -251,1^\circ C$. Что касается химических свойств изотопных соединений, то они остаются в основном неизменными, так как масса атома не влияет на его электронную конфигурацию, определяющую химические свойства. Однако термодинамическая неравноценность изотопных соединений приводит к неравномерному распределению изотопов при равновесии изотопного обмена, а также к преимущественной адсорбции одной из изотопных форм на сорбенте.

Термодинамические изотопные эффекты, выраженные отклонениями от единицы коэффициента равновесного распределения изотопов, для изотопного обмена водорода в случае трития и протия могут максимально достигать при $T = 20^\circ C$ 16—18-кратного значения; а в случае дейтерия и протия — 8—9-кратного значения; в случае тяжелых элементов они не превышают 1%. Кинетические изотопные эффекты, выражающиеся отношением констант скоростей химических реакций для различных изотопных соединений, в случае изотопов водорода также могут быть очень велики. Так, например, отношение констант скоростей синтеза бромистого водорода и бромистого дейтерия равно 5. Для изотопов всех других элементов отклонение этого отношения от единицы никогда не превышает 50%.

Кинетическое поведение изотопных частиц можно охарактеризовать отношением констант скоростей одинаковых реакций, происходящих с участием частиц различного изотопного состава.

Рассмотрим реакции между веществом AZ и изотопными частицами BX_1 и BX_2 , протекающие в конкурентных условиях при постоянных температуре и давлении:



где k_1 и k_2 — константы скоростей реакций (I) и (II).

Отношение k_1/k_2 характеризует степень близости или различия кинетического поведения изотопных частиц.

В основе использования изотопов в качестве меченых атомов лежит их химическая и физико-химическая идентичность. Фактически же всегда имеют место различия в свойствах изотопов, характеризующиеся значениями изотопного эффекта. Знание изотопного эффекта позволяет вносить поправки на различие свойств изотопов при их использовании в качестве меченых атомов. Очевидно, что учет соответствующих поправок важен лишь при работе с изотопами легких элементов и особенно водорода.

3.7. Методы анализа изотопного состава

Различия в свойствах изотопов позволяют разделять изотопы и определять их содержание в изотопных смесях. Способ разделения изотопов, а также количественный анализ стабильных изотопов основаны на наличии изотопного эффекта (при этом метод разделения тем эффективнее, чем больше соответствующий изотопный эффект). Методы разделения с использованием реакций изотопного обмена основаны на термодинамическом или кинетическом изотопном эффекте.

Анализ смесей радиоактивных изотопов — достаточно простая задача, решаемая методами радиометрии и ядерной спектроскопии. Анализ стабильных изотопов — более сложная проблема.

Наиболее распространено применение масс-спектрометра с электрической регистрацией интенсивностей ионных пучков изотопов, разделенных в электрических и магнитных полях после ионизации образца электронным ударом или другими методами. В обычных серийных приборах можно определить изотопный состав с точностью 1–0,1% в образце, где содержание данного элемента не превышает долей мг.

Более грубые спектральные методы, основанные на изотопных смещениях энергетических уровней атомов и моле-

кул. Спектр смеси изотопов представляет наложение спектров отдельных изотопов с соотношениями интенсивностей, отвечающими изотопному составу. Чаще всего применяют полосатые молекулярные спектры в видимой или УФ-области или колебательные ИК-спектры. Пользуются также вращательными микроволновыми спектрами в области 10^4 – 10^5 Мгц и спектрами ядерного магнитного резонанса.

Очень малые содержания изотопа можно определить с большой чувствительностью, но не очень большой относительной точностью методом активационного анализа, например, ^{17}O по характерному позитронному излучению ^{18}F , образовавшегося при облучении пробы дейтронами по реакции $^{17}\text{O}(d, n)^{18}\text{F}$. Отношение $\text{H}:\text{D}$ можно также находить по поглощению медленных нейтронов, для которых сечение захвата протонами во много раз больше, чем дейтронами.

Спектральные и масс-спектрометрические методы имеют то преимущество, что они не требуют такой тщательной очистки образца, как при измерении физических констант, и часто позволяют находить не только суммарное содержание данного изотопа, но и соотношение концентраций молекул с разным изотопным замещением в образце, например, C_6D_6 , C_6D_5 , ..., C_6H_6 в дейтеробензоле.

Масс-спектрометрия — способ исследования вещества путем определения массы (чаще — отношения m/e) и относительного количества ионов, получаемых из исследуемого вещества или уже присутствующих в изучаемой смеси.

