

Лекція 1

Тема. Вступ. Предмет радіохімії. Етапи становлення радіохімії, як науки. Об'єкти та завдання радіохімії.

Мета. Ознайомити студентів з предметом радіохімії та основними етапами розвитку радіохімії; визначити об'єкти та завдання радіохімії.

Вступ.

Основи радіохімії були закладені в 1898 р. Марією та П'єром Кюрі, які відкрили та виділили два нових радіоактивних елементи: радій (Ra) і полоній (Po). У результаті роботи вчених різних країн протягом наступних приблизно 15 років було відкрито більшість природних радіоактивних елементів та накопичені знання їх хімічних властивостей, а також досліджено перетворення радіоактивних ізотопів одних елементів у інші.

План.

- 1. Радіохімія, як область науки. Розділи радіохімії.**
- 2. Радіонукліди та радіоактивні речовини як об'єкти радіохімії.**
- 3. Етапи становлення радіохімії.**

Зміст лекції.

1. Радіохімія, як область науки. Розділи радіохімії.

Термін «радіохімія» був вперше введений у 1910 р. А. Камероном, який визначив її як розділ науки, що вивчає природу і властивості радіоактивних елементів і продуктів їх розпаду. Аналогічне визначення радіохімії було дано в 1911 р. Ф. Содді в його книзі «Хімія радіоактивних елементів». Це відповідало рівню розвитку науки того періоду. Більш пізнє визначення радіохімії, як хімії речовин, що досліджуються за їх випромінюванням, яке дав Ф. Панет, було більш прийнятним для свого часу. У радіохімічній літературі кінця ХХ ст. було дане визначення, що відповідає сучасним дослідженням радіохімії, яка отримала надзвичайно швидкий та широкий розвиток завдяки її тісному зв'язку з ядерною енергетикою та використанню радіоактивних речовин у науці та техніці.

Радіохімія – галузь хімії, що вивчає хімію радіоактивних ізотопів, елементів та речовин, їх фізико-хімічні властивості, хімію ядерних перетворень та супутніх їм фізико-хімічних процесів.

Радіохімія включає наступні розділи:

- 1) загальна радіохімія;
- 2) хімія ядерних перетворень;
- 3) хімія радіоактивних елементів;
- 4) прикладна радіохімія;
- 5) радіаційна хімія.

Загальна радіохімія займається вивченням фізико-хімічних закономірностей поведінки радіоактивних ізотопів та елементів. До цього розділу радіохімії відноситься вивчення стану радіоактивних ізотопів в ультрамалих концентраціях у розчині, газі та твердій фазі, розподіл їх між

фазами в процесах співосадження, адсорбції, йонного та ізотопного обміну, електрохімія радіоактивних елементів.

Хімія ядерних перетворень включає вивчення реакцій атомів, що отримуються під час ядерних перетворень, – «гарячих атомів», продуктів ядерних реакцій, методів отримання, концентрування і виділення радіоактивних ізотопів, а також хімічних перетворень під дією власного випромінювання (авторадіоліз).

Хімія радіоактивних елементів – це хімія технецію, прометію, астату, урану, торію та продуктів їх розпаду – полонію, радону, францію, радію, актинію і протактинію, трансуранових елементів, а також мезоатомів і гідрогенподібних атомів – мюонію, позитронію. До цього розділу радіохімії можна віднести також технологію ядерного пального.

Прикладна радіохімія включає синтез «мічених» сполук і застосування радіоактивних ізотопів у науці і промисловості (хімічних, фізичних, геохімічних та інших дослідженнях).

Радіаційна хімія – розділ хімії, який вивчає перетворення речовин під впливом йонізуючого випромінювання.

2. Радіонукліди та радіоактивні речовини як об'єкти радіохімії.

Радіонуклід – загальна назва радіоактивних атомних ядер, які відрізняються числом нейтронів N і протонів P .

Радіоактивний ізотоп – сукупність радіоактивних атомів даного хімічного елемента, масове число яких однакове.

