

КУРС “РАДИОХИМИЯ”

Лекция 1

ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ

Кимленко Ирина Михайловна

ПЛАН ЛЕКЦИИ

- Рабочий план дисциплины. Литература.
- История открытия явления радиоактивности.
- Радиохимия: предмет и объект исследования. Основные этапы развития.
- Химия и радиохимия.
- Радиохимия, ядерная химия и радиационная химия.



РАБОЧИЙ ПЛАН

Лекции – 30 часов

Семинары – 16 часов

КСР – 4 часа

ВСЕГО: 50 часов

ЗАЧЕТ

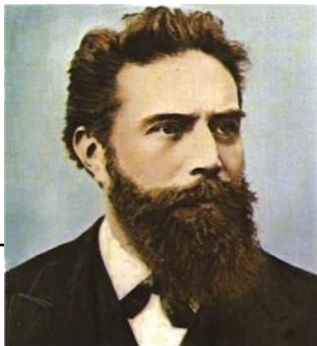
Литература

КЛАССИЧЕСКИЕ УЧЕБНИКИ

- Вдовенко В.Н. Современная радиохимия. - М.: Атомиздат, 1969.
- Несмеянов А.Н. Радиохимия. - М.: Химия, 1978.
- Нефедов В.Д., Текстер Е.Н., Торопова М.А. Радиохимия. Уч. пособие.- М.: Высшая школа. 1987
- Старик И.Е. Основы радиохимии. -Л.: Наука, 1969.
- К. Келлер. Радиохимия: пер. с нем. - М.: Атомиздат, 1978.
- Химия актиноидов: В 3-х т. Т.2. Пер. с англ./ Под ред. Дж.Каца, Г.Сиборга, Л.Морсса. – М.: Мир 1997.
- В.А.Бессонов. Основы радиохимии. ОГТУАЭ, Обнинск, 2004 г.

ЖУРНАЛЫ

- Радиохимия
- Безопасность окружающей среды
- Ядерная и радиационная безопасность



Конрад Рентген

1895 г. - открытие неизвестного излучения, способного беспрепятственно проникать через различные вещества.

При прохождении тока высокого напряжения через газоразрядную трубку начинал светиться лежащий на столе экран, покрытый тонким слоем платино-цианистого бария.

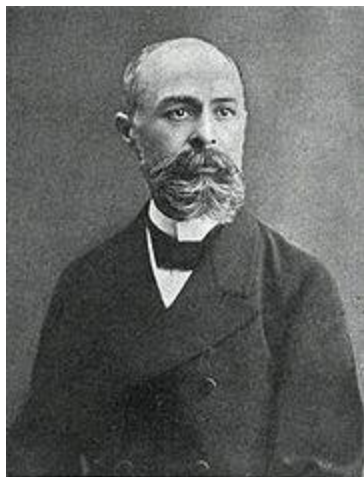
Возникшее излучение названо X-лучами (рентгеновскими).

Историческое открытие сделано в лаборатории Вюрцбургского университета.

1901 г. - В. К. Рентген стал первым лауреатом Нобелевской премии по физике.



Рентгеновский снимок руки Альберта фон Кёлликера, сделанный Рентгеном 23 января 1896 г.