Масс-спектрометры — приборы для разделения ионизированных частиц вещества (молекул, атомов) по их массам, основанные на воздействии магнитных и электрических полей на пучки ионов, летящих в вакууме.

В масс-спектрометре регистрация ионов осуществляется электрическими методами, в масс-спектрографах — по потемнению чувствительного слоя фотопластинки, помещаемой в прибор.

При любом способе регистрации ионов масс-спектр в конечном счете представляет собой зависимость величины ионного тока I от m . Например, в масс-спектре свинца (рис. 3.23) каждый из пиков ионного тока соответствует однозарядным ионам изотопов свинца. Высота каждого пика пропорциональна содержанию данного изотопа в свинце. Отношение массы иона к ширине δm пика (в единицах массы) $R = m/\delta m$ называется разрешающей силой или разрешающей способностью масс-спектрометра.

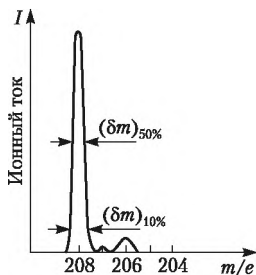


Рис. 3.23. Масс-спектр свинца, образовавшегося в ряду тория-232:

$\delta m_{50\%}$ — ширина пика на полувысоте; $\delta m_{10\%}$ — ширина пика на уровне $1/10$ от максимальной интенсивности

Если исследуемое вещество вводится в ионный источник в виде газа, то чувствительностью масс-спектрометра называют отношением тока, создаваемого ионами данной массы заданного вещества, к парциальному давлению этого вещества в ионном источнике. Относительной чувствительностью называется минимальное содержание вещества, которое еще может быть обнаружено с помощью масс-спектрометра в смеси веществ. Она лежит в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-7}\%$.

Различают статические и динамические масс-спектрометры. В статических масс-анализаторах для разделения ионов используются электрические и магнитные поля, постоянные или неизменяющиеся. Разделение ионов является в этом случае пространственным: ионы с разными значениями m/e движутся в анализаторе по разным траекториям. В масс-спектрографах пучки ионов с разными величинами m/e фокусируются в разных местах фотопластинки, образуя после проявления следы в виде полосок. В статических масс-спектрометрах пучок ионов с заданным m/e фокусируется на щель приемника ионов. Масс-спектр образуется при изменении магнитного или электрического поля, в результате чего в приемную щель последовательно попадают пучки ионов с разными величинами m/e . При непрерывной записи ионного тока получается график с ионными пиками.

В динамических масс-анализаторах для разделения ионов с разными m/e используют разные времена пролета ионами определенного расстояния. Существуют динамические анализаторы, в которых используется сочетание электрического и магнитного полей, и чисто электрические анализаторы. К динамическим масс-анализаторам относятся: времяпролетный, радиочастотный, квадрупольный, омегатрон, магниторезонансный, циклотронно-резонансный.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Дайте определение процессам изотопного обмена.
2. Приведите примеры гомогенного и гетерогенного обмена.
3. Приведите примеры различных механизмов изотопного обмена.
4. Назовите основные аспекты термодинамики изотопного обмена. Назовите причины протекания реакций изотопного обмена.
5. Напишите уравнения кинетики гомогенного изотопного обмена.
6. С какой целью применяют изотопный обмен в химических исследованиях?
7. Перечислите основные методы разделения радиоактивных веществ.
8. Дайте определения понятиям: носитель, изотопный носитель, изоморфный носитель, инертный носитель и антиноситель.
9. Что общего и в чем различие в процессах соосаждения, сокристаллизации и адсорбции?
10. Сформулируйте законы Гана и Хлопина.
11. При каких условиях достигается гомогенное распределение радионуклида?
12. Сформулируйте правило Дернера — Госкинса. При каких условиях оно выполняется?
13. Какие возможны пути установления равновесия между смешанными кристаллами и раствором?
14. Сформулируйте правило Фаянса — Панета и закон Фаянса — Гана.
15. Что такое первичная и вторичная адсорбция? Как их можно различить экспериментально?
16. Что показывают коэффициент кристаллизации и постоянная кристаллизации?
17. Назовите особенности состояния радионуклидов в ультрамалых концентрациях.
18. Что такое хроматография и ионно-обменная хроматография?
19. В чем различие процессов разделения на катионитах и анионитах?
20. Какие факторы влияют на ионообменное равновесие?
21. Дайте определение процесса экстракции. Что такое экстрагент, рафинат и эстракт?
22. Какие экстрагенты нашли широкое применение для экстракции радионуклидов из водных растворов?
23. Сформулируйте требования, предъявляемые к экстрагентам и разбавителям.
24. Проведите классификацию экстракционных процессов по типам применяемых экстрагентов.
25. Дайте определение терминам «константа распределения» и «коэффициент распределения».
26. Приведите примеры применения экстракции в радиохимической промышленности.