Різні радіоактивні ізотопи одного хімічного елемента характеризуються однакою зарядом ядра і відрізняються один від одного масою. Кожен радіоактивний ізотоп характеризується властивим йому періодом напіврозпаду, типом розпаду та енергією випромінювання, а також визначеним енергетичним станом. Ізотопні атоми, які характеризуються однакою масовим числом, але перебувають в різних енергетичних станах, називаються *ізомерами*. Вони відрізняються не тільки енергетичним станом ядра, але й періодом напіврозпаду та енергією фотонів.

Радіоактивні елементи поділяють на природні та штучні. Штучні радіоактивні елементи синтезуються шляхом ядерних реакцій. Поділ радіоактивних елементів на штучні та природні є умовним. Так, наприклад, найбільш довгоживучий ізотоп елемента з порядковим номером 85 – Астату – був вперше синтезований штучним шляхом, а потім ізотопи астату з більш короткими періодами напіврозпаду були знайдені в радіоактивних сімействах урану, актиноурану і торію. Штучний елемент Плутоній в концентраціях 10^{-14} г на 1 г урану був знайдений у рудах урану. Радіоактивні ізотопи всіх природних радіоактивних елементів на даний час одержані штучним шляхом. Радіоактивні ізотопи можуть бути в чистому виді, без домішок нерадіоактивних ізотопів даного елемента, тобто без носія, і в суміші з нерадіоактивними ізотопами даного елемента, тобто з ізотопним носієм, або з хімічно схожим елементом – неізотопним носієм.

Радіохімічний метод дослідження. Визначення радіохімії наближає її до розділів ядерної фізики. Методи визначення радіоактивних ізотопів

(вимірювання та аналіз радіоактивності, а також мас-спектроскопія) є чисто фізичними методами.

Важливою особливістю вимірювання радіоактивності є дуже велика чутливість, швидкість та точність: визначення проводять у дуже малих кількостях (10^{-9} - 10^{-20} г) радіоактивного матеріалу. У сприятливих умовах можна визначити одиничні ядра. Все це дозволяє працювати з малими кількостями в тих випадках, коли з великими кількостями радіоактивного матеріалу працювати небезпечно або виникають побічні явища, що заважають визначенню: зміна окисно-відновного потенціалу середовища, кипіння розчинів, радіоліз води і т.д. Своєрідний метод радіохімії зводиться до того, що хімічні чи фізико-хімічні операції контролюються за величиною радіоактивності.

3. Етапи становлення радіохімії.

1. Відкриття радіоактивності та природних радіоактивних елементів. Після відкриття X- променів французький вчений А. Пуанкаре висунув гіпотезу про те, що випускання цих променів пов'язане з флуоресценцією. Перевіряючи це припущення, А. Беккерель у 1896 р. дослідив фотографічну дію через чорний папір активованих сонячним світлом кристалів солей урану.

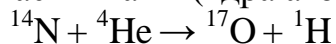
У ході цієї роботи ним було відкрито, що уранова сіль навіть без дії сонячного світла має здатність випускати промені, що проникають через чорний папір. Це явище Марія Кюрі назвала радіоактивністю. Цікаво відмітити, що про це явище повідомляли французи Ж.Ньєпс (1858 р.) та Н. Сент-Віктор (1867 р.), але їх спостереження не стали відкриттям та були забуті.

У 1898 р. М. Кюрі та Г.Шмідт одночасно виявили радіоактивність у торію. У тому ж році за допомогою електрометру П'єр та Марія Кюрі встановили, що радіоактивність уранових мінералів більша, ніж радіоактивність урану, що в них міститься. Це спостереження привело подружжя Кюрі до припущення, що в уранових мінералах міститься якийсь більш радіоактивний елемент, ніж уран. І дійсно, переробивши декілька тон уранової руди, вони одержали два дуже радіоактивних осади: барій сульфат та вісмут гідроксид. У барій сульфаті був знайдений новий хімічний елемент, який М.Кюрі назвала радієм (Ra). У другому осаді був виявлений також невідомий на той час елемент – полоній (Po). У процесі виділення радію та полонію був розроблений радіохімічний метод дослідження, який полягав у тому, що мікрокількості цих елементів співосаджувались з ваговими кількостями осадів-носіїв, а контроль за їх поведінкою під час хімічних операцій здійснювався вимірювання радіоактивності.