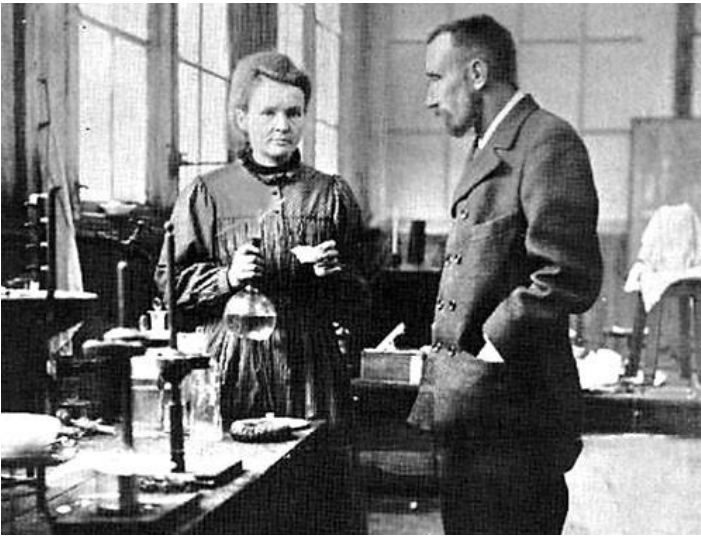
Анри Беккерель

- **1896 г.** - Предположение любое фосфоресцентное свечение сопровождается испусканием рентгеновского излучения.
- Проверка: поместил различные фосфоресцирующие вещества на завернутые в черную бумагу фотопластинки.
- Неожиданный результат: засвеченной оказалась единственная пластинка, с которой соприкасался кристалл соли урана $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Многочисленные контрольные опыты показали, что причиной засветки явилась не фосфоресценция, а именно уран, в каком бы химическом соединении он ни находился.



Image of Becquerel's photographic plate. The shadow of a metal Maltese Cross placed between the plate and the uranium salt is clearly visible.

Мария и Пьер Кюри



- ❑ Источником лучей Беккереля может быть не только уран, но и торий.
- ❑ Практически одновременно обнаружено немецким физиком Герхардтом Шмидтом.
- ❑ Свойство испускать такие лучи есть более широкое явление, чем первоначально предполагалось.
- ❑ Свойство излучения вызывать ионизацию воздуха - использование наряду с фотографическим методом регистрации электрического.

Мария Склодовская-Кюри

- ❑ **1901 г. - Новый термин «радиоактивность»** как самопроизвольные превращения атомов химического элемента с испусканием излучения.
- ❑ **1903 г. - Мария и Пьер Кюри получили Нобелевскую премию по физике** «за выдающиеся заслуги в совместных исследованиях явлений радиации».
- ❑ **1911 г. - Нобелевская премия по химии** «за выдающиеся заслуги в развитии химии: открытие элементов радия и полония, выделение радия и изучение природы и соединений этого замечательного элемента».

Открытие радия

- Радиоактивность урановых соединений пропорциональна числу содержащихся в них атомов урана.
- Нарушение закономерности: урановая смоляная руда (уранинит), в четыре раза активнее, чем соответствующее количество чистого урана.
- Предположение: в уранините содержится неизвестный высокоактивный элемент.
- Переработка нескольких тонн урановой руды, использование в качестве носителей бария и висмута.
- Получение двух очень радиоактивных осадков: сернокислый барий и гидроокись висмута.
- В сернокислом барии найден новый химический элемент - аналог щелочноземельных металлов, названный М. Кюри **радием**.



Уранинит - минерал с идеализированной формулой UO_2 (является промежуточным между UO_2 и UO_3 и может достигать U_3O_8)



Радий – серебристый металл

Открытие полония

- В гидроокиси висмута обнаружен ранее неизвестный элемент, названный в честь родины Марии Кюри **полонием**.
- Разработан новый **радиохимический метод носителей**: соосаждение микроколичеств элементов с весовым количеством носителей.
- В поисках радиоактивных элементов, содержащихся в урановой руде, зародились первые методы радиохимии, зародился новый раздел химии – **радиохимия**.