27. Что такое мембранные процессы и какое применение они нашли в технологии?

28. Что такое селективная мембрана? Перечислите виды селективных мембран.

29. В каких состояниях радиоактивные изотопы могут находиться в растворах?

30. Что такое истинное и коллоидное состояние радионуклида в растворе?

31. Чем различаются истинные и псевдоколлоиды?

32. Какими методами исследуются радиоколлоиды?

33. Как тип электролита влияет на состояние радионуклида в растворе?

34. Какими методами изучается состояние радионуклида в твердом теле?

35. Как образуются радиоактивные аэрозоли?

36. Что изучает радиационная химия?

37. Что такое радиационно-химический выход, в чем он выражается и от каких факторов зависит?

38. Напишите основные реакции радиолиза воды.

39. Приведите примеры радиационно-химических превращений в радиохимии.

40. Какой раздел химии называется химией горячих атомов? Почему?

41. Что такое эффект отдачи и атомы отдачи?

42. Как рассчитывается энергия атома отдачи при α - и β -распаде и изомерном переходе?

43. Что такое первичное и вторичное удержание? Приведите примеры.

44. Приведите примеры химических последствий радиоактивного распада.

45. Как химия горячих атомов применяется для синтеза оксидов ксенона?

46. Приведите примеры химии горячих атомов при протекании ядерных реакций

47. В чем заключается эффект Сцилларда — Чалмерса?

48. При каких условиях эффект Сцилларда — Чалмерса можно применить для обогащения радиоактивных изотопов?

49. От каких факторов зависит эффективность метода Сцилларда — Чалмерса?

50. Приведите примеры эффективного использования метода Сцилларда — Чалмерса в радиохимии.

51. Приведите примеры химических последствий ядерных реакций (n, p), (n, α) и (γ, n) — реакции атомов отдачи трития и углерода.

52. Что такое изотопный эффект и от каких факторов он зависит?

53. Рассмотрите термодинамические и кинетические аспекты изотопных эффектов.

54. Какие основные методы используются для разделения изотопов?

Задачи

1. Найти энергию отдачи ядра ^{214}Pb , образовавшегося при распаде ^{218}Po с испусканием α -частицы с энергией 6,1 МэВ.

Ответ. $E = 0,12 \text{ МэВ}$.

2. Найти энергию отдачи ядра ^{214}Bi , образовавшегося при распаде ^{214}Pb с испусканием β -частицы с энергией 1,02 МэВ.

Ответ. $E = 2,55 \text{ МэВ}$.

3. Свободное покоившееся ядро ^{191}Ir с энергией возбуждения $E = 129 \text{ кэВ}$ перешло в основное состояние, испустив γ -квант. Вычислить относительное изменение энергии γ -кванта, возникающее в результате отдачи ядра.

Ответ. $\Delta E/E = 3,6 \cdot 10^{-7}$.

4. Найти кинетическую энергию ядра отдачи при позитронном распаде ядра ^{13}N в том случае, когда энергия позитрона максимальна $^{13}\text{N} \rightarrow ^{13}\text{C} + e^+ + \nu_e$.

Ответ. $E_k = 109,5 \text{ эВ}$.

5. Будет ли разорвана связь атома ^{128}I в молекуле этилиодида $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ в результате процесса отдачи? Этилиодид облучают медленными нейтронами: $^{127}\text{I}(n, \gamma)^{128}\text{I}$. Энергия γ -квантов, испускаемых компаунд-ядром, равна энергии связи нуклона в ядре атома иода и равна 6 МэВ. Энергия химической связи атома иода с этильной группой в молекуле $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ равна 3 эВ.

Ответ. $E_{\text{отд}} = 151 \text{ эВ}$; энергия, потраченная на возбуждение $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ $E_b = 28 \text{ эВ}$. Эта энергия возбуждения значительно выше энергии связи в молекуле этилиодида $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ (3 эВ), поэтому данная связь может разрушиться. Возможно разрушение и других связей.

6. Слабокислый раствор ^{95}Zr без носителя в количестве 50 мл поместили в химический стакан на 100 мл (поверхность соприкосновения раствора со стеклом составила 30 см^2). Оценить уменьшение объемной активности раствора за счет молекулярной адсорбции на стенках сосуда. При расчете принять, что в состав каждой адсорбируемой молекулы входит только один атом ^{95}Zr , адсорбированные молекулы могут покрыть стекло только одним мономолекулярным слоем, а молекулы имеют форму кубиков, сторона которых равна $1 \cdot 10^{-7} \text{ см}$.