У наступному році (1899 р.) А. Деб'єрн відкрив актиній (Ac). Потім у 1900 р. Е. Резерфорд виявив радіоактивний газ, що виділяють солі торію, та назвав його *еманацією*. У цьому ж році Дорі встановив, що солі радію також виділяють еманацію (радон (Rn)). У 1902 р. Е. Резерфордом та Ф. Содді була запропонована теорія радіоактивного розпаду атомів, а його статистичний характер був показаний Е.Швейдлером у 1905 р. У період з 1905 до 1912 рр. дослідження продуктів розпаду урану, торію та актинію дозволили Содді ввести поняття ізотопу, що привело Хевеші та Панета до створення методу «мічених» атомів. А потім у 1913 р. Ф.Содді та К.Фаянс незалежно один від

одного сформулювали *правила зміщення*. До 20-х років ХХ ст. було відкрито близько 40 природних радіоактивних елементів та ізотопів, встановлено генетичний зв'язок між ними та показане існування трьох видів радіоактивного випромінювання: α -, β -, γ -промені.

2. Відкриття ядерних реакцій та штучної радіоактивності. Другий період в розвитку радіохімії почався з відкриттям Резерфордом у 1919 р. штучного перетворення атомів. Ним була здійснена перша ядерна реакція між ядрами атомів Нітрогену з α -частинками (ядра атомів гелію):



За допомогою аналогічних реакцій з ядрами інших легких елементів Чедвік відкриває нейтрон, а подружжя Жоліо-Кюрі в 1934 р. – штучну радіоактивність. У ті ж роки були створені прискорювачі заряджених частин: циклотрони, бетатрони, прискорювачі Ван-де-Граафа. Передаючи зарядженим частинкам енергію в десятки мільйонів електрон-вольт, ці прилади дозволили одержати радіоактивні ізотопи багатьох елементів середини Періодичної системи.

Виникла галузь радіохімії, спрямована на хімічне вивчення ядерних реакцій та виділення одержаних радіоактивних продуктів. Особливо вдало пішов синтез радіоактивних ізотопів за умови опромінення сповільненими нейтронами.

Видатною подією того часу було відкриття поділу ядер урану-235 під час опромінення їх нейтронами, зроблене О.Ганом та Г.Штрасманом. Опромінюючи уран нейтронами вони виявили радіоактивність, що осаджується з солями барію. Припущення про утворення радіоактивного осаду солей радію не підтвердилося, оскільки виділити та ідентифікувати його не вдалося. Натомість було встановлено, що в результаті ядерної реакції утворюється радіоактивний ізотоп барію, а отже, відбувся поділ ядра урану.

3. Ланцюгова реакція поділу. Оскільки було встановлено, що у процесі поділу ядер урану-235 разом з елементами-«уламками» утворюється 2-3 нейтрона, то виникла ідея здійснення ланцюгової реакції поділу. А у липні 1941 р. в Колумбійському університеті Е.Фермі вперше побудував уран-графітову ґратку (такі прилади пізніше почали називати *ядерними реакторами*). Стійку ланцюгову реакцію поділу урану Фермі вдалось здійснити тільки 2 грудня 1942 р. в реакторі Чиказького університету.

Всі ці роботи проводились в умовах строгої секретності, оскільки були спрямовані на створення ядерної зброї. Під час виготовлення ядерної бомби з урану-235 виникла серйозна проблема виділення його з природної суміші. Тому в 1941 р. У.Лоуренс запропонував можливість здійснення ланцюгової реакції поділу ядер плутонію-239, одержання якого в ядерних реакторах виявилось значно легшим, та економічно більш вигідним, ніж розділення ізотопів урану. Тому в США, в Ок-Ріджі (1942 р.) та Хенфорді (1943 р.) було розпочато будівництво реакторів для одержання плутонію та радіохімічних заводів для його виділення. До кінця лютого 1944 р. почалось виробництво плутонію по декілька грамів на місяць.