Полоний – серебристо-серый металл

Первый этап развития радиохимии

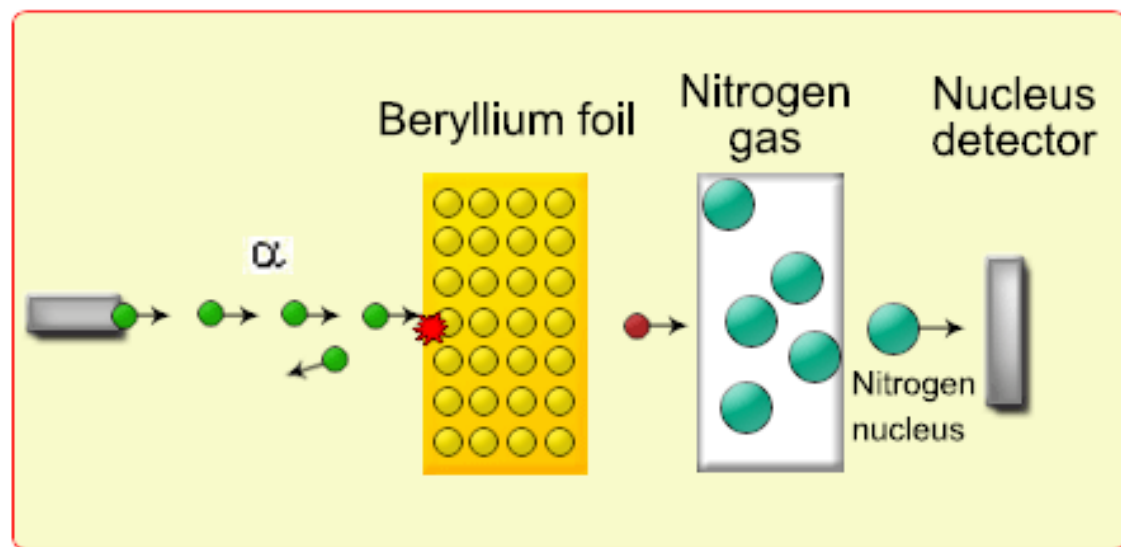
- 1898-1913 гг.
- Исследования М. Кюри и П. Кюри.
- Обнаружение изотопов радона (Э. Резерфорд, 1899 – торон, т.е. радон-220; Дорн, 1900 - основной изотоп радона, радон-222; А. Дебьерн, 1904 – актинон, т.е. радон-219).
- Исследования состава радиоактивных лучей –альфа- и бета-лучи (Э. Резерфорд, М. и П. Кюри, П. Виллар (1898-1900)).
- Открытие гамма-лучей (П.Вийяр, 1900).
- Открыто свыше 40 естественных радиоактивных элементов, в том числе полоний, радий, радон, актиний, протактиний.
- Установление правила сдвига Содди-Фаянса.
- Установление закономерности изменения химической природы элементов в результате радиоактивного распада.
- Опубликованы первые работы по влиянию температуры на эманирование твердых тел (А.С. Коловрат-Червинский, 1906).
- Термин **«радиохимия»** введен в науку в 1910 году А. Камероном в его книге «Радиохимия» **как науки, изучающей природу и свойства радиоактивных элементов и продуктов их распада.**
- Аналогичное определение дано в 1911 г. Ф. Содди в его книге “Химия радиоактивных элементов”

Второй этап развития радиохимии

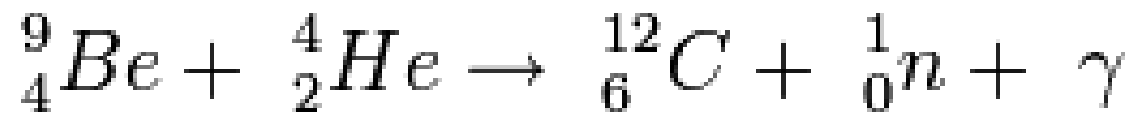
- 1913-1934 гг.
- 1913 г. - Исследования К. Фаянса и Ф. Панета, посвященные изучению общих закономерностей поведения ничтожно малых количеств естественных радиоактивных элементов и их изотопов в процессах соосаждения.
- Правила соосаждения адсорбции Фаянса-Панета. и О. Хана.
- Закон сокристаллизации В.Г. Хлопина (1924).
- Термодинамическая теория изоморфной сокристаллизации и адсорбции радиоактивных нуклидов (А.П. Ратнер, 1933).
- Метод радиоактивных индикаторов (Г. Хевеши и Ф. Панет)
- Первые работы по электрохимии радиоактивных элементов.

Третий этап развития радиохимии

- С 1933 совпадает с открытием нейтрона (Дж. Чедвик, 1932) и искусственной радиоактивности (И. Кюри и Ф. Жолио-Кюри, 1934).



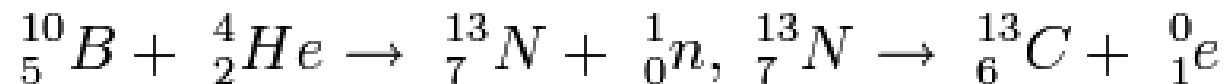
Сэр **Джеймс Чедвик** –
английский физик,
лауреат Нобелевской
премии по физике (1935 г.)