Ответ. На стенках посуды может адсорбироваться практически весь цирконий.

7. Рассчитать коэффициент кристаллизации D для системы: RaCl_2 (макрокомпонент) — BaCl_2 (макрокомпонент) — H_2O при 25°C , если известно, что выделившиеся из раствора кристаллы содержат $2/3$ имевшегося в системе RaCl_2 и $1/3$ BaCl_2 и распределение микрокомпонента в системе соответствует достижению термодинамического равновесия.

Ответ. $D = 4$.

8. Подчиняется ли процесс осаждения на платиновом катоде ^{65}Zn уравнению Нернста, если критические потенциалы осаждения ^{65}Zn , определенные для $1 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-9}$ моль/л растворов ZnCl_2 при 25°C , равны соответственно $-0,903$ и $1,205$ В? Нормальный электродный потенциал цинка $E_0 = -0,762$ В.

Ответ. $\varphi_0(1) = -0,755$ В; $\varphi_0(2) = -0,760$ В, что хорошо совпадает со значением $E_0 = -0,762$ В. Уравнение Нернста применимо.

9. Определить коэффициент распределения радиоактивного вещества при экстракции, если общая активность исходного водного раствора объемом 4 мл составляла 54 000 имп/мин, объем добавляемой органической фазы 2 мл, а после установления экстракционного равновесия активность 0,2 мл водной фазы составила 960 имп/мин (все данные приведены за вычетом фона).

Ответ. $K_p = 3,6$.

10. Экстракционное извлечение радиоактивного вещества из 10 мл водного раствора проводили двумя способами: однократной экстракцией 60 мл органического экстрагента и трехкратной экстракцией последовательно порциями объемом по 20 мл каждая. Коэффициент распределения вещества между фазами равен 2 и не зависит от концентрации распределяющегося вещества. Рассчитать, какая доля вещества останется в водной фазе в результате однократной и трехкратной экстракции.

Ответ. $(m_B/m)_1 = 0,77$; $(m_B/m)_3 = 0,008$. Многократная экстракция дробными порциями экстрагента эффективнее однократной.

11. Рассчитать, сколько нужно провести последовательных экстракций ^{58}Co раствором ТБФ в керосине, если коэффициент распределения кобальта между водной и органической фазами равен 1,3, а фактор извлечения ^{58}Co в экстракт

должен составить не менее 95%. Объемы водной и органической фаз равны 15 и 10 мл соответственно.

Ответ. Следует провести 5 экстракций.

12. Коэффициенты распределения веществ А и В между водой и органическими фазами составляют соответственно $K_{p(1)} = 2,5$ и $K_{p(2)} = 0,3$. Рассчитать факторы обогащения для вещества А по отношению к В в экстракте и вещества В по отношению к А в рафинате при однократной или трехкратной экстракции, если при проведении каждого акта экстракционного разделения объемы водной и органической фаз одинаковы.

Ответ. $S_{\alpha 1} = 3,1$; $S_{\alpha 3} = 1,8$; $S_{\beta 1} = 2,7$; $S_{\beta 3} = 19,5$.

13. Для очистки ^{90}Sr от ^{90}Y предполагают провести экстракцию ^{90}Y 8-осихинолином. Коэффициенты распределения иттрия и стронция между водной и органической фазами равны соответственно 32 и 0,02. Рассчитать число последовательных экстракций, которое необходимо для того, чтобы доля ^{90}Sr , остающегося в рафинате, составляла не менее 0,99, а доля ^{90}Y не превышала 0,01, если $V_{\text{в}} = 60$ мл, а $V_{\text{о}} = 20$ мл.

Ответ. $n = 1,9$, т.е. необходимо провести две экстракции.

14. Рассчитать коэффициент K_p распределения ^{86}Rb между катионитом и раствором азотной кислоты по следующим данным: скорость счета (за вычетом фона) 0,5 мл исходного раствора составляет 2000 имп/мин; скорость счета 0,5 мл равновесного раствора 1020 имп/мин; объем раствора 20 мл; масса катионита 0,01 г.

Ответ. $K_p = 192$.