Промислове виробництво плутонію стало можливим завдяки вирішенню радіохіміками цілого ряду складних завдань, основними з яких є:

- 1) одержання природного ядерно чистого урану із руд;
- 2) виділення урану і плутонію із опроміненого ядерного пального.

У післявоєнний час виробництво плутонію та ядерної зброї було здійснено в Радянському Союзі, Англії, Франції та Китаї. У Радянському Союзі ядерні дослідження очолював академік І.В. Курчатов.

У 40-х роках ХХ ст. були синтезовані америцій, кюрій, берклій, каліфорній. Елементи 99 (Ейнштейній) та 100 (Фермій) були виявлені в коралах атолу Еніветок після американського термоядерного вибуху. 101-ий елемент (Менделєєвій) був відкритий групою Г.Т.Сиборга в кількості 17 атомів. Наступний елемент 102 (Нобелій) був синтезований одночасно в СРСР Г.Н. Флеровим та Г.Т.Сиборгом у США. Групі Сиборга в 1961 році вдалось добути 103 елемент – Лоуренсій, а Г.Н. Флерову – 104 (Дубній).

У наш час добуто елементи з порядковими номерами 105 – 112 (Джоліотій, Резерфордій, Борій, Ганій, Мейтнерій, Дармштадтій, Рентгеній, Коперніцій відповідно).

Висновки.

Радіохімія – галузь хімії, що вивчає хімію радіоактивних ізотопів, елементів та речовин, їх фізико-хімічні властивості, хімію ядерних перетворень та супутніх їм фізико-хімічних процесів.

Різні радіоактивні ізотопи одного хімічного елементу характеризуються однаковим зарядом ядра і відрізняються один від одного масою. Кожен радіоактивний ізотоп характеризується властивим йому періодом напіврозпаду, типом розпаду та енергією випромінювання, а також визначеним енергетичним станом.

Радіоактивні елементи поділяють на природні та штучні. Штучні радіоактивні елементи синтезуються шляхом ядерних реакцій. Поділ радіоактивних елементів на штучні та природні є умовним.

Визначення радіохімії наближає її до розділів ядерної фізики. Методи визначення радіоактивних ізотопів (вимірювання та аналіз радіоактивності, а також мас-спектроскопія) є чисто фізичними методами.

Важливою особливістю вимірювання радіоактивності є дуже велика чутливість, швидкість та точність: визначення проводять у дуже малих кількостях (10^{-9} - 10^{-20} г) радіоактивного матеріалу.

Література.

1. Мідак Л.Я., Кравець І.В. Основи радіохімії. – Івано-Франківськ: пп Голіней, 2013. – 160 с.
2. Краткий курс радиохимии/ Под. ред. А.В. Николаева. - М., 1969.
3. Несмеянов В.Н. Радиохимия. - 2изд. - М., 1978.
4. Нефедов В.Д., Текстер Е.Н., Торолова М.А. Радиохимия. - М., 1987.
5. Несмеянов А.Н. Прошлое и настоящее радиохимии - Л., «Химия». - 1985.
6. Руководство к практическим занятиям по радиохимии/ Под ред. А.Н. Несмеянова. - М., 1980.

Запитання для самоперевірки.

1. Дайте визначення радіохімії як науці.

2. Які розділи включає радіохімія. Дайте їм коротку характеристику.
3. Що таке радіоактивний ізотоп? Приведіть основні характеристики радіоактивних ізотопів.
4. У чому полягають особливості радіохімічних методів дослідження?
5. Дайте коротку характеристику етапів становлення та розвитку радіохімії. У чому, на Вашу думку, полягає особливість розвитку даної науки?