Третий этап развития радиохимии



Ирэн и Фредерик Жолио-Кюри
лауреаты Нобелевской премии по химии
(1935 г.)



Третий этап развития радиохимии

- Устанавливается возможность искусственного получения радиоактивных изотопов почти всех известных стабильных элементов, открываются ядерные реакции, имеющие исключительно важное значение для получения радиоактивных изотопов и синтеза новых элементов.
- **1934 г.** - Л. Сциллард и Т. Чалмерс обнаруживают своеобразные химические эффекты при процессах захвата атомными ядрами медленных нейтронов.
- **1939 г.** - О. Хан, Ф.Штрассман и Л. Майтнер открывают процесс деления ядер урана.
- Проведена идентификация элементов (Г. Сиборг, А. Гиорсо, Г.Н. Флеров).
- Создание новых направлений в радиохимии (химия «горячих» атомов).
- Создание ядерной химии.
- Возникновение ядерной индустрии, включающей ядерное материаловедение, производство компонентов ядерного оружия и топлива для АЭС.


Определения радиохимии

- Радиохимия – область науки, изучающая химическую природу и свойства радиоэлементов, а также продуктов их распада (Первое определение, Камерон, 1910).
- Радиохимия – область науки, занимающаяся преимущественно свойствами продуктов радиоактивных превращений, их разделением и идентификацией (Ф.Содди, «Химия радиоэлементов», 1911).
- Радиохимия – область химии, в которой изучаются химические и физико-химические свойства радиоактивных изотопов (И.Е.Старик, «Основы радиохимии», 1969).
- 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, 1978).
- Радиохимия – область химии, объектами исследования которой являются радиоактивные элементы, а также продукты ядерных превращений на изотопном, элементном и молекулярных уровнях (В.А. Нефедов, 1987).



Определения радиохимии

- Радиохимия изучает химические свойства и физико-химические закономерности поведения радиоактивных элементов и отдельных радионуклидов, методы их выделения и концентрирования. Включает также промышленную отрасль, связанную с получением высокорadioактивных материалов и регенерацией ядерного горючего, разработку методов применения радионуклидов, а также специальной техники и оборудования для защиты от вредного воздействия радиоактивного излучения (Энцикл. словарь, 2000).
- **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 биомедицинских проблем.** («Номенклатурные правила ИЮПАК по химии», 2001)



Основные разделы радиохимии

- Общая радиохимия
- Химия радиоактивных элементов
- Прикладная радиохимия

I. ОБЩАЯ РАДИОХИМИЯ

Изучает физико-химические закономерности поведения радиоактивных изотопов и элементов.

- **Общехимические свойства изотопных частиц.** Причины идентичности общехимических свойств изотопов.
- **Термодинамическое поведение изотопных частиц.** Критерии идентичности термодинамического поведения изотопов.
- **Кинетическое поведение изотопных частиц.** Критерии идентичности кинетического поведения изотопов.
- **Процессы изотопного обмена.** Классификация реакций изотопного обмена. Особенности и причины протекания реакций изотопного обмена. Основные кинетические характеристики реакций изотопного обмена.
- **Состояние радиоактивных элементов в растворах.** Ионнодисперсное, молекулярное и коллоидное состояние. Истинные коллоиды и псевдоколлоиды. Факторы, влияющие на процесс образования радиоколлоидов. Методы обнаружения и изучения радиоколлоидов: методы адсорбции и десорбции, диализа, ультрафильтрации, центрифугирования, диффузии, электрофореза, радиографии, экстракции, ионного обмена.