Рекомендуемая литература

1. Бекман, И. Н. Радиационная и ядерная медицина: радиохимия / И. Н. Бекман. — Т. 7. — М. : Онтопринт, 2012.
2. Бекман, И. Н. Радиоактивность и радиация: радиохимия / И. Н. Бекман. — Т. 1 — М. : Онтопринт, 2011.
3. Бекман, И. Н. Радиоактивность, радиация и радионуклиды / И. Н. Бекман. — Saarbrucken, Германия : Palmarium academic publishing, 2013.
4. Бекман, И. Н. Ядерная индустрия и промышленная радиохимия: радиохимия / И. Н. Бекман. — Т. 4. — М. : Онтопринт, 2013.
5. Болоздыня, А. И. Детекторы ионизирующих частиц и излучений: принципы применения / А. И. Болоздыня, И. М. Ободовский. — М. : Интеллект, 2012.
6. Вдовенко, В. М. Современная радиохимия / В. М. Вдовенко. — Атомиздат, 1969.
7. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества : справочник / под ред. В. А. Филова. — Л. : Химия, 1990.
8. Жерин, И. И. Химия тория, урана и плутония / И. И. Жерин, Г. Н. Амелина. — Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2010.
9. Жерин, И. И. Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов / И. И. Жерин, Г. Н. Амелина. — Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2009.
10. Маслов, А. А. Технология урана / А. А. Маслов, Г. В. Каляцкая, Г. Н. Амелина. — Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2007.
11. Мурин, А. Н. Физические основы радиохимии / А. Н. Мурин. — М. : Высшая школа, 1971.
12. Несмеянов, А. Н. Радиохимия / А. Н. Несмеянов. — М. : Химия, 1985.
13. Нефедов, В. Д. Радиохимия / В. Д. Нефедов, Е. Н. Текстер, М. А. Торопова. — М. : Высшая школа, 1985.
14. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / под ред. В. Б. Лукьянова. — М. : Высшая школа, 1985.
15. Фридлендер, Г. Ядерная химия и радиохимия / Г. Фридлендер, Дж. Кеннеди, Дж. Миллер. — М. : Мир, 1967.
16. Cotton, S. Lanthanide and actinide chemistry. — John Wiley & Sons, Chichester, England, 2006.
17. Loveland, W. D. Modern nuclear chemistry / W. D. Loveland, D. J. Morrissey, G. T. Seaborg. — Willey Interscience, 2005.
18. The chemistry of actinide and transactinide elements. V. 1–6 / ed. by L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger. — Springer, the Netherlands, 2010.

Предметный указатель к тому 1

- Абсорбция 365
Адсорбция 7, 157, 355, 365, 366,
372, 373, 374, 376, 381, 411, 416,
463
Авторадиография 100, 101, 102,
103
Активационный анализ 14, 18,
154
Активности единица 53
Активность 9, 52, 53, 54, 55, 56,
57, 59, 60, 61, 78, 81, 126, 129,
131, 137, 154, 160, 166, 168,
169, 178, 191, 227, 235, 238,
243, 255, 258, 259, 273, 274,
280, 283, 285, 336, 354, 377,
385, 430, 466
Активность удельная 53, 168,
169, 227, 235, 270, 278, 279,
280, 319, 327, 331
Актиниды 9, 17, 199, 200, 201,
202, 203, 204, 205, 203, 255,
303, 385, 386, 400
Актиний 20, 189, 194, 195, 196,
197, 198, 199
Актинон 20, 159, 174, 178, 191
Америций 9, 199, 201, 311, 313,
314, 315, 316, 318, 319
Аннигиляционное излучение 64
Аннигиляция 18, 44, 124
Астат 169, 170, 171, 172, 173
Атом 5, 6, 7, 11, 12, 15, 16, 18, 23,
25, 26, 29, 31, 32, 35, 36, 39, 41,
42, 44, 45, 46, 48, 51, 52, 53, 56,
57, 58, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66,
67, 69, 70, 78, 82, 94, 100, 124,
125, 126, 127, 140, 142, 147,
149, 156, 158, 160, 170, 175,
182, 185, 200, 202, 204, 205,
211, 221, 241, 254, 265, 295,
301, 306, 312, 319, 320, 321,
323, 327, 328, 330, 331, 332,
333, 336, 351, 354, 355, 358,
359, 360, 361, 362, 363, 364,
365, 390, 404, 405, 410, 411,
416, 418, 419, 421, 422, 423,
425, 427, 428, 429, 430, 431,
432, 433, 434, 435, 436, 437,
438, 440, 441, 442, 443, 444,
445, 446, 447, 448, 449, 450,
451, 452, 453, 454, 455, 456,
457, 458, 460, 461, 464, 465
Атомная масса 31, 32, 156, 241
Атомное ядро 29, 31
Барн 65, 74, 75, 78, 79, 84, 85, 88,
89, 131, 136, 174, 175, 185, 192,
208, 209, 227, 228, 229, 230,
232, 235, 236, 261, 262, 270,
276, 277, 278, 279, 280, 284,
285, 316, 455, 457
Беккерель 19, 53
Берклий 199, 321
Борий 344
Внутренняя конверсия γ -излу-
чения 46
Возбуждение атома и молекулы
66
Газохимические методы разде-
ления 401
Гамма-излучение 64
Грей 174
Дармштадтий 338, 346
Деление ядер самопроизволь-
ное 47
Деление ядер вынужденное 82, 87