I. ОБЩАЯ РАДИОХИМИЯ

- **Распределение микроколичеств радиоактивных изотопов между твердой и жидкой фазами.** Значение процессов распределения для радиохимии. Поведение вещества в состоянии крайнего разведения и процессы соосаждения.
- Закон соосаждения Хана. **Соосаждение** при отсутствии изоморфизма. Объединенное правило Фаянса-Хана.
- Процессы изоморфной и изодиморфной **сокристаллизации**. Определение изоморфизма по Гольдшмидту. Гомогенное распределение микрокомпонента между твердой и жидкой фазами. Закон Бергло-Нернста. Доказательство возможности истинного термодинамического равновесия между кристаллами и раствором.
- **Закон Хлопина.** Факторы, влияющие на распределение компонентов между твердой и жидкой фазами. Гетерогенное (неравновесное) распределение микрокомпонента между твердой и жидкой фазами. Связь характера распределения с постоянной кристаллизации λ . Распределение микрокомпонента между твердой фазой и расплавом.
- Методы разграничения различных видов сокристаллизации. Примеры использования процессов изоморфной сокристаллизации при радиохимических исследованиях.

I. ОБЩАЯ РАДИОХИМИЯ

- **Адсорбция радиоактивных элементов.** Правила адсорбции и систематика адсорбционных явлений. Первичная и вторичная адсорбция. Классификация адсорбционных процессов по Ратнеру. Механизм адсорбции, влияние различных факторов на процесс адсорбции. Первичная потенциалообразующая адсорбция. Первичная обменная адсорбция. Вторичная обменная адсорбция. Влияние на адсорбционные процессы различных факторов. Внутренняя адсорбция. Особенности процессов распределения вещества в результате внутренней адсорбции. Методы разграничения отдельных видов адсорбции. Использование адсорбционных процессов в радиохимии.
- **Электрохимия радиоактивных изотопов.** Особенности электрохимии радиоактивных элементов. Электрохимическое выделение изотопов с применением внешней ЭДС. Методы определения критического потенциала осаждения радиоактивных элементов: метод Хевеши-Панета, метод Ф. Жолио-Кюри, метод Зива, Синицыной, объединенный метод. О применимости уравнения Нернста к случаю электрохимического осаждения микроколичеств вещества. Влияние природы электрода на величину критического потенциала осаждения радиоактивных элементов. Применение электрохимических методов для исследования химических и физико-химических свойств радиоактивных изотопов. Электрохимические методы выделения и разделения радиоактивных элементов. Бестоковое осаждение. Электролиз.

I. ОБЩАЯ РАДИОХИМИЯ

- **Ионообменные методы в радиохимии.** Физико-химические основы метода. Требования к ионообменным смолам и их основные свойства. Общие закономерности ионообменных разделений. Изучение состояния радиоактивных изотопов методом ионного обмена. Практические вопросы разделения и выделения изотопов с помощью ионного обмена.
- **Экстракционные методы.** Общие представления и основные закономерности. Факторы, влияющие на процесс экстракции. Экстракция эфирами и кетонами.

II. ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Химия технеция, прометия, астата, урана, тория и продуктов их распада – полония, радона, франция, радия, актиния и протактиния, трансурановых элементов, а также мезоатомов и водородоподобных атомов – мюония, позитрония.

Мюон (от греческой буквы μ) в стандартной модели физики элементарных частиц — неустойчивая элементарная частица с отрицательным электрическим зарядом и спином $1/2$.



II. ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- **Радиоактивные элементы и радиоактивные изотопы в природе.** Важнейшие свойства и характеристики радиоактивных элементов: технеций, прометий, полоний, астат, радон, франций, радий.
- **Актиний и актиниды.** Возникновение актинидной гипотезы (Бор, Сиборг). Общая характеристика гипотезы. Характеристика электронных структур элементов. Химические и физические доказательства актинидного характера элементов с порядковыми номерами 90-104 (изменение устойчивости валентных состояний, кристаллографические данные об актиноидном сжатии, спектры поглощения растворов, магнитная восприимчивость и др.). Особенности первых членов ряда (торий, уран). “Уранидная” и “торидная” гипотеза (Гайсинский, Захариазен). Современные данные о состояниях окисления актинидных элементов. Трансактиниды (104-109). Их место в периодической таблице элементов. Электронные конфигурации. Экспериментально доказанные (для 104 и 105 элементов) и предсказанные (для 106-109 элементов) химические свойства трансактинидов. О границах периодической системы.

II. ХИМИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

- **Химия урана и трансурановых элементов.** Ядерные свойства. Разделение изотопов, выделение изотопов, образующихся при радиоактивном распаде. Простые и сложные соединения: гидриды, карбиды, силициды, халькогениды, галогениды. Химия растворов. Состояния окисления. Термодинамические параметры. Электродные потенциалы.
Распространенность в природе: минералы, экономически рентабельные месторождения, низкосортные месторождения. Получение и очистка. Предварительное концентрирование. Извлечение из руд. Переработка урановой руды в ядерное топливо.

Stability class	Number of nuclides	Running total	Notes on running total
Theoretically stable to all but proton decay	90	90	Includes first 40 elements. Proton decay yet to be observed.
Energetically unstable to one or more known decay modes, but no decay yet seen. Spontaneous fission possible for "stable" nuclides > niobium-93; other mechanisms possible for heavier nuclides. All considered "stable" until decay detected.	165	255	Total of classically stable nuclides.
Radioactive primordial nuclides.	33	288	Total primordial elements include bismuth, uranium, thorium, plus all stable nuclides.
Radioactive non-primordial, but naturally occurring on Earth.	~ 51	~ 339	Carbon-14 (and other isotopes generated by cosmic rays); daughters of radioactive primordials, such as francium, etc.
Radioactive synthetic (half life > 1 hour). Includes most useful radiotracers.	556	905	They are 905 nuclides.
Radioactive synthetic (half life < 1 hour).	>2400	>3300	Includes all well-characterized synthetic nuclides.

III. ПРИКЛАДНАЯ РАДИОХИМИЯ

Применение радиоактивных изотопов в науке и промышленности

- **Химия ядерного топливного цикла.** Место радиохимии в технологии производства и переработки ядерных материалов. Химия ядерного горючего. Основы ядерного топливного цикла. Преимущества и недостатки различных ЯТЦ. Химия продуктов деления. Отработанное ядерное топливо. Радиохимическая переработка облученного ядерного топлива. Технология обезвреживания радиоактивных отходов: сбор, транспортировка, очистка, переработка, хранение. Радиохимия АЭС. Роль радиохимии в поддержании водно-химического режима теплоносителя на АЭС. Контроль и очистка от радиоактивных загрязнений теплоносителя на АЭС. Радиоактивные продукты коррозии и проблемы дезактивации. Белорусская АЭС. Особенности проекта.

III. ПРИКЛАДНАЯ РАДИОХИМИЯ

- **Применение радиоактивных индикаторов в аналитической химии.** Основные направления использования радионуклидов для анализа вещества. Преимущества использования радионуклидов в химическом анализе. Определение малого содержания вещества по известной удельной активности, метод изотопного разбавления, анализ, основанный на использовании избытка осадителя, радиометрическое титрование. Активационный анализ.
- **Применение радиоактивных индикаторов в неорганической и физической химии.** Определение растворимости малорастворимых веществ. Определение давлений насыщенных паров. Определение коэффициентов диффузии в твердых телах (метод снятия слоев) и в жидкостях (капиллярный метод). Определение состава и констант образования комплексных ионов. Использование радиоактивных индикаторов в химической кинетике (определение констант скоростей обратимых реакций при равновесии, кинетический изотопный метод М.Б.Неймана). Использование радионуклидов в электрохимии (изучение адсорбции на электроде, определение чисел переноса).
- **Применение радиоактивных индикаторов в органической химии.** Синтез меченых органических соединений (прямой химический синтез, специфические радиохимические методы, биосинтез). Особенности номенклатуры меченых органических соединений. Основные типы задач, решаемых с помощью радиоактивных индикаторов в органической химии. Изучение с использованием радионуклидов механизмов органических реакций; идентификация места разрыва или образования химических связей.

III. ПРИКЛАДНАЯ РАДИОХИМИЯ

Радиохимия окружающей среды. Примеры использования идей и методов радиохимии в области охраны окружающей среды. Радиоэкологические последствия эксплуатации радиационно-опасных объектов. Радиоэкологические проблемы, обусловленные естественными радионуклидами в неядерных областях. Исследование форм нахождения, миграционного поведения техногенных радионуклидов в окружающей среде. Радиационный мониторинг. Особенности объектов исследования. Отбор и первичная обработка проб. Учет потерь летучих веществ. Растворение анализируемых проб. Выделение и радиохимическая очистка исследуемых элементов.