- Детекторы 97, 98, 99, 100, 103,
 106, 133, 134, 136, 138, 405
 Дефект массы 32, 34, 35
 Дубний 342, 343, 406
- Закон Гана 366
 Закон Мозли 30
 Закон радиоактивного распада
 51, 52, 53
 Закон Фаянса — Гана 372, 463
 Закон Хлопина 367
- Излучение альфа (альфа-излу-
 чение) 64
 Излучение бета (бета-излуче-
 ние) 64, 65
 Излучение гамма (гамма-излу-
 чение) 64, 65
 Излучение ионизирующее 64, 91
 Излучение космическое 277
 Излучение нейтронное 64, 282
 Излучение протонное 64
 Излучение рентгеновское 65,
 125, 274, 315
 Излучение тормозное 64
 Излучение фотонное 64
 Излучение характеристическое 64
 Излучение ядерное 92, 423
 Изомер 21, 33, 46, 47, 49, 124,
 136, 156, 160, 169, 174, 220,
 227, 235, 237, 273, 276, 311,
 314, 316, 321, 323, 328, 330,
 331, 332, 341, 347, 348, 444,
 445, 446, 447
 Изоморфизм 366, 373
 Изотопный обмен 356, 359, 360,
 361, 362, 363, 416, 447, 463
 Изотопный эффект 458, 460, 464
 Изотопов разделение 458
 Изотопы 12, 20, 22, 25, 32, 33, 63,
 82, 87, 91, 159, 160, 170, 173,
 174, 179, 182, 190, 192, 209,
 220, 227, 228, 238, 239, 258,
 274, 280, 281, 283, 284, 286,
 288, 305, 309, 312, 315, 318,
 319, 320, 321, 323, 327, 328,
 329, 331, 332, 339, 344, 346,
 347, 350, 351, 352, 354, 365,
 369, 379, 394, 405, 407, 416,
 417, 418, 419, 420, 421, 430,
 431, 442, 447, 457, 458, 464
 Индустрия ядерная 25, 281
 Ионизационная камера 93
 Ионизация 65, 66, 67, 455
- Калифорний 322, 323, 324, 340,
 354
 Коллоиды 171, 296, 407, 408,
 409, 410, 411, 412, 417, 464
 Константа распада 52
 Коперниций 335, 336, 338, 347
 Критическая масса 90, 91, 230,
 235, 261, 304, 318
 Критический орган 159, 258
 Кюри единица 53
 Кюри 9, 201, 318, 319, 320
- Ливерморий 335, 350
 Линейная передача энергии 9, 67,
 125, 426
 Линейный коэффициент ослаб-
 ления 69, 70, 72
 Лоуренсий 199, 332
 Лучевая болезнь 258
- Мейтнерий 345,
 Мембранное разделение 395
 Менделевий 199, 329, 330
 Метод меченых атомов 21, 416
 Метод радиоактивных индика-
 торов (метод меченых ато-
 мов) 14, 21, 416
 Меченые соединения 429
- Нейтрино 22, 30, 43, 44, 48, 65,
 87, 363, 433
 Нейтрон 9, 17, 18, 22, 23, 24, 25,
 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35,
 36, 37, 39, 40, 47, 48, 49, 50, 70,
 71, 72, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81,
 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90,
 91, 92, 95, 98, 106, 125, 126,
 131, 136, 153, 154, 155, 166,
 170, 174, 175, 181, 185, 192,