Химия и радиохимия

Химия

1. Химические свойства элементов
2. Неизменяемость природы химического элемента в ходе исследования.
3. Ошибка рассчитанных параметров связана с ошибкой эксперимента

Радиохимия

1. Свойства отдельных радиоактивных изотопов
2. Элементарный и изотопный состав систем, содержащих радиоактивные вещества, является функцией времени (фактор времени, экспрессные методы анализа)
3. Энергетические эффекты на 6 - 8 порядков превышают соответствующие изменения в химических реакциях
4. Ультрамалые концентрации (радиохимию часто рассматривают как химию ультраразбавленного состояния)
5. Высокая чувствительность радиометрических методик
6. Радионуклиды обычно не способны образовывать собственные фазы, поэтому существуют в виде включений, псевдоколлоидов и т.п.

Основное положение радиохимии

- Изучает состояние и законы поведения ультрамалых количеств вещества
- Сохранение индивидуальных химических свойств элемента при любых ничтожно малых концентрациях

Ядерная химия и радиохимия

- *WordNet*: **Nuclear Chemistry** is the chemistry of radioactive substances. *Synonym*: radiochemistry.
- *McGraw-Hill Science and Technology Encyclopedia*:
NC is an interdisciplinary field that, in general, encompasses the application of chemical techniques to the solution of **problems in nuclear physics**. The discoveries of the naturally occurring radioactive elements and of nuclear fission are classical examples of the work of nuclear chemists.
*Although chemical techniques that are employed in nuclear chemistry are essentially the same as those in **radiochemistry**, these fields may be distinguished on the basis of the aims of the investigation.*

Ядерная химия и радиохимия

- Обе науки базируются на факте взаимного влияния структуры электронных оболочек атомов (или молекул) и различных превращений атомных ядер (или элементарных частиц).
- **Ядерная химия – раздел химии, который изучает ядра и ядерные реакции, используя химические методы.**
- Радиохимики используют свойства радиоактивных элементов как средство изучения химических реакций.

ОТТО ГАН



A German chemist and Nobel laureate. He is regarded as "the father of nuclear chemistry" and the "founder of the atomic age". He served as the last President of the Kaiser Wilhelm Society (KWG) in 1946 and as the founding President of the Max Planck Society (MPG) from 1948 to 1960. Considered by many to be a model for scholarly excellence and personal integrity, he became one of the most influential citizens of the Federal Republic of Germany.

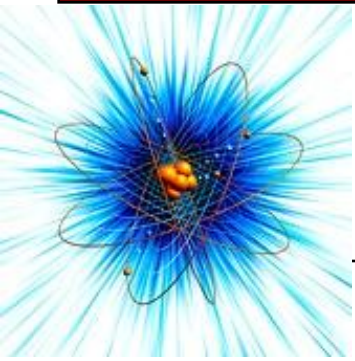
Радиационная химия и радиохимия

Радиационная химия – раздел химии, имеющий дело с химическими эффектами ионизирующих излучений.

Основные задачи:

- исследование влияния ионизирующих излучений на состав и свойства различных материалов;
- разработка способов их защиты от разрушения;
- использование ионизирующих излучений в химической технологии для радиационно-химического синтеза материалов.

Радиохимикам все время приходится учитывать тип распада и его последствия.



Основные понятия

- **Нуклоны** – протоны и нейтроны.
- **Нуклид** – атом, характеризующийся определенным количеством протонов и нейтронов в ядре.
- **Радионуклиды** – нестабильные атомы.
- **Изобары** – нуклиды с одинаковым числом нуклонов.
- **Изотопы** – нуклиды с одинаковым числом протонов.
- **Изотоны** – нуклиды с одинаковым числом нейтронов.
- **Изомеры** – изотопные атомы с данным массовым числом, но в разных энергетических состояниях.
- **Радиоактивный элемент** - элемент, все изотопы которого радиоактивны.