- 195, 197, 198, 209, 218, 225, 227, 228, 229, 230, 232, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 243, 250, 251, 259, 261, 262, 272, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 290, 304, 305, 311, 312, 315, 316, 318, 319, 320, 321, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 338, 339, 340, 344, 354, 386, 407, 430, 431, 432, 438, 439, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 454, 455, 456, 457, 461, 465
- Нейтронов коэффициент раз-
множения 90
- Нейтроны запаздывающие 48, 86, 125
- Нейтроны мгновенные 86, 125
- Нептуний 9, 63, 199, 259, 261, 262, 263, 264, 268, 269, 270, 272, 313, 353
- Нобелий 199, 331, 332
- Нуклон 18, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 45, 47, 73, 81, 82, 126, 337, 338, 358, 465
- Нуклид 6, 7, 12, 15, 16, 18, 24, 29, 32, 33, 36, 37, 38, 39, 40, 44, 45, 52, 53, 54, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 77, 78, 79, 80, 87, 88, 106, 124, 125, 127, 130, 131, 156, 164, 174, 185, 192, 195, 207, 208, 209, 220, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 235, 237, 238, 259, 261, 275, 277, 232, 234, 337, 345, 397, 412, 413, 435, 466, 437, 438
- Нуклид делящийся 87, 88, 232, 278, 405, 437, 438
- Нуклиды материнские и дочер-
ние 128, 174, 228, 235, 238, 261, 345, 417, 419, 420
- Переход изомерный 45, 48, 441, 444, 446
- Период полураспада 51, 52, 53, 54, 56, 60, 61, 62, 125, 129, 131, 159, 175, 228, 237, 259, 278, 280, 283, 323, 340, 344, 354
- Плутоний 23, 199, 273, 274, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 294, 295, 296, 297, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 313, 319
- Позитрон 16, 18, 22, 30, 43, 44, 48, 64, 65, 69, 124, 457
- Позитроний 17
- Полоний 15, 20, 22, 159, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 168, 189, 379
- Порог ядерной реакции 74, 125
- Постоянная распада 51, 54, 78
- Правило Денра — Госкинса 369, 463
- Правило сдвига 21, 41
- Правило Фаянса — Панета 372, 463
- Препараты радиофармацевти-
ческие, РФП 10, 14, 27, 173
- Прометий 23, 156, 157, 158
- Протактиний 20, 199, 220, 221, 222, 225, 226, 227
- Протон 16, 21, 22, 26, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 48, 49, 64, 65, 66, 76, 81, 82, 83, 96, 102, 126, 130, 164, 170, 181, 221, 339, 344, 399, 430, 431, 432, 438, 454, 455, 461
- Пурекс-процесс 136
- Радий 15, 20, 22, 129, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 192, 193, 194, 352, 413
- Радиоактивность 12, 18, 19, 20, 26, 36, 41, 48, 50, 51, 52, 125, 126, 178, 206, 217, 227, 231, 238, 240, 276, 318, 376
- Радиоактивность кластерная 26, 48, 50
- Радиоактивный распад 41, 45, 50, 58, 59, 60, 124, 241, 309, 430
- Радиоколлоид 157, 171, 376, 393, 407, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 417, 464

- Радиолиз 268, 293, 294, 300, 392, 424, 425, 427, 428, 429, 464
- Радионуклид 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 20, 22, 25, 27, 28, 29, 50, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 98, 100, 102, 103, 104, 124, 125, 127, 128, 129, 135, 155, 160, 167, 180, 194, 206, 208, 219, 227, 230, 237, 272, 273, 278, 311, 316, 317, 322, 324, 325, 326, 344, 355, 356, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 381, 382, 387, 388, 389, 392, 393, 394, 397, 398, 399, 400, 402, 404, 405, 407, 410, 411, 412, 413, 415, 416, 417, 419, 422, 435, 437, 463, 464
- Радиохимия 6, 8, 11, 12, 13, 14, 23, 27, 28, 355
- Радиохимия медицинская 12, 14
- Радиохимия прикладная 6, 12, 14, 26
- Радиохимия фундаментальная 12, 21, 355
- Радиохимия экологическая 13, 14
- Радон 15, 20, 61, 106, 126, 127, 128, 159, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 188, 190, 191, 192, 194, 205, 261, 351, 352, 401, 420, 421
- Распад альфа (альфа-распад) 41, 48
- Распад бета (бета-распад) 43, 48, 49
- Распад гамма 48
- Рассеяние Комптоновское 68, 125
- Рассеяние Рэлеевское 68, 125
- Реакции ядерные 6, 8, 12, 23, 69, 72, 76, 80, 81, 82, 90, 259, 272, 284, 312, 354, 404, 430, 454, 456, 457
- Резерфордский 199, 341, 342, 404
- Рентгений 346
- Рождение пар 69, 125
- Сечение активации 75, 78, 125, 131, 136, 155, 261, 263, 270
- Сечение взаимодействия 65, 69, 70, 72
- Сечение захвата 75, 84, 175, 185, 209, 229, 230, 235, 277, 278, 279, 280, 316
- Сиборгий 343
- Силы ядерные 30
- Соединения комплексные 143, 145, 157, 158, 163, 188, 214, 223, 249, 253, 295, 313, 317, 321, 324, 390, 417, 450
- Сокристаллизация 6, 176, 188, 365, 366, 416
- Соосаждение 171, 183, 225, 331, 364, 365, 366, 372
- Сорбция 173, 365, 411
- Спектроскопия ядерная 104
- Спонтанное деление 46, 47, 87, 208, 209, 232, 235, 237, 333, 340, 346
- Среднее время жизни 53, 54, 125, 129
- Счетчик Гейгера 95
- Счетчик полупроводниковый 98, 99
- Счетчик пропорциональный 94
- Счетчик сцинтилляционный 96
- Технеций 135, 136, 138, 139, 140, 152, 153, 154, 155, 351
- Торий 206, 207, 208, 209, 211, 212, 214, 215, 217, 218, 219, 352
- Торон 106, 159, 174, 178, 191, 208, 217, 220
- Трибутилфосфат, ТБФ 10, 154, 158, 164, 165, 197, 215, 216, 225, 294, 302, 314, 327, 330, 390, 391, 392, 430, 466
- Унуноктий 351
- Унунпентий 349
- Унунсептий 350, 351
- Унунтрий 348
- Уравнение Нернста 377, 466

- Уран 9, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 36, 38, 39, 63, 83, 84, 85, 87, 88, 91, 128, 129, 136, 148, 153, 154, 156, 158, 159, 170, 174, 178, 181, 182, 188, 192, 195, 197, 199, 200, 201, 209, 211, 215, 216, 218, 221, 224, 225, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 261, 262, 263, 274, 275, 277, 278, 279, 281, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 291, 292, 307, 308, 314, 323, 328, 331, 333, 337, 338, 352, 353, 354, 376, 379, 381, 391, 392, 401, 438
- Урана обогащение 91, 401
- Фермий 326, 328, 329
- Флеровий 335, 338, 348, 349
- Фотоэффект ядерный 22, 68, 69, 125
- Фотоядерные реакции 68, 69, 81, 82
- Франций 23, 181, 182, 183, 184
- Хассий 344, 345, 406, 407
- Химия высоких энергий 422
- Химия горячих атомов 7, 355, 450, 464
- Химия радиационная 7, 11, 422, 464
- Химия ядерная 11, 12
- Хроматография 172, 225, 381, 382, 385, 401, 402, 406, 463
- Хроматография ионообменная 382, 385
- Цикл ядерный топливный, ЯТЦ 10, 104, 255, 256
- Эйнштейний 326, 327, 328
- Экстрагент 153, 387, 388, 389, 390, 394, 398, 399, 400, 463, 466
- Экстракция 7, 158, 173, 178, 225, 314, 355, 387, 393, 394, 395, 397, 398, 399, 401, 466
- Электрон 16, 17, 21, 29, 30, 32, 34, 35, 43, 44, 45, 46, 48, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 81, 85, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 99, 124, 125, 136, 137, 140, 157, 185, 201, 202, 203, 211, 226, 241, 259, 289, 295, 303, 312, 328, 332, 341, 360, 361, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 431, 433, 434, 438, 445, 446, 455, 458
- Электронный захват 10, 44, 45, 48, 125, 136, 169, 274, 329, 330
- Элемент тепловыделяющий, ТВЭЛ 10, 318, 381
- Элемент химический 29, 135, 156, 181, 206, 344, 345
- Элементы трансактинидные 17, 104, 332
- Эманирование 21, 437
- Энергия отдачи 128, 433, 434, 445, 448, 449, 452, 453, 455
- Энергия связи 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 45, 68, 337, 434, 454
- Эффект Оже (Оже-эффект) 45
- Эффект Сцилларда — Чалмерса 447, 448, 464
- Ядра магические 40
- Ядро атома 18, 23, 29, 31, 32, 34, 36, 37, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 50, 65, 71, 72, 74, 75, 76, 79, 81, 83, 86, 87, 124, 228, 318

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:

в отделе по работе с вузами

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:

список магазинов смотрите на сайте urait.ru

в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:

в отделе продаж

тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию

e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

Бекман Игорь Николаевич

РАДИОХИМИЯ. ТОМ 1. ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ РАДИОХИМИЯ

Учебник и практикум для вузов

Формат 60×90 1/16.

Гарнитура «Charter». Печать цифровая.

Усл. печ. л. 29,56

ООО «Издательство Юрайт»

111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.

Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru

<http://chemistry-chemists.com